

文章编号: 2096-3424(2024)04-0402-08

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2023.036

1,4-丁二醇生产工艺及其换热网络优化

张悦¹, 郝家悦¹, 胡泽汇¹, 邓陈陈¹, 穆罕穆德·亚新², 李书珍¹

(1. 上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418; 2. 白沙瓦大学 化学科学研究所, 白沙瓦 25120)

摘要: 针对混合 C₅ 原料联产顺酐和苯酐的 1,4-丁二醇生产工艺存在能耗高的缺陷, 通过对生产工艺的模拟, 并采用夹点技术, 分析和优化了 1,4-丁二醇生产工艺的能耗, 并进一步对换热网络进行集成和优化, 达到了节能效果。研究结果表明: 节省热公用工程 10 239.3 kW 和冷公用工程 21 683.2 kW, 换热单元数由原来 44 个减少为 32 个, 降低了设备成本。

关键词: 1,4-丁二醇; 能量集成; 换热网络

中图分类号: TK11 **文献标志码:** A

Optimization of the production process and heat exchange network of 1,4-butanediol

ZHANG Yue¹, HAO Jiayue¹, HU Zehui¹, DENG Chenchen¹,
MUHAMMAD Yaseen², LI Shuzhen¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Institute of Chemical Sciences, University of Peshawar, Peshawar 25120, Pakistan)

Abstract: For the defect of high energy consumption in the process of 1,4-butanediol co-producing maleic anhydride and phthalic anhydride using mixed C₅ as raw materials, the energy consumption of the 1,4-butanediol production process was analyzed and optimized through the simulation and the pinch point technology, and the heat exchange network was further integrated and optimized to achieve energy-saving effects. The research results showed that 10 239.3 kW of heat utility and 21 683.2 kW of cold utility were saved, and equipment costs were decreased because the number of heat exchange units was reduced from 44 to 32.

Key words: 1,4-butanediol; energy integration; heat exchange network

1,4-丁二醇 (1, 4-butanediol, BDO) 广泛应用于化工、医药、纺织、造纸、汽车和日用化工等领域。随着可生物降解材料产业的发展, BDO 作为聚己

二酸/对苯二甲酸丁二酯 (polyadipic acid/butylene terephthalate, PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯 (poly(butylene succinate), PBS) 等可生物降解材料

收稿日期: 2023-04-18

基金项目: 2024 年“天正设计杯”第十八届全国大学生化工设计竞赛项目 (1011JS240043-B11) 资助

作者简介: 张悦 (2002-), 女, 本科生。E-mail: 2455043003@qq.com

通信作者: 李书珍 (1969-), 女, 高级实验师, 硕士, 主要研究方向为化工装置节能减排。E-mail: lsz@sit.edu.cn

引文格式: 张悦, 郝家悦, 胡泽汇, 等. 1,4-丁二醇生产工艺及其换热网络优化 [J]. 应用技术学报, 2024, 24(4): 402-409.

Citation: ZHANG Yue, HAO Jiayue, HU Zehui, *et al.* Optimization of the production process and heat exchange network of 1,4-butanediol[J]. Journal of Technology, 2024, 24(4): 402-409.



的关键原料,具有潜在的市场需求。目前,生产BDO的工艺主要有炔醛法、顺酐加氢法、丁二烯法和环氧乙烷法。顺酐酯化加氢工艺具有反应条件温和、选择性高、工艺技术成熟、生产方案灵活等优点,可分为2个工段:第1工段采用镍系催化剂,在0.8 MPa和260 ℃条件下,顺酐液相催化加氢合成 γ -羟基丁酸内酯(hydroxybutyrolactone, GBL)和四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF);第2工段采用钨铬催化剂,在10 MPa和250 ℃条件下,GBL催化加氢生成BDO,转化率为100%,选择性为98%;顺酐酯化加氢工艺受顺酐市场波动影响较大,利用我国C₅资源过剩,采用混合C₅分离联产顺酐和苯酐工艺,即解决了BDO生产原料问题,又解决了国内过剩的C₅资源^[1-5]。

国内外学者在精馏工段的节能措施的研究较多,李浩楠等^[6]通过对BDO精馏工段的模拟与优化,减少了精馏段的理论板数,降低了再沸器的热负荷;闫兵海^[7]采用热集成技术对BDO精制系统流程模拟与节能进行研究,节能达到20%。张芳霞^[8]通过对能量集成改进前后的精馏车间进行模拟计算,并对能量集成后的换热设备进行有效能计算,取得良好的节能效果。但是通过换热网络的优化并结合集成分析对BDO生产工艺换热网络进行优化节能研究的报道很少。本文结合“双碳”目标对化工企业的需求,针对混合C₅生产BDO生产工艺,采用Aspenplus对工艺流程进行优化,在此基础上,采用夹点技术对BDO生产工艺进行能量集成和换热网络分析,实现BDO生产装置节能、减排,推动国家“双碳”目标的实现。

