

环丁砜萃取精馏工艺模拟及优化

李春利¹, 伍武辉¹, 王志彦², 王亚涛^{2*}, 西 茜³

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 开滦煤化工研发中心, 河北 唐山 063611;
3. 大连化学与化工学院, 辽宁 大连 116029)

摘要:针对某厂实际运行情况,根据文献上报道的环丁砜-芳烃抽提蒸馏体系相平衡数据,采用 UNIFAC-Dortmund 基团贡献模型估算出 UNIQUAC 方程中的二元交互作用参数;在此基础上运用流程模拟软件建立环丁砜芳烃萃取精馏工艺模型。模拟结果表明,该模型可以较好地反映装置实际操作状况。考察了进料位置、回流比、溶剂温度、溶剂比等操作参数对分离效果及能耗的影响,获得了环丁砜萃取精馏单元过程的较优操作参数。

关键词:萃取精馏;环丁砜;模拟;优化

中图分类号: TQ028.13; TQ420.66

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0147-05

Simulation and optimization of extractive distillation process with sulfolane

LI Chun-li¹, WU Wu-hui¹, WANG Zhi-yan², WANG Ya-tao^{2*}, XI Qian³

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;
2. Coal Chemical R&D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Dalian 116029, China)

Abstract: For the actual running situation in a factory, UNIFAC-Dortmund group contribution model is used to estimate the binary interaction parameters according to the reported sulfolane-aromatics extractive distillation equilibrium data. On this basis, a model of extractive distillation process with sulfolane is set up. The result indicates that the model is well agreed with the actual operation condition of the industry unit. The influences of several parameters such as feed stage, reflux ratio, solvent inlet temperature and solvent/feed ratio on separation and the heat duty of the column are studied. The optimal operation parameters obtained for further economic improvements over the present operation states.

Key words: extractive distillation; sulfolane; simulation; optimization

焦化粗苯的加工技术主要有2种,即酸洗法和加氢精制法^[1-5]。酸洗法工艺落后、产品质量低、收率低,投资与经济效益等方面存在诸多的不足,因而国内外已经趋于淘汰。因此加氢精制法是国内外粗苯加氢技术的发展趋势。粗苯加氢得到的加氢油中含有芳烃组分(苯、甲苯、二甲苯等)和一些与苯沸点相近极易与苯形成共沸体系的庚烷、环己烷、甲基环己烷等非芳烃。芳烃的分离方法主要有液/液萃取法、吸附法、萃取精馏法等^[6-7]。萃取精馏法适合于芳烃含量较高的工艺,焦化粗苯加氢油中含芳烃高达90%左右,所以广泛采用萃取精馏工艺^[8]。

KRUPP UHDE公司开发的Morphylane工艺以NFM为溶剂,采用萃取蒸馏方法回收高纯度芳烃;HRI是法国石油研究院(IFP)的子公司开发的芳烃分离工艺,采用环丁砜溶剂萃取回收芳烃。国内开

发的以环丁砜为溶剂的萃取精馏工艺综合了两者的优点,低温气相加氢,选择环丁砜为萃取剂实现芳烃与非芳烃的分离^[9-10]。笔者正是基于此萃取精馏工艺对某厂年处理10万t粗苯精馏段进行优化。由于缺少文献报道和相关实验数据,本文中采用UNIFAC-Dortmund基团贡献模型^[11]估算了UNIQUAC方程^[12]中的二元交互作用参数,利用Aspen Plus模拟软件进行工艺模拟及参数优化,得到萃取精馏塔较优的操作参数。

1 流程模拟

1.1 萃取精馏流程

环丁砜萃取精馏工艺流程如图1所示,焦化粗苯经过加氢精制单元脱除其中的烯烃和含硫、含氮等杂质后,加氢油(BTXS馏分)再通过预蒸馏单元进行BT与XS馏分的分离,在环丁砜为溶剂作用下

收稿日期:2013-11-01;修回日期:2014-02-18

基金项目:河北省科技计划项目(13274004D);河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZH2011221)

作者简介:李春利(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事传质与分离研究,022-26582245,lichunli-hebut@126.com;王亚涛(1968-),男,正高级工程师,开滦煤化工研发中心主任,从事煤焦化、煤气化、苯下游、甲醇下游、煤焦油深加工、新能源等煤基材料与化学品技术开发与管理工作,通讯联系人,022-60202248,wangyatao@kailuan.com.cn。

