

碳酸丙烯酯生产工艺分离工段的模拟优化

李瑞端¹, 王佳楠¹, 张 薇², 戴传波^{1*}

(1. 吉林化工学院石油化工学院, 吉林 吉林 132022;

2. 吉林石化工程学校, 吉林 吉林 132022)

摘要:利用 Aspen Plus 模拟软件对 CO₂ 捕集生产碳酸丙烯酯精馏工段进行模拟优化。首先根据物系性质选取合适的热力学方法和模拟模型,再对待分离组分进行分析,确定合适的分离序列,即采用双塔精馏,主要产品碳酸丙烯酯在一塔塔釜获得,副产品丙二醇在塔塔釜获得;运用 Aspen Plus 中的 DSTWU 模块,确定精馏塔的初始参数。在初始参数下,利用 Aspen Plus 的 RadFRac 模块对二塔进行严格计算,并通过多次优化得到了合适的进料温度、操作压力;利用 Sensitivity 模块进行灵敏度分析,得到 2 个塔的进料位置、回流比、馏出比等参数的优化结果。产品 PC 质量分数达到 99.6%,产品 PG 质量分数达到 99.9%,达到分离要求。

关键词:碳酸丙烯酯;流程模拟;Aspen Plus

中图分类号:TQ028.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0183-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.042

Simulation and optimization of separation section in production process of propylene carbonate

LI Rui-duan¹, WANG Jia-nan¹, ZHANG Wei², DAI Chuan-bo^{1*}

(1. Institute of Petrochemical Technology, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. Jilin Shihua Gongcheng Xuexiao, Jilin 132022, China)

Abstract: This paper mainly uses the Aspen Plus simulation software to simulate and optimize the distillation section in the production of propylene carbonate by capture of CO₂. Firstly, the suitable thermodynamic method and simulation model are selected according to the physical properties of substances. And then, the components to be separated are analyzed in order to determine appropriate separation sequence. Finally, the double columns distillation process is employed, in which the main product propylene carbonate is obtained at the kettle of the first column and the by-product propylene glycol is obtained at the kettle of the second column. The DSTWU module in Aspen Plus is used to determine the initial parameters of distillation columns. Given the determined initial parameters, the RadFRac module in Aspen Plus is used to carry out rigorous calculation on two columns, and the proper feeding temperature and operating pressure are obtained through several times of optimization. The sensitivity module is used to do sensitivity analysis, and the optimization results of feeding position, reflux ratio and distillate ratio for both two columns are obtained. The mass fraction of propylene carbonate product reaches 99.6% and that of propylene glycol product reaches 99.9%, both meeting the separation requirements.

Key words: propylene carbonate; process simulation; Aspen Plus

碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)在常温常压下是略带芳香味的液体,纯净时无色透明,无毒无刺激性,熔点-49℃,沸点 240℃,闪点 143.35℃^[1]。碳酸丙烯酯不仅是一种性能优良的高沸点、高极性有机溶剂,而且还是重要的有机化工产品,在有机合成、气体分离、电池介电质^[2]及金属萃取^[3]等领域得到了广泛应用。

随着全球工业的发展,工业废气 CO₂ 的排放量越来越大,对环境带来的危害越来越严重,加之石油、煤炭等石化能源的日渐枯竭,研究者迫切希望能

回收利用 CO₂,将 CO₂ 通过化学手段转化成对人类有用的化学产品^[4-8],这样既减少工业废气的排放,减少温室效应对环境的破坏,再者也能补充新的碳源,弥补石化能源的不足。因此,捕集回收并利用 CO₂ 造福人类,这一领域的开发意义重大。

本文中主要是回收热电厂的废气 CO₂,并使其与环氧丙烷反应合成碳酸丙烯酯,副产物为丙二醇,整个工艺过程无三废排除,实现绿色生产。碳酸丙烯酯的生产方法有很多,最早工业化制备碳酸丙烯酯是用 1,2-丙二醇和光气进行合成^[9],尿素与

1,2-丙二醇反应合成碳酸丙烯酯的路线^[10],丙二醇与二氧化碳法合成碳酸丙烯酯^[11],这几项技术由于各自的缺陷限制了其实现工业化。本文中的研究方法是一条既环保又经济的工艺路线。在整个工艺过程中,能耗是面临的主要问题,实现既能降低能耗又不增加设备投资和操作费用的工艺路线是本文中的主要研究内容。近年来采用流程模拟软件对某个工艺、工段、装置或者某个单元进行模拟优化的研究越来越多^[12-16],模拟优化对工艺设计和生产操作都具有重要的理论意义^[17-19]。本文中主要针对碳酸丙烯酯粗产品的精制流程进行模拟优化。

1 碳酸丙烯酯-丙二醇精馏分离工艺

1.1 精馏方法选择

本课题需要分离的物质是碳酸丙烯酯(PC)和丙二醇(PG),因此需要判断二者的气液相关系,做气液相图。由气液相图可见,2条线没有交叉与重叠,所以碳酸丙烯酯(PC)和丙二醇(PG)不形成共沸物,而且碳酸丙烯酯与丙二醇的相对挥发度不接近于1,所以特殊精馏并不适合,所以本模拟采用普通精馏,第一塔为常压精馏塔,第二个塔为高压精馏塔。