1 BDO 生产工艺模拟

1.1 BDO 生产工艺

BDO生产工艺主要由戊烷分离工段、苯酐顺酐工段、BDO合成工段和BDO精制工段组成。

戊烷分离工段:新鲜原料进入脱C₆塔,塔釜脱出C₆重组分,塔顶气相产物与戊烷分离塔塔釜产物换热后,一部分液体打回流,另一部分进入脱C₄塔,塔顶脱出轻组分,塔釜产物进入戊烷分离塔,塔釜产出的正戊烷进入苯酐顺酐工段,塔顶异戊烷和环戊烷的混合物返回戊烷精制装置生产高纯度异戊烷和环戊烷。

苯酐、顺酐工段:来自戊烷分离工段的正戊烷、循环正戊烷和空气混合后,加热进入顺酐苯酐合成反应器,反应产物冷却后进入气液分离器,经膜分离器分离的正戊烷回合成反应器,釜液进入脱水塔脱水,塔釜产品进入分离塔分离顺酐和苯酐。

BDO合成工段:来自顺酐苯酐工段的顺酐和水混合后,加热进入BDO合成反应器,产品冷却进入气液分离罐,气体循环回反应器继续反应,液相进入BDO精制工段。

BDO精制工段:来自BDO合成工段的粗BDO,进入脱轻塔,塔顶液相馏出THF去变压精馏塔精制,塔釜采出BDO进入脱水塔和BDO精制塔,脱除杂质组分。

根据生产BDO物系的特性,物性方法选择SRK,精馏塔采用RadFrac模型,反应器采用动力学反应器模型,建立BDO生产工艺模拟流程(见图1)。对上述工艺流程进行模拟计算,计算结果见表1和表2。