通过萃取精馏将非芳烃从塔顶分离出来,作为产品被送入油库产品贮槽;塔底富溶剂则送入溶剂回收塔,通过减压精馏实现芳烃与溶剂的分离,以使溶剂再生,塔底产品为环丁砜贫溶剂送入萃取精馏塔顶部循环使用,塔顶产品苯和甲苯通过普通精馏得到高纯苯和甲苯。

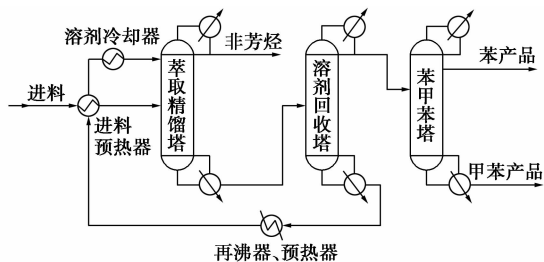


图 1 环丁砜萃取精馏工艺流程

1.2 模型参数的计算

对环丁砜-芳烃-非芳烃体系而言,萃取精馏流程的模拟关键在于选择相适宜的热力学模型。尽管状态方程模型已被证实很大范围内预测大多数碳氢化合物的性质非常可靠,但是它们的运用仅限于

非极性或弱极性物质。由于本文中研究体系具有强极性,所以选择活度系数模型。表 1 总结了各种活度系数模型比较^[13-14],发现 UNIQUAC 方程适用范围较广,所以选用 UNIQUAC 方程进行相应热力学性质的计算,并采用 UNIFAC-Dortmund 模型对 UNIQUAC 方程加以修正。表 2 列出了估算的 UNIQUAC 方程二元交互作用参数。

表 1 活度系数模型比较

物性应用	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Binary systems	A	A	A	A	A
Multicomponent systems	LA	LA	A	A	A
Azeotropic systems	A	A	A	A	A
Liquid-liquid equilibria	A	A	N/A	A	A
Dilute systems	Q	Q	A	A	A
Self-associating systems	Q	Q	A	A	A
polymers	N/A	N/A	N/A	N/G	A
extrapolation	Q	Q	G	G	G

注: A = applicable; N/A = not applicable; Q = questionable; G = good; LA = limited application.

表 2 估算的 UNIQUAC 方程二元交互参数

组分 i	组分 j	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}
BEN	SULFO	0.0001628	0.0001531	-21.963994	-59.161151
TOL	SULFO	-0.112473	0.080512	-10.63112	-103.19123
C ₅ H ₁₀ -1	SULFO	0.0003264	0.001532	-561.3576	-67.83767
C ₆ H ₁₂ -1	SULFO	2.54E-15	1.48E-05	-561.40067	-67.840031
C ₆ H ₁₄	SULFO	6.09E-15	-8.14E-06	-561.40038	-67.840014
CIS-1,3	SULFO	1.168217	0.12389	-808.877	-108.856
C ₈ H ₁₈	SULFO	9.12E-15	-4.49E-06	-561.40027	-67.840024
ETHYL-01	SULFO	-0.261198	0.0785731	-37.581303	-90.194898
M-XY	SULFO	-0.149604	0.0457862	-50.125045	-79.30673
P-XY	SULFO	-0.150581	0.4611787	-49.957144	-79.36115
O-XY	SULFO	-0.149604	0.0457862	-50.125045	-79.30673
C ₉ H ₁₂ -2	SULFO	-0.396360	0.0661670	-47.838630	-84.36837
C ₇ H ₁₆	SULFO	-5.08E-16	-6.44E-06	-561.40031	-67.84002
SULFO	WATER	0.0013909	0.0015621	-1.2199450	-18.30013

表 3 为萃取精馏塔的主要操作参数,计算结果与实测值的比较列于表 4。由表 4 可见,萃取精馏塔的模拟值与实测值吻合较好,塔顶苯含量(质量分数 ≤ 10.0%)、溶剂含量(质量分数 ≤ 0.1%)均能满足分离要求。由此可见,用 Dortmund 修正的 UNIFAC 模型估算环丁砜与烷烃、环烷烃及芳烃间

