

八碳烯分离过程的脱水研究

魏奇业¹, 张德胜², 王 葳³, 高维平¹

(1. 吉林化工学院, 吉林 吉林 132022; 2. 中国石油吉林石化公司研究院, 吉林 吉林 132021; 3. 北京工商大学, 北京 100037)

摘要: 本文运用残余曲线图对八碳烯分离过程进行了分析研究, 提出了采用非均相共沸精馏的方法脱除待分离物系中的水的新工艺。研究表明, 该方法即节省了原工艺中脱水所需的一些设备, 又降低了分离能耗, 并且可大幅度提高脱水效率, 改善产品质量。

关键词: 八碳烯; 脱水; 残余曲线图

中图分类号: TQ221.229

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0054-03

Study on dehydration of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene separation process

WEI Qi-ye¹, ZHANG De-sheng², WANG Wei³, GAO Wei-ping¹

(1. Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 2. PetroChina Research Institute of Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China; 3. Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract: 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene separation process is studied with residue curve maps in this paper. The new dehydration process of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene separation with heterogeneous azeotropic distillation is proposed. The results illustrate the new process would not only reduce some investment in equipment needed by the dehydration in old process, but also save separation energy consumption, and improve the dehydration efficiency and product quality.

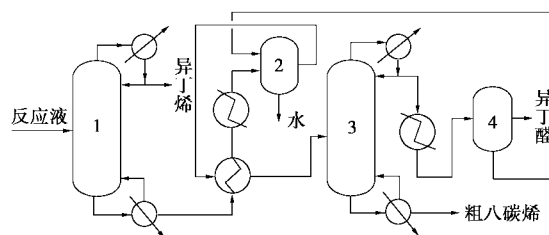
Key words: 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene; dehydration; residue curve maps

在异丁烯与异丁醛反应生成八碳烯的过程中, 会产生大量的水以及其他副产物^[1], 水与异丁醛、异丁醇、叔丁醇、异丁酸等物质形成诸多二元及三元共沸物, 而共沸物的形成对于用精馏方法分离液体混合物造成很大的影响, 因而采用常规精馏进行八碳烯产物的分离变得非常困难, 特别是其中的脱水过程。这一特点不仅导致了分离质量的下降, 也导致了生产成本的增加。由于水与异丁烯、异丁醛可形成液-液两相, 因此可以借助共沸精馏进行分离过程改造研究。共沸精馏产物的组成除与工艺条件有关外, 主要依赖于进料组成所处的精馏区域和它相对于蒸馏边界的位置^[2], 可以通过残余曲线图进行分析研究^[3]。本文采用残余曲线图对八碳烯分离物系进行了分析, 提出通过利用非均相共沸精馏方法对原流程的脱水工艺进行改造。该方法即节省了原工艺中脱水所需的一些设备, 又降低了能耗, 提高了脱水效率。

1 原流程分析

八碳烯的分离过程是为了回收反应器出口物料

中未反应的异丁烯和异丁醛, 以及目的产物八碳烯, 要求异丁醛中含水量尽可能少。原八碳烯分离过程共有4个塔, 即脱异丁烯塔、脱异丁醛塔、脱轻塔及产品塔, 前3个塔流程中都有脱水过程, 最终在第3个塔即脱轻塔中将水与轻组分一起在塔顶脱除掉^[1]。为了简化说明, 这里只列出前2个塔及其脱水流程, 见图1。



1—脱异丁烯塔; 2,4—液-液分层器; 3—脱异丁醛塔

图1 原八碳烯分离过程简图

反应物料进入脱异丁烯塔, 在塔顶得到质量分数为98%的异丁烯。塔釜脱除异丁烯的含水物料经过换热、冷却后, 进入液-液分层器, 水相采出, 脱除的水占进料中水质量分数的66%。油相经过换

收稿日期: 2005-07-11; 修回日期: 2005-08-29

基金项目: 吉林省科技发展计划项目资助(20040313); 中国石油吉林石化公司博士后工作站资助项目

作者简介: 魏奇业(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工过程系统工程, 0432-3978325, weiqiye@mail.jl.cn.

