

正交设计与响应面优化萃取精馏 分离苯-噻吩的模拟

唐建可*, 马春蕾

(太原工业学院化学与化工系, 山西 太原 030008)

摘要:利用化工流程模拟软件 Aspen Plus, DMSO 作萃取剂模拟分离苯-噻吩混合物, 苯质量分数为 80%, 利用灵敏度分析工具对萃取精馏塔参数进行优化, 利用正交设计和响应面对各参数进一步优化。Aspen Plus 单因素优化得到的苯质量分数为 99.823 7%, 正交设计和响应面优化后的苯质量分数分别为 99.900 3% 和 99.887 7%。响应面法比正交设计和单因素优化分别节省萃取精馏塔再沸器热负荷 5.333% 和 11.140%, 响应面法更适于 DMSO 作萃取剂分离苯-噻吩的模拟优化。

关键词:正交设计; 响应面; 萃取精馏; 苯; 噻吩

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0162-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.042

Optimization of the separation of benzene-thiophene by extractive distillation by orthogonal design and response surface method

TANG Jian-ke*, MA Chun-lei

(Taiyuan Institute of Technology, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The chemical process simulation software of Aspen Plus is used to simulate the separation of benzene and thiophene mixture in which the mass fraction of benzene is 80%. The parameters of the extractive distillation column are optimized by using the sensitivity analysis tool. On the basis of sensitivity analysis, orthogonal design and response surface method are used to perform a further optimization, respectively. The mass fraction of benzene optimized by single factor analysis with Aspen Plus is 99.8237%. The mass fraction of benzene optimized by orthogonal design and response surface method is 99.9003% and 99.8877%, respectively. Response Surface Method (RSM) can also save 5.333% and 11.140% of the heat load of the reboiler, respectively. It suggests that the the response surface method is more suitable for the optimization of benzene-thiophene separation, compared with the orthogonal design and single factor methods.

Key words: orthogonal design; response surface method; extractive distillation; benzene; thiophene

苯是化学工业中一种重要的基本有机原料,是生产苯的衍生物、苯乙烯、环己烷等的原料,主要来源有焦化苯和炼油苯^[1-3]。我国煤炭资源丰富,储量居世界第三,但石油资源相对缺乏,这决定了焦化苯精制行业是我国纯苯的主要来源^[3-4]。焦化苯中硫化物、甲苯和二甲苯等杂质严重影响苯的质量,其中硫化物主要以噻吩形式存在。噻吩是一种昂贵的有机化工原料,可用于合成香料、药物、染料、树脂和感光材料等。

苯和噻吩的沸点非常接近,相差 4℃,相对挥发度接近于 1,采用普通的精馏方法难以分离。目前去除苯中噻吩主要方法有催化加氢法、改进酸洗精制法、结晶法等^[4],其中催化加氢法会在加氢过程中破坏噻吩的分子结构,酸洗精制法产生的废渣和酸焦油严重污染环境,结晶法对噻吩的分离不明显。萃取精馏通过向精馏塔内连续加入高沸点的溶剂,

使组分间相对挥发度发生变化,使混合物得以分离,具有操作费用低、污染少、溶剂易回收等优点^[5-11]。本文中利用萃取精馏法,以 DMSO 为萃取剂分离苯和噻吩,利用 Aspen Plus 软件对工艺流程进行模拟,分别利用正交设计和响应面对萃取精馏塔参数进行优化。

1 萃取剂的选择

萃取精馏的关键在于萃取剂的选择,二甲基亚砷(DMSO)是非质子极性溶剂,广泛应用于萃取精馏中^[12-15],对芳烃有高选择性,对炔烃、有机硫化物和芳烃易溶,无腐蚀,可作为分离苯和噻吩的萃取剂。张亮^[4]研究了利用 UNIFAC 方程计算加入 DMSO 后苯-噻吩体系相对挥发度为 1.918 5,表明 DMSO 有较好的萃取效果。鞠吉等^[16]对苯-噻吩-DMSO 体系等压气液相平衡进行了研究,回归得到

