

文章编号:1671-6833(2014)06-0031-04

萃取精馏分离甲苯-正庚烷混合物的模拟研究

胡秀英, 马迪, 杨廷海, 邓育苟

(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

摘要:以苯酚为萃取剂,以 NRTL 模型作为气液平衡的计算模型,用化工流程模拟软件 Aspen Plus 对萃取精馏分离甲苯-正庚烷混合物的过程进行模拟.考察了萃取精馏塔理论板数、萃取剂进料位置、原料进料位置、回流比、溶剂比(萃取剂与原料的质量比)等对分离效果的影响.模拟结果表明,在满足塔顶产品中正庚烷质量分数和收率均达到 99% 的条件下,优化的工艺条件为:萃取精馏塔理论塔板数 24 块,萃取剂进料位置第 6 块塔板,原料进料位置第 14 块塔板,回流比 5.8,溶剂比 2.5.此工艺条件下,塔顶产品正庚烷质量分数为 99.4%,正庚烷回收率达到 99%.

关键词:甲苯;正庚烷;萃取精馏;过程模拟

中图分类号: TQ 028.3

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.06.008

0 引言

甲苯是优良的有机溶剂,以煤炭为原料制取纯甲苯^[1],即将煤炭进行化学加工生产出石油产品,从中取得主要成分为正庚烷的 C₇ 馏分,将其作为原料在高温下催化脱氢环化,可以得到甲苯^[2].但所得的产物中含有大部分未作用的正庚烷,目前关于甲苯和正庚烷二者分离方法的报道很少,仅有采用支撑液膜法分离的报道^[3-4],但该方法支撑液膜具有性质不稳定、所用的离子液体成本高等问题影响其规模化生产.常见分离芳烃/烷烃的方法主要有萃取精馏、吸附分离、渗透汽化分离等^[5-7].甲苯和正庚烷两者的沸点非常接近,难以采用普通精馏方法分离得到高纯度产品.要使正庚烷的纯度达到 99% 以上,选取萃取精馏法分离甲苯和正庚烷混合物最为合适.萃取精馏是化学工业中广泛采用的分离方法,特别适用近沸点或共沸物体系^[8-9].

本研究利用 Aspen Plus 流程模拟软件模拟甲苯和正庚烷二元体系的萃取精馏分离过程,通过灵敏度分析,考察萃取精馏塔理论板数、萃取剂进料位置、原料进料位置、回流比、溶剂比(萃取剂与原料的质量比)等对分离效果的影响,寻求最佳工艺操作条件,并对结果进行了实验验证.

1 萃取精馏过程建模

1.1 模拟流程

萃取精馏分离甲苯和正庚烷的全过程模拟流程如图 1 所示.

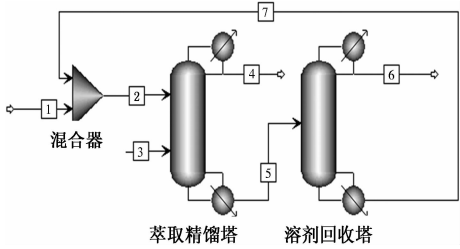


图 1 甲苯-正庚烷体系萃取精馏工艺流程图
Fig. 1 The process of extractive distillation of toluene-n-heptane system

图 1 中主要包括萃取精馏塔和溶剂回收塔.用萃取精馏塔首先分离出正庚烷,再用普通精馏塔分离出甲苯和萃取剂苯酚.甲苯-正庚烷混合物的溶液从萃取精馏塔中部进料,萃取剂则从塔上部进料,萃取精馏塔顶部馏出的产品是正庚烷,底部则馏出甲苯和萃取剂混合物,这部分物料从溶剂回收塔中部进入,溶剂回收塔顶部出甲苯,底部出萃取剂,萃取剂返回混合器,与补充的新鲜萃取剂混合后进入萃取精馏塔循环使用.图 1 中萃

收稿日期:2014-06-06;修订日期:2014-09-05

基金项目:江苏省高校自然科学基金基础研究项目(13KJB530004);

作者简介:胡秀英(1975-),女,四川德阳人,江苏理工学院实验师,主要从事化学工程与工艺研究,E-mail: yingxi-
uhu867@163.com.

取精馏塔最为复杂,本研究主要针对萃取精馏塔的操作条件进行优化.