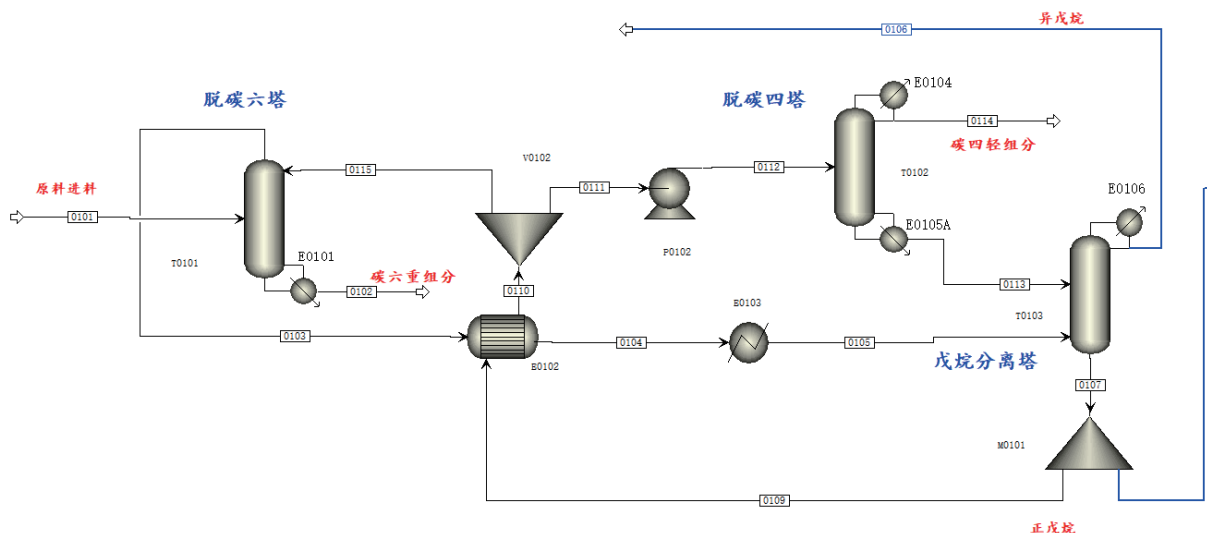


图1 BDO 生产工艺模拟流程图

Fig. 1 Flowchart of simulation process for BDO production

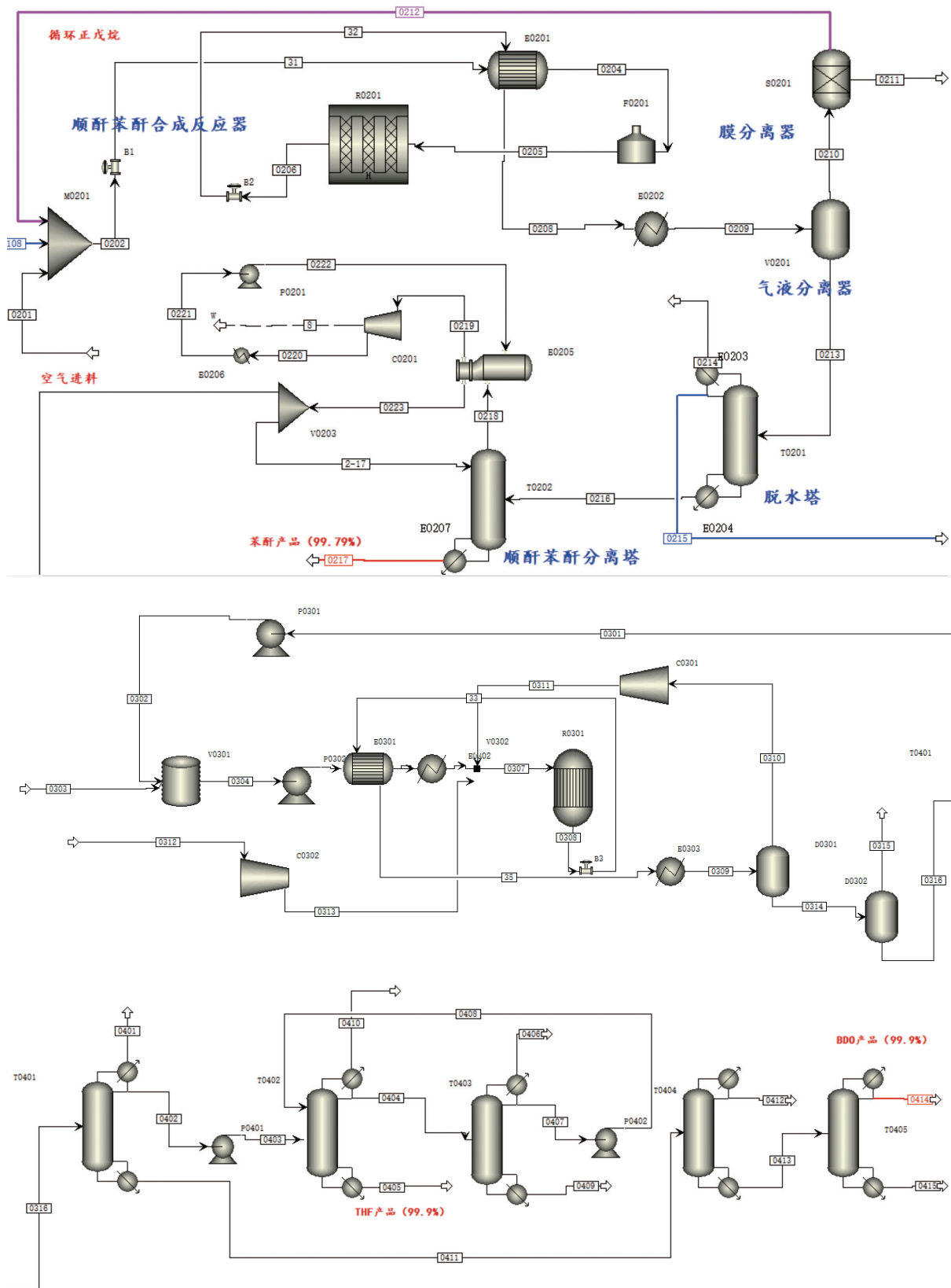


图1 BDO生产工艺模拟流程图(续)

Fig. 1 Flowchart of simulation process for BDO production (continue)

由表1和表2数据可知,模拟流程的计算结果与实际结果基本一致,说明采用上述模拟流程

能够比较正确的模拟BDO生产工艺。在BDO生产工艺中,C₅分离塔是关键能耗设备,因此,本

表1 BDO工艺的主要原料、辅助材料、燃料

Tab. 1 Main material, auxiliary materials, fuels, and product of the BDO process

项目		实际消耗量	计算消耗量	实际产量	计算产量	纯度/%	
主要原料	碳五烷/(kg·h ⁻¹)	24 000	24 000	-	-	-	
	空气/(kg·h ⁻¹)	21 000	21 000	-	-	-	
	冷却水/(kg·h ⁻¹)	13 400	13 400	-	-	-	
	蒸汽/t	低压	72.98	70.65	-	-	-
		中压	9.67	10.03	-	-	-
		高压	1.65	1.70	-	-	-
	氮气/(Nm ³ ·h ⁻¹)	4.61	4.61	-	-	-	
	热硅油/t	56.59	55.24	-	-	-	
	主要公用工程	冷却水/(t·h ⁻¹)	221.41	209.65	-	-	-
仪表空气/Nm ³		17.86	17.86	-	-	-	
燃料油/(t·h ⁻¹)		44.7	43.5	-	-	-	
电/(kW·h)		4 460.61	4 426.89	-	-	-	
主要产品	BDO/(kg·h ⁻¹)	-	-	5 129.88	5 127.32	99.90	
	THF/(kg·h ⁻¹)	-	-	224.55	221.43	99.95	
	苯酚/(kg·h ⁻¹)	-	-	1 053.00	1 049.12	99.82	

