

环丁砜芳烃抽提的流程模拟*

王强 温晓明 费维扬
(清华大学化学工程系萃取实验室 北京 100084)

摘 要

本文对环丁砜芳烃抽提的流程进行了全面深入的分析,建立了相应的单元操作模型和结构模型,并采用序贯模块法进行求解,开发了环丁砜芳烃抽提专用流程模拟软件。结合某厂环丁砜芳烃抽提装置的技术改造,利用本文所开发的软件对装置改造后的标定数据进行了核算,计算结果与操作数据吻合较好。

关键词: 芳烃抽提, 化工流程模拟

一、前言

芳烃抽提是重要的石油化工过程,它采用萃取的方法分离加氢汽油、重整油等含芳原料中的芳烃和非芳烃。环丁砜作为芳烃抽提的溶剂具有溶解能力大、选择性高、稳定性好和易于回收等诸多优点,因此该工艺自六十年代初工业化以来得到了迅速的推广应用,我国也已先后引进了数套环丁砜芳烃抽提装置,取得了良好的经济效益^[1]。

但是由于存在着以下困难,环丁砜芳烃抽提的流程模拟一直未能很好地实现: 1. 环丁砜芳烃抽提体系复杂,非理想性严重。整个体系含有多达数十种的烷烃、环烷烃和芳烃,且沸点相差很大;又由于环丁砜和水的加入,使得体系具有严重的非理想性,计算比较困难。2. 缺乏必要的基础数据,如环丁砜的物性、传递性质以及相关的热力学参数等。3. 流程结构复杂。由于物料和能量的综合利用,使得流程中含有多条再循环回路,各设备之间相互联系、相互影响,增加了模拟的困难。正是由于以上原因,一些通用的化工流程模拟系统无法直接用于该流程的模拟计算,而在引进设备时,国外承包商也未能提供相应的数据和计算方法^[1]。为了完成对引进设备的消化吸收,进行环丁砜芳烃抽提装置的优化操作和设计,有必要开发一套专用的环丁砜芳烃抽提流程模拟系统。

二、流程概述

* 本文得到国家自然科学基金的资助和国家重点化学工程联合实验室的支持。

环丁砜芳烃抽提装置主要由抽提塔、汽提塔、溶剂回收塔、水汽提塔、溶剂再生塔、抽余油水洗塔、抽余油分馏塔等分离设备，以及有关的热交换设备和流体输送设备组成。整套流程中含有近 30 个单元操作设备和近 50 条流线，包括烃循环、溶剂循环和水循环等三类循环回路，是一个复杂的分离过程，并且由于原料和分离要求的不同，各厂的实际流程还不尽相同。图 1 为某厂环丁砜芳烃抽提装置的流程示意图。