1.2 模拟方法与条件

本研究选用 Aspen Plus 流程模拟软件中的 RadFrac 严格精馏模块^[10],以 NRTL 模型计算气液平衡(相关模型参数见表 1),对萃取精馏塔进行模拟. 萃取精馏塔的参数设定为:原料进料量 3.4 kg/h, 正庚烷和甲苯的质量分数分别为 52%、48%. 以苯酚为萃取剂,原料和萃取剂均为常温进料(设为 25 ℃). 萃取精馏塔操作压力为 124 kPa, 塔顶冷凝器均为全凝器,要求分离得到塔顶馏分中正庚烷的质量分数(x_{HEP})和收率(η_{HEP})均达到 99% 以上. 在萃取精馏塔模拟结果的基础上,对溶剂回收塔进行模拟计算,溶剂回收塔的理论板数为 9 块,进料位置为第 5 块塔板,常压蒸馏,回流比为 2,要求塔顶甲苯及塔釜苯酚质量分数达到 99% 以上.

表 1 甲苯(1) - 正庚烷(2) - 苯酚(3)体系的 NRTL 模型参数

Tab.1 The interaction parameters of NRTL for the toluene(1) - N - heptane(2) - phenol(3) system

组分 i	组分 j	B_{ij}	B_{ji}	α
1	2	213.964	-80.530	0.303
1	3	563.131	-97.667	0.293
2	3	563.648	353.113	0.293

2 过程模拟与分析

2.1 理论板数的影响

在原料进料位置为第 14 块塔板,溶剂进料位置为第 6 块塔板,回流比为 5.8,溶剂比为 2.5 的条件下考察萃取精馏塔理论板数对分离效果的影响,结果如图 2 所示.

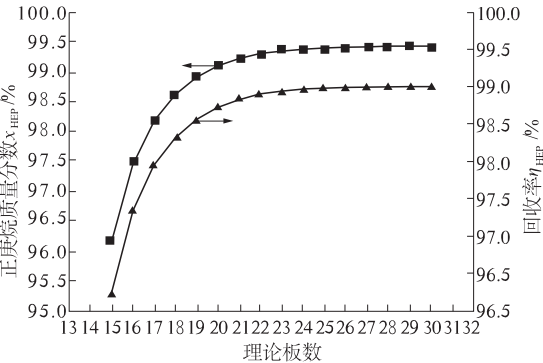


图 2 理论板数对分离效果的影响

Fig.2 Effect of theoretical plate number on the separation results

由图 2 可知,塔顶正庚烷的质量分数和回收率都随着理论板数的增加而增加,理论板数小于 24 块时,两者增速较快,当理论板数增加至 24 块时,塔顶正庚烷的质量分数增加到 99.4%,回收率增加到 99%. 随着理论塔板数增加,两者变化不明显. 为节省设备投资,选取理论板数 24 块.

2.2 溶剂进料位置的影响

在理论板数为 24,原料进料位置为第 14 块塔板,回流比为 5.8,溶剂比为 2.5 的条件下考察溶剂进料位置对分离效果的影响,结果如图 3 所示. 由图 3 可看出,溶剂在第 1 块塔板上进料时,正庚烷回收率为 100%,但正庚烷质量分数只有 48.47%;当进料位置变为 2 时,正庚烷质量分数有大幅提高,达到 95.06%,正庚烷回收率略有下降,降为 92.40%. 溶剂进料位置从第 3 块塔板下移到第 6 块塔板时,正庚烷质量分数和回收率分别逐渐上升到 99.4% 和 99.0%,溶剂进料位置从第 7 块塔板下移时,正庚烷质量分数和回收率均逐渐下降. 综合考虑,选取萃取剂进料位置为第 6 块塔板比较合适.

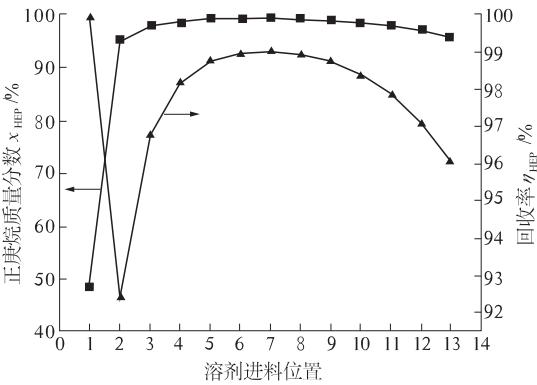


图 3 溶剂进料位置对分离效果的影响

Fig.3 Effect of of solvent feeding position on the separation results

2.3 原料进料位置的影响

在理论板数为 24,溶剂进料位置为第 6 块塔板,回流比为 5.8,溶剂比为 2.5 的条件下考察原料的进料位置对分离效果的影响,结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出,随着原料进料位置的下移,塔顶正庚烷的质量分数和收率是先增大后减小的过程. 当原料进料位置低于 14 时,馏出物中正庚烷的质量分数和收率都随着进料位置的下移而逐渐增大;当原料进料位置在第 14 ~ 21 块间变化时,两者基本保持不变,但进料位置下移,塔釜负荷将不断增加;从第 22 块板开始,随着进料位置下移,两者变得越来越低,分离效果变差. 进料位

