

氯乙烯精馏过程模拟优化与节能降耗的研究

李 玥¹ 李群生¹ 李春江² 郭 凡¹ 刘中海² 唐红建^{2*}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆 石河子 832000)

摘 要: 针对某聚氯乙烯厂精馏过程中氯乙烯产品纯度低、能耗高的问题,利用化工流程模拟软件 Aspen Plus 对氯乙烯精馏系统中的 T-203 塔进行模拟优化,选择适合氯乙烯体系的 NRTL 模型进行计算,确定理论板数为 28 块。根据灵敏度分析和正交试验得到最佳操作参数为:回流比为 0.8,进料位置为第 2 块理论板,侧线采出位置为第 18 块理论板。产品中氯乙烯质量分数达到 99.999%,低沸物质量分数小于 1×10^{-6} ,高沸物质量分数小于 5×10^{-6} 。同时对精馏系统提出两项节能降耗技术,其中循环水改造技术预计为企业带来经济效益 1034.85 万元/a,高效导向筛板技术可以有效提高分离效率和生产能力。

关键词: 氯乙烯; Aspen Plus; 模拟优化; 正交试验; 节能降耗

中图分类号: TQ325.5

引 言

氯乙烯(VCM)是生产聚氯乙烯(PVC)的主要原料,其产品纯度直接影响了 PVC 产品质量和生产的经济效益。目前市场上由纯度为 99.9% 的 VCM 生产出的聚氯乙烯,因存在结构不够致密、“鱼眼”数较多等问题,对其销量和售价造成了不良影响。而国外同类产品由于单体杂质少,即使价格很高也是供不应求。所以,提高 VCM 纯度对增加我国 PVC 产业的国际竞争力具有重要的意义。

对于 VCM 精馏工段,邓建民等^[1]针对 VCM 易自聚的特性,研究了垂直筛板塔、立体连续传质塔板在 VCM 生产中的应用,它们与传统浮阀塔板相比,具有操作弹性大、阻力小、操作简便、传质效率高以及处理能力大的优点。李建清等^[2]将隔板塔应用于 VCM 的精制过程,利用模拟软件分别对传统的高、低沸塔和采用隔板塔的新工艺进行计算,通过对比分析得出,隔板塔的温度分布较低,有利于缓解单体自聚问题,同时,隔板塔流程的能耗较双塔流程的能耗显著降低。赵扬等^[3]采用过程稳态模拟方法,对 VCM 的生产流程进行模拟计算,提出了清洁生产方法。

为解决实际 PVC 工厂产品纯度低、能耗高的问题,本文对精馏系统提出技术改造方案,在高沸塔后增加精馏三塔(T-203),获得高纯度氯乙烯产品。运用化工流程模拟软件 Aspen Plus 的灵敏度分析功能及正交试验设计,对 T-203 塔进行模拟分析,得到最佳操作参数,同时提出节能降耗技术,可以为企业带来显著的经济效益。

1 氯乙烯精馏工艺流程及参数

1.1 工艺流程

本工艺流程由低沸塔(T-201)、高沸塔(T-202)和精馏三塔(T-203)组成,粗 VCM 原料进入 T-201 塔,去除 C_2H_2 、HCl 等沸点比 VCM 低的杂质;釜液进入 T-202 塔,T-202 塔的作用是脱除二氯乙烷、二氯乙烯等高沸点杂质;由 T-202 塔塔顶采出 VCM 进入 T-203 塔,进一步对产品提浓,液相侧线采出高纯度 VCM 产品。VCM 精馏工艺流程如图 1 所示。

1.2 进料组成及分离目标

根据某年产 20 万 t 的 PVC 工厂数据,T-203 塔进料量为 $33.44 \text{ m}^3/\text{h}$,组成(质量分数)为:VCM 99.98%, C_2H_2 30×10^{-6} ,重组分(反式 1,2-二氯乙烯、顺式 1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷(EDC)等,以 1,1-二氯乙烷计) 50×10^{-6} , H_2O 100×10^{-6} 。塔顶馏出量为 $3.60 \text{ m}^3/\text{h}$,侧线采出量为 $29.13 \text{ m}^3/\text{h}$,塔釜出料量为 $0.71 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