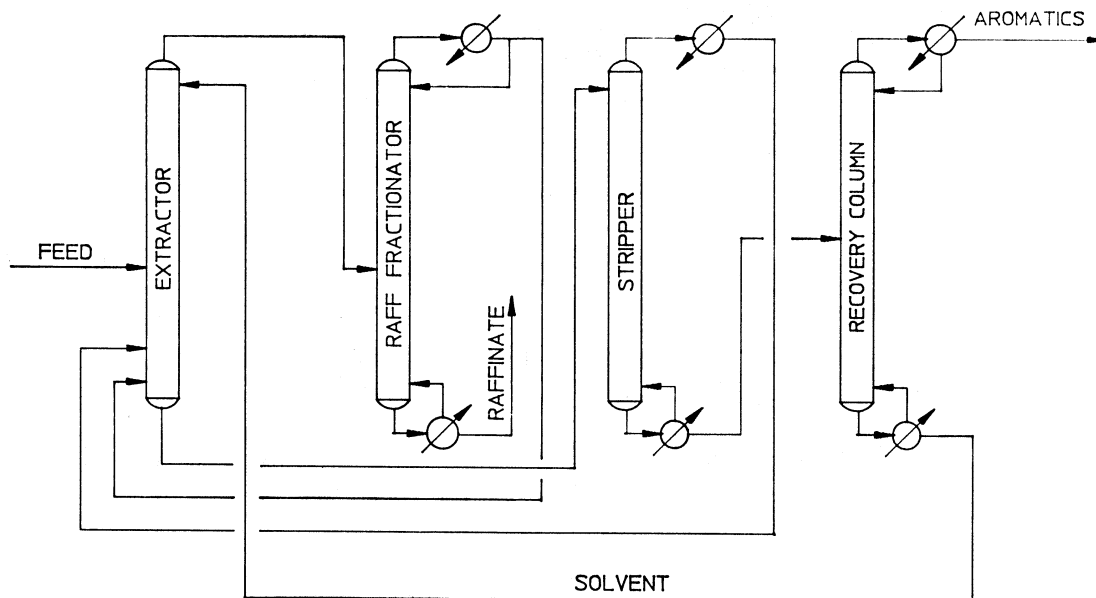


图 1 环丁砜芳烃抽提流程示意图

三、模型与算法

清华大学萃取分离实验室在环丁砜芳烃抽提过程的热力学与动力学、抽提设备的性能和物性数据测定等方面进行了系统的实验研究^[2-7]，并开展了有关分离塔设备计算机辅助设计的研究^[8]。在此基础上，本文对环丁砜芳烃抽提流程进行了全面深入的分析，开展了环丁砜芳烃抽提专用流程模拟系统的研究开发工作。

1. 热力学模型

考虑到环丁砜芳烃抽提装置在中低压下操作，选择两项 VIRIAL 方程描述气相的非理想性，并用 Hayden 和 O'Connell 的一般化方法计算第二 VIRIAL 系数^[9]。液相非理想性的描述采用 UNIFAC 基团贡献法，由于流程中同时包含有精馏和萃取操作，在进行汽液平衡和液液平衡的计算时分别采用相应的 UNIFAC 基团交互作用参数。

2. 单元操作模型

对环丁砜芳烃抽提流程中所包含的各类单元操作进行了详细的分析，分别建立了流股分割器、流股混合器、水冷（热）器、换热器、液液等温分相器、精馏

塔和萃取塔等七类单元操作模型。

经过分析,发现环丁砜芳烃抽提流程模拟结果的准确与否主要取决于其中塔设备的模拟计算情况,因此对流程中的各类精馏塔和萃取塔进行了详细的分析,建立了统一的多组份逆流分离的复杂塔模型,如图2所示。