置在第 14 块塔板时,板上液相脱溶剂组成与原料液组成较为相近,原料进塔后返混程度小,因此分离效果较好,回收率较高,此时塔顶正庚烷组成和回收率分别为 99.4% 和 99.0%,均满足要求,因此选取第 14 块塔板为最佳原料进料位置。

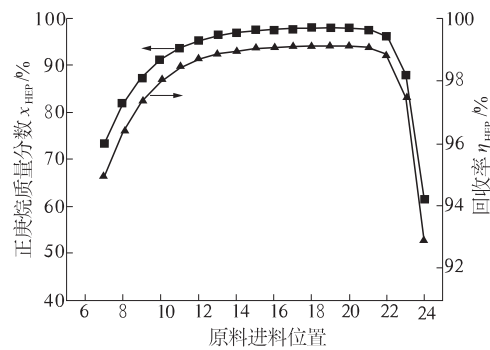


图 4 原料进料位置对分离效果的影响
Fig. 4 Effect of of material feeding position on the separation results

2.4 回流比的影响

在理论板数为 24,溶剂进料位置为第 6 块塔板,原料进料位置为第 14 块塔板,溶剂比为 2.5 的条件下考察回流比对分离效果的影响,结果如图 5 所示.由图 5 可以看出,回流比由 5 增至 5.8,塔顶正庚烷质量分数呈线性急剧增加,由 90.0% 增大到 99.3%,而回收率基本保持不变,接近 100%;继续增大回流比,塔顶馏出物中正庚烷的质量分数保持平稳,而回收率开始直线下降.综合考虑回流比为 5.8 较合适,此时正庚烷质量分数和回收率分别为 99.27% 和 99.86%,均满足要求.

2.5 溶剂比的影响

在理论板数为 24,溶剂进料位置为第 6 块塔板,原料进料位置为第 14 块塔板,回流比为 5.8 的条件下考察溶剂比对分离效果的影响,结果如图 6 所示.当溶剂比由 2 增大到 2.5 时,塔顶馏出物中正庚烷的质量分数由 87.88% 增大到 99.27%,正庚烷回收率接近 100%,继续增大溶剂比,塔顶馏出物中正庚烷的质量分数趋于平稳,塔顶回收率开始下降到 99% 以下.综合考虑回收塔塔釜热负荷及回收成本,选取溶剂比为 2.5 比较合适,此时正庚烷质量分数及回收率分别为 99.27% 和 99.86%,均达到分离要求.

2.6 工艺优化结果

萃取精馏塔理论塔板数 24 块,萃取剂进料位置第 6 块塔板,原料进料位置第 14 块,回流比 5.8,溶剂比 2.5.溶剂回收塔的理论塔板数 8 块,进料位置第 5 块,回流比 2,模拟结果见表 2.

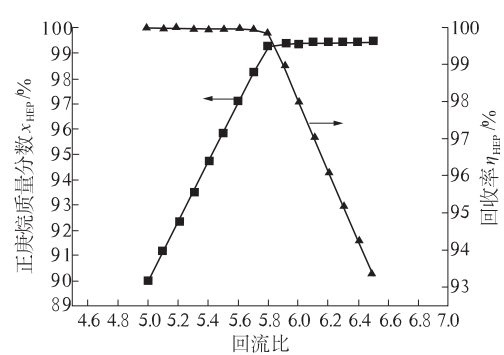


图 5 回流比对分离效果的影响
Fig. 5 Effect of reflux ratio on the separation results

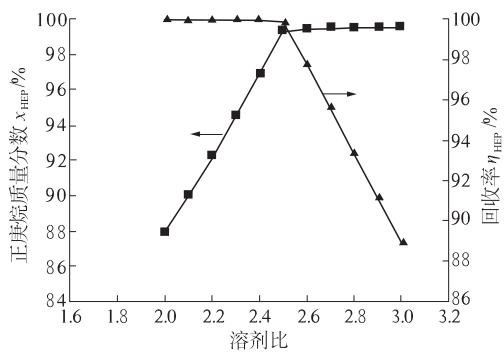


图 6 萃取精馏塔的溶剂比对分离效果的影响
Fig. 6 Effect of extractant ratio of solvent to feedstock on the separation results

表 2 工艺优化模拟计算结果 (质量分数)

组分	萃取精馏塔		溶剂回收塔	
	塔顶	塔底	塔顶	塔底
正庚烷	99.27	0.03	0.16	0
甲苯	0.42	16.05	99.21	0.57
苯酚	0.31	83.92	0.63	99.40

