

煤气化副产物粗酚的初步研究与模拟计算

李焕新¹, 李雪平², 沈乐¹, 陈海彩¹, 梁学博², 吕斌¹, 李惠萍^{1*}

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南煤气集团有限责任公司义马气化厂, 河南 三门 472300)

摘要:以煤气化副产物粗酚为研究对象, 设计了三塔连续减压精馏工艺, 并利用 Aspen Plus 软件对整个分离过程进行了模拟计算。通过选择物性方法和组分的简化、DSTWU 模块的简捷设计和 RadFrac 模块的严格计算, 然后应用模型分析工具优化得到了粗酚系统连续减压精馏的工艺参数。若各塔轻关键组分的回收率设为 98%, 在一定的进料条件下, 塔 1、塔 2、塔 3 的理论塔板数分别为 51、28、24; 最佳进料位置分别在 22、14、14 块板; 塔顶产品与进料的质量流率之比(D/F)分别为 0.293 3、0.191 2、0.647 6。得到苯酚、邻甲酚和间甲酚产品的质量分数分别为 99.6%、90% 和 83.1%。

关键词:煤气化副产物; 粗酚; 减压精馏; Aspen Plus

中图分类号: TQ523.59

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0157-04

Preliminary study and simulation separation of crude phenols coal gasification byproducts

LI Huan-xin¹, LI Xue-ping², SHEN Le¹, CHEN Hai-cai¹, LIANG Xue-bo²,
LV Bin¹, LI Hui-ping^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Yima Gasification Plant, Henan Gas (Group) Co., Ltd., Yima, Sanmenxia 472300, China)

Abstract: A basic simulation separation of coal gasification byproducts, crude phenols, with three columns is presented by using Aspen Plus. Parameters of continuous vacuum distillation process are obtained by choosing appropriate property method, simplifying the components, simulating with DSTWU and RadFrac model, and combining with model analysis tools. The results of separation simulation show that, if the light key component recovery for the three columns are all 98%, the mass purity of phenol, *o*-cresol, *m*-creso can reach 99.6%, 90% and 83.1%, respectively, under the following conditions; 51, 28 and 24 of the theoretical plates numbers, 2, 14 and 14 of the optimum feed plate number, and 0.293 3, 0.191 2 and 0.647 6 of distillate to feed fraction ratio for each column, respectively.

Key words: coal gasification byproducts; crude phenol; vacuum distillation; Aspen Plus

在煤加压气化生产城市煤气过程中, 产生大量副产物粗酚, 经初步分析主要是苯酚、甲酚和少量二甲酚以及其他杂质。由于设备、工艺技术等方面的原因, 每年有大量的酚没有回收。若提取低级酚作为化工原料利用, 其工业价值很大。粗酚精制就是利用其沸点间的差异, 选用精馏的方法, 分别获得单体酚的工艺^[1]。由于酚类化合物沸点较高 (>180℃), 减压精馏仍是获得较高纯度的单体酚的主要方法。Aspen Plus 是在化工流程设计和新工艺开发中应用广泛的大型流程模拟与优化软件, 结合利用这项新技术可以高效地实现化工工艺全流程的模拟与优化^[2-3]。此外, Aspen 还具有齐全的物性数据库和热力学方法可供用户选择^[4]。粗酚精制过程, 由于其成分复杂, 且所含异构体沸点

性质相近, 对其设计分析、计算造成很大困难^[5]。因此, 可以借助流程模拟软件 Aspen Plus 的精馏模块对其进行分离。

1 原料的来源和组成

粗酚由义马气化厂煤气化分厂提供, 将原料适当处理后, 经色谱-质谱联用仪检测, 由图谱库对比分析, 检测到的粗酚的组分有 10 余种。试样测定结果见表 1。

从表 1 可知, 原料粗酚中大部分为低级酚, 其中苯酚 26.2%, 邻甲酚 13.0%, 间、对甲酚 33.8%, 二甲酚和其他杂质共 26.0%。这就为对其进一步的分离奠定了基础, 可通过 Aspen Plus 计算, 得到精馏相关的工艺参数^[6]。

收稿日期: 2013-12-26

作者简介: 李焕新(1987-), 女, 硕士生; 李惠萍(1958-), 女, 博士, 教授, 研究方向为新能源材料的开发及废弃物的资源化利用, 0371-67781807, huipingli@zzu.edu.cn。