了相关二元交互作用参数,为萃取精馏分离苯-噻吩工艺过程提供了可靠的基础数据。因此 DMSO 可作为萃取精馏分离苯-噻吩的萃取剂。

2 萃取精馏分离苯-噻吩模拟研究

2.1 模拟流程

双塔萃取精馏分离苯-噻吩混合物的流程如图 1 所示,需要萃取精馏塔 T1 和溶剂回收塔 T2(每个塔都有冷凝器和再沸器),萃取剂 DMSO 从 T1 上部进料,混合物从中下部进料,物流 D1 得高纯度的苯,物流 D2 得高纯度噻吩,物流 W2 得高纯度萃取剂可循环使用。

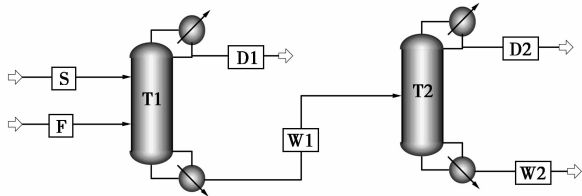


图 1 萃取精馏流程

2.2 模拟条件

模拟进料组成为苯-噻吩的混合溶液,其中苯的质量分数为 80%,混合液质量流量为 1 000 kg/h,常温常压进料。萃取剂 DMSO 进料量 2 000 kg/h,质量分数按 100% 计算。萃取精馏塔 32 块塔板,萃取剂和原料分别在 4 和 18 块塔板处进料,回流比 1.0。溶剂回收塔 20 块塔板,回流比 2.0,萃取精馏塔塔釜的物流在 8 块板进料。均为常压操作。鞠吉等^[16]对苯-噻吩-DMSO 体系等压气液相平衡进行了研究,利用 NRTL 和 UNIQUAC 模型关联了体系的二元交互作用参数,2 种模型关联得到的平衡温度偏差、气相组成偏差较为接近,均能较好地关联实验数据,其中 UNIQUAC 模型关联精度优于 NRTL 模型,因此热力学模型选取 UNIQUAC,具体参数如表 1 所示。

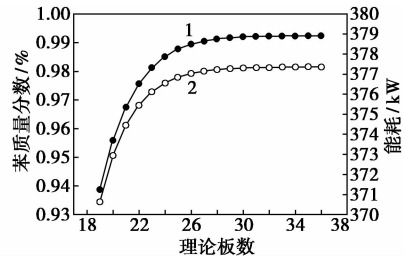
表 1 二元交互作用参数

组分 <i>i</i>	苯	苯	噻吩
组分 <i>j</i>	噻吩	二甲基亚砷	二甲基亚砷
A_{ij}	-1.14	6.45	0.26
A_{ji}	-1.97	-4.72	-0.20
B_{ij}	445.70	-2785.43	-353.91
B_{ji}	656.07	1915.14	333.34

2.3 理论板数的影响

理论板数对苯质量分数和萃取精馏塔再沸器热负荷(简称能耗,下同)的影响如图 2 所示。萃取剂

和原料分别在 4 和 18 块塔板处进料,溶剂比 2.0,回流比 1.0。可以看出,随着理论板数的增加苯产品质量分数和能耗先快速上升后逐渐缓慢增加。

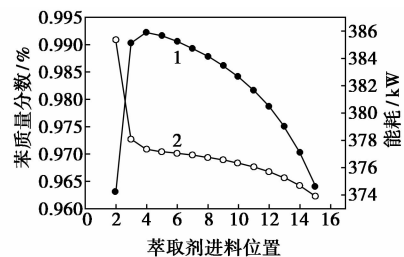


1—质量分数;2—能耗

图 2 理论板数的影响

2.4 萃取剂进料位置的影响

萃取剂进料位置对苯质量分数和能耗的影响如图 3 所示。理论板 32 块,原料在 18 块塔板处进料,溶剂比 2.0,回流比 1.0。可以看出,随着萃取剂进料位置的下移苯产品质量分数先上升后逐渐下降,能耗则是一直下降。为了维持塔内高萃取剂浓度,进料位置应位于塔上部,但与塔顶之间应有若干块塔板起回收萃取剂的作用。

