

环丁砜芳烃抽提蒸馏的计算机模拟

霍月洋 张树增*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 根据文献报道的环丁砜-芳烃抽提体系相平衡数据, 采用 UNIFAC-Dortmund 基团贡献模型拟合了 CH₂-SULF、ACH-SULF、ACCH₂-SULF 三对基团的交互作用参数; 在此基础上运用流程模拟软件 Aspen Plus 对其工艺过程进行模拟研究分析。模拟计算结果表明各塔工艺操作参数与工业实际操作值基本吻合, 抽余油中芳烃的质量分数为 0.13%, 苯产品收率达到 99.95%, 甲苯产品收率达到 99.76%, 芳烃纯度为 99.89%, 达到了工艺要求。

关键词: 环丁砜; 抽提蒸馏; UNIFAC-Dortmund 模型; Aspen Plus 模拟

中图分类号: TQ018

引 言

芳烃是重要的化工原料, 从烃类混合物中分离芳烃主要有液-液抽提和抽提蒸馏两种工艺^[1-3]。液-液抽提是利用溶剂对各组分溶解度的不同达到芳烃与非芳烃的分离, 常用来处理芳烃质量分数小于 70% 的原料; 抽提蒸馏则是利用溶剂对各组分相对挥发度影响的不同达到芳烃的分离, 适用于芳烃质量分数大于 70% 的原料^[4]。随着催化重整和裂解反应深度的不断提高, 石油芳烃中的芳烃含量明显增加, 因此抽提蒸馏越来越多地作为芳烃抽提的主要工艺。

化工过程模拟技术^[5-7]始于 1950 年代末期, 现已作为一种普遍的方法而广泛应用于化工过程的研究、设计、生产操作的控制与优化、操作员工的培训和老厂的改造等方面。为了对环丁砜芳烃抽提装置进行技术改造和挖潜革新, 国内对环丁砜芳烃抽提过程进行了一些研究, 如环丁砜-芳烃体系相平衡数据的测定^[8-11]、芳烃抽提过程的计算机辅助设计^[12]、环丁砜芳烃抽提过程的扩产研究^[13]、芳烃抽提工艺的模拟与参数优化^[14-15]、动态模拟在抽提装置设计中的应用^[16]等。

由于缺少文献报道值和相关实验数据, 本文采用 UNIFAC-Dortmund 基团贡献模型估算了环丁砜

和烷烃、环烷烃及芳烃间的交互作用参数。在此基础上, 利用流程模拟软件 Aspen Plus 建立过程模拟模型, 进行了全流程稳态模拟, 为芳烃生产的操作优化及扩产改造提供基本依据。

1 Aspen 流程模拟

1.1 工艺原理

为了综合利用各芳烃资源, 提高芳烃抽提的能力, 增产芳烃产品, 某公司炼油厂的催化重整油及烯烃厂的裂解加氢汽油按 3.25:1 的比例混合进行加工^[17]。催化重整油与裂解加氢汽油的组成见表 1。

表 1 催化重整油与裂解加氢汽油组成

Table 1 The composition of the catalytic reforming oil and the hydrocracking gasoil

原料	w/%			
	非芳烃	苯	甲苯	C8 + 馏分
重整脱戊烷油	21.15	8.87	25.59	45.39
裂解加氢汽油	14.38	45.51	23.90	17.21

混合原料进入预分馏塔, C8 以上馏分从塔底排出, 塔顶切出的 C6 ~ C7 馏分作为抽提蒸馏的进料从抽提蒸馏塔中部进入, 贫溶剂环丁砜从塔顶进入。经过抽提蒸馏, 非芳烃从塔顶引出, 经冷凝冷却后, 一部分返回到抽提蒸馏塔顶作为回流, 其余作为副产品送出界区。抽提蒸馏塔塔底的富溶剂进入溶剂回收塔中部, 汽提水从回收塔底部打入, 在减压精馏下, 一部分芳烃作为回流, 一部分作为产品采出。回收塔底的贫溶剂进入溶剂再生罐, 在较高真空条件下, 除掉溶剂中的机械杂质和聚合物, 以保证溶剂的

收稿日期: 2010-12-28

第一作者: 男, 1986 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: zhangshuzeng@sohu.com

质量。

图 1 是在 Aspen Plus 的工艺流程窗口建立的模拟流程图,包括预分馏塔 T-101、抽提蒸馏塔 T-102、溶剂回收塔 T-103 和芳烃回流罐 D-1,所用设备均采用严格的方法模拟。在模拟中,省去了溶剂再生罐,溶剂循环改由外加补充溶剂来替代,这样做简化了流程中的循环,使计算更容易收敛,但这又符合实际的要求。同时,流股之间的换热问题也进行了一定的简化^[14]。