表 1 煤气化副产物粗酚的成分

出峰时间/min	对应物质名称	质量分数/%
7.525	苯酚	26.2
8.908	邻甲酚	13.0
9.300	间(对)甲酚	33.8
10.542	2,4-二甲酚	3.5
10.575	2,5-二甲酚	1.9
10.842	间乙基苯酚	7.1
10.875	3,5-二甲酚	7.0
11.008	2,3-二甲酚	3.1
11.258	3,4-二甲酚	4.4

2 精馏工艺流程设计

煤气化副产物粗酚成分复杂,都是酚类同系物,将其完全分离有一定难度,所需塔板数较多^[7]。为了得到质量分数较高的单体酚,必须使用 3 个以上的精馏塔设备。故先使用三塔对粗酚精制进行模拟分析。流程图如图 1 所示,其中,T1 为苯酚塔,T2 为邻甲酚塔,T3 为间甲酚塔。

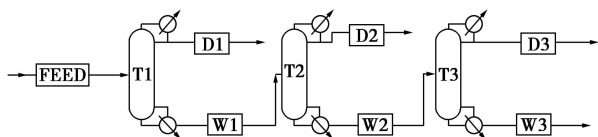


图 1 三塔连续精馏工艺流程

采用液体进料,进料温度为 60℃,压力 100 kPa,原料进料量为 100 kg/h。冷凝器全部采用全凝器,塔顶、塔釜的压力设置参照文献[8]。

3 工艺参数简捷设计的模块 DSTWU

Aspen Plus 提供了 DSTWU、Distl 等多种模块可用于精馏塔的设计计算,如根据给定的加料条件和分离要求计算最小回流比、最小理论板数等,可采用 DSTWU 模型进行简捷设计性计算^[9]。但该模块计算精度不高,常用于初步设计,其计算结果为严格精馏计算提供合适的初值^[3]。

3.1 物性方法的选择和组分的简化

Aspen Plus 提供了多种物性方法和模型,选择合适的物性集是流程模拟计算结果正确与否的关键^[9]。由于该体系物料组分复杂,属于极性非理想溶液;同时由于精馏在减压条件下进行,气相中无缔合现象,因此物性方法采用 NRTL-2 方程^[6,10]。由

于间、对甲酚的沸点仅相差 0.3℃^[11],难以分离,故可将其看作一个组分,用间甲酚来代替。另外,原料中二甲酚的同分异构体较多且含量相对较少,在此采用含量相对较多且沸点性质位于中间的 3,5-二甲酚作为重关键组分。将组分简化为三元体系,分别由轻、重关键组分和非关键组分组成^[7]。在简捷计算中根据组分沸点的差异化分各塔的轻重关键组分及质量回收率,结果见表 2。

表 2 各塔轻、重关键组分及回收率

塔	轻关键组分	轻关键组分回收率(质量)/%	重关键组分
T1	苯酚	98	邻甲酚
T2	邻甲酚	98	间甲酚
T3	间甲酚	98	3,5-二甲酚

3.2 回收率与理论塔板数、最小回流比的关系

简捷计算过程需要事先确定目标产品的回收率来计算塔板数和回流比^[12]。本设计方案是要确定最小回流比与理论塔板数之间的关系,进而确定一个合适的塔板数。现以 T1 苯酚塔为例进行分析。

从图 2 可以看出,重组分回收率的变化对回流比和实际塔板数影响较小;而随着轻组分回收率的增加,NSTAGE 曲线斜率也逐渐增大,即实际塔板数迅速增大,而回流比的变化比较缓慢。由此可见,轻组分回收率对理论塔板数的影响较大,而对回流比的影响比较小。因此,为了更好地回收轻关键组分,确定 T1 塔轻、重关键组分的回收率分别为 0.98 和 0.005,并研究了不同塔板数与所需回流比之间的关系。

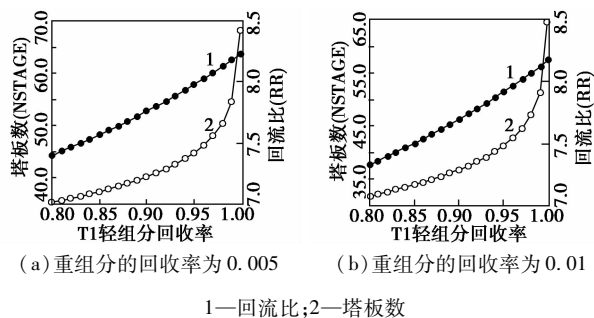


图 2 轻组分回收率与回流比和塔板数的关系

由图 3 可以看出,随着理论塔板数的增加,回流比迅速减小。从第 30 块塔板增加到第 35 块塔板,该阶段的回流比骤然减小,从第 35 块塔板之后逐渐平稳,变化比较缓慢。在实验和设计中要想得到 0.98 和 0.005 的回收率,塔板数不应低于 35,否则会造成过高的回流比。了解关键组分回收率对塔板