的二元交互作用参数准确性较好,可用于后续过程的模拟分析与优化。

表 3 萃取精馏塔主要操作参数

塔板数	进料位置	溶剂进料位置	温度/°C		压力/kPa		回流比	溶剂比
			塔顶	塔底	塔顶	塔底		
87	54	11	95	150	155	235	1.0225	6.26

表4 萃取精馏塔计算值与测量值的比较

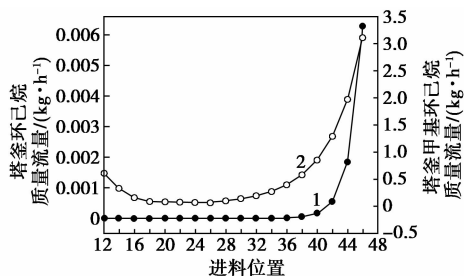
位置	苯质量分数		甲苯质量分数		非芳烃质量分数		流量/(kg·h ⁻¹)		温度/℃		压力/kPa	
	计算	测量	计算	测量	计算	测量	计算	测量	计算	测量	计算	测量
Top	0.10	0.10	0.001	0.001	0.899	0.899	203	203	92	95	135	135
Bottom	0.115	0.115	0.02	0.02	<0.0001	<0.0001	90762	90762	151.9	150	235	235

2 萃取精馏塔的参数优化

萃取精馏塔主要用于切去进料中的非芳烃组分,通常可以分成溶剂回收段、精馏段、提馏段。溶剂回收段用于减少环丁砜溶剂在塔顶产品中的含量,起到回收溶剂的作用;精馏段是利用回流液体吸收上升蒸汽中的重组分,减少上升蒸汽中重组分含量,使塔顶产品得以提纯;提馏段的作用则在于提馏回流液中的轻组分^[15-18]。

2.1 进料位置的确定

进料组分中环己烷和甲基环己烷与苯的沸点接近,相对挥发度较小。通过前期计算模拟也发现,非芳烃中最难分离的是环己烷(CHA)和甲基环己烷(MCH),没有分离的非芳烃(主要是环己烷和甲基环己烷)都将进入到苯产品中。为了提高苯产品质量,应尽量减少其在萃取精馏塔釜的含量。图2为进料位置对其分离程度的影响趋势图。



1—环己烷质量流量;2—甲基环己烷质量流量

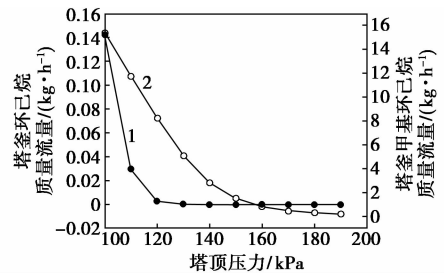
图2 进料位置对分离效果的影响

从图2中可以看出,随着进料位置的下移,塔釜流出物中甲基环己烷的质量流量先下降然后维持在一较小值,之后又重新增加。而环己烷在塔釜流出物中的质量流量较少,在36块进料板之前都保持在微含量,当进料板再下移时,含量迅速升高。在进料位置为26块板时,环己烷及甲基环己烷的含量达到最低值。