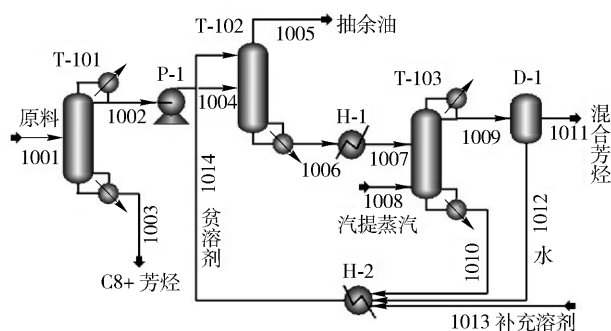


图 1 芳烃抽提蒸馏模拟工艺流程

Fig. 1 Flowsheet of process for the extractive distillation of aromatics

1.2 交互作用参数计算

Aspen Plus 软件的纯组分数数据库包含抽提体系所有物质的基本物性参数,其热力学模型包括大部分二元交互作用参数,但缺少绝大部分环丁砜-芳烃、环丁砜-非芳烃之间的交互作用参数。这些参数需二元汽液平衡数据确定,但二元资料很难搜集齐全,而 UNIFAC 模型则有效地克服了这一困难。它由二元汽液平衡数据即可关联得到各对基团的作用参数。UNIFAC-Dortmund 模型是在原始 UNIFAC 模型基础上做了一定改进来计算交互作用参数的。

UNIFAC-Dortmund 模型与原始 UNIFAC 模型相比较,主要的改进在于两个参数的计算方法^[18]

$$\frac{\varphi_i}{x_i} = r_i^{3/4} \left/ \sum_{j=1}^c r_j^{3/4} x_j \right. \quad (1)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[- (a_{ij} + b_{ij} T + c_{ij} T^2) / T \right] \quad (2)$$

式(1)中 φ_i 为 i 组分平均体积参数, r_i 为 i 组分体积参数;式(2)中 τ_{ij} 为 UNIFAC 参数, a_{ij} 、 b_{ij} 、 c_{ij} 为 UNIFAC 交互作用参数, T 为体系温度。

可以看出, UNIFAC-Dortmund 模型在范德华性质与基团交互作用参数的计算方面作了修正。其交互作用参数是温度的函数,能够很好的描述温度对相平衡的影响,这使得 UNIFAC-Dortmund 模型在交

互作用参数的估算中表现出比较理想的结果。

本文将环丁砜作为一个独立基团 SULF 处理, UNIFAC-Dortmund 模型基团体积参数 R_k 和表面积参数 Q_k 可在文献[18]中查到。利用 Aspen Plus 的数据回归功能根据文献[8-11]报道的相平衡数据拟合 CH₂-SULF、ACH-SULF、ACCH₂-SULF 三对基团的 UNIFAC-Dortmund 交互作用参数,结果见表 2。

表 2 基团交互作用参数拟合结果

Table 2 Results of group interaction parameters

基团		a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
i	j				
CH ₂	SULF	-10000.0	25.9	-1184.7	1.5
ACH	SULF	-10000.0	30.2	-259.7	-0.4
ACCH ₂	SULF	1294.2.0	-2.3	177.9	-0.5

2 结果与讨论

2.1 模拟计算结果

对芳烃抽提工艺进行全流程稳态模拟计算,两个主要设备抽提蒸馏塔和溶剂回收塔的操作工艺参数与工业实际数据进行比较,结果见表 3~4。

表 3 抽提蒸馏塔 T-102 主要操作工艺参数

Table 3 Primary operation process parameters for the extractive distillation column T-102

项目	温度/℃		压力/MPa		$m_{\text{溶剂}}/m_{\text{进料}}$	溶剂含水 $w/\%$
	塔顶	塔底	塔顶	塔底		
模拟值	81.2	171.6	0.16	0.21	3.5	0.8
实际值	84.0	174.5	0.15	0.21	3.5	0.8

表 4 溶剂回收塔 T-103 主要操作工艺参数

Table 4 Primary operation process parameters for the solvent recovery column T-103

项目	温度/℃		压力/MPa		回流比
	塔顶	塔底	塔顶	塔底	
模拟值	66.3	177.1	0.035	0.05	0.4
实际值	69.8	175.3	0.035	0.05	0.4

从抽提蒸馏塔 T-102 引出的流股 1005,经冷冷凝冷却为抽余油,芳烃回流罐 D-1 进行油水分离得到流股 1011 为混合芳烃,模拟计算得到抽余油及芳烃的质量见表 5。