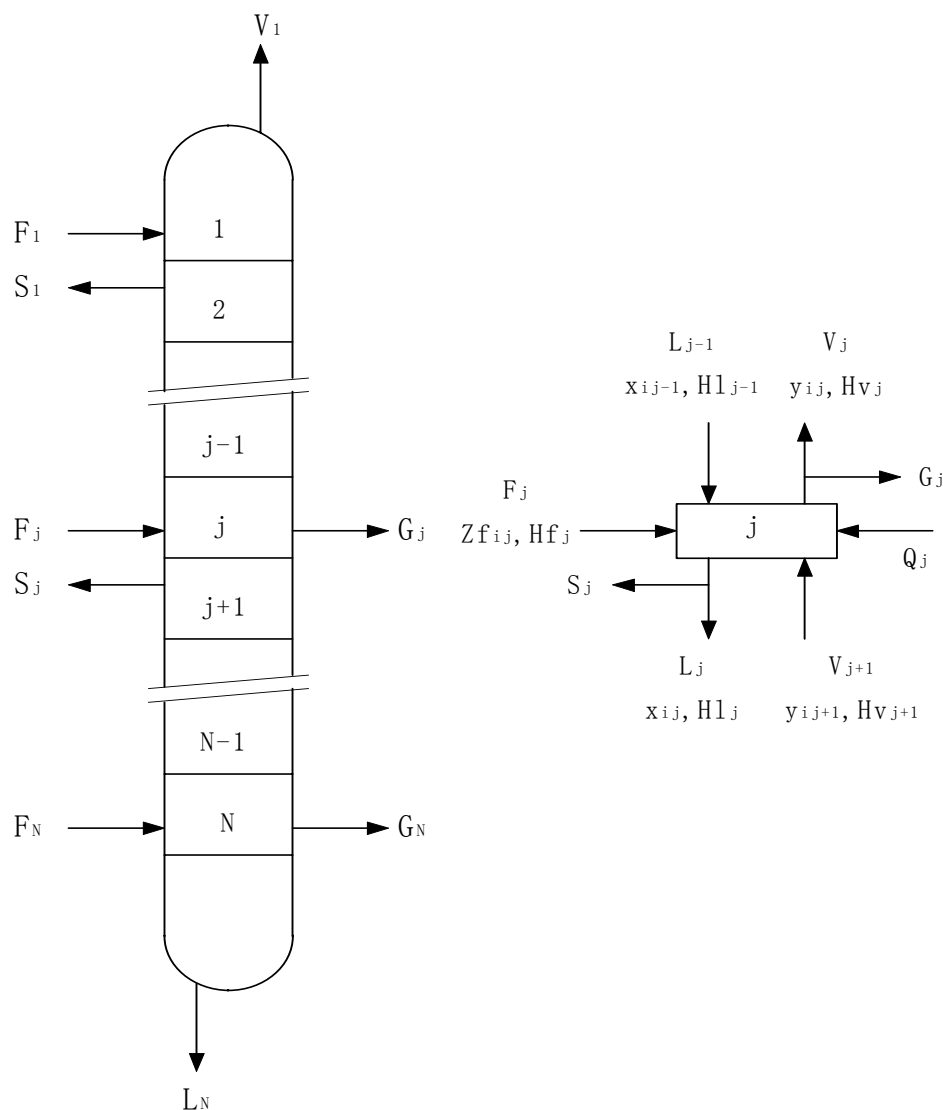


图2 通用模型塔

该模型塔描述如下:

(1) 塔具有 N 块板, 编号从塔顶至塔底依次为 $1, 2, \dots, N$ 。对于有冷凝器和再沸器的情况, 二者分别为第 1 和第 N 块板。塔处理的体系包含 M 个组份。

(2) 对第 j 块板, 有一股进料 F_j , 其组成为 Zf_{ij} ; 一股汽相(轻相)采出 G_j ; 一股液相(重相)采出 S_j 。该板的加热量为 Q_j 。规定 $G_1=0$, $S_N=0$ 。

(3) 离开第 j 板的汽相(轻相)流量为 V_j 、组成为 y_{ij} ; 离开第 j 板的液相(重相)流量为 L_j 、组成为 x_{ij} 。

上面叙述中, $j=1, 2, \dots, N$; $i=1, 2, \dots, M$ 。

根据不同的操作情况将塔设备的工艺计算分为四类：使用分凝器的精馏塔（A类）、使用全凝器的精馏塔（B类）、提馏塔（C类）和萃取塔（D类），如表1所示。对有冷凝器的精馏塔定义回流比R如下：

$$R = \frac{L_1}{V_1 + S_1}$$

表1 塔设备工艺计算的分类

塔类型	A	B	C	D	
已知的条件	进料情况	各板进料流量 F_j 及进料组成 Z_{fij} ($i=1, \dots, M; j=1, \dots, N$)			
	侧线采出	各板侧线采出流量 G_j, S_j ($j=1, \dots, N$)			
	压力	各板压力 P_j ($j=1, \dots, N$)			
	加热情况	Q_j ($j=2, \dots, N-1$)		Q_j ($j=1, \dots, N-1$)	Q_j ($j=1, \dots, N$)
	设计条件	R, V_1 (或 L_N)	$R, V_1=0$	V_1 (或 L_N)	
求解变量	流量分布	V_j, L_j ($j=1, \dots, N$)			
	组成分布	y_{ij}, x_{ij} ($i=1, \dots, M; j=1, \dots, N$)			
	温度分布	T_j ($j=1, \dots, N$)			
	附加变量	Q_1, Q_N		Q_N	