分离指标为:T-203 塔侧线 VCM 产品的质量分数达到 99.999%,EDC 质量分数小于 5×10^{-6} , C_2H_2 质

收稿日期:2015-01-05

基金项目:国家“973”计划(2013CB733603)

第一作者:女,1989 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: Tanghongjian@163.com

<http://www.journal.buct.edu.cn>

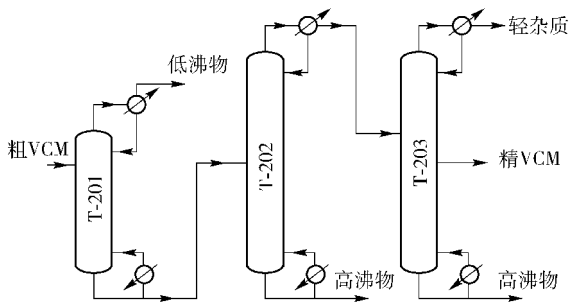


图1 VCM 精馏工艺流程

Fig. 1 Flow diagram of the VCM refining process
量分数小于 1×10^{-6} 。

2 精馏三塔的模拟优化

2.1 物性方法的选择

由于 VCM 混合液属于极性非理想体系,不含电解质,有二元交互作用参数,并且分离过程中的压力没有超过 1 MPa, 因此 NRTL、Wilson、Uniquac 方程都能用于该分离体系^[4]。在进行参数调优之前,为了选择最适合该体系的物性模型,分别利用以上 3 种热力学方程对原高、低沸塔进行模拟,得到塔顶、塔釜的模拟结果与工厂实际值进行对比。表 1 列出了采用这 3 种不同热力学方程对比的结果。

表1 热力学方程计算结果对比

数据来源	$w(\text{VCM})^a/$	$w(\text{C}_2\text{H}_2)^a/$	$w(\text{VCM})^b/$	$w(\text{EDC})^b/$
	%	10^{-6}	%	10^{-6}
工厂实际值	99.925	5.00	99.982	80.00
NRTL 模拟值	99.945	5.00	99.986	76.00
Wilson 模拟值	99.901	3.00	99.996	67.00
Uniquac 模拟值	99.886	8.00	99.939	159.00

a—低沸塔塔底;b—高沸塔塔顶。

计算结果表明用 NRTL 模型计算的结果与实际生产拟合效果最好,因此选用 NRTL 活度系数物性方法。

2.2 单因素灵敏度分析

2.2.1 理论塔板数

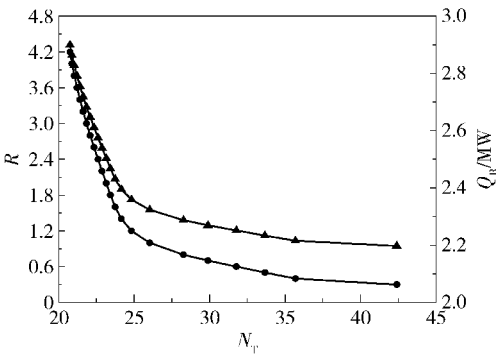
理论塔板是气、液两相充分混合,并且传热与传质过程的阻力都是零的理想化塔板。理论塔板数 N_T 与实际塔板数 N_P 、全塔效率 η 的关系为

$$N_P = \frac{N_T}{\eta}$$

(1)

通过模拟计算,在完成生产和分离任务的前提下,得到不同理论板数 N_T 与回流比 R 、再沸器负荷

Q_R 的关系,如图 2 所示。理论板数增加意味着塔的设备费用升高,回流比增加意味着操作能耗增加。综合考虑设备费用和操作费用,选择拐点附近的理论板数为 28 块(不包括再沸器和冷凝器)。