由表 3~5 可以看出工艺操作参数计算结果与工业实际数据基本一致,相对误差较小;芳烃在纯度

和收率方面也达到了要求。采用 UNIFAC-Dortmund 模型拟合得到的交互作用参数可以较好的应用于芳烃抽提蒸馏工艺流程中。

表5 产品模拟计算结果

Table 5 Simulation results for the products

抽余油含 芳烃 $w/\%$	芳烃回收率/ $\%$		芳烃 纯度/ $\%$
	苯	甲苯	
0.13	99.95	99.76	99.89

2.2 抽提蒸馏工艺分析

抽提蒸馏塔塔顶回流是为了回收溶剂,但是溶剂与塔顶非芳烃之间的沸点相差很大,且回流比的增大不利于组分的分离,所以选择了只有再沸器而没有冷凝器的模型。预分馏塔塔顶物料进入抽提蒸馏塔中部,而溶剂环丁砜则从抽提蒸馏塔顶进入塔内。溶剂在下降的过程中与上升的烃蒸汽逆流接触进行传热,传质。经过抽提蒸馏,富含芳烃的溶剂从塔底抽出,进入溶剂回收塔,而非芳烃则以气态形式被蒸发至塔顶,经冷凝器冷凝后采出。

抽提蒸馏塔分离效果的好坏直接影响芳烃产品的纯度和收率。对抽提蒸馏塔进行逐板分析可以清晰的看到芳烃和非芳烃在塔内的汽液情况。各塔板的温度分布和汽液相组成分布见图2~3。

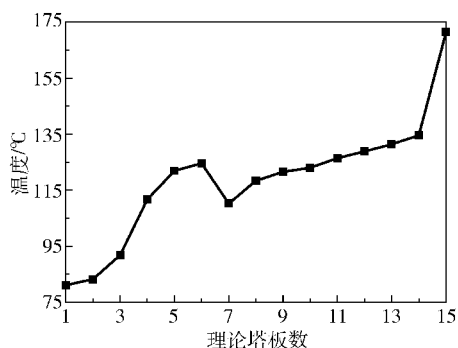


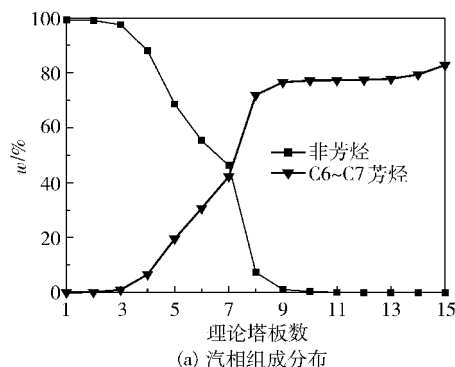
图2 塔板温度分布

Fig. 2 The distribution of temperature on theoretical trays

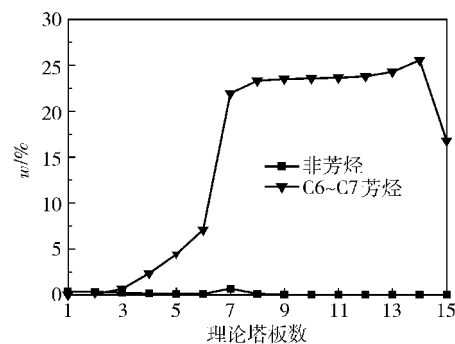
由图2的温度分布可以看出,温度曲线分布比较特别,表现为以进料板第7块板为分界,进料板以上部分塔板温度高于进料板以下部分塔板温度。

引起这种温度分布曲线的主要原因在于当进料中的苯、甲苯进入抽提蒸馏塔后,大量的苯和甲苯汽化上升,在上升的过程中同塔板上下降的溶剂进行接触溶解,产生大量的溶解热,因此表现出这部分塔板温度明显高于进料板以下部分塔板上的温度的现象。

由图3可以看出汽相物流中,非芳烃在塔顶富集,逐板降低,在塔底趋近于零;由于非芳烃沸点较低,因此在各塔板液相物流中非芳烃含量基本为零;汽液两相物流中,C6~C7芳烃在塔顶均接近零,且逐板增加,在塔底富集;在进料板位置处,芳烃含量稍有波动,这主要是由于塔板温度在该处有波动;塔底采出物流中已几乎不含非芳烃组成,芳烃和非芳烃在萃取剂环丁砜的作用下,达到了分离的目的。



(a) 汽相组成分布



(b) 液相组成分布

图3 抽提蒸馏塔中理论塔板汽液相组成分布

Fig. 3 The distribution of vapor and liquid compositions on theoretical trays in the extractive distillation column

