

辅助化学反应强化反应精馏生产 乙酸乙酯并联产乙二醇的模拟与优化

刘绪江, 张雷*

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:采用辅助化学反应强化反应精馏生产乙酸乙酯,通过环氧乙烷与水的反应将体系中的水除去,使得产品质量分数大大提高,同时由于环氧乙烷开环反应放出大量的热减小了能耗。通过采用 Aspen Plus 软件模拟了辅助化学反应强化反应精馏生产乙酸乙酯的过程并对相应的操作参数加以优化,得到了质量分数为 99.3% 的乙酸乙酯,同时在塔底得到了质量分数为 96% 的乙二醇,生产过程的能耗为 366 kW。

关键词:辅助化学反应;反应精馏;乙酸乙酯;强化;纯度

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0193-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.046

Simulation and optimization of production of ethyl acetate and ethylene glycol with reactive distillation intensified by auxiliary chemical reaction

LIU Xu-jiang, ZHANG Lei*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The auxiliary chemical reaction is used to intensify the reactive distillation in the production of ethyl acetate, and water in the system is removed through the reaction between ethylene oxide and water, which improves the purity of product greatly and reduces the energy consumption due to that the ring cleavage reaction of ethylene oxide releases a plenty of heat. The process using auxiliary chemical reaction to intensify the reactive distillation in the production of ethyl acetate is simulated by Aspen Plus software and the corresponding operating parameters are optimized. The ethyl acetate produced has a mass fraction of 99.3%. At the same time, ethylene glycol with a mass fraction of 96% is obtained at the bottom of the column. The energy consumption of production process is 366 kW.

Key words: auxiliary chemical reaction; reactive distillation; ethyl acetate; intensify; purity

乙酸乙酯是一种常见的绿色有机溶剂,主要作为溶剂、黏合剂、提取剂、香料原料等使用^[1]。传统的乙酸乙酯生产工艺是反应器加后续的分馏精馏塔的模式^[2-4]。为获得高的转化率,反应精馏生产乙酸乙酯的工艺被提出,而反应精馏工艺采用的是多塔结构^[5],因为乙酸乙酯生产过程中乙酸乙酯与水及其他物质形成共沸物使采用单塔结构工艺难以得到较高纯度的乙酸乙酯产品^[2],要得到纯度较高的产品需要采用多塔结构,而采用多塔结构主要是为了消除共沸物,提高乙酸乙酯的纯度。如能够采用其他方法消除体系中形成的共沸物,就可以减少设备数量的同时使产品的纯度提高。对于这些问题,许多的工艺方法被提出,如反应精馏萃取耦合工艺^[6]、隔壁塔反应精馏技术^[7]。本文中通过辅助化学反应强化主反应,通过辅助反应消耗共沸物中的水,打破了共沸,从而达到了减少设备数量和提高产

品纯度的目的。

1 研究内容

采用环氧乙烷强化反应精馏生产乙酸乙酯的工艺,利用环氧乙烷与水的反应来消除乙酸乙酯与水在塔顶形成的共沸物,从而使乙酸乙酯的纯度得以提高。具体的化学反应方程式如图 1 所示。

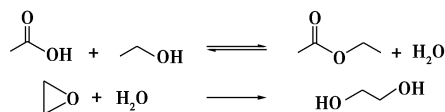


图 1 反应体系的化学方程式

由于乙酸与乙醇的酯化反应是可逆反应,反应存在化学平衡使反应物不能充分反应,采用反应精馏的方法可以使产物乙酸乙酯和水不断地移出,化学平衡正向移动,使得反应物的转化率大大提高,同时由于环氧乙烷的加入消耗了乙酸乙酯与水共沸物

中的水,生成的乙二醇是重组分由塔底排出,使得塔顶产品的乙酸乙酯纯度提高;环氧乙烷的开环反应是强放热反应^[8],放出的大量的热也可以用于反应精馏,使得反应精馏的能耗降低。

2 辅助化学反应强化反应精馏的模拟

2.1 反应精馏塔

在本研究中,反应精馏塔有 3 股进料,乙酸由塔上部进料,乙醇由下部进料使得重组分乙酸和轻组分的乙醇在上升和下降的过程中充分接触使反应更加充分,同时生成的水下移塔底,故环氧乙烷由乙醇的下部加入,使环氧乙烷与水反应,随着环氧乙烷的上升继续与塔顶的水反应打破共沸。对此过程的模拟采用的是 Aspen Plus 中的严格计算 (radfrac) 模块。此模块适用于两、三相体系,同时也适用于窄、宽程沸点,以及液相表现为强非理想性的物系^[9]。

