

乙醇法丁二烯的粗分离工艺设计与模拟

周岩, 刘成, 耿中峰*

(天津大学石油化工技术开发中心, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 30072)

摘要: 采用乙醇吸收的方法, 在吸收塔和解吸塔中分别实现丁二烯与轻组分和丁二烯与重组分的分离。利用 Aspen Plus 对此吸收-解吸系统进行了模拟与优化, 确定了总吸收剂用量和新鲜吸收剂用量, 得到了吸收塔和解吸塔最优的工艺参数。

关键词: 乙醇法丁二烯; 粗分离; 吸收; 解吸; 模拟

中图分类号: TQ221.2; TQ015.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0150-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.039

Design and simulation of crude separation of butadiene produced from ethanol

ZHOU Yan, LIU Cheng, GENG Zhong-feng*

(R&D Center for Petrochemical Technology, Green Chemical Technology of the Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Absorption method is used in the crude separation of butadiene with ethanol as adsorbent. The separation of butadiene from the light component and the heavy component in the absorption tower and desorption tower is performed, respectively. The adsorption-desorption system is simulated and optimized by Aspen Plus. Through simulation, the total amounts of absorbent and fresh absorbent are also determined, respectively. The optimal parameters of the absorption tower and desorption tower are eventually obtained.

Key words: butadiene from ethanol; crude separation; absorption; desorption; simulation

1,3-丁二烯(以下简称丁二烯)是重要的基础化工原料,主要用于合成聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁苯聚合物胶乳、苯乙烯热塑性弹性体以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂等产品,用途十分广泛^[1]。在将近90年的工业历史中,丁二烯生产主要经历了3种方法:乙醇法、丁烯丁烷脱氢法、乙烯副产C₄抽提法^[2]。后两者皆为石油路线^[3],而石油资源作为不可再生资源正日益枯竭,同时,北美页岩气革命导致了全球丁二烯产出率的降低^[4-6]。另一方面,生物乙醇技术不断进步,乙醇生产成本不断降低,乙醇法生产丁二烯在成本上具有了与石油法竞争的可能性^[7]。以发展的眼光来看,不难看出乙醇法的巨大优势和潜力。

目前对乙醇法的研究主要集中在催化剂上,涉及反应产物分离工艺的研究很少。就丁二烯的粗分离来说,我国早期采用的前苏联乙醇法工艺流程中,丁二烯的提取采用了乙醇吸收的方法,但在解吸塔中蒸出丁二烯的同时还一并蒸出了醚、醛等杂质,导致了丁二烯精制流程的繁杂。宾尼法尼亚大学的Burla等^[8]利用Aspen Plus设计了乙醇两步法生产丁二烯的工艺流程,其中乙烯和丁二烯的分离采用了精馏的方法,塔顶温度低至-8.3℃。

为了避免低温,本文中摒弃了精馏的方法,采用

乙醇吸收的方法来实现乙醇法丁二烯的粗分离。在吸收塔中实现丁二烯与氢气、乙烯、丙烯等轻组分的分离,在解吸塔中实现丁二烯与乙醚、C₅、C₆等重组分的分离。为了避免乙醚在吸收塔顶排出,设计了让新鲜吸收剂在循环吸收剂之上进料。对此吸收-解吸系统,利用Aspen Plus进行了模拟研究,考察了吸收剂总量、新鲜吸收剂用量以及两塔各工艺参数对吸收效果的影响。

1 原料与流程

1.1 原料气组成

反应工段过来的反应产物经部分冷凝、水洗除乙醛等过程后,其组成如表1所示,主要含有丁二烯、氢气、乙烯、丙烯、丁烯、乙醚、C₅、C₆等。

表1 原料气组成

组分	质量分数	组分	质量分数
氢气	0.038534	戊烯	0.005032
乙烯	0.049306	戊二烯	0.003047
丙烯	0.021029	乙醚	0.098296
丁烯	0.015198	己烯	0.019980
丁烷	0.000118	己二烯	0.012143
丁二烯	0.712875	己醛	0.000266
甲乙醚	0.004068	水	0.020090

收稿日期: 2016-04-06

作者简介: 周岩(1989-),女,硕士生;耿中峰(1981-),男,博士,副教授,研究方向为化工工艺流程模拟,通讯联系人,022-27402702-8514,

zfgeng@tju.edu.cn.