2.2 萃取精馏塔塔顶压力的确定

萃取精馏塔的操作压力与芳烃非芳烃分离效果及塔的能耗息息相关,压力过大,塔釜加热温度过高,所需加热介质能量品味提高,且其热负荷也随之

增加。图3和图4分别为塔顶压力对分离效果和能耗的影响趋势图。



1—环己烷质量流量;2—甲基环己烷质量流量

图3 塔顶压力对分离效果影响

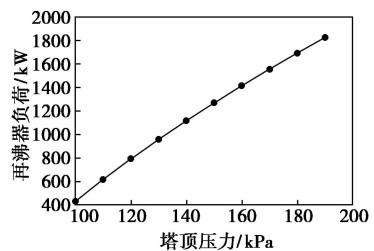


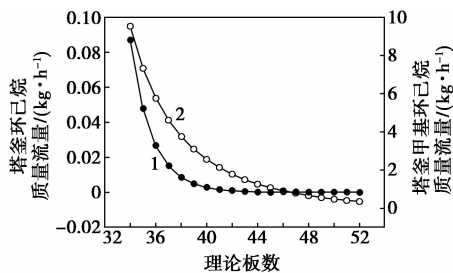
图4 塔顶压力对能耗的影响

从图3中可以看出,随着塔顶压力的增加,萃取精馏塔分离效果提高,塔底流出物中环己烷及甲基环己烷的含量随之减少,但是如图4所示,塔顶压力升高,再沸器负荷呈线性增加,而且增加幅度较大。综合能耗与分离效果考虑,塔顶压力确定为150 kPa。在这里,塔顶压力对分离效果的影响出现了与常规理论相反的结果。按照常理,压力越低越有利于塔内组分的分离。但是,这一理论是针对原料中各组分均以液相方式为前提,在此模拟中,进料中含有在常压下即为气体的非芳烃,溶解在芳烃中降低了环己烷和甲基环己烷对芳烃的相对挥发度,使得分离变得困难。但是随着塔顶压力的增加,非芳烃的沸点随之升高,液化出更多的液体,更加有利于传质的进行,提高了分离效果。

2.3 理论板数的确定

在其他条件相同的情况下,增加理论板数,为气液传质提供更充分的场所,有利于提高分离效率,但是塔板数增加会增加投资费用,所以应该适当地选

取理论板数。图 5 为萃取精馏塔理论板数对环己烷和甲基环己烷分离影响趋势图。



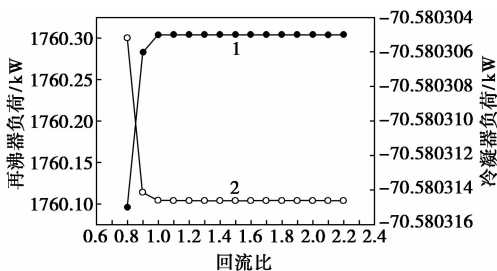
1—环己烷质量流量;2—甲基环己烷质量流量

图 5 理论板数对分离效果的影响

从图 5 中可以看出,随着理论板数的增加环己烷和甲基环己烷在塔釜流出物中的质量流量减少,当理论板数为 49 块时,甲基环己烷的流量为 0.48 kg/h,且环己烷含量几近为零,满足生产要求,所以确定为 49 块理论板数。

2.4 回流比的确定

回流比是精馏过程中非常重要的工艺参数,回流比的变化影响着塔顶、塔釜各组分含量,同时对萃取精馏塔热负荷有很大影响。图 6 为在保证产品要求下,回流比对塔热负荷的影响。



1—冷凝器负荷;2—再沸器负荷

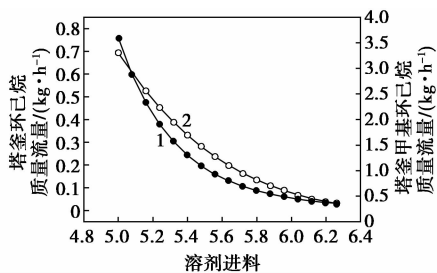
图 6 回流比对塔热负荷的影响

从图 6 可以看出,在保证产品要求的前提下,回流比小于 1.0 时,塔釜再沸器热负荷随着回流比的增加而减小,当回流比大于 1.0 时,其热负荷值基本不变;塔顶冷凝负荷则呈现相反的趋势。因此,在满足产品要求的前提下确定回流比为 1.0。

2.5 溶剂比的确定

溶剂比是萃取精馏操作中一个极其重要的因素,提高溶剂比能够显著提高分离效率,减少芳烃损失,但是增大溶剂比会增加塔的气液负荷,增加塔釜加热量,影响了萃取精馏塔的处理能力;并且溶剂价格昂贵,会增加生产成本。图 7 和图 8 分别为溶剂比对分离效果和再沸器负荷的影响趋势图。