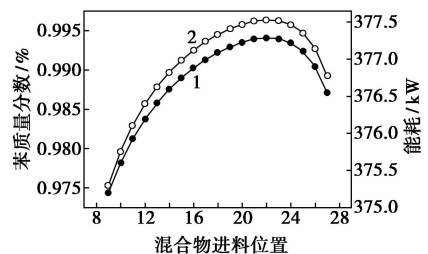


1—质量分数;2—能耗

图 3 萃取剂进料位置的影响

2.5 混合物进料位置的影响

混合物进料位置对苯质量分数和能耗的影响如图 4 所示。理论板 32 块,萃取剂在 4 块塔板处进料,溶剂比 2.0,回流比 1.0。可以看出,随着混合物进料位置的下移苯产品质量分数和能耗先上升后下降。

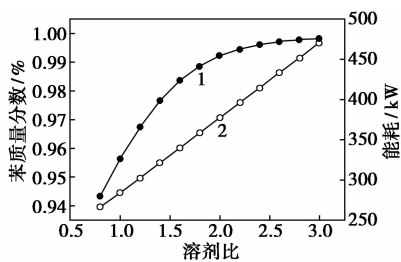


1—质量分数;2—能耗

图 4 混合物进料位置的影响

2.6 溶剂比的影响

溶剂比对苯质量分数和能耗的影响如图 5 所示。理论板 32 块,萃取剂在 4 块塔板处进料,混合物在 32 块板进料,回流比 1.0。可以看出,随着溶剂比的增加苯产品质量分数先快速上升后缓慢增加,能耗则是一直增加。

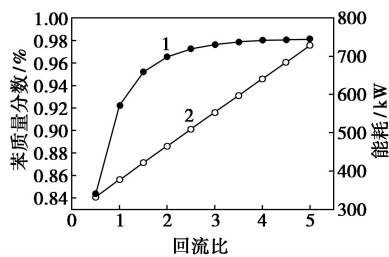


1—质量分数;2—能耗

图 5 溶剂比的影响

2.7 回流比的影响

回流比对苯质量分数和能耗的影响如图 6 所示。理论板 32 块,萃取剂在 4 块塔板处进料,混合物在 18 块板进料,溶剂比 2.0。可以看出,随着回流比的增加苯产品质量分数先快速上升后趋于平稳,能耗则是一直增加。



1—质量分数;2—能耗

图 6 回流比的影响

3 正交设计法优化萃取精馏塔工艺参数

正交设计是用来科学设计多因素实验的一种方法,利用规格化的正交表安排实验,根据实验结果利用数理统计方法处理得到科学结论,具有“均匀分散,齐整可比”的特点。根据灵敏度分析结果,采用

表 2 正交设计因素水平值

变量	水平			
	1	2	3	4
理论板数(A)	28	30	32	34
萃取剂进料位置(B)	3	4	5	6
混合物进料位置(C)	18	20	22	24
溶剂比(D)	2.0	2.2	2.4	2.6
回流比(E)	1.0	1.5	2.0	2.5

5 因素 4 水平的实验设计,具体为 $L_{16}(4^5)$ 正交表,考察萃取精馏塔理论板数、萃取剂进料位置、混合物进料位置、溶剂比和回流比 5 个因素对苯产品质量分数和能耗的影响,因素水平值如表 2 所示。

确定因素水平后设计了 16 组实验,目标函数分别为苯产品的质量分数和能耗,正交设计实验结果如表 3 所示。

表 3 正交实验设计及结果

实验	A	B	C	D	E	苯质量分数/%	能耗/kW
1	28	3	18	2.0	1.0	98.9519	378.01
2	28	4	20	2.2	1.5	99.5623	439.98
3	28	5	22	2.4	2.0	99.6001	502.31
4	28	6	24	2.6	2.5	99.4301	564.72
5	30	3	20	2.4	2.5	99.7209	547.31
6	30	4	18	2.6	2.0	99.8317	521.04
7	30	5	24	2.0	1.5	99.2831	421.27
8	30	6	22	2.2	1.0	99.4047	395.81
9	32	3	22	2.6	1.5	99.6633	478.09
10	32	4	24	2.4	1.0	99.7127	414.70
11	32	5	18	2.2	2.5	99.7625	527.78
12	32	6	20	2.0	2.0	99.6507	465.46
13	34	3	24	2.2	2.0	99.7218	484.92
14	34	4	22	2.0	2.5	99.8463	509.51
15	34	5	20	2.6	1.0	99.7939	433.21
16	34	6	18	2.4	1.5	99.6609	458.43