文以戊烷分离塔塔顶冷凝器负荷、塔底再沸器负荷以及戊烷纯度为目标变量,对戊烷分离塔的塔板数、进料位置以及回流比进行灵敏度分析(见图2)。

表2 BDO工艺的主要产品

Tab. 2 Main product of the BDO process

项目	实际产量/(kg·h ⁻¹)	计算产量/(kg·h ⁻¹)	纯度/%
THF	224.55	221.43	99.95
苯酚	1 053.00	1 049.12	99.82
BDO	5 125.00	5 124.49	99.98

由图2(a)可见,塔板数从41块增加到63块,正戊烷的含量逐渐增加,塔顶冷凝器和塔釜再沸器的负荷逐渐降低,塔板数>60时,正戊烷含量的变化趋势变缓,因此,选定精馏塔的塔板数为60;由图2(b)可见,随着进料板位置向下移动,正戊烷含量先增加后低,在进料板位置为32时,达到最高值,同时塔顶冷凝器和塔底再沸器负荷达到最低值,因此,最佳进料板位置为第32块板;由图2(c)可见,随着回流比的增加,正戊烷的含量逐渐增加,塔顶和塔底的负荷也随着增加,当回流比为15~20时,已经达到了分离纯度的要求,再增大回流比,正戊烷的含量基本保持不变,而塔负荷持续增加,且设备的操作成本会大大增加,比较适宜的回流比为17.5,在该回流比条件下,戊烷纯度

为99.72%,塔釜、塔顶负荷分别为13 382 kW和13 623 kW。

2 换热网络设计

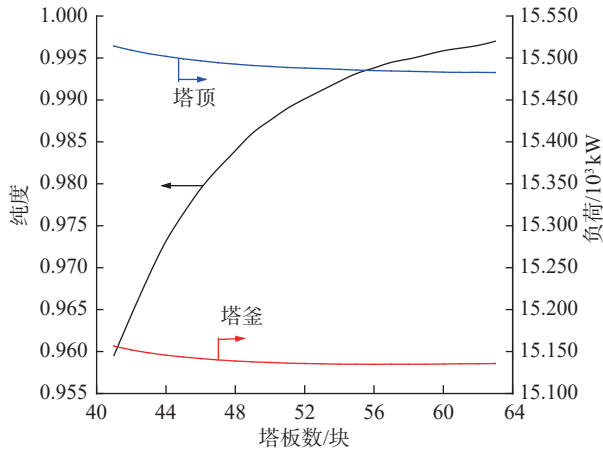
根据物料体系性质,模拟选用SRK方法,精馏塔采用RadFrac模型,混合C₅分离为顺序分离,在对整个工艺条件及主要设备进行优化的基础上,对混合C₅生产BDO工艺的换热网络进行分析^[9-11]。

C₅烷烃的分离工段存在大量轻组分和重组分,采用传统精馏方式分离能耗高,同时,塔内气、液两相流量较大,不利于设备的建造与操作控制,顺酐苯酚分离精馏塔塔顶(160℃)存在高品位热能可供回收,因此,采用夹点技术对原工艺的该股温度和换热进行分析,优化原工艺的换热网络,最大限度地实现流程内部热量的集成和利用最大化,降低公用工程的消耗。