从图 7 中可以看出,随着溶剂比的增加,塔釜流



1—环己烷质量流量;2—甲基环己烷质量流量

图 7 溶剂比对分离的影响

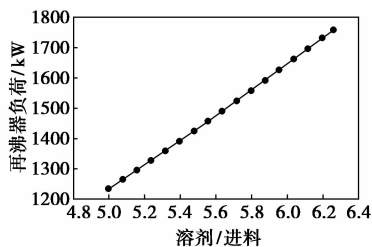


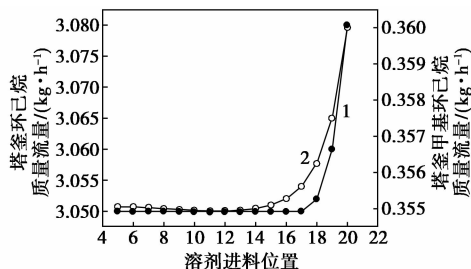
图 8 溶剂比对再沸器热负荷的影响

出物中环己烷和甲基环己烷的质量流量随之减少,当溶剂比为 6:1 时,环己烷已基本被分离出去,甲基环己烷质量流量为 0.49 kg/h。从图 8 中可以看出,随着溶剂比的增加,塔釜再沸器负荷也随之增大,而且溶剂比越大,溶剂回收塔负荷也会增加。所以综合考虑,溶剂比确定为 6:1。

2.6 溶剂进料位置的确定

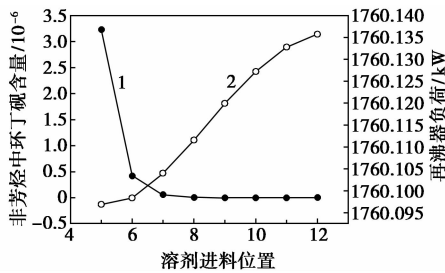
溶剂进料位置将萃取精馏塔划分为 2 段:溶剂回收段和萃取精馏段。所以溶剂进料位置关系着溶剂回收情况、塔的分离状况以及塔的负荷。图 9 和图 10 分别为溶剂进料位置对分离效果及溶剂回收、塔釜负荷影响趋势图。

从图 9 可以看出溶剂进料位置在 14 块板之前,随着进料位置的上移,分离效果随之提高,且环己烷和甲基环己烷质量流量保持在较低值,其原因是萃取精馏段塔板数的增加提高了分离效率。但是进料位置越靠上,会导致溶剂回收段的理论板数减少,使



1—环己烷质量流量;2—甲基环己烷质量流量

图 9 溶剂进料位置对分离效果的影响



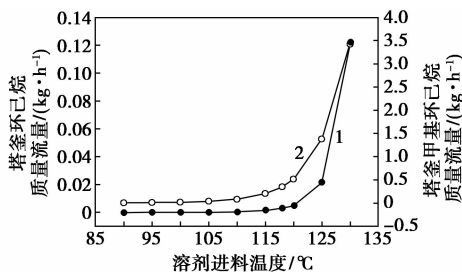
1—环丁砜含量;2—再沸器负荷

图10 溶剂进料位置对溶剂回收及塔釜负荷的影响

得非芳烃中环丁砜溶剂含量增加,损失了溶剂。从图10可以看到当溶剂进料位置为第8块往上移时,非芳烃中环丁砜溶剂含量急剧升高;第8块往下移时维持在一较小固定值,而且在此范围内,随着溶剂进料位置下移,其再沸器负荷呈增加趋势。所以综合考虑确定溶剂进料位置为第8块理论板。

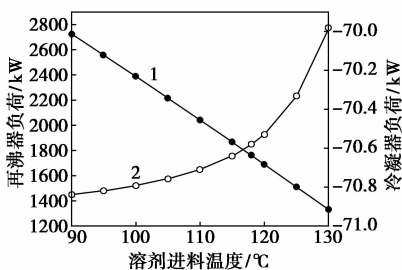
2.7 溶剂进料温度的确定

由于溶剂进料量较大,对塔内气液负荷影响明显,其温度的高低对分离效果和能耗都有较大的影响,所以,合理确定溶剂进料温度显得非常关键。图11和图12分别为溶剂进料温度对分离效果和能耗的影响趋势。



1—环己烷质量流量;2—甲基环己烷质量流量

图11 溶剂进料温度对分离的影响



1—再沸器负荷;2—冷凝器负荷

图12 溶剂进料温度对热负荷的影响

从图11中可以看出,溶剂进料温度越低,萃取精馏塔分离效果越好。这是因为溶剂进料温度越低,溶剂过冷程度越大,液化更多的液体,相当于增

加了塔内回流,对气液传质更为有利。从图12可以看出,溶剂进料温度变化对萃取精馏塔釜热负荷影响较大,溶剂进料温度降低,塔釜热负荷线性增加幅度很大。因此,溶剂进料温度需要权衡考虑,在保证产品要求的同时,尽量降低塔釜负荷,确定进料温度为122℃。