数和回流比的影响有助于选取合适的回收率,最优值的确定需要综合考虑产品质量、设备投入、经济效益等各方面的因素^[4,12]。依次对各塔进行模拟所得工艺参数结果见表3。简捷计算所得股物流的详细信息见表4。

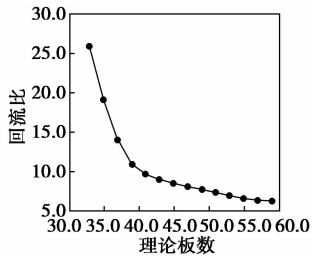


图3 T1 回流比与理论塔板数的关系曲线

表3 初步模拟所得工艺参数

塔	塔板数	回流比	进料位置	流出量/(kg·h ⁻¹)	D/F
T1	51	8.13	30	25.742	0.2933
T2	29	9.88	16	13.540	0.1912
T3	24	2.12	13	37.866	0.6476

表4 简捷计算和严格计算物流结果

流股	D2(简捷计算)	D2(严格计算)
温度/°C	119.3	119.9
压力/kPa	10	10
摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	0.125	0.126
质量流量/(kg·h ⁻¹)	13.476	13.540
焓/(kJ·h ⁻¹)	-20929.3	-20929.3
质量分数		
苯酚	0.039	0.041
邻-甲酚	0.936	0.883
间-甲酚	0.025	0.076
2,4-二甲酚	91 × 10 ⁻⁶	541 × 10 ⁻⁶
对乙基苯酚	45 × 10 ⁻⁶	11 × 10 ⁻⁶
3,5-二甲酚		1 × 10 ⁻⁶
2,3-二甲酚	1 × 10 ⁻⁶	20 × 10 ⁻⁶
3,4-二甲酚		85 × 10 ⁻⁶

4 工艺参数严格计算的模块 RadFrac

RadFrac 是用于精馏塔严格计算的模块,该模块适用于两相体系、三相体系、窄沸点和宽沸点物系以及液相表现为强非极性的物系等。对气-液两相存在强非理想性的物系和理想物系均能实现良好

的模拟结果^[13]。

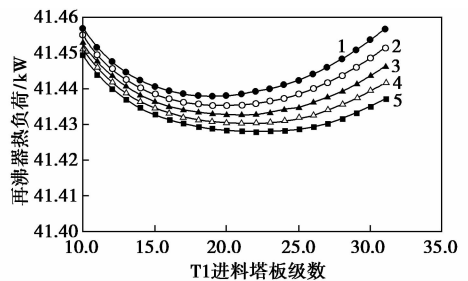
4.1 工艺参数的调整

以简捷设计模块所得结果作为严格计算模块的初始值,运行程序,发现结果相差比较大(见表4)。如邻甲酚在简捷设计模块中的质量分数为93.6%,严格计算模块运行的结果是88.3%,因此需要对各塔的参数进行调整。

RadFrac 模块不仅可以进行校核计算,也可以进行设计计算,即通过 Design Specs 来规定塔的操作要求,如通过调节回流比或塔顶(底)产品与进料的流率比(D/F)的大小来控制产品的质量。由此,可设置塔 T2 中邻甲酚的质量分数为90%,回流比的变化范围暂定为5~20,结果可得,回流比为10.99,产品满足分离要求。

4.2 进料位置的优化

对于精馏塔,再沸器的热负荷所耗费用占很大部分,分析进料位置和塔板数变化对再沸器热负荷的影响,可选用模块分析工具。以理论板数为参变量,以不同的进料塔板级数为变量,运行程序,维持产品的纯度不变,使再沸器的能耗最小的进料级数就是最优的进料位置,结果见图4。



塔板数:1—47;2—48;3—49;4—50;5—51

图4 不同理论板数时再沸器热负荷随进料位置的变化

由图4可以看出,随着理论板数的增加,曲线的最小值减小,即最佳进料位置时再沸器的热负荷减小,操作费用减小。即当理论板数为51,进料塔板级数为22时,再沸器所需热量最小。同理可得另外2个塔的最佳理论板数和进料级数分别是29和14、24和14。