以平衡级模型为基础，建立了上述复杂塔的 MESH 方程组，并在模型中引入了组份的 Murphree 效率，使得程序对理论板和实际板均可进行模拟计算，同时可考虑不同组份在不同的板上具有不同的板效率，突破了平衡级模型的局限。

在复杂塔模型的求解上采用联立方程同时求解的 Newton-Raphson 方法，避免了费时的泡、露点迭代计算，同时合理地给定初值，并结合一些计算技巧，既加快了塔计算的收敛速度，又保证了计算的稳定性。

3. 结构模型

为了明确地表述系统的结构，采用信息流图和流线联接矩阵建立了系统的结构模型。软件采用序贯模块法进行环丁砜芳烃抽提流程的模拟计算。为了适应于不同的流程结构，采用可及向量法^[10]进行系统分解，使得软件可以根据具体的流程结构自动确定切割流线集，同时排出单元模块的求解顺序。切割流线的迭代计算采用直接迭代法，并采用三个偏差指标来控制迭代的进行：各切割流线的各组份分率与上次迭代值的偏差；各切割流线的流量与上次迭代值的偏差；以及各切割流线的温度与上次迭代值的偏差。当上述三项指标同时达到收敛要求时，流程的迭代结束。为防止在迭代中出现振荡甚至发散，在更新切割流线的变量值时加入了阻尼因子，增加了收敛的稳定性。

四、软件的结构与特点

软件的设计以结构化程序设计思想为指导，采用主程序—子程序的结构。整个软件共分为9个模块：主体控制模块、热力学函数计算模块、数学计算模块、

单元计算模块、单元接口模块、数据输入模块、系统分解模块、流程收敛控制模块和结果输出模块。

主体控制模块用来安排程序运行时的数据结构,有序地调用软件的其它模块进行外界信息的输入、流程的分解、迭代计算和收敛判断,并输出模拟的结果,该模块的框图如图 3 所示。