3 结果与讨论

在保证产品要求的情况下,以最大化降低能耗为目标,将上述优化结果用于萃取精馏塔的模拟计算,最终得到优化工况下的模拟结果,见表5。

表5 优化前后操作参数及热负荷对比

	溶剂比	进料位置	回流比	溶剂进料位置	溶剂进料温度/°C	再沸器负荷/kW	冷却器负荷/kW	总负荷/kW
优化前	6.26	32	1.0225	7	118	2275.21	-71.84	2347.05
优化后	6.0	26	1.0	8	122	1998.33	-71.69	2070.02

由表5可以看出,优化后萃取精馏塔热负荷明显低于优化前,总负荷降低了11.8%,有效减少了塔正常操作塔釜蒸汽的消耗及塔顶循环水量。

4 结论

(1)本文中以文献相平衡数据为基础,采用UNIFAC-Dortmund模型估算UNIQUAC方程中缺少的二元交互作用参数,在此基础上建立了环丁砜萃取精馏分离芳烃与非芳烃的过程模型,可用于实际生产过程的优化。

(2)利用Aspen Plus流程模拟软件对实际操作过程进行参数模拟优化,考察了溶剂比、回流比、BT馏分进料位置、萃取剂进料位置及温度对塔的分离效果及热负荷的影响,得到了较优的操作条件,减少了塔的操作负荷,降低了生产成本,对工业生产具有一定的指导意义。

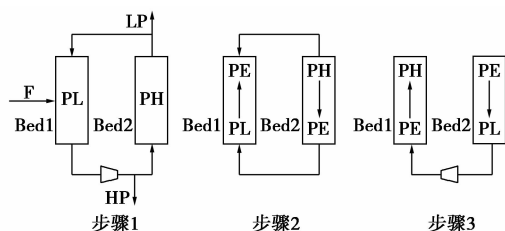
参考文献

- [1] 肖景春. 粗苯精制的酸洗经验及其工艺过程的改进[J]. 石油化工, 1984, 13(12): 787-792.
- [2] 曲义年. 焦化粗苯加氢精制工艺评述[J]. 燃料与化工, 1997, 28(4): 210-214.
- [3] 管廷江, 林蒙蒙. 粗苯加氢精制节能技术的应用[J]. 山东冶金, 2011, 33(5): 161-162.
- [4] 赵明, 马希博. 粗苯加氢精制技术比较[J]. 燃料与化工, 2008, 39(1): 29-34.

分, Li-X 型氧分子筛为吸附剂, 利用 Aspen Adsorption 模拟软件, 对低压进料的 Duplex VPSA 进行了模拟, 考察了不同进料的位置、均压方式和塔顶塔底回流比对产品浓度和回收率的影响, 同时得到了 2 种具有较高纯度、较高回收率的氧气和氮气。

1 Duplex VPSA 过程

图 1 是低压进料的 Duplex VPSA 过程的循环步骤原理图。



F—原料气 ($N_2/O_2 = 0.79/0.21$); LP—轻组分产品 (O_2);
HP—重组分产品 (N_2)

图 1 6 步骤的 Duplex VPSA 原理图

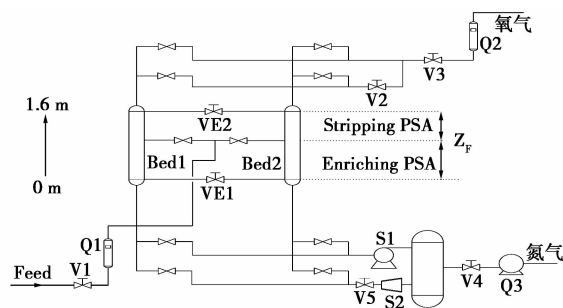
步骤 1: bed1 处于低压 (PL) 下, bed2 处于高压 (PH) 下, 进料气在塔某一位置处进入 bed1 (F), bed2 处于重组分回流/吸附状态 (HR/AD), 塔顶产生的轻组分气体 (O_2) 一部分作为产品气, 一部分回流进入 bed1 (LR), 对 bed1 进行回吹, 而从 bed1 解吸出的气体一部分作为产品气, 一部分经压缩机压缩后回流至 bed2。