由煤加压气化所得粗酚成分复杂且系酚类同系物,其沸点相差很小,仅利用精馏的方法很难将其进行分离,需要进一步耦合其他分离方法。在本流程下反复模拟后得到满足一定分离要求的工艺参数(表5),得到苯酚、邻甲酚、间甲酚的质量分数分别为99.6%、90.0%和83.1%。

表 5 模拟计算工艺参数

参数	进料	T1		T2		T3	
		N = 51 塔顶	R = 8.13 塔釜	N = 29 塔顶	R = 10.99 塔釜	N = 24 塔顶	R = 2.12 塔釜
温度/°C	60	113.8	162.5	119.7	166.3	131.9	175.9
压力/kPa	100	10	30	10	30	10	30
质量流量/(kg·h ⁻¹)	100	25.74	74.26	13.54	60.72	37.97	22.75
热负荷/kW		-35.933	41.428	-21.912	21.705	-16.434	15.727
苯酚/(kg·h ⁻¹)	26.20	25.648	0.552	0.551	<0.001	<0.001	trace
邻甲酚/(kg·h ⁻¹)	13.00	0.091	12.909	12.185	0.723	0.723	0.001
间甲酚/(kg·h ⁻¹)	33.80	0.004	33.796	0.797	32.999	31.548	1.451
2,4-二甲酚/(kg·h ⁻¹)	5.400	痕量	5.400	0.005	5.395	3.672	1.723
乙基苯酚/(kg·h ⁻¹)	7.100	痕量	7.100	<0.001	7.100	0.962	6.138
3,5-二甲酚/(kg·h ⁻¹)	7.000	痕量	7.000	<0.001	7.000	0.238	6.762
2,3-二甲酚/(kg·h ⁻¹)	3.100	痕量	3.100	<0.001	3.100	0.806	2.294
3,4-二甲酚/(kg·h ⁻¹)	4.400	痕量	4.400	trace	4.400	0.018	4.382

5 结语

利用 Aspen Plus 流程模拟软件,对煤气化副产物粗酚减压精馏工艺进行了初步的研究。通过组分的简化和物性方法的选择、DSTWU 模块简捷设计、RadFrac 模块严格计算,并结合应用模型分析工具,最终得到了满足分离要求的工艺参数,可为粗酚精馏设计所需的基本参数提供参考。但在实际设计中各参数的确定仍然需要综合考虑设备投资、操作管理、经济效益等各方面的因素^[12]。

参考文献

- [1] 周显涛,元海禄,韩永吉.粗酚减压蒸馏技术的研究与应用[J].莱钢科技,2005,(1):54-55.
- [2] 张哲,卢涛.基于 Aspen Plus 的常压蒸馏装置流程优化[J].北京化工大学学报:自然科学版,2009,(s1):109-112.
- [3] 孙兰义.化工流程模拟实训—Aspen Plus 教程[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [4] 吴建方. Aspen Plus 模型分析工具的应用[J].广东化工,2011,(10):230-231.

- [5] More R K, Bulasara V Ku, Uppaluri R. Optimization of crude distillation system using aspen plus; Effect of binary feed selection on grass-root design[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010,88:121-134.
- [6] 白效言,曲思建,王利斌,等.低温热解煤焦油粗酚精馏的初步研究与模拟计算[J].煤炭学报,2011,36(4):660-664.
- [7] 邢翠萍,马丽萍,李长彪,等.褐煤粗酚的分离精制研究[J].云南化工,1993,(3):4-7.
- [8] 水恒福,张德祥,张超群.煤焦油分离与精制[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [9] 张宇.化工流程模拟在常减压装置的应用[D].大庆:大庆石油学院,2008.
- [10] Vetere A. NRTL equation as a predictive tool for vapor-liquid equilibria[J]. Fluid Phase Equilibria,2004,218(1):33-39.
- [11] 刘启光,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册(有机卷)[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [12] 卫林,陈巍巍. Aspen Plus 在精馏塔工艺设计中的应用[J].科技致富向导,2013,(15):250-251.
- [13] Yang Y, Xu X J. Application of aspen plus in the complex components distillation[J]. Shang hai Chemical Industry,2009,34(12):15-18. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。