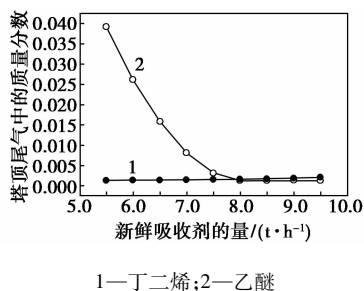


图3 新鲜吸收剂量对塔顶尾气中丁二烯和乙醚含量的影响

综合图2和图3可以看出,在其他工艺条件不变的情况下,塔顶尾气中丁二烯含量主要取决于吸收剂总量,跟新鲜吸收剂与循环吸收剂的比例关系不大;而塔顶尾气中乙醚的含量主要取决于新鲜吸收剂量,跟吸收剂总量关系不大。

2.2 吸收塔优化

2.2.1 新鲜吸收剂进料位置优化

为了减少吸收剂乙醇在塔顶的损失,塔顶设置了水洗流股。塔中加水会稀释吸收剂中乙醇的浓度,影响吸收效果,所以水洗的水量不宜过大。在加水量为450 kg/h的情况下,考察了新鲜吸收剂进料位置对乙醇在塔顶损失情况的影响。如图4,在第1~5板之间,随着新鲜吸收剂进料位置的下移,乙醇在塔顶尾气中含量迅速降低;进料位置在第5~8板之间时,尾气中乙醇含量变化缓慢;进料位置继续下降,几乎已没有影响。因此合适的新鲜吸收剂进料位置选为第8块板,也就是说,从塔顶至第8块板即为该塔水洗乙醇段。此时尾气中乙醇质量分数为0.009,若有需要,可另设一水洗塔进行乙醇的回收。

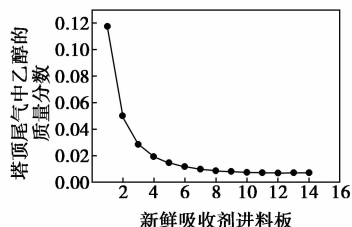


图4 新鲜吸收剂进料位置对塔顶尾气中乙醇含量的影响

2.2.2 循环吸收剂进料位置优化

循环吸收剂的进料板是该吸收塔第二段与第三段的分隔线,其位置的选择同时影响着上下两段,若进料位置太靠下,则第三段的塔板数变少,循环吸收剂对丁二烯的吸收效果就会被削弱;若进料位置太靠上,则第二段的塔板数变少,又会削弱新鲜乙醇对乙醚的吸收效果。从图5中可以看到,随着进料位

置的下移,乙醚在塔顶尾气中含量逐渐减少,丁二烯在塔顶尾气中的含量逐渐增多。很明显,合适的循环吸收剂进料位置是第16块板,即该塔第二段为从第8块板至第16块板。

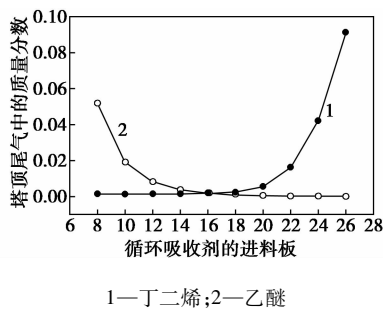


图5 循环吸收剂进料位置对塔顶尾气中丁二烯和乙醚含量的影响

2.2.3 总理论板数优化

固定新鲜吸收剂进料位置为第8块板,循环吸收剂进料位置为第16块板,考察总理论板数对吸收塔性能的影响。从图6可以看到,随着总板数的增加,塔顶尾气中丁二烯含量越来越少,吸收效果越来越好,当塔板数多于36块板时,再增加塔板数已经没有意义,因此合适的总理论板数为36,即该塔第三段为从第16块塔板至塔底第36块板。另外,由于新鲜乙醇和循环吸收剂的进料位置以及新鲜乙醇的进料量都被固定了,所以塔顶尾气中乙醚含量几乎不变。

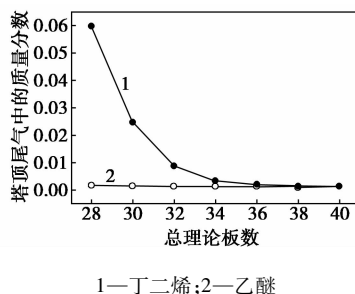
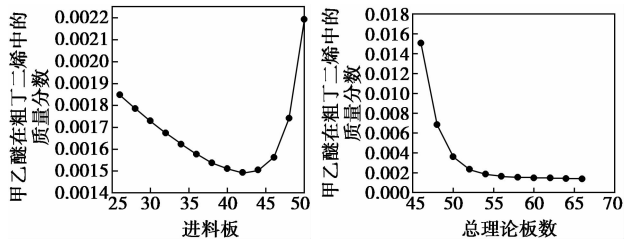