步骤 2: bed1 和 bed2 进行均压, 均压至中间压力 (PE), bed1 进行均压升 (ER), bed2 进行均压降

(ED)。

步骤 3: 对 bed2 进行抽空 (CoD), 抽出来的气体用压缩机进行压缩, 压缩后的气体对 bed1 进行升压 (HPP)。步骤 4、5、6 是步骤 1、2、3 的逆过程。

建立如图 2 所示的模拟流程图, 该 Duplex VPSA 过程包括 2 部分, 进料口上端为 Stripping PSA, 进料口下端为 Enriching PSA, 塔顶产生氧气, 塔底产生氮气。其中 V2、V3、V4、V5 分别控制塔顶 O_2 回流的量、塔顶 O_2 采出量、塔底 N_2 采出量、塔底 N_2 回流量, VE1 和 VE2 为线性流量控制阀, 其流量的大小与阀门的开度 (C_v) 和阀门两端的压力差呈正比。原料气为空气, 忽略氩气, 进料压力为 100 kPa。Duplex VPSA 过程按照表 1 的时序进行, 每个吸附床依次进行进料/轻组分回流、均压升、重组分产品升压、重组分回流/吸附、均压降、逆向放压步骤。



Q1、Q2、Q3—流量计; V1、V2、V3、V4、V5、VE1、VE2—调节阀;
Bed1、Bed2—吸附塔; Z_F —进料位置

图 2 Duplex VPSA 模拟流程图

(上接第 151 页)

- [5] 江大好, 宿亮虎, 陆殿乔, 等. 焦化粗苯的组成及其加氢精制工艺技术的开发[J]. 现代化工, 2009, 29(5): 72-75.
- [6] 李春利, 宋博, 方静, 等. 焦化粗苯加氢精制萃取精馏工艺的改进与模拟[J]. 现代化工, 2007, 27(s1): 437-442.
- [7] 杨劲松, 叶焯. 粗苯加氢与加氢油萃取蒸馏工艺剖析[J]. 燃料与化工, 2009, 40(1): 32-35.
- [8] 杜雄伟, 凌开成, 申峻. 焦化粗苯及其深加工的探讨[J]. 现代化工, 2007, 27(s1): 344-346.
- [9] 林恒生, 张侃, 李文怀. 焦化粗苯催化加氢精制粗苯的研究与开发[J]. 煤化工, 2004, (1): 33-36.
- [10] 徐风雷, 毕振清, 马克任, 等. 粗苯加氢工艺路线的分析与比较[J]. 燃料与化工, 2011, 42(1): 42-45.
- [11] Jürgen Gmehling, Jürgen Lohmann, Antje Jakob, et al. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(12): 4876-4882.
- [12] Gmehling J, Li J D, Schiller M. A modified unifac mod-el; 2 present

parameter matrix and results for different thermodynamic properties [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(1): 178-193.

- [13] Yu J Choi, Ki W Cho, Byung W Cho, et al. Optimization of the Sulfolane Extraction Plant Based on Modeling and Simulation[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(22): 5504-5509.
- [14] Ashland Oil Company. Recovery and Purification of Benzene; US, 2951886[P]. 1960-09-06.
- [15] 曲宏亮, 王俊, 刘艳升, 等. N-甲酰基吗啉芳烃萃取精馏工艺的模拟及优化[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(4): 74-79.
- [16] 魏奇业, 高维平, 华贲. 环丁砜芳烃抽提过程的模拟及扩产研究[J]. 石油化工, 2002, 31(12): 1006-1010.
- [17] 朱慧, 史贤林, 周文勇. N-甲酰基吗啉萃取精馏分离芳烃和非芳烃的工艺模拟与过程参数优化[J]. 华东理工大学学报, 2008, 34(3): 309-314.
- [18] 霍月洋, 张树增. 环丁砜芳烃抽提蒸馏的计算机模拟[J]. 北京化工大学学报, 2012, 39(3): 19-23. ■