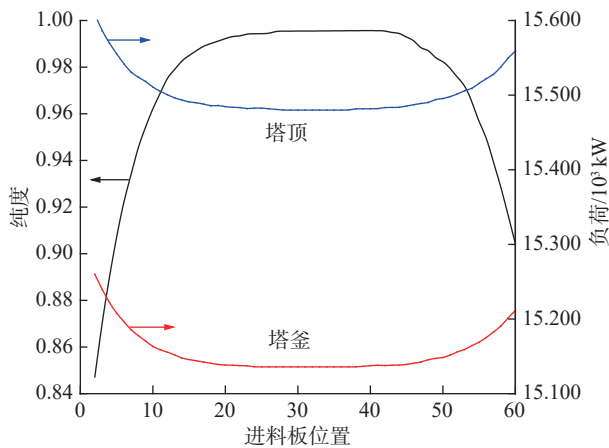
2.1 原工艺换热网络与分析

物流的提取对换热网络的设计与优化的自由度影响大,因此,在选取物流时,应尽量避免过细的将物流拆开,最大限度地发挥换热网络设计的作用,提取的物流信息见表3。

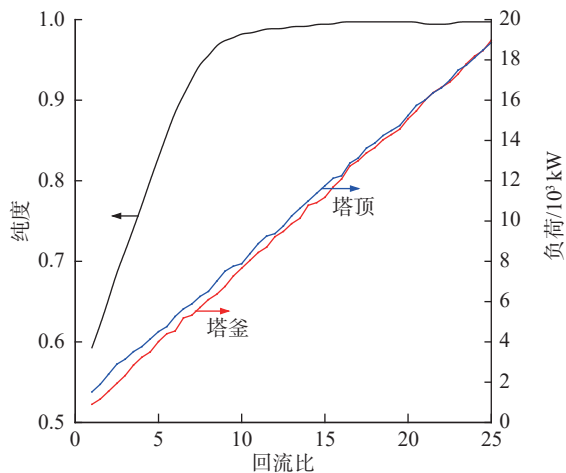
在换热网络设计优化过程中,原换热网络换热单元数为44,换热网络存在一定的不合理性:①跨工段换热较多,引起管线设计复杂;②未考虑到该股温位的合理匹配,公用工程匹配不合理;③流



(a) 塔板数与正戊烷纯度的关系



(b) 进料板位置与正戊烷纯度关系



(c) 回流比与正戊烷纯度关系

图 2 戊烷分离塔灵敏度分析

Fig. 2 Sensitivity analysis of pentane separation tower

股分割较多, 换热较复杂。同时, 为了降低换热网络优化过程的收敛速度以及提高优化的自由度, 删除原换热网络循环回路(又称为 LOOP 回路)中的换热设备路中的换热设备, 对换热热负荷进行合并, 并通过通路调节, 进行能量松弛, 导出的工艺换热网络网络图(见图 3)。

表 3 提取物流信息表

Tab. 3 Stream information of the original process

过程流股	初始温度/°C	终温/°C	热负荷/kW
0203-0205(C ₂)	-5.1	350.0	5 501.78
0208-0209(H ₁)	99.0	45.0	4 750.81
0206-0207(H ₂)	350.0	99.0	8 056.76
0308-0309(H ₃)	130.0	45.0	2 836.85
0305-0306(C ₃)	57.7	120.0	1 346.44
R0201:201-202(C ₄)	30.0	126.9	17 809.52
T0402-410(冷凝器)(H ₄)	135.0	134.0	348.15
B10-310(冷凝器)(H ₅)	72.0	65.8	4 321.52
B14-313(冷凝器)(H ₆)	43.9	43.9	7 618.01
B17-316(再沸器)(C ₅)	71.6	71.8	3 214.93
T0402-405(再沸器)(C ₆)	145.2	147.0	400.61
T0405-414(冷凝器)(H ₇)	186.7	180.2	2 262.62
B17-0108(冷凝器)(H ₈)	56.1	56.0	3 219.65
B10-39(再沸器)(C ₇)	111.5	111.9	4 646.30
B14-32(再沸器)(C ₈)	58.4	58.7	7 634.45
T0401-411(再沸器)(C ₉)	121.5	121.7	2 417.35
T0405-415(再沸器)(C ₁₀)	189.4	204.4	2 239.88
T0404-412(再沸器)(H ₁₀)	72.5	59.1	15 397.26
T0201-216(再沸器)(C ₁₁)	156.3	205.6	17 150.31
B12-312(冷凝器)(H ₁₁)	11.0	10.1	2 057.97
T0201-215(冷凝器)(H ₁₂)	102.2	94.3	17 720.33
B19-217(再沸器)(C ₁₂)	239.6	244.7	1 411.44
T0404-413(再沸器)(C ₁₃)	90.7	185.3	13 680.97
T0403-417(冷凝器)(H ₁₃)	78.4	72.8	289.56
T0401-402(冷凝器)(H ₁₄)	55.1	54.6	190.67
B19-303(冷凝器)(H ₁₅)	166.8	160.8	1 563.17
B12-31(再沸器)(C ₁₄)	50.1	50.6	1 774.11
T0403-409(再沸器)(H ₁₆)	113.5	113.0	251.81
R0201.R2-2热(H ₁₇)	350.0	349.5	2 940 476
V0201-热(H ₁₈)	45.0	20.0	629 047.62
R0201.1(H ₁₉)	350.0	349.5	46 619 048.00