2.2 物性方法的选择

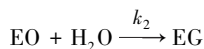
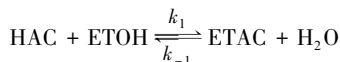
物性方法的正确选择对模拟结果的准确性有极大的影响,由于模拟中物质的乙酸、乙醇、乙酸乙酯为非理想体系,故选择 NRTL 体系进行计算,因为 NRTL 不仅适合于非理想体系而且计算更易于收敛。同时考虑到乙酸的缔合效应,应采用 Hayden-O'Connell 方程,故最终采用 NRTL-HOC 物性方法^[10-11]。对于 NRTL 模型中的二元交互参数采用文献^[12]中的数据,缺失的数据采用基团贡献法 UNIFAC 估算得到。通过计算得到的相应物质共沸点的组成和温度值与实验值进行对比如表 1 所示。从表 1 中数据可知,计算值与实验值相差不大,可以确保计算结果的可靠性。

表 1 乙酸乙酯系统的共沸组成和共沸温度

组分	实验值 ^[12]		模拟值	
	摩尔组成	温度/°C	摩尔组成	温度/°C
ETOH/ETAC/ H ₂ O	[0.1126, 0.5789, 0.3085]	70.23	[0.1009, 0.6093, 0.2898]	70.04
ETAC/H ₂ O	[0.6885, 0.3115]	70.38	[0.6605, 0.3395]	70.16
ETOH/ETAC	[0.462, 0.538]	71.81	[0.4572, 0.5428]	71.81
ETOH/H ₂ O	[0.9037, 0.0963]	78.17	[0.9016, 0.0984]	78.18

2.3 初值的确定及动力学参数

模拟中采用纯乙酸、乙醇和环氧乙烷进料,摩尔流量都是 50 kmol/h。动力学参数采用了文献^[5, 8]中提供的在酸均相催化下的动力学数据,其反应方程式如下:



$$-r_{\text{HAC}} = k_1 \exp(-E_1/RT) \times c_{\text{HAC}} c_{\text{ETOH}} - k_{-1} \exp(-E_1/RT) \times c_{\text{ETAC}} c_{\text{H}_2\text{O}} - r_{\text{EO}} = k_2 \exp(-E_2/RT) c_{\text{EO}} c_{\text{H}_2\text{O}}$$

反应动力学参数和活化能值见表 2。

表 2 反应动力学参数和活化能值

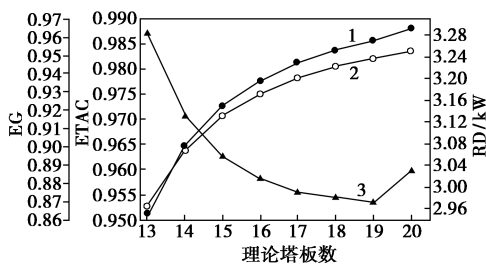
参数	k_1	k_{-1}	k_2	$E_1/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_2/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
数值	2.8×10^7	7.1×10^6	3.15×10^6	41.868	79.373

在 Aspen Plus 软件中输入相应的反应动力学数据后,对反应精馏塔中的其他操作变量进行进一步优化。其他操作变量包括理论塔板数、乙酸的精料位置、乙醇的精料位置、环氧乙烷的精料位置、乙酸的进料量、乙醇的进料量、环氧乙烷的进料量等。

3 反应精馏塔操作参数的优化

3.1 理论塔板数的优化

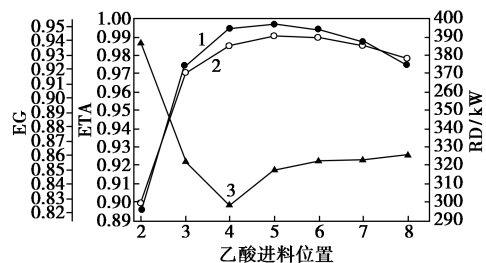
理论塔板数对乙酸乙酯的纯度、塔底乙二醇的纯度以及塔釜的能耗的影响如图 2 所示,从图 2 中可以看出,在理论塔板数增加到 19 块板时,乙酸乙酯和乙二醇的纯度增加得比较缓慢,而能耗却显著地增加了,故最终以 19 块板为反应精馏塔的理论塔板数。



1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图 2 理论塔板数对产品纯度和能耗的影响

3.2 乙酸进料位置的优化



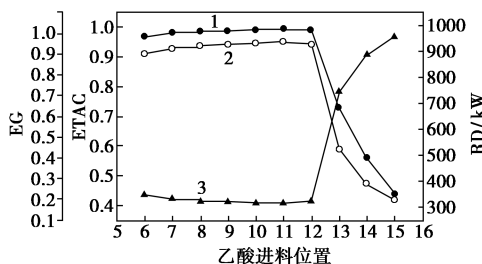
1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图 3 乙酸进料位置对产品纯度和能耗的影响