以萃取精馏塔塔顶苯质量分数为目标函数进行极差分析,结果如表 4 所示。影响因素由主到次顺序为 ADEBC,优化组合为 $A_4B_2C_2D_4E_3$,在此条件下苯的质量分数为 99.900 3%,能耗为 521.07 kW。

表 4 以苯质量分数为目标函数的极差分析

	A	B	C	D	E
T1	99.3861	99.5145	99.5518	99.4330	99.4658
T2	99.5601	99.7383	99.6820	99.6128	99.5424
T3	99.6973	99.6099	99.6286	99.6737	99.7011
T4	99.7557	99.5366	99.5369	99.6798	99.6900
R	0.3696	0.2238	0.1451	0.2468	0.2353

以萃取精馏塔再沸器热负荷为目标函数进行极差分析,结果如表 5 所示。影响因素由主到次顺序为 EDBAC,优化组合为 $E_1D_1C_1B_4A_1$,在此条件下苯的质量分数为 98.954 9%,能耗为 376.94 kW。由于分离后苯质量分数较低,因此选取的正交设计优化组合为以塔顶苯质量分数为目标函数得到的优化组合 $A_4B_2C_2D_4E_3$ 。

表5 以能耗为目标函数的极差分析

	A	B	C	D	E
T1	471.26	472.08	471.32	443.56	405.43
T2	471.36	471.31	471.49	462.12	449.44
T3	471.51	471.14	471.43	480.69	493.43
T4	471.52	471.11	471.40	499.27	537.33
R	0.26	0.97	0.17	55.71	131.90

4 响应面法优化萃取精馏塔工艺参数

响应面法是数学方法和统计方法结合的产物,用来对所感兴趣的响应受多个变量影响的问题进行建模和分析,最终目的是优化该响应值^[17]。BBD 是基于三水平二阶实验设计方法,试验点都避免因子的水平取高或取低,是响应面常用的一种实验设计方法。

模拟实验因素水平为 5 因素 3 水平, BBD 实验设计包括高值 1、中心点 0 和低值 -1。表 6 为响应面设计因素水平表,表 7 为响应面设计及结果。 R_1 表示苯的质量分数(%), R_2 表示能耗(kW)。

表6 响应面因素水平表

水平	A	B	C	D	E
-1	26	2	16	2.0	1.0
0	30	4	20	2.3	2.0
1	34	6	24	2.6	3.0

表7 响应面设计及结果

序号	A	B	C	D	E	R_1	R_2
1	26	2	20	2.3	2.0	97.3461	507.00
2	34	2	20	2.3	2.0	97.3995	507.04
3	26	6	20	2.3	2.0	99.3450	492.91
4	34	6	20	2.3	2.0	99.8036	493.15
5	30	4	16	2.0	2.0	99.5036	465.45
6	30	4	24	2.0	2.0	99.4840	465.44
7	30	4	16	2.6	2.0	99.7609	521.01
8	30	4	24	2.6	2.0	99.7731	521.02
9	30	2	20	2.3	1.0	96.3572	413.47
10	30	6	20	2.3	1.0	99.5065	405.15
11	30	2	20	2.3	3.0	97.9514	598.04
12	30	6	20	2.3	3.0	99.7765	580.87
13	26	4	16	2.3	2.0	99.5693	493.12
14	34	4	16	2.3	2.0	99.6770	493.17
15	26	4	24	2.3	2.0	97.8692	492.06
16	34	4	24	2.3	2.0	99.8877	493.28
17	30	4	20	2.0	1.0	99.2847	377.40