注: 物流代号见流程图

根据表 3 中的流股和图 3 的匹配, 可以获得混合 C₅ 生产 BDO 工艺总能耗费用指数与最小传热温差的关系(见图 4)。

如图 4(a)所示, 在最小温差较小的情况下, 总

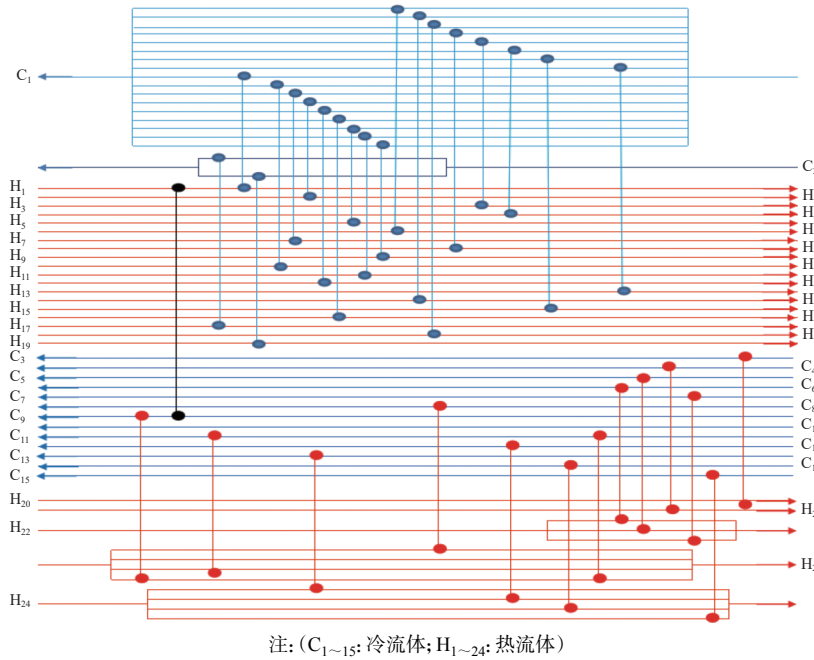


图3 优化前换热网络

Fig. 3 Heat exchange network prior to optimization

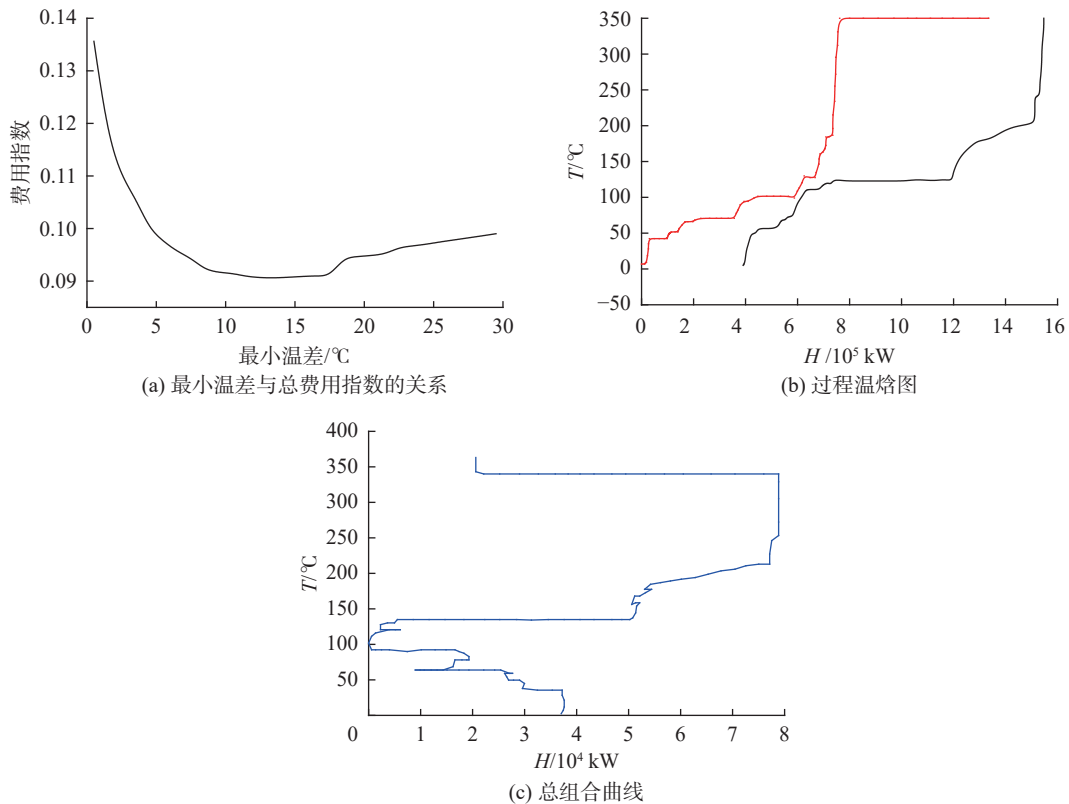


图4 过程组合曲线图

Fig. 4 Combination curves of the process

费用指数随着传热温差的升高而降低,当最小温差为 15 °C 时,总费用指数达到最低。随着最小温差继续增加,在不同的最小温差区间总费用指数呈现不同的变化,由于最小温差与传热面积成反

比,同时考虑到实际生产过程传热推动力的可行性,选取最小传热温差为 15 °C。在此最小传热温差下的过程组合曲线见图 4(b),混合 C₅ 生产 BDO 的过程系统中,夹点处为热物流线与冷物流