乙酸进料位置对产品纯度和能耗的影响如图3所示,乙酸在第4、5块板时产品纯度变化量很小,但是能耗变化量却很大,所以选则第4块板为乙酸进料板。

3.3 乙醇进料位置的优化

乙醇进料位置对产品纯度和能耗的影响如图4所示,乙醇的进料位置在10、11、12块板时产品的纯度、能耗都比较接近,在11块板作为进料板时有细微的优势,所以决定第11块板作为乙醇的进料板。

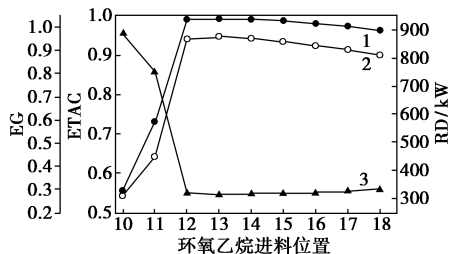


1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图4 乙醇进料位置对产品纯度和能耗的影响

3.4 环氧乙烷进料位置的优化

乙醇进料位置对产品纯度和能耗的影响如图5所示,环氧乙烷进料位置为12、13、14块板时产品的纯度和能耗相差很小,在13块板时稍有优势,所以第13块板为环氧乙烷的进料塔板。从图5中可以看出,当环氧乙烷的进料塔板数小于等于乙醇的进料塔板数时产品的纯度就会很低,能耗很高,所以环氧乙烷的进料位置一定要在乙醇的进料位置以下,以使得反应能够得到更好地强化与耦合。



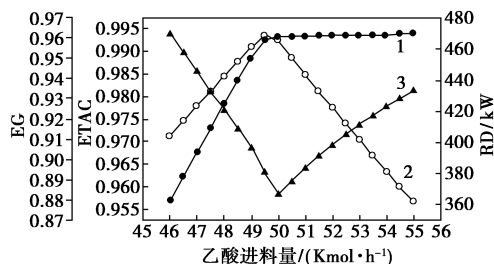
1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图5 环氧乙烷进料位置对产品纯度和能耗的影响

3.5 乙酸进料量的优化

乙酸进料量对产品纯度和能耗的影响如图6所示,当乙酸的进料量为49.5、50 kmol/h时,产品的纯度变化量不是很明显,但是能耗在50 kmol/h时却比49.5 kmol/h时要小,故最终选择50 kmol/h为乙酸进料量。从图6中可以看出,在超过50 kmol/h

后,塔顶的乙酸乙酯的纯度基本不变,而乙二醇的纯度不断下降,这可能是乙酸作为重组分由塔底排出降低了塔底产品的纯度,同时由于乙酸的加入使得塔底的能耗增加了。

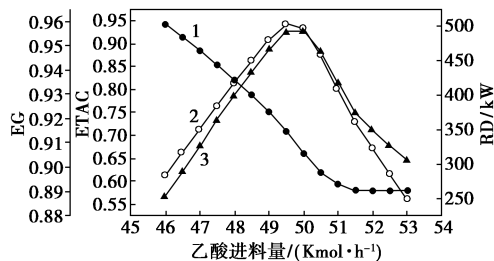


1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图6 乙酸进料量对产品纯度和能耗的影响

3.6 乙醇进料量的优化

乙醇进料量对产品纯度和能耗的影响如图7所示,在乙醇的进料量为49.5 kmol/h时,产品纯度有最大值,而且能耗随着乙醇的加入而不断减小,为了保证产品的一定纯度,故选择乙醇的进料量为49.5 kmol/h。

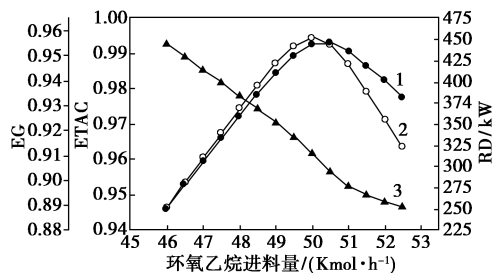


1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图7 乙醇进料量对产品纯度和能耗的影响

3.7 环氧乙烷进料量的优化

乙酸进料量对产品纯度和能耗的影响如图8所示,能耗随着环氧乙烷的加入而逐渐降低,在环氧乙烷的进料量为50 kmol/h时取得最大值,故50 kmol/h为环氧乙烷的进料量。