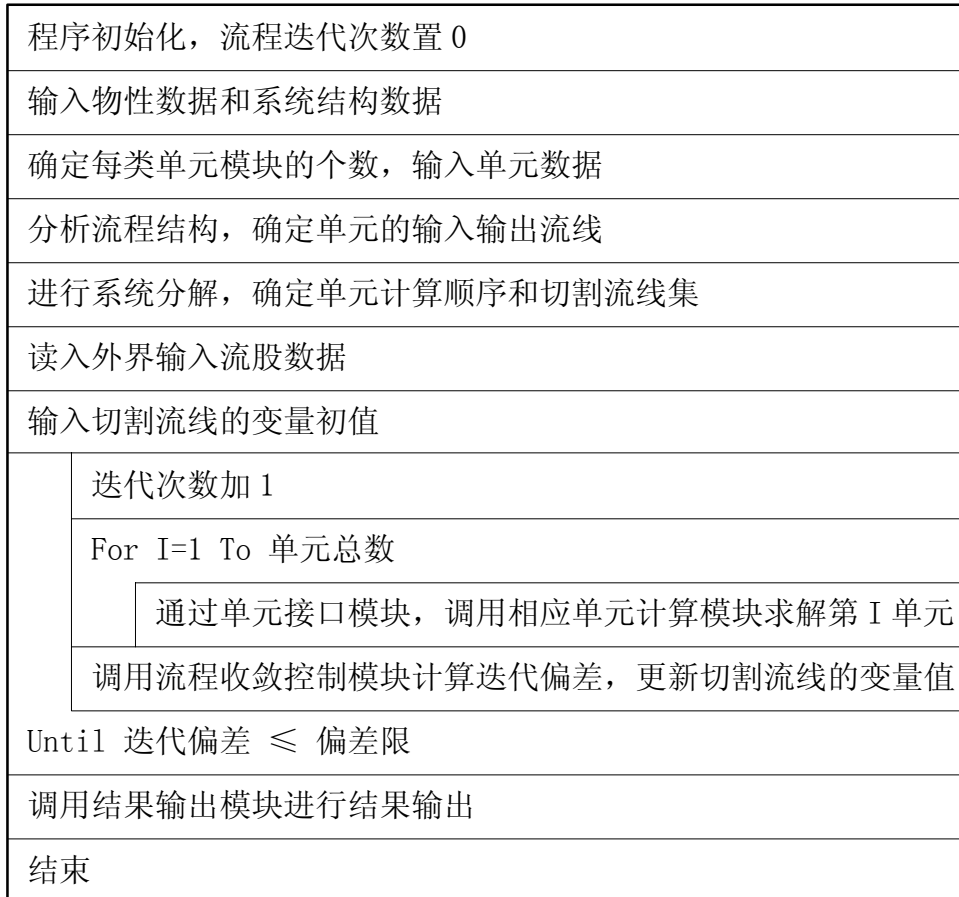


图 3 主体控制模块框图

其它的模块均为主体控制模块所调用,分属于三个不同的层次:最底层为热力学函数计算模块和数学计算模块;单元水平上的为单元计算模块和单元接口模块;流程水平上的为数据输入模块、系统分解模块、流程收敛控制模块和结果输出模块。各模块分述如下:

热力学函数计算模块用于计算各个组份的热力学函数(如逸度系数、活度系数、汽液平衡和液液平衡的分配系数等)、流股的焓值和泡、露点,以及有关参数对温度和组成的偏导数。偏导数的计算尽量使用解析式,对不易得到解析式的偏导数计算用差分代替。

数学计算模块用于提供在流程模拟中所需用到的一些数学方法,包括矩阵相乘、高斯列主元消去法解线性方程组、三对角方程和块三对角矩阵方程求解以及流线中各物流变量的单位转换等。

单元计算模块用于完成相应单元操作的物料衡算和热量衡算。

单元接口模块用于完成数据在主体控制模块和各单元模块之间的传递。经过

仔细设计,使得各单元计算模块尽可能地独立于主体控制程序,有利于模块的修改、扩充、替换和增减。

数据输入模块用于进行数据的输入。数据按其应用分为四个部分:纯组份及基团的性质数据;反映系统中各单元设备类型及确定流线联系矩阵的系统结构数据;单元设备的参数及设计变量数据;系统的外界输入流股数据和切割流股的变量初值。模块从数据文件读入数据,并将其转换为程序运行所需的形式。

系统分解模块用于建立和求解系统的结构模型,确定切割流线集,并排出各单元模块的求解顺序。

流程收敛控制模块用来控制切割流线的迭代计算。

结果输出模块用于将流程模拟的结果转化成工程上所需要的形式,同时计算流股物性,以及塔设备和换热器内流体的物性,并以一定的格式输出。主要输出内容包括:流股的温度、压力、相态、泡露点、摩尔流量、质量流量、体积流量、摩尔分率、质量分率、平均分子量、密度、粘度、热容、摩尔焓、导热系数以及液体的表面张力、气体的压缩因子、绝热指数等;塔内各板的温度、压力、表面张力(界面张力),两相的摩尔流量、质量流量、体积流量、摩尔分率、质量分率、密度、粘度等;换热器的热负荷以及有相变情况下的流体焓与温度的关系等。