2.3 溶剂回收工艺分析

溶剂回收塔将抽提蒸馏塔底部的富溶剂进行减压操作,以便将芳烃和溶剂分离,进而回收溶剂进行循环操作。在溶剂回收塔底加入汽提水,一方面水蒸气降低芳烃分压,另一方面芳烃与水能够形成最低共沸物,有利于芳烃蒸出。这样就把芳烃从溶剂中分离出来,同时获得含水的贫溶剂,以循环使用。回收塔塔顶为芳烃产品和水,塔底主要为环丁砜溶剂。各塔板的汽液相组成分布见图4。

由图4中可以看出芳烃、环丁砜及水在回收塔上的分布情况。无论汽相还是液相,C6~C7芳烃均富集在前几块塔板上,而塔底的芳烃含量基本为零,这点说明了芳烃从回收塔塔顶采出,但是由于苯和甲苯各自沸点的不同,所以各自富集在不同的塔板

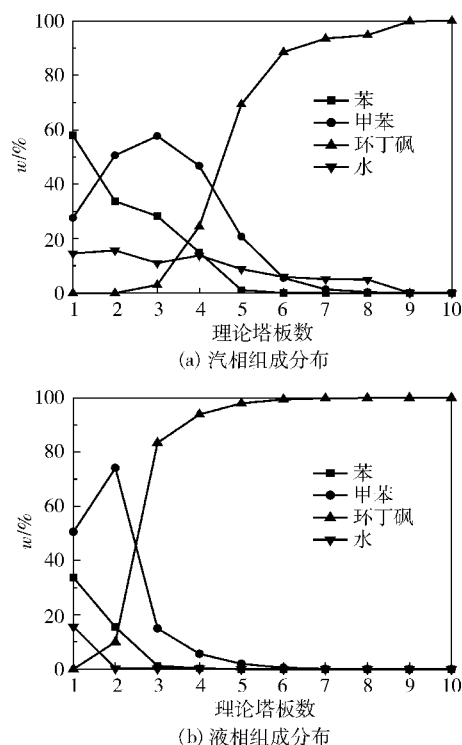


图4 溶剂回收塔中理论塔板汽液相组成分布

Fig. 4 The distribution of vapor and liquid compositions on theoretical trays in the solvent recovery column

上;自由水以汽相存在,并且富集在第一块板上,在最后几块中含量基本为零;环丁砜无论汽相还是液相均在塔底富集,并且含量接近于100%。

图4直观地反映出回收塔内芳烃和溶剂环丁砜已经得到很好的分离,达到了工艺要求,这也进一步说明了热力学模型符合实际情况。

3 结束语

本文根据相平衡数据采用 UNIFAC-Dortmund 模型很好地对芳烃抽提体系的二元交互作用参数进行了回归,在此基础上应用流程模拟软件 Aspen Plus 对该工艺进行了模拟计算,模拟结果非常接近实际生产的工艺参数,据此可以用来分析各塔的操作能力和操作问题,指导实际的生产操作。另外,以 UNIFAC-Dortmund 模型为基础在 Aspen Plus 中建立的芳烃抽提蒸馏工艺对于指定的进料条件可以作为工艺数据包使用。

参考文献:

[1] 袁天聪. 芳烃抽提工艺评析[J]. 石油化工设计, 2003, 20(4): 5-8.
Yuan T C. Summary of aromatics extraction process[J].

Petrochemical Design, 2003, 20(4): 5-8. (in Chinese)