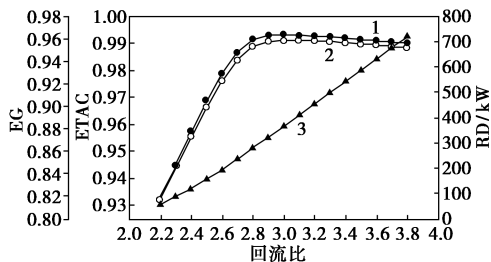


1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图8 环氧乙烷进料量对产品纯度和能耗的影响

3.8 回流比的优化

精馏塔的回流比对产品纯度和能耗有着很大的影响,特别是对能耗的影响巨大,能耗随着回流比的增大而增大,提高回流比也能使产品的纯度有所增加。回流比对产品纯度和能耗的影响如图 9 所示,能耗基本上随着回流比的增加而线性增加,在回流比为 3 时产品纯度最大,故最终选择的回流比为 3。

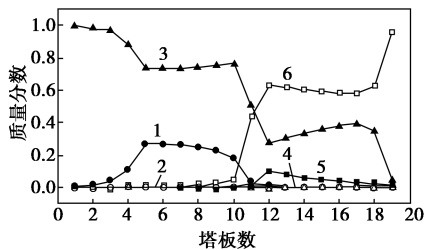


1—乙酸乙酯的质量分数;2—乙二醇的质量分数;3—塔底的能耗

图 9 回流比对产品纯度和能耗的影响

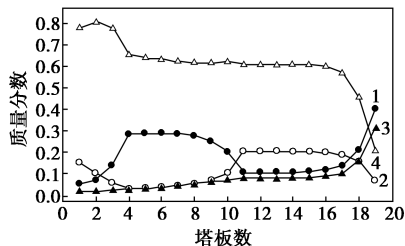
4 结果与讨论

通过优化后得到的塔板上各组分组成情况如图 10 所示,而不加入环氧乙烷的反应精馏塔的各塔板的组成分布如图 11 所示,从图中可以看出,由于环氧乙烷的加入使塔顶乙酸乙酯的质量分数由 77.7% 上升到 99.2%。



1—AA;2—H₂O;3—ETAC;4—EHO;5—EO;6—EG

图 10 辅助反应强化反应精馏各塔板的组成分布



1—AA;2—EHO;3—ETAC;4—H₂O

图 11 无反应强化反应精馏各塔板的组成分布

将此结果与不加入环氧乙烷的结果和文献 [11] 中结果进行对比,结果如表 3 所示,环氧乙烷

的加入使得单塔就可以得到高纯度的乙酸乙酯,不仅使得产品的纯度提高,而且使塔的数量和冷凝器的数量都减少了,同时能耗也降低了,达到了对反应精馏生产乙酸乙酯过程的强化。

表 3 反应精馏生产乙酸乙酯各工艺结果对比

	塔顶		塔底			能耗/ kW
	ω -ETAC/ %	ω -H ₂ O/ %	N_1	ω -EG/ %	N_2	
辅助化学反应强 化反应精馏	99.3	微量	1	96	1	366
无环氧乙烷反应 精馏	77.7	12.4	1	—	1	1969
反应精馏生产乙 酸乙酯文献值 ^[11]	95.3	3.18	2	—	2	—

参考文献

- [1] 李明月. 响应面法优化乙酸乙酯催化精馏过程参数[D]. 大连: 大连理工大学化学化工学院, 2013.
- [2] 张丽琴, 吴云龙, 曾义红. 乙酸乙酯反应精馏生产工艺模拟研究[J]. 上海化工, 2006, 31(10): 10-13.
- [3] Tang Y T, Huang Y P, Huang H P, et al. Design and control of an ethyl acetate process: Coupled reactor/column configuration [J]. Journal of Process Control, 2005, (15): 435-449.
- [4] Yadollah Tavan, Seyyed Hossein Hosseini. Design and simulation of a reactive distillation process to produce high-purity ethyl acetate [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44(4): 577-585.
- [5] 李柏春, 肖连杰, 张文林. 乙酸乙酯反应精馏新工艺的研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(5): 40-43.
- [6] 李春利, 李莉洁, 方静. 复合溶剂间歇萃取精馏分离乙酸乙酯-乙醇物系[J]. 石油化工, 2010, 39(11): 1232-1235.
- [7] 杨德连, 孙兰义, 李军, 等. 催化精馏隔壁塔合成乙酸乙酯的模拟研究[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(7): 889-892.
- [8] 陈菲. 环氧乙烷水合制乙二醇新工艺及其过程模拟研究[D]. 青岛: 中国海洋大学化学化工学院, 2011.
- [9] 孙兰义. 化工流程模拟实训[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 93-94.
- [10] 冯震恒, 张忠诚. 乙酸乙酯生成过程的间歇反应精馏的模拟和优化[J]. 山东大学学报: 工学版, 2010, 40(3): 154-158.
- [11] 项汉银. 反应精馏合成乙酸乙酯的实验研究与模拟[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(6): 789-792.
- [12] I-Kuan Lai, Shih-Bo Hung, Wan-Jen Hung, et al. Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetates production with azeotropic feeds [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62: 878-898. ■