整套软件具有清晰的结构,同时各模块又具有很强的通用性,使得软件便于维护、扩充和复用。在编码阶段采用标准 C 语言书写源程序,使得软件具有良好的可移植性,在微机和工作站上均可运行。在软件设计上对体系所含的组份数目和流程的大小不做限制(只受机器内存容量和基础数据的限制),在数据丰富后可用于其它分离过程的模拟计算。另外,对软件的输入信息进行了合理的安排,使得软件的使用简单、方便。

五、软件的应用

结合某厂环丁砜芳烃抽提装置的技术改造,利用该套软件对改造后的装置标定数据进行了核算。该套装置以加氢裂解汽油为原料,采用 UOP 技术的七塔流程(参见图 1)。表 2 为原料加氢汽油的组成。

表 2 加氢汽油组成

组份	苯	甲苯	C ₈ 芳烃	C ₉ 以上芳烃	非芳烃
wt%	38.8	21.76	13.67	0.41	25.36

表 3 为标定时的主要操作参数。其中溶剂比为加入到 T-101 塔的贫溶剂与加氢汽油进料之比;第一反洗比为加入到 T-101 塔的第一反洗液(来自抽余油分馏塔塔顶)与进料之比;第二反洗比为加入到 T-101 塔的第二反洗液(来自汽提塔塔顶)与进料之比;T-105 回流比为溶剂回收塔的回流量与抽提物(芳烃产品)之比。所有比值均为体积流量之比。

表 3 环丁砜芳烃抽提装置主要操作参数

操作条件	溶剂比	第一反洗比	第二反洗比	T-105 回流比
数据	4.0	0.08	0.8	0.6

在上述原料和操作条件下,对整套装置进行了流程模拟。由于不同的芳烃组份在抽提塔中具有不同的板效率,因此使用非平衡级模型对抽提塔中各组份在不同位置上的 Murphree 效率进行了计算^[11]。流程模拟中对抽提塔使用了非平衡级模型的计算结果,即不同的组份具有不同的板效率。表 4 给出了检测点处流股的模拟计算结果与标定数据的比较(其中的抽余油是指抽提塔顶的出料流股,下同)。作为对比,对抽提塔内各组份的效率均与苯相同的情况进行了计算,计算结果列于表 5 中。

表 4 模拟结果与标定数据的比较

wt% 流股 组分	抽余油		抽提物		反洗1		反洗2	
	计算	标定	计算	标定	计算	标定	计算	标定
苯	.0763	微	52.2	56.8	0.165	0.12	32.5	31.7
甲苯	0.295	0.29	29.2	27.9	.0209	0.00	10.0	8.19
C8以上芳烃	1.49	1.49	18.6	15.3	0.00	0.00	2.73	2.54
C6非芳	62.3	59.8	327 ppm	204 ppm	98.4	92.5	51.0	50.6
C7非芳	31.9	34.0			1.40	7.38	3.75	6.90
C8以上非芳	3.50	3.67			0.00	0.00	.0136	微

表 5 抽提塔内各组份效率相同的模拟结果

流股	苯	甲苯	C ₈ 芳烃	C ₆ 非芳	C ₇ 非芳	C ₈ 非芳
抽余油	0.0763	0.163	0.527	63.0	32.3	3.54
抽提物	52.0	29.1	18.8	293 ppm		
反洗 1	0.165	0.0116	0.00	98.4	1.39	0.00
反洗 2	34.57	10.38	2.91	48.4	3.72	0.0127

从表 4 和表 5 可以看出,在以非平衡级模型确定萃取塔内各组份传质效率的情况下,流程模拟的结果与标定数据基本吻合,说明该套软件可以用于实际环丁砜芳烃抽提过程的计算。而当考虑各组份具有相同的传质效率时,计算结果的抽余油中芳烃含量偏低,总芳烃含量为 0.77%(wt)与标定值 1.78%(wt)相差较大。若据此进行设计将导致设备设计的不足。