线距离最近的温差为 15 °C, 表明此处换热网络存在一个热力学限制点, 限制了能量进一步回收, 也表明此状态换热网络消耗的公用工程最小^[12], 热物流温度为 113.5 °C, 冷物流温度为 98.5 °C; 完成工艺需求的条件下, 所需的最小热公用工程为 20 988.9 kW, 最小冷公用工程消耗为 38 972.2 kW。

在 BDO 生产工艺中, 除了工艺流股的换热任务外, 系统中还有精馏塔塔顶、塔底再沸器等设备的换热需求, 由总组合曲线可见 (见图 4(c)), 在 100~150 °C 之间出现较长平台区, 说明此处物流

的热量具有较高的利用价值, 该平台区主要对应混合 C₅ 分离工序、顺酐精制塔 (T0202)、THF 共沸精馏塔, 由于高品位热能与低品位热能温差较大, 可充分采用差压热集成技术、塔顶余热发电技术以及变压精馏技术, 回收更多的能量, 进行有效的能量回收, 从而减少公用工程的用量^[13]。

2.2 优化后换热网络分析

为了获得最大的能量利用效率, 降低能耗, 对改进后的换热网络进行优化, 优化后的最小温差与组合曲线见图 5。

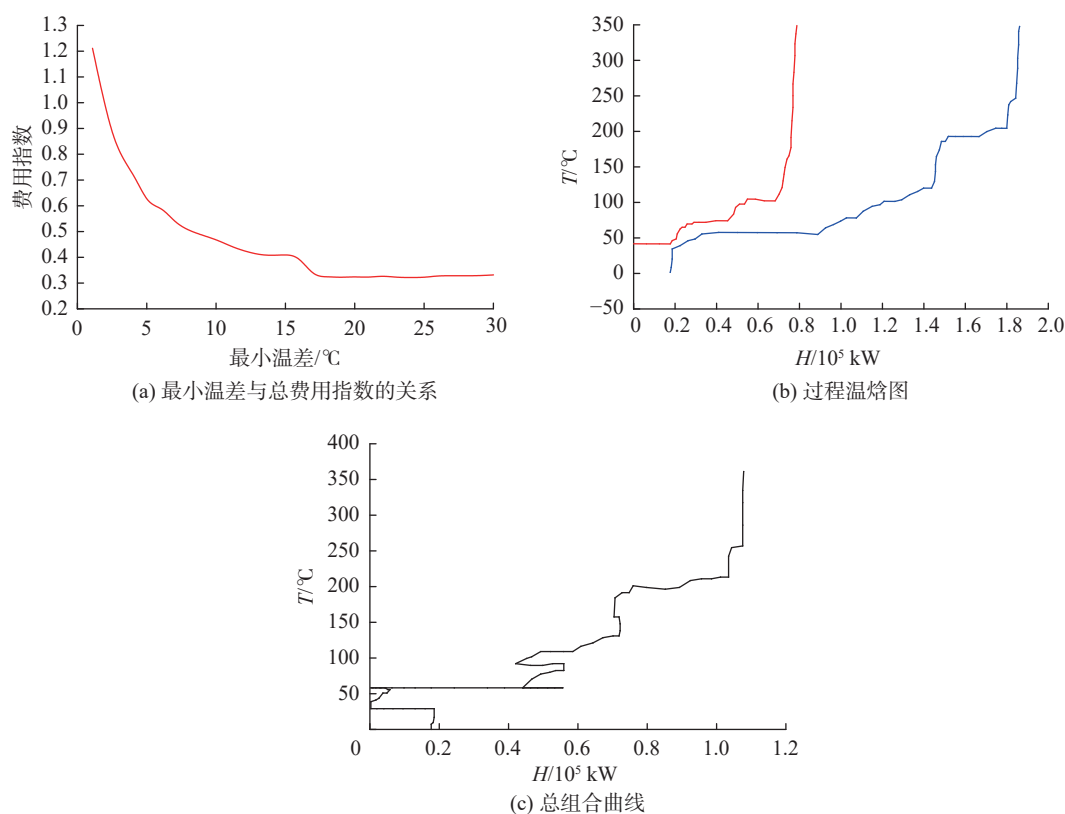


图 5 优化后过程组合曲线图

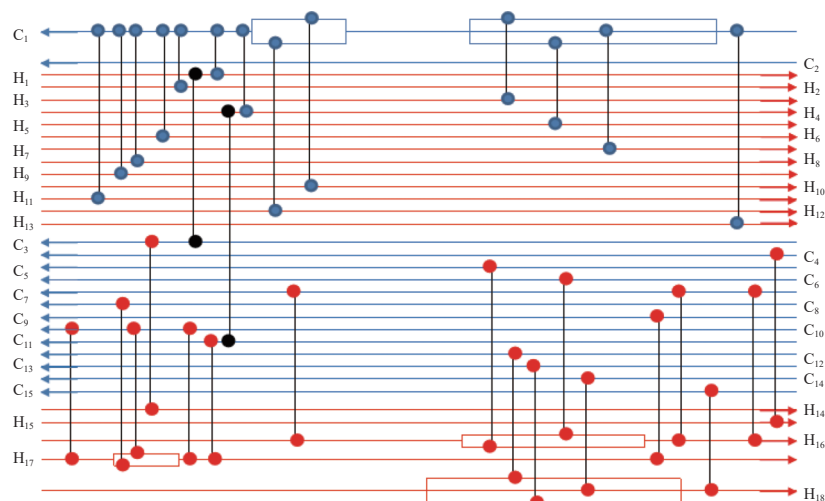
Fig. 5 Combination curves of the optimized process

由图 5(a)可知, 在最小温差较小的情况下, 调整后的新流程总费用指数随最小温差的变化规律与图 4(a)相似, 但是, 当最小温差超过 15 °C 后, 其变化规律更加平缓, 这与图 4(a)的变化规律有所不同。

由图 5(b)可知, 最小温差为 15 °C 时, 夹点处热物流温度为 45.0 °C, 冷物流温度 30.0 °C; 最少热公用工程消耗为 10 749.6 kW, 最少冷公用工程消耗为 17 289 kW。与优化前图 4(b)相比, 系统所需的最小热、冷公用工程明显减少, 最小热公用工程消耗减少了 10 239.3 kW, 最小冷公用工程消耗减少了 21 683.2 kW。

由总组合曲线图 5(c)可以看出, 与图 4(c)相比, 60~200 °C 之间 3 个平台区已消失, 也没有出现新的平台区, 说明物流的热量已经回收利用, 在优化后换热网络的能量已经最大程度地回收和利用。图 6 为优化流程导出的工艺换热网络网络图。

由图 6 可以看出, 优化后的换热网络单元数为 32, 与优化前相比, 换热网络换热单元数减少了 8 个, 避免了跨工段换热, 流股温位的匹配合理, 公用工程匹配合理; 流股分割较少, 换热简单, 最小公用工程消耗减少, 达到了最大程度的热量回收和利用。



注: C: 冷流体, H: 热流体

图6 优化后换热网络

Fig. 6 Heat exchange network after optimization

3 结语