1.2 精馏分离工艺流程

依据前面的分析可设计精馏流程如图1所示,碳酸丙烯酯粗产品通过换热器和泵从塔中下部进入预制精馏塔进行分离,釜液一部分经再沸器后用换热器换热冷却流入储罐作为副产物进行储存,另一部分通过回流泵从塔下部进入塔回流,塔顶蒸气经冷却器冷却换热后经泵进入精制精馏塔中下部进行精馏,精制精馏塔塔顶蒸气经冷却器冷却流入储罐,

一部分进行封存,一部分通过回流泵从塔上部进入塔回流,塔釜得到主产物碳酸丙烯酯。

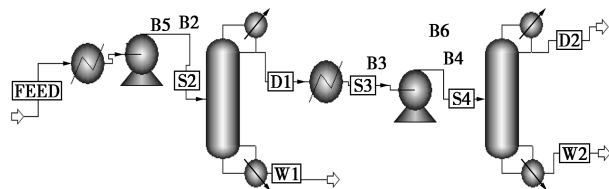


图 1 精馏工艺模拟流程

2 模拟计算与优化分析

2.1 模拟规定

气液平衡采用 NRTL 模型,模拟计算依据见表1。

表 1 精馏模拟计算依据

Component 组分	原料质量分数/%	分离要求
碳酸丙烯酯(PC)	94.1	≥99%
丙二醇(PG)	3.2	≥99%
环氧丙烷(PO)	1.5	
水(H ₂ O)	1.2	
Total	100	

2.2 模拟计算

严格精馏塔 B5 塔输入实际回流比 1.832,实际所需理论板数 23 块,第 13 块板进料,塔顶馏出比 0.127 4,塔顶压力 0.02 MPa,全塔压降 0.03 MPa。严格精馏塔 B6 输入实际回流比 0.145,实际所需理论板数 22 块,第 10 块板进料,塔顶馏出比 0.686 9,塔顶压力 1 MPa,全塔压降 0.5 MPa。

(上接第 182 页)

(2) 利用 Aspen Plus 模拟软件设计,以 C₃H₈ 为吸收剂,设定经过常规净化后的沼气中 CH₄、CO₂、N₂ 的体积分数分别为 83%、5%、12%,进行溶剂吸收除氮净化试验模拟。

(3) 利用吸收和解吸过程的模拟实验结果,通过优化分析,设计了一套中试规模的沼气除氮净化的工艺。经模拟发现,原料气中 N₂ 体积分数由 12.0%降低到了 5.6%,产品气中 CH₄ 体积分数提升到了 91.3%,CO₂ 体积分数降低至了 0.9%。

参考文献

[1] 郭晓慧.餐厨垃圾厌氧消化产甲烷工艺特性及其微生物学机理

研究[D].杭州:浙江大学,2014.

[2] 蒋滔,李平,任桂英,等.餐厨垃圾与玉米秸秆混合中温发酵产气效果模拟[J].生态与农村环境学报,2015,(1):124-130.

[3] 罗东晓.垃圾填埋场沼气的合理利用途径[J].天然气工业,2011,(9):128-130,146.

[4] 郑祥,杨勇,雷洋.中国城市垃圾填埋场沼气发电潜力分析[J].环境保护,2009,(4):19-22.

[5] 李玉俊,何群,赵春梅.垃圾填埋场沼气爆炸原因分析及防护[J].中国沼气,2002,(2):29-31.

[6] 李胜,肖友程,卢朝霞,等.沼气净化制取高纯度生物质甲烷技术进展[J].现代化工,2014,34(11):19-23.

[7] 张于峰,马九贤,孙延禄,等.丙烷及其混合物作为空调制冷剂可行性研究[J].制冷学报,1999,(2):20-26. ■

2.3 模拟优化分析

2.3.1 回流比与馏出比优化分析

系统中的 Design Specifications(设计规定)通过调整回流比和馏出比,使分离要求、回收率等达到规定指标。回流比直接影响产品质量,馏出比影响产品收率。调节回流比和馏出比,给出一范围并运行。得到结果为 B5 塔收敛后回流比由原来的 2.500 53 减小为 1.854 79, B6 塔收敛后回流比由原来的 0.145 153 变化为 0.163 414。又因为进料组成一定,所以 2 塔馏出比变化很小。

2.3.2 进料位置模拟分析

同样理论板数的精馏塔,在不同的进料位置,只要通过调节相应的回流比,一般都能满足分离要求。但进料位置不同,在满足相同分离要求前提下,所需要的回流比或热负荷、能耗是不一样的。希望精馏塔在满足规定分离要求的前提下,回流比或热负荷越小越好,最佳进料位置所对应的回流比和热负荷最小。