- [2] 米多. 芳烃抽提技术进展[J]. 化学工业, 2009, 27(8): 34-37.
Mi D. Recent progress of extraction technologies for aromatics[J]. Chemical Industry, 2009, 27(8): 34-37. (in Chinese)
- [3] 郝慧秋, 董礼娟, 张晓东. 芳烃抽提工艺技术探讨[J]. 炼油与化工, 2009, 20(3): 3-5.
Hao H Q, Dong L J, Zhang X D. Discussion on aromatic extraction technologies[J]. Refining and Chemical Industry, 2009, 20(3): 3-5. (in Chinese)
- [4] 何西涛, 干爱华, 周子胜. 芳烃抽提工艺流程的模拟与优化[J]. 现代化工, 2011, 31(10): 78-81.
He X T, Gan A H, Zhou Z S. Simulation and optimization of aromatic extraction process[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(10): 78-81. (in Chinese)
- [5] 孙红先, 赵听友, 蔡冠梁. 化工模拟软件的应用与开发[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(9): 1285-1288.
Sun H X, Zhao T Y, Cai G L. The application and development of chemical process simulation software[J]. Computers and Applied Chemistry, 2007, 24(9): 1285-1288. (in Chinese)
- [6] 杨光辉. 化工流程模拟技术及应用[J]. 山东化工, 2008, 37(8): 35-38.
Yang G H. Chemical process simulation technique and application[J]. Shandong Chemical Industry, 2008, 37(8): 35-38. (in Chinese)
- [7] 何英华, 李洪涛, 路明. 浅谈化工过程模拟技术[J]. 现代化工, 2010, 30(增刊2): 325-327.
He Y H, Li H T, Lu M. Discussion about simulation technology of chemical process[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(Suppl 2): 325-327. (in Chinese)
- [8] Cassell G W, Dural N, Hines A L. Liquid-liquid equilibrium of sulfolane-benzene-pentane and sulfolane-toluene-pentane[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28: 1369-1374.
- [9] 丛威, 李总成, 李以圭. 环丁砜-苯、环丁砜-甲苯体系常压汽液平衡数据的测定与关联[J]. 石油化工, 1993, 22(2): 107-110.
Cong W, Li Z C, Li Y G. Measurement and correlation of isobaric vapor-liquid equilibria for sulfolane-benzene and sulfolane-toluene system [J]. Petrochemical Engineering, 1993, 22(2): 107-110. (in Chinese)
- [10] 朱文耀. 环丁砜-芳烃体系液-液平衡测定[J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(7): 63-66.
Zhu W Y. Liquid-liquid equilibrium determination for

- sulfolane-aromatics system[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1995, 26(7): 63–66. (in Chinese)
- [11] Lee S, Kim H. Liquid-liquid equilibria for the ternary systems sulfolane + octane + benzene, sulfolane + octane + toluene and sulfolane + octane + p-xylene[J]. *J Chem Eng Data*, 1995, 40: 499–503.
- [12] 温晓明, 杨建云, 马树东, 等. 环丁砜芳烃抽提过程计算机辅助设计的研究[J]. *炼油设计*, 1996, 26(5): 30–32.
- Wen X M, Yang J Y, Ma S D, et al. Study computer aided design of aromatics extraction by sulfolane[J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 1996, 26(5): 30–32. (in Chinese)
- [13] 魏奇业, 高维平, 华贵. 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.
- Wei Q Y, Gao W P, Hua B. Simulation and production expansion for sulfolane aromatics extraction plant[J]. *Petrochemical Technology*, 2002, 31(12): 1006–1010. (in Chinese)
- [14] 王健, 孙津生. 芳烃抽提过程的计算机模拟[J]. *化工进展*, 2007, 26(增刊): 110–113.
- Wang J, Sun J S. Computer simulation for aromatic extraction process[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(Suppl): 110–113. (in Chinese)
- [15] 王凌燕, 孙晓岩, 李忠杰, 等. 基于回归二元交互参数的芳烃抽提过程模拟[J]. *化工学报*, 2011, 62(12): 3452–3457.
- Wang L Y, Sun X Y, Li Z J, et al. Simulation of aromatic extraction process based on regressed binary interaction parameters[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(12): 3452–3457. (in Chinese)
- [16] 张永铭, 杨焘, 刘博, 等. 动态模拟在芳烃抽提装置设计中的应用[J]. *化学工程*, 2011, 39(11): 88–91.
- Zhang Y M, Yang T, Liu B, et al. Application of dynsim in design of aromatics extraction unit[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2011, 39(11): 88–91. (in Chinese)
- [17] 王广源, 王建辉. 芳烃抽提装置生产中存在的问题及对策[J]. *齐鲁石油化工*, 2011, 39(2): 96–98.
- Wang G Y, Wang J H. Problems and countermeasures in extractive distillation operation of aromatic[J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 2011, 39(2): 96–98. (in Chinese)
- [18] Gmehling J, Li J D, Schiller M. A modified unifac model: 2 present parameter matrix and results for different thermodynamic properties [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 178–193.

Computer simulation of a process for extractive distillation of sulfolane aromatics

HUO YueYang ZHANG ShuZeng

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on the phase equilibrium data sets of extraction systems for sulfolane aromatics reported in the literature, binary parameters for three pairs of groups (CH₂-SULF, ACH-SULF and ACCH₂-SULF) were found to regress well using the UNIFAC-Dortmund model. The process was subsequently simulated by Aspen Plus. The results of the simulation were well consistent with the industrial operating parameters. The content of aromatics in the raffinate was 0.13%, the recovery ratio of benzene was 99.95%, the toluene recovery ratio was 99.76%, and the purity of aromatics was 99.89%.

Key words: sulfolane; extractive distillation; UNIFAC-Dortmund model; Aspen Plus simulation