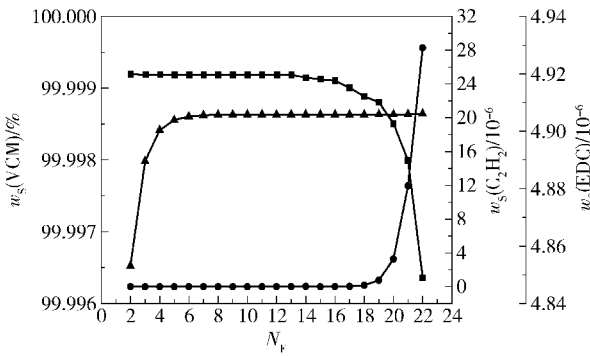
●—回流比;▲—再沸器负荷。

图2 理论板数对回流比、再沸器负荷的影响

Fig. 2 Influence of the theoretical plate number on reflux ratios and reboiler duty

2.2.2 进料位置

在塔板数和回流比不变的条件下,能使塔顶和塔底产品分离纯度达最高的进料位置为最佳进料位置^[5-6]。进料位置 N_F (自上而下)对侧线采出产品中氯乙烯质量分数 w_S (VCM)、低沸物质量分数 w_S (C_2H_2) 和高沸物质量分数 w_S (EDC) 的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,当进料位置在第 2 ~ 16 块塔板时,产品纯度均可满足分离指标。但是,当进料位置在第 2 ~ 4 块塔板时, w_S (VCM) 最高, w_S (C_2H_2)、 w_S (EDC) 最低,因此,选择 N_F 为 2 ~ 4。



■— w_S (VCM); ●— w_S (C_2H_2); ▲— w_S (EDC)。

图3 进料位置对 VCM、 C_2H_2 、EDC 质量分数的影响

Fig. 3 Influence of feed location on the mass fraction of VCM, C_2H_2 and EDC

2.2.3 回流比

回流比 R 是精馏过程中影响分离结果和再沸器热负荷的重要因素之一。在其他条件不变的前提

下,增大回流比可以提高产品纯度,但同时也会增加冷凝器和再沸器的负荷,因此选择合适的回流比应同时考虑操作费用和分离要求。回流比对侧线产品中 $w_s(\text{VCM})$ 、 $w_s(\text{C}_2\text{H}_2)$ 和 $w_s(\text{EDC})$ 的影响如图 4 所示。在满足要求的情况下,取较小的回流比可以降低操作费用。从图 4 可以看出,当回流比为 0.8 ~ 1.0 时,可以满足分离指标。

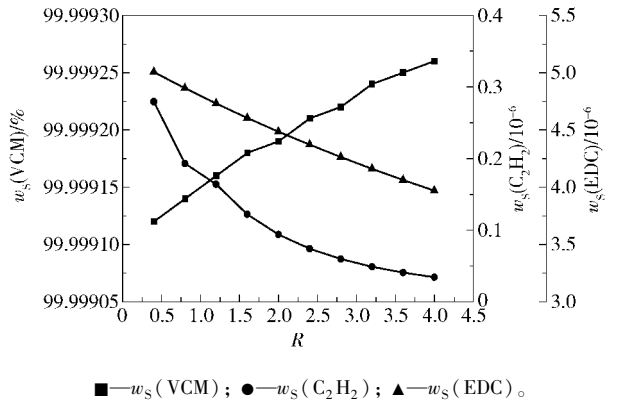


图 4 回流比对 VCM、C₂H₂、EDC 质量分数的影响
Fig. 4 Influence of the reflux ratio on the mass fraction of VCM, C₂H₂ and EDC

2.2.4 侧线采出位置

侧线采出位置 N_s (自上而下) 对侧线采出产品中 $w_s(\text{VCM})$ 、 $w_s(\text{C}_2\text{H}_2)$ 和 $w_s(\text{EDC})$ 的影响如图 5 所示。侧线采出位置与再沸器负荷 Q_R 和冷凝器负荷 Q_C 的关系如图 6 所示。从图 5 可以看出,当 $16 < N_s < 28$ 时,产品纯度满足分离指标。同时考虑使再沸器与冷凝器负荷尽量小,因此,选择 N_s 为 18 ~ 20。