表 6 为计算出的一些流股的物性数据。

表 6 部分流通股物性的计算结果

	抽余油	抽提物	反洗 1	反洗 2
泡点 °C	133.75	108.59	140.08	152.16
露点 °C	146.26	122.22	146.25	160.34
平均分子量 g/mol	90.83	86.13	85.93	83.69
密度 Kg/m ³	662.93	853.04	622.11	779.06
粘度 10 ⁻⁴ Pa*s	3.006	4.913	2.241	4.215
表面张力 10 ⁻² N/m	1.562	2.644	1.275	2.181
等压热容 J/(mol*°C)	209.63	151.78	211.48	161.31
导热系数 10 ⁻¹ W/(m*°C)	1.114	1.368	1.036	1.277

图 4 为计算出的抽提塔内两相流量沿塔高的分布。可以看出：由于原料中的芳烃被萃取到溶剂中，使得抽提塔内的两相流量变化较大。在该厂的技术改造中利用了这一结果。

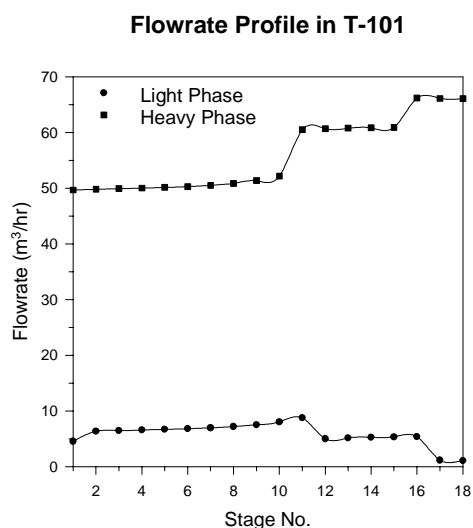


图 4 抽提塔内的流量分布

五、小结

本文所开发的环丁砜芳烃抽提专用流程模拟软件以系统的实验研究为基础，解决了环丁砜芳烃抽提流程模拟中所存在的问题，可以对整套装置进行稳态的模拟计算，给出各流股的组成、流量和物性数据，以及各设备内的工况数据。计算结果详实、可靠，为后续的设备计算和设计提供了基础。该套软件对于环丁砜芳烃抽提的优化操作、技术改造和新装置设计具有重要的意义。

参考文献

- [1] 费维扬, 戴猷元, 朱慎林, 化学工程, 20(3), 15(1992)
- [2] 陈健等, 石油学报 (石油加工), 6(4), 51(1990)
- [3] 郭宇晓, 清华大学学士论文, 1991
- [4] 叶桂琴, 清华大学硕士学位论文, 1989
- [5] 朱慎林等, 石油炼制, (10), 7(1989)
- [6] 费鸣飏, 清华大学学士论文, 1991
- [7] 中石化总公司发展部, 科学技术成果鉴定证书, No.93-069, 1993
- [8] 温晓明等, 第四届全国 CAD/CAM 学术会议论文集, 173(1990)
- [9] Hayden, J.G., and O'Connell, J.P., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 14(3), 209(1975)
- [10] 孙登文等, 清华大学学报 (自然科学版), 24(4), 20(1987)
- [11] W.Y.Fei, X.M.Wen, and R.X.Xie, ISEC'93, 1253-1259

The Process Flowsheeting of Aromatics Extraction by Sulfolane

Qiang Wang, Xiaoming Wen and Weiyang Fei

(Solvent Extraction Lab, Chem. Eng. Dept. in Tsinghua Univ., Beijing, 100084)

Abstract

The process of aromatics extraction by sulfolane has been thoroughly studied, and the corresponding unit operation models and construction model were established. The models were solved by sequential-modular approach. A special process flowsheeting system to aromatics extraction by sulfolane was developed. A simulation to the unit has been done by using the software developed in this study in conjunction with the revamping of a sulfolane unit in a plant. The simulation results are quite in agreement with the operating data.

Keywords: Aromatics extraction, Process flowsheeting