在对混合 C_5 生产 BDO 工艺进行优化的基础上,采用夹点技术对 BDO 生产工艺进行换热分析,并对改进的工艺进行换热网络的优化与设计,与原换热网络相比,最大限度地回收了系统的热量,降低了公共工程消耗,避免了原换热网络的缺陷,提出了改进的措施,设计了优化后的换热网络,设备单元数由原来 44 个降低为 32 个,降低了设备投资;最小热公用工程消耗减少了 10 239.3 kW,最小冷公用工程消耗减少了 21 683.2 kW。

参考文献:

- [1] 李芳芳, 赵新民. 1, 4-丁二醇生产工艺及其技术进展探讨 [J]. 化工管理, 2018 (27): 125-126.
- [2] 张萍. 浅谈 1, 4-丁二醇生产工艺及其技术进展 [J]. 化工管理, 2016 (26): 238-240.
- [3] 王萍, 侯长建. “双碳”背景下 BDO 工艺路线的探讨 [J]. 中氮肥, 2022 (4): 8-12.
- [4] 董慧, 张欣. 浅谈 1, 4-丁二醇的生产技术及市场分析 [J]. 河南化工, 2021, 38 (7): 6-9.
- [5] 赵巍. 生物基 1, 4-丁二醇的研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16 (4): 45-50.
- [6] 李浩楠, 林发现. BDO 精馏工段的全程模拟与优化 [J]. 化学工程, 2023, 51 (4): 68-78.
- [7] 闫兵海. BDO 精制系统流程模拟与节能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [8] 张芳霞. BDO 项目精馏车间节能改造研究 [D]. 西安: 西北大学, 2015.
- [9] 张少利, 李建阳, 乔洁, 等. 基于夹点技术对合成氨系统换热网络的分析 [J]. 河南化工, 2018, 35 (6): 41-42.
- [10] 李保红, 李继文. 采用换热器负荷图指导换热网络改造的新方法 [J]. 化工学报, 2020, 71 (3): 1288-1296.
- [11] 张璐, 段欢欢, 崔国民, 等. 公用工程强制进化策略应用于换热网络优化 [J]. 化学工程, 2022, 50 (12): 72-78.
- [12] GU S, ZHANG L, ZHUANG Y, *et al.* Two-tier control structure design methodology applied to heat exchanger networks [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 47 (7): 231-244.
- [13] TAN Q, CHEN Y, XU Y, *et al.* A multi-objective optimization approach for heat exchanger network in process industries [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2022, 24 (2): 101-111.

(编辑 陈红)