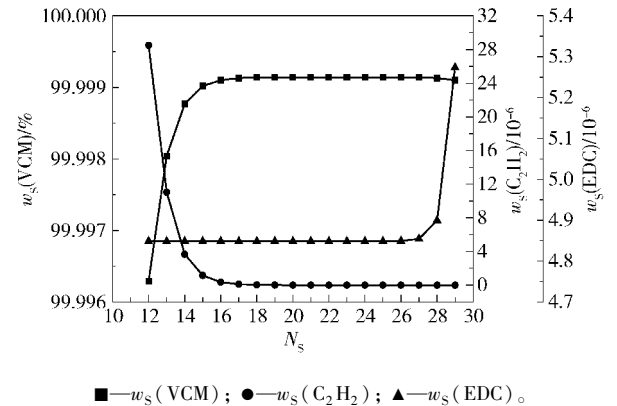


图 5 侧线采出位置对 VCM、C₂H₂、EDC 质量分数的影响
Fig. 5 Influence of side draw location on the mass fraction of VCM, C₂H₂ and EDC

2.3 正交试验设计

单因素灵敏度分析是在假设其他参数不变的情况下给出的参数最优范围,具有一定的局限性。而

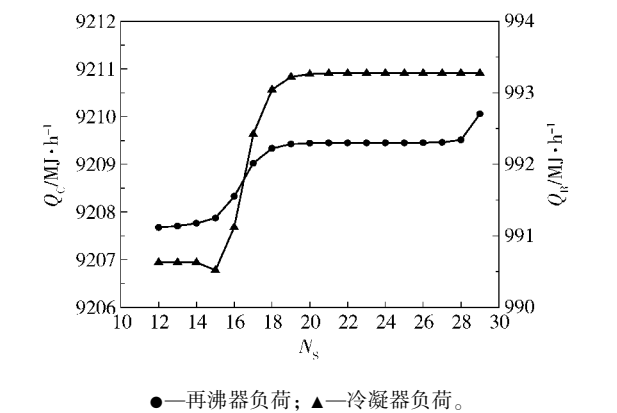


图 6 侧线采出位置对再沸器和冷凝器负荷的影响
Fig. 6 Influence of side draw location on the duty of the reboiler and condenser

正交试验用部分试验来代替全面试验,是解决这一弊端的有效方法。在单因素灵敏度分析的基础上,在 T-203 塔的进料位置、回流比及侧线采出位置的优化范围内各选取 3 个水平值,以再沸器负荷最小为优化目标进行计算,得到最优参数组合,结果如表 2 所示。

根据极差大小,判断因素的主次影响顺序。极差越大,表示该因素的水平变化对目标值的影响越大。由表 2 分析可知,因素影响主次顺序为 $R > N_F > N_s$,即回流比对再沸器负荷的影响最大。从以上数据可以得出,最优参数组合为 $R = 0.8$, $N_F = 2$, $N_s = 18$,此时侧线采出 VCM 纯度为 99.9992%,再沸器热负荷为 2.2874 MW。

表 2 T-203 塔正交试验结果表							
Table 2 Results of orthogonal experiments for T-203							
序号	N_F	R	N_s	Q_R/MW	$w_s(\text{VCM})/\%$	$w_s(\text{C}_2\text{H}_2)/10^{-6}$	$w_s(\text{EDC})/10^{-6}$
1	2	0.8	18	2.2874	99.9992	0.00	4.80
2	2	0.9	19	2.3055	99.9993	0.00	4.77
3	2	1.0	20	2.3235	99.9993	0.00	4.74
4	3	0.8	19	2.2875	99.9992	0.00	4.84
5	3	0.9	20	2.3055	99.9993	0.00	4.80
6	3	1.0	18	2.3235	99.9993	0.00	4.77
7	4	0.8	20	2.2875	99.9992	0.00	4.85
8	4	0.9	18	2.3056	99.9992	0.00	4.81
9	4	1.0	19	2.3237	99.9993	0.00	4.78
K_1	2.306	2.287	2.300				
K_2	2.305	2.299	2.305				
K_3	2.299	2.323	2.305				
极差	0.007	0.036	0.005				

3 节能降耗技术

3.1 循环水改造技术

在实际生产中,低沸塔和高沸塔塔顶温度较低,塔顶冷凝器均采用 5℃ 冷冻水,需消耗大量的电能。利用操作压力提高,物质沸点增大这一性质,提高两个塔的操作压力,进而提升塔顶温度,达到利用循环水进行换热的条件。表 3 为改造前后的工艺操作参数。