热后进入脱异丁醛塔,塔顶得到含有微量叔丁醇及八碳单烯的异丁醛与水的共沸物,经冷却液-液分层后,水相返回到前一个液-液分层器,异丁醛回到反应器。由于共沸及液-液相平衡的制约,异丁醛仍含有超过2%(质量分数)的水,会对反应造成影响,而塔釜出料含有反应器出口物料中近30%(质量分数)的水,会对后续分离过程产生影响,同时增加分离能耗。

2 八碳烯分离物系特点及其残余曲线图分析

2.1 八碳烯分离物系特点

在反应产物中,水与异丁醛、异丁醇、叔丁醇、异丁酸等物质形成二元及三元共沸物。对于脱水研究,首先考虑沸点低于水的物质与水组成的物系。在待分离物系中,沸点低于水的物质有异丁烯、异丁醛、叔丁醇,沸点由高到低的顺序为:水 > 叔丁醇 > 异丁醛 > 异丁烯,在0.5 MPa压力下(脱异丁烯塔操作压力),异丁醛与叔丁醇、异丁醛与水、叔丁醇与水均形成二元共沸物,其中异丁醛与水形成的二元共沸物的共沸点最低,所以应首先对异丁烯、异丁醛、水组成的三元物系运用残余曲线图进行分析。

2.2 残余曲线图分析

异丁烯、异丁醛、水形成的残余曲线图,见图2。由图可知,残余曲线具有方向性,箭头指向温度增加的方向。按箭头所示,残余曲线汇聚于异丁醛与水点,这2点称为稳定节点;残余曲线发散于异丁烯点,该点为不稳定节点;而将既有箭头指向、又有箭头背离的共沸点称为鞍点,异丁烯点与共沸点的连线称为蒸馏边界。在同一蒸馏区域内,残余曲线仅连接一个稳定节点和一个不稳定节点,除稳定节点和不稳定节点外,残余曲线不能彼此相交,一般也不能穿过蒸馏边界。只有当某一残余曲线连接所希望得到的产品时,一个均相共沸物才能被分离成接近纯的组分。

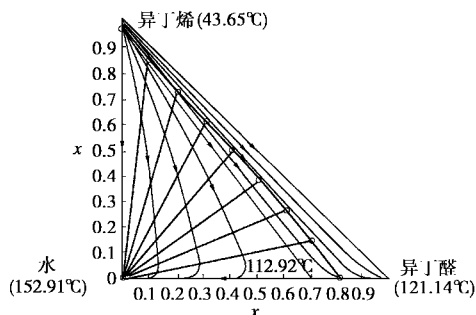


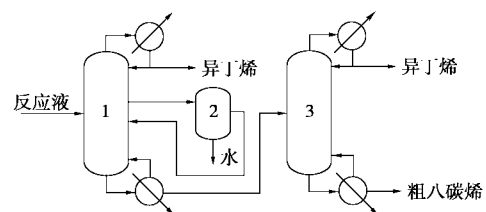
图2 异丁烯、异丁醛、水三元物系的残余曲线图

图2中的蒸馏边界将残余曲线图分成左右两部分,左面区域任一点组成的三元物系,该物系采用简单精馏只能在塔顶得到纯异丁烯,或者仅在塔底得到纯水,而不可能同时既在塔顶得到纯异丁烯,又在塔底得到纯水。右面区域任一点组成的三元物系,该物系采用简单精馏只能在塔顶得到纯异丁烯,或者仅在塔底得到纯异丁醛。异丁醛与水形成的共沸物为非均相共沸物,图中的阴影部分为液-液两相区,因此可采用非均相共沸精馏的方法使左右区域的三元物系的蒸馏操作能够穿越蒸馏边界,从而实现即能在塔顶得到合格的异丁烯,又能将进料中的水脱除掉的目的。

3 八碳烯分离过程的脱水新工艺

3.1 流程简述

通过前面的残余曲线图分析,确定八碳烯分离过程的脱水新工艺如图3所示。反应物料进入脱异丁烯塔,在塔顶得到98%(质量分数)的异丁烯,在塔中某板处采出液相,送入液-液分层器,将94%(质量分数)的水相采出,油相返回塔中,在塔釜得到脱除异丁烯及水的物料,该物料中几乎不含水。脱水后的物料进入脱异丁醛塔,在塔顶得到不含水、纯度为98%(质量分数)的异丁醛,釜液进入后续分离过程。



1—脱异丁烯塔;2—液-液分层器;3—脱异丁醛塔

图3 八碳烯分离过程脱水新工艺

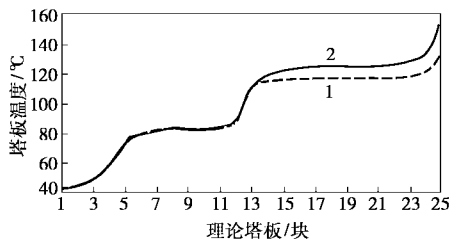
3.2 与原流程的对比

为了便于利用原设备,新工艺中脱异丁烯塔的理论板数、进料位置及回流比与原流程相同。新流程采出的水相中含异丁醛、八碳烯的质量分数分别为 2.60×10^{-8} 、 2.19×10^{-4} ,原流程采出的水相中含异丁醛、八碳烯的质量分数分别为 2.40×10^{-8} 、 2.64×10^{-4} ,可见新流程中水相带出异丁醛的损失有所增加,但异丁醛的质量得到了保证,而且异丁醛损失增加的并不十分显著。新流程中脱异丁烯塔塔釜出料的含水量 < 0.001 (质量分数),原流程脱异丁醛塔的进料中水含量为0.043(质量分数),脱异丁醛塔釜出料含水量为0.028(质量分数),可见新流