图6 总理论板数对塔顶尾气中丁二烯和乙醚含量的影响

2.3 解吸塔优化

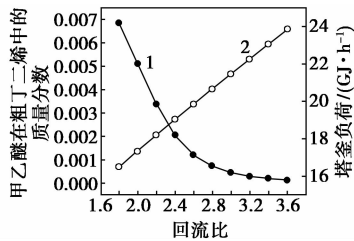
解吸塔中,粗丁二烯从塔顶采出,比丁二烯重的组分随吸收剂从塔底排出,此时重关键组分为甲乙醚,应尽量减小甲乙醚在粗丁二烯中的含量。图7考察了解吸塔参数对甲乙醚在塔顶粗丁二烯中含量的影响。图7(a)是当理论板数为60时进料位置的影响,随着进料位置的下移,粗丁二烯中甲乙醚的含量先减少后增多,因此最优的进料位置为转折点处的第42块板。图7(b)是理论塔板数的影响,当塔

板数多于56时,再增多塔板数对分离的促进作用已不大,因此理论板数选为56,此时对应的进料位置为第39块板。图7(c)是回流比的影响,随着回流比的增大,塔顶粗丁二烯中甲乙醚含量逐渐减少,当回流比大于3时曲线变缓,而塔釜负荷却仍线性增加。综合考虑,合适的回流比为3。



(a) 进料位置的影响

(b) 理论板数的影响



1—甲乙醚含量;2—塔釜负荷

(c) 回流比的影响

图7 解吸塔优化

3 优化结果总结

两塔参数优化结果总结于表2,吸收塔尾气、粗丁二烯和循环吸收剂流股的模拟结果见表3。就此吸收-解吸过程来说,丁二烯的回收率为99.99%,最终的粗丁二烯质量分数为93.57%。

表2 吸收塔和解吸塔优化结果

	吸收塔	解吸塔
理论板数	36	56
进料位置	新鲜吸收剂 8 循环吸收剂 16	39
回流比	—	3
塔顶温度/°C	36.8	38.5
塔釜温度/°C	52.1	124.6

表3 重要流股模拟计算结果

	尾气	粗丁二烯	循环吸收剂
质量分数			
氢气	0.363304	—	—
乙烯	0.463194	0.000233	—
丙烯	0.103735	0.013161	—

丁二烯	0.000368	0.935690	0.000002
丁烯	0.000028	0.019900	0.000002
丁烷	—	0.000154	—
甲乙醚	0.005292	0.000433	0.003555
戊烯	0.019873	—	0.003272
戊二烯	0.000553	—	0.003344
乙醚	0.001848	—	0.109773
己烯	0.000238	—	0.022330
己二烯	—	—	0.013588
己醛	—	—	0.000298
乙醇	0.009236	0.001323	0.764211
水	0.032330	0.029061	0.079591
流量/(t·h ⁻¹)	1.177	8.453	48

4 结论

(1) 采用乙醇吸收的方法来实现乙醇法丁二烯的粗分离,设计了新鲜乙醇在循环吸收剂之上进料的方式,避免了乙醚在吸收塔顶排出。

(2) 利用 Aspen Plus 对此吸收-解吸系统进行模拟,确定了吸收剂总量和新鲜吸收剂用量,得到了吸收塔中新鲜吸收剂和循环吸收剂的最优进料位置、吸收塔的理论板数,以及解吸塔的进料位置、理论板数和回流比等工艺参数。

参考文献

- [1] 常红,童莉,李广茹,等. 丁二烯生产技术应用及发展建议[J]. 现代化工,2013,33(5):8-12.
- [2] 童刘,刘宗章,张敏华. 乙醇法制备1,3-丁二烯的研究进展[J]. 化学工业与工程,2012,29(4):38-44.
- [3] 李翔,刘宗章. ZrO₂/SiO₂ 催化乙醇乙醛制备1,3-丁二烯[J]. 化工进展,2015,34(9):3331-3336.
- [4] 杨波. 2014年中国丁二烯市场分析及前景展望[J]. 中国石油和化工经济分析,2015,(6):53-55.
- [5] Angelici Carlo, Weckhuysen Bert M, Buijninx Pieter C A. Chemo-catalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals[J]. Chem Sus Chem,2013,6(9):1595-1614.
- [6] Ezinkwo Godwin O, Tretyakov Valentine Philippovich, Aliyu Auwal, et al. Fundamental issues of catalytic conversion of bio-ethanol into butadiene[J]. Chem Bio Eng Reviews,2014,1(5):194-203.
- [7] 朱强强. 乙醇合成1,3-丁二烯的研究[D]. 北京:北京化工大学生命科学与技术学院,2015.
- [8] Burla Jonathan, Fehnel Ross, Louie Philip, et al. Two-step production of 1,3-butadiene from ethanol[OL]. 2012-08-20[2016-04-05]. http://repository.upenn.edu/cbe_sdr/42/.
- [9] 马沛生. 化工热力学[M]. 北京:化学工业出版社,2010:150-151. ■