18	30	4	20	2.6	1.0	99.7482	433.28
19	30	4	20	2.0	3.0	99.7485	553.34
20	30	4	20	2.6	3.0	99.8797	608.75
21	30	2	16	2.3	2.0	97.2927	506.96
22	30	6	16	2.3	2.0	99.5187	493.00
23	30	2	24	2.3	2.0	97.4187	507.05
24	30	6	24	2.3	2.0	99.6036	493.05
25	26	4	20	2.0	2.0	99.2357	465.28
26	34	4	20	2.0	2.0	99.7577	465.61
27	26	4	20	2.6	2.0	99.6184	520.95
28	34	4	20	2.6	2.0	99.9002	521.07
29	30	4	16	2.3	1.0	99.3717	405.13
30	30	4	24	2.3	1.0	99.3911	405.15
31	30	4	16	2.3	3.0	99.7479	580.95
32	30	4	24	2.3	3.0	99.7356	580.95
33	26	4	20	2.3	1.0	99.1568	404.92
34	34	4	20	2.3	1.0	99.6568	405.40
35	26	4	20	2.3	3.0	99.5516	580.93
36	34	4	20	2.3	3.0	99.8961	580.96
37	30	2	20	2.0	2.0	97.5258	478.51
38	30	6	20	2.0	2.0	99.5769	465.41
39	30	2	20	2.6	2.0	97.2525	535.65
40	30	6	20	2.6	2.0	99.8137	520.94
41	30	4	20	2.3	2.0	99.7886	493.23
42	30	4	20	2.3	2.0	99.7886	493.23
43	30	4	20	2.3	2.0	99.7886	493.23
44	30	4	20	2.3	2.0	99.7886	493.23
45	30	4	20	2.3	2.0	99.7886	493.23
46	30	4	20	2.3	2.0	99.7886	493.23

统计分析得出以苯质量分数为响应面值的回归方程为:

$$R_1 = 88.84231 + 0.25198A + 2.46581B - 0.44258C + 1.58861D + 2.25018E + 0.012663AB + 0.029856AC - 0.050042AD - 9.71875 \times 10^{-3}AE - 1.28438 \times 10^{-3}BC + 0.21254BD - 0.16552BE + 6.625 \times 10^{-3}CD - 1.98125 \times 10^{-3}CE - 0.27692DE - 0.011637A^2 - 0.30035B^2 - 0.011981C^2 - 0.038403D^2 - 0.095398E^2$$

信噪比为 20.168 远大于 4,说明实验可靠性高,决定系数 R^2 为 0.9636,说明响应值的变化有 96.36% 来源于所选变量,模型拟合度较好。可利用上述回归方程进行预测最佳工艺参数。预测最优参数组合为理论板数 34、萃取剂进料位置 4、混合物进料位置 24、溶剂比 2.3、回流比 2.0,利用 Aspen Plus 计算出此时苯的质量分数为 99.8877%,能耗为 493.28 kW。

统计分析得出以能耗为响应面值的回归方

程为:

$$R_2 = 133.78113 + 0.035156A - 13.25667B - 0.39724C + 91.16505D + 95.59021E + 6.25 \times 10^{-3}AB + 0.018281AC - 0.04375AD - 0.028125AE - 1.25 \times 10^{-3}BC - 0.67083BD - 1.10625BE + 4.16667 \times 10^{-3}CD - 1.25 \times 10^{-3}CE - 0.39167DE - 3.82813 \times 10^{-3}A^2 + 1.67948B^2 - 4.14062 \times 10^{-3}C^2 + 1.41204D^2 - 0.24125E^2$$

信噪比为 415.646 远大于 4,说明实验可靠性高,决定系数 R^2 为 0.9999,说明响应值的变化有 99.99% 来源于所选变量,模型拟合度好。可利用上述回归方程进行预测最佳工艺参数。预测最优参数组合为理论板数 26、萃取剂进料位置 5、混合物进料位置 24、溶剂比 2.0、回流比 1.0,利用 Aspen Plus 计算出此时苯质量分数为 95.8577%,能耗为 373.22 kW。以能耗为目标函数得到的优化条件下的苯质量分数过低,因此响应面优化组合选取以苯含量为目标函数得到的优化组合。

5 不同优化方法参数对比

由于溶剂回收塔参数较少,在正交设计和响应面优化萃取精馏塔参数的基础上,仅利用灵敏度分析对溶剂回收塔进行优化。表 8 给出了正交设计、响应面优化和 Aspen Plus 单因素优化得到的萃取精馏工艺参数对比。