程使后续精馏过程得到纯度更高的异丁醛,并且由于水的脱除,使后续工段各组分更易分离,降低了操作费用。

对比新旧 2 种流程,新流程比原流程减少了 3 个换热器、1 个液-液分离罐,增加的只是 1 个液体收集器,并没有显著增加塔设备的设计难度,而且由于设备的减少,也使操作难度降低了。将脱异丁烯塔设备改造费用与减少设备的仪表费用抵消,节省了 3 个换热器、1 个液-液分离罐的设备投资,费用可减少 13 万元左右。

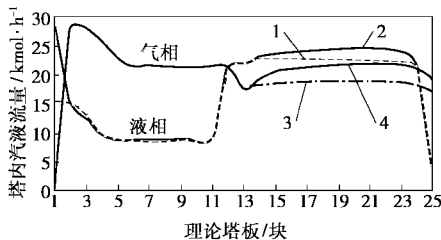
新流程中脱异丁烯塔顶热负荷为 -548 339.2 kJ/h,塔釜热负荷为 606 048.6 kJ/h,原流程中脱异丁烯塔顶热负荷为 -548 254.9 kJ/h,塔釜热负荷为 597 673.7 kJ/h,可见该塔的热负荷改造前后稍有变化。减少 2 个冷却器节省的冷量分别为 -44 751.9 kJ/h 和 -5 196.1 kJ/h,由于冷量是由 -15℃ 的冷冻盐水提供的,节省冷量产生的效益也是十分可观的。



1—原流程;2—新流程

图 4 塔板温度的对比

图 4 为改造前后脱异丁烯塔板温度变化情况的对比,当塔中增加侧线液体采出及油相回流后,油相返回板及其以下各板的温度会有所升高,这与该段的水含量有关。



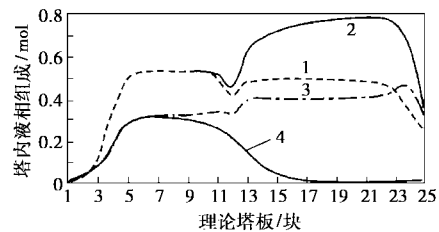
1,3—原流程;2,4—新流程

图 5 塔内气液流量的对比

图 5 为改造前后脱异丁烯塔内气液相流量变化情况的对比,上面一组由实线和虚线组成的曲线为

改造前后塔内气相流量变化情况,新流程中,油相返回板及其以下各板的汽相流量有所增加。下面一组由实线和点划线组成的曲线为改造前后塔内液相流量变化情况,新流程中,油相返回板及其以下各板的液相流量有所增加,这是由于水从侧线采出,从而使该段蒸发量加大,使塔的操作负荷增加。通过核算,原塔能够满足改造后的操作要求。

图 6 为改造前后脱异丁烯塔内异丁醛和水的液相组成变化情况的对比,上面一组由实线和虚线组成的曲线为改造前后塔内异丁醛液相组成变化情况,新流程中,油相返回板及其以下各板的异丁醛液相组成有所增加,这是由于水在侧线采出的缘故。下面一组由实线和点划线组成的曲线为改造前后塔内水的液相组成变化情况,新流程中,油相返回板及其以下各板水的液相组成逐渐减少,到塔底几乎不含水,说明进料中的水基本上已在侧线采出。



1,3—原流程;2,4—新流程

图 6 塔内液相组成的对比

4 结论

本文采用非均相共沸精馏方法对八碳烯分离过程的脱水工艺进行了改造,该方法即节省了原工艺中脱水所需的一些设备,又降低了能耗,并且极大地提高了脱水效率,使得返回反应器的异丁醛质量得到提高,为整个装置的操作优化提供了保障。

通过残余曲线图法对分离过程进行分析研究,结合模拟技术,可以开发可行的精馏流程,评价各种分离方案和确定最适宜的分离流程,特别是对于含有多元共沸物的物系,可以开发有效的共沸精馏流程。

参考文献

[1] 魏奇业,高维平,华贲,等.[J].现代化工,2002,22(4):40-42.
 [2] 刘家祺,分离过程[M].北京:化学工业出版社,2002.
 [3] Perry R H, Green D W, Maloney J O. Perry's Chemical Engineers' Handbook[M]. 7th ed. New York:Mc Graw-Hill, 1997. ■