3 萃取精馏实验验证

为检验模拟结果的可靠性,采用萃取精馏实验装置对模拟结果进行验证.验证实验在玻璃填料精馏塔中进行,塔身设有多个进料口,填料塔直径为 40 mm,填料高度 1.5 m,填料规格为 $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$,填料类型为 θ 丝网填料,塔顶回流用电磁棒调节.实验前用正庚烷-甲基环己烷二元理想混合液对理论板进行标定,得到理论板数为 24.实验操作参数同模拟所得最优参数一致,实验产品组分含量用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6800A 气相色谱仪进行分析,分析条件:氢火焰离子化检测器,氮气作载气,柱前压 0.08 MPa, HJ-5 毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),柱温在 80~160℃ 程序升温,汽化室 200℃,检测室

200 ℃,用面积归一法计算含量.实验结果与模拟结果如表 1 所示.由表 1 看出,塔顶产品质量分数及回收率的模拟值与实验值的相对误差均小于 1%,说明模拟结果可靠.

表 3 塔顶产品中模拟结果与实验结果对比
Tab.3 Comparison of simulation results and

experiment results		%
项目	模拟结果	实验结果
x_{HEP}	99.27	98.78
η_{HEP}	99.00	98.34

4 结论

(1)甲苯和正庚烷混合物萃取精馏工艺优化结果为萃取精馏塔理论塔板数 24 块,萃取剂进料位置第 6 块塔板,原料进料位置第 14 块塔板,溶剂比 2.5,回流比 5.8.此条件下可使塔顶产品中正庚烷达到 99.4%,回收率达到 99%.

(2)采用 NRTL 模型和 Aspen RadFrac 塔模型对甲苯和正庚烷混合物萃取精馏过程进行模拟与参数优化,模拟结果与实验结果吻合良好.说明采用的模拟方法适用于甲苯-正庚烷混合物萃取精馏过程的模拟.

参考文献:

[1] 张婧元,孔凡贵,贺德福,等. 乙烯裂解原料生产现状[J]. 化工中间体, 2007, 7(8): 31-34.

[2] 韩世钧,宗汉兴. 甲苯正庚烷正庚烯-3 三元系统气液平衡的研究[J]. 浙江大学学报, 1962, 7(1):

1-3.

[3] 冯浩. 离子液体支撑液膜分离甲苯和正庚烷的研究[D]. 北京:北京化工大学化工学院, 2012.

[4] MEINDERSMA G W , DEHAAN A B . Conceptual Process design for aromatic/aliphatic separation with ionic liquids[J]. Chem Eng Res Des, 2008, 86(7): 745-752.

[5] SEILER M, JORK C, KAVARNOU A, et al. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids[J]. AIChE J, 2004, 50(10): 2439-2454.

[6] RUTHVEN D M. Zeolites as selective adsorbents[J]. Chem Eng Progr, 1988, 84(2): 42-50.

[7] SMITHA B, SUHINYA D, SRIDHAR S, et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-a review[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 241(3): 1-21.

[8] YANG Xiao-jian, YIN Xuan , OUYANG Ping-kai. Simulation of 1, 3-butadiene production process by dimethylformamide extractive distillation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(1): 27-35.

[9] RUIZ C, COCAL J, VEGA A, et al. Extractive distillation of hydrocarbons with dimethylformamide: experimental and simulation data[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(11): 4934-4939.

[10] WANG Huan-yu, WANG Ren-yuan, XU Zhen-liang. Aspen plus in benzothiophene application of extractive distillation process[J]. Fuel and Chemical Processes, 2008, 39(3): 41-45.

Simulation of Separating Toluene-N-heptane Mixture by Extractive Distillation

HU Xiu-ying, MA Di, YANG Ting-hai, DENG Yu-gou

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Extractive distillation process for separating toluene-N-heptane mixture was simulated by using Aspen Plus process simulation software and NRTL model. Phenol was chosen as the extractant. The effects of major design parameters, such as theoretical tray number of extractive distillation column, extractant feeding position, material feeding position, reflux ratio, mass ratio of extractant and feed (solvent ratio) and extractant feeding temperature, on the separation were investigated. Aimed at the N-heptane mass fraction of 99% and the recovery of 99% in the product, the optimal process conditions were theoretical tray number of extractive distillation column of 24, extractant feeding position of the 6th tray, the mixture feeding position of the 14th tray, reflux ratio of 5.8, solvent ratio of 2.5. Under the conditions, the N-heptane mass fraction and recovery ratio in the product reached 99.4% and 99% respectively.

Key words: toluene; N-heptane; extractive distillation; process simulation