表 8 工艺参数对比

参数	正交设计		响应面		Aspen Plus	
	萃取精馏塔	溶剂回收塔	萃取精馏塔	溶剂回收塔	萃取精馏塔	溶剂回收塔
理论板数	34	17	34	17	30	17
萃取剂进料位置	4	—	4	—	4	—
待分离组分进料位置	20	6	24	7	22	6
溶剂比	2.6	—	2.3	—	2.4	—
回流比	2.0	2.1	2.0	2.0	2.6	2.0
苯质量分数/%	99.9003	—	99.8877	—	99.8237	—
噻吩质量分数/%	—	99.5600	—	99.5503	—	99.2834
再沸器热负荷/kW	521.07	94.78	493.28	91.67	555.12	92.21

通过上述计算,正交设计和响应面均可用于萃取精馏塔的优化,得到的苯质量分数非常接近,分别为 99.9003% 和 99.8877%,均高于单因素优化结果 99.8237%。其中,正交设计所需萃取剂的量要高于响应面法和单因素优化法,且响应面法所需萃取剂最少。单因素优化所需回流比高于正交设计和响应面法。响应面法所需再沸器热负荷最低。

6 结论

利用 DMSO 作萃取剂模拟了苯-噻吩混合物的分离,在灵敏度分析优化萃取精馏塔参数的基础上,通过正交设计和响应面法进一步优化后苯质量分数分别为 99.9003% 和 99.8877%,均高于 Aspen Plus 单因素优化得到的苯质量分数 99.8237%。响应面法比正交设计和单因素优化分别节省萃取精馏塔再沸器热负荷 5.333% 和 11.140%,响应面法更适于 DMSO 作萃取剂分离苯-噻吩混合物的模拟优化。

参考文献

- [1] 廖俊杰,王文博,王海堂,等. 焦化苯中噻吩类硫化物脱除的研究[J]. 现代化工,2009,29(s1):219-221.
- [2] 曹德彧,张虽栓,张根明. 焦化粗苯精制工艺的研究进展[J]. 应用化工,2010,39(2):276-279.
- [3] 刘二博. 萃取精馏分离苯-环己烷-噻吩共沸体系的汽液相平衡研究[D]. 太原:太原理工大学,2015.
- [4] 张亮. 萃取精馏法精制苯与回收噻吩[D]. 天津:天津大学,2007.
- [5] 张春勇,郑纯智,唐江宏,等. 萃取精馏分离甲基环己烷和甲苯工艺过程的模拟[J]. 石油化工,2011,40(5):532-535.
- [6] 侯涛,高晓新. 甲苯-乙醇共沸体系的萃取精馏模拟与优化[J]. 石油化工高等学校学报,2012,25(4):21-23.
- [7] 张浩,徐红,戴昕,等. 萃取精馏分离三甲氧基硅烷和甲醇的模拟和优化[J]. 现代化工,2015,35(1):163-165.
- [8] 周召方. *N*-甲基吡咯烷酮萃取精馏分离乙腈-正丙醇物系工艺条件的优化[J]. 石油化工,2015,44(8):958-962.
- [9] 刘绪江,张雷. 醋酸-水萃取精馏萃取剂的选择及过程模拟和优化[J]. 现代化工,2015,35(8):165-168.
- [10] Wang Q Y, Yu B R, Xu C J. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. part 1: Extractive distillation using DMF as an entrainer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51:1281-1292.
- [11] Gil I D, García L C, Rodríguez G. Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering,2014,31(1):259-270.
- [12] 高孜孜,袁慎峰,陈志荣,等. 乙酸乙酯-乙腈萃取精馏的模拟优化[J]. 计算机与应用化学,2015,32(3):281-284.
- [13] 唐建可,马春蕾. 萃取精馏分离甲醇-乙酸乙酯的模拟研究[J]. 山西化工,2015,35(2):25-27.
- [14] 马羽红. 萃取精馏分离甲/乙醇-四氢呋喃的模拟与优化[D]. 青岛:青岛科技大学,2014.
- [15] 吴子波,涂斌,付超,等. 乙酸 2-甲基-1-丁酯与 2-甲基-1-丁醇共沸体系萃取精馏分离的模拟[J]. 中国酿造,2009,(1):79-82.
- [16] 鞠吉,余江,张馨钰,等. 苯-噻吩-二甲基亚砷体系等压汽液相平衡研究[J]. 高校化学工程学报,2015,29(3):724-730.
- [17] 王永菲,王成国. 响应面法的理论与应用[J]. 中央民族大学学报:自然科学版,2005,14(3):236-240. ■