表 3 改造前后工艺操作参数对比

Table 3 Parameters of the operating process before and after reconstruction			
项目		改造前	改造后
低沸塔	操作压力(表压)/MPa	0.55	0.80
	塔顶温度/℃	34.85	50.10
	塔釜温度/℃	43.92	59.90
	冷凝器负荷/MJ·h ⁻¹	575.94	547.19
	再沸器负荷/MJ·h ⁻¹	1365.63	2090.62
高沸塔	操作压力(表压)/MPa	0.25	0.60
	塔顶温度/℃	22.75	47.87
	塔釜温度/℃	32.10	57.61
	冷凝器负荷/MJ·h ⁻¹	10344.81	9655.49
	再沸器负荷/MJ·h ⁻¹	9490.43	9151.61

通过改造,对新旧工艺进行经济效益的比较。旧工艺为冰机制冷水,需要耗电,电价按 0.6 元/(kW·h)计,循环水的价格按 0.2 元/t 计,塔釜加热介质为热水,按 50 元/t 计,则改造前后操作费用的对比如表 4 所示。

因此,通过对高、低沸塔加压,可以有效节省电耗,年增经济效益约为 1034.85 万元。

3.2 高效导向筛板技术

由于 VCM 属于易自聚物质,易生成黏性微团或颗粒。原 PVC 厂采用老式浮阀塔板,实际运行中出现塔内压降增加现象,严重时导致堵塞,使得操作周期大为缩短,一般为 3~5 个月,给正常生产带来严重困扰。因此 T-201 塔、T-202 塔及 T-203 塔采用高效导向式筛板,成功克服了原来塔板上的液面落差和液相返混,解决了堵塔、液泛等问题,平均板效率比浮阀塔高出 20%~30%,生产能力较浮阀塔能高出 30%~50%,并根据模拟计算结果确定相应的操作参数^[7-8],改造后满足生产产量和质量要求,塔压降小,由原来的 30 kPa 降低至 20 kPa^[9]。

Table 4 Contrast of operating costs before and after reconstruction			
项目		改造前	改造后
低沸塔	制冷水耗电/10 ⁴ kW·h	129.01	—
	电费/万元·a ⁻¹	77.40	—
	循环水消耗量/t·h ⁻¹	—	21.50
	循环水费用/万元·a ⁻¹	—	3.44
	热水消耗量/t·h ⁻¹	32.60	49.90
	热水费用/万元·a ⁻¹	1304.00	1996.00
	总计/万元·a ⁻¹	1381.40	1999.44
	制冷水耗电/10 ⁴ kW·h	2317.24	—
	电费/万元·a ⁻¹	1390.34	—
	循环水消耗量/t·h ⁻¹	—	384.10
高沸塔	循环水费用/万元·a ⁻¹	—	61.45
	热水消耗量/t·h ⁻¹	226.50	218.40
	热水费用/万元·a ⁻¹	9060.00	8736.00
	总计/万元·a ⁻¹	10450.34	8797.45

4 结论

(1) 利用 Aspen Plus 软件对氯乙烯精馏工段精馏三塔进行模拟优化,选择最适合氯乙烯体系的 NRTL 模型,对操作参数进行灵敏度分析和正交试验设计,得到了最优设计及操作参数为: $N_T = 28$, $N_F = 2$, $R = 0.8$, $N_S = 18$ 。

(2) 对氯乙烯精馏系统提出两项节能降耗技术:(a) 循环水改造技术,改造后的低沸塔操作压力(表压)为 0.80 MPa,塔顶温度为 50.10℃,高沸塔操作压力(表压)为 0.60 MPa,塔顶温度为 47.87℃,有效节约了电耗,预计为企业带来经济效益 1034.85 万元/a;(b) 对各精馏塔更换高效导向筛板,在满足产量和质量要求的同时,达到稳定生产的目的。

参考文献:

[1] 邓建民, 韩建濮. 氯乙烯精馏塔的先进技术[J]. 聚氯乙烯, 2011, 39(8): 46.
Deng J M, Han J P. Advanced technology of vinyl chloride distillation tower [J]. Polyvinyl Chloride, 2011, 39(8): 46. (in Chinese)
[2] 李建清, 王二强, 黄金成, 等. 隔板塔应用于氯乙烯精馏过程的模拟分析[J]. 现代化工, 2012, 32(8): 104-107.
Li J Q, Wang E Q, Huang J C, et al. Simulation and a-

- analysis of application of DWC column in VC distillation process[J]. *Modern Chemical Industry*, 2012, 32(8): 104–107. (in Chinese)
- [3] 赵扬, 蔡如钰, 郑成辉. 基于计算机模拟的氯乙烯生产过程节能减排潜力分析[J]. *环境工程*, 2013, 31(1): 137–140.
- Zhao Y, Cai R Y, Zheng C H. Analysis of potential of energy-saving and pollution reduction during vinyl chloride production based on process simulation[J]. *Environmental Engineering*, 2013, 31(1): 137–140. (in Chinese)
- [4] Schmidt K A G, Maham Y, Mather A E. Use of the NRTL equation for simultaneous correlation of vapour-liquid equilibria and excess enthalpy[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 89(1): 61–72.
- [5] Luyben W L. *Distillation design and control using Aspen™ simulation* [M]. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [6] 李群生, 徐曼, 陈刚, 等. 醋酸乙烯精制工艺中 TQ-203 塔的参数模拟优化与技术改造[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2013, 40(4): 13–17.
- Li Q S, Xu M, Chen G, et al. Simulation and optimization of the tower in a commercial vinyl acetate refining process[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2013, 40(4): 13–17. (in Chinese)
- [7] 李群生, 于颖. 聚氯乙烯工业生产新技术及其应用[J]. *聚氯乙烯*, 2012, 40(10): 1–6.
- Li Q S, Yu Y. New technologies for industrial production of PVC and their application[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2012, 40(10): 1–6. (in Chinese)
- [8] 李群生, 于颖, 郭增昌. 氯乙烯精馏工艺流程的模拟计算及技术改造[J]. *石油化工*, 2012, 41(7): 820–824.
- Li Q S, Yu Y, Guo Z C. Simulation and revamp of vinyl chloride distillation process[J]. *Petrochemical Technology*, 2012, 41(7): 820–824. (in Chinese)
- [9] 李群生, 吴海龙, 张新力, 等. 高效导向筛板在 PVC 高沸塔、低沸塔中的应用[J]. *聚氯乙烯*, 2006(11): 33–35.
- Li Q S, Wu H L, Zhang X L, et al. The application of high efficiency guide sieve plates in the high- and low-boiler rectifying towers for the production of PVC[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2006(11): 33–35. (in Chinese)

Simulation optimization and energy conservation in vinyl chloride distillation

LI Yue¹ LI QunSheng¹ LI ChunJiang² GUO Fan¹ LIU ZhongHai² TANG HongJian^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Xinjiang Tianye Co. Ltd., Shihezi, Xinjiang 832000, China)

Abstract: To solve the problems of low purity in production and high energy consumption in a commercial vinyl chloride refining process, the chemical process simulation software Aspen Plus was used to simulate the T-203 column in a vinyl chloride distillation system. The NRTL model, which is suitable for the vinyl chloride system, was selected. The number of theoretical plates required was 28. The single factor method and the orthogonal experimental analysis method were used in order to obtain the optimum operational parameters: the best reflux ratio was 0.8, the location of the feed was the 2nd theoretical plate, and the side drawing position was the 18th theoretical plate. The mass fraction of vinyl chloride monomer in the product was 99.999%. The low boiling content of the impurities was less than 1×10^{-6} and the high boiling content was less than 5×10^{-6} . At the same time, two energy saving procedures were proposed for the distillation system. The circulating water transformation technology is expected to save 10.34 million Yuan per year for the plant operators, and the high efficiency guided sieve tray technology significantly improves the separation efficiency and production capacity.

Key words: vinyl chloride monomer; Aspen Plus; simulation and optimization; orthogonal experimental design; energy saving