进入 Model Anlysis Tools/Sensitivity 页面,建立灵敏度分析项目 S-1、S-2,输入数据,运行得到结果,可看到进料位置变化,所需回流比也随着变化。以进料板数为 X 轴,回流比为 Y 轴作图 2。

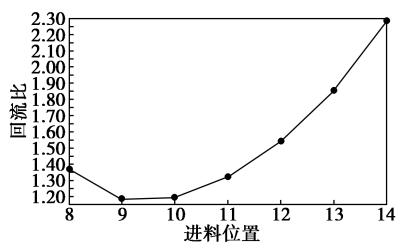


图2 B5塔进料板对回流比灵敏度分析曲线图

由图2可看出曲线呈现抛物线形状,曲线的最低点即对应着最小回流比和最佳进料位置,此时最小回流比为 1.182 32,对应的最佳进料位置为 9 块板。

对于精馏塔 B6,以进料板数为 X 轴,回流比为 Y 轴作图 3。

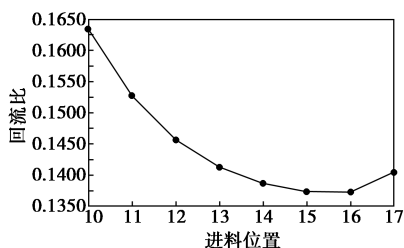
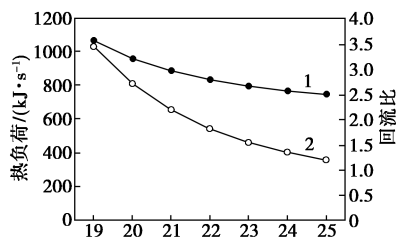


图3 B6塔进料板对回流比灵敏度分析曲线图

由图3可看出曲线呈现抛物线形状,曲线的最低点即对应着最小回流比和最佳进料位置,此时,最小回流比为 0.137 3,对应的最佳进料位置为 16 块板。

2.3.3 塔板数-热负荷(NQ)曲线模拟分析

NQ 曲线可以优化塔板数和进料位置。NQ 曲线能够给出在最佳进料位置下不同塔板数对应的热负荷,NQ 曲线的目标函数不仅仅局限于热负荷,也包括回流比。每个塔板数下主进料都是在最佳位置进料,产品出料、其他进料、中段循环和分相器的位置随塔板数变化而变化,NQ 曲线记录了每个塔板数及其他变量变化后精馏塔的详细结果。NQ 曲线有以下几个优点:①NQ 曲线在设计阶段使用与模拟相同的模块,消除了初步设计和严格计算之间的迭代,此迭代是为了弥补模拟中设计阶段的简捷模块和严格模块的差距;②NQ 曲线分析可以缩短过程模拟的周期;③与使用初步设计工具相比,通过 NQ 曲线设计能处理多个塔。NQ 曲线主要分析回流比、再沸器与冷凝器负荷随不同总板数变化的数据曲线。以 X 轴为总板数,Y 轴为再沸器负荷、回流比制 NQ 曲线图。B5 精馏塔 NQ 曲线图见图 4。



1—塔板数对热负荷的影响;2—塔板数对回流比的影响

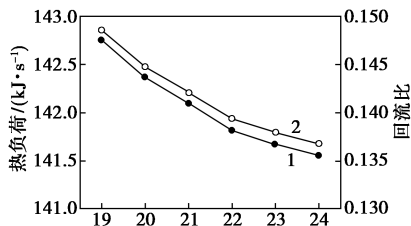
图4 B5塔理论板数与回流比、热负荷的关系

可看出,当总板数逐渐增加时,回流比、再沸器热负荷快速下降,其中在 23 块板后下降速度相对变缓。但在满足分离要求的前提下,从经济性的角度出发,希望回流比和热负荷越小越好,由图 4 可见当塔板数为 25 块时,回流比和热负荷最小,但因为图 4 曲线未呈现出最低点,于是将塔板数改为 26 块,但结果不收敛,所以最后认定 B5 塔塔板数为 25 块时,回流比和热负荷最小。

对 B6 精馏塔仍然以 X 轴为总板数,Y 轴为再沸器负荷、回流比制 NQ 曲线图,见图 5。

可看出,当总板数逐渐增加时,回流比、再沸器热负荷快速下降,其中在 22 块板后下降速度相对变缓。但在满足分离要求的前提下,从经济性的角度出发,希望回流比和热负荷越小越好,由图 5 可见当

塔板数为 24 块时,回流比和热负荷最小,但因为图 5 曲线未呈现出最低点,于是将塔板数改为 25 块,但结果不收敛,所以最后认定 B5 塔塔板数为 24 块时,回流比和热负荷最小。



1—塔板数对热负荷的影响;2—塔板数对回流比的影响

图 5 B6 塔理论板数与回流比、热负荷的关系

3 结论

(1)由气液相平衡图分析可知,碳酸丙烯酯(PC)和丙二醇(PG)不形成共沸物,而且碳酸丙烯酯与丙二醇的相对挥发度不接近于 1,使得普通精馏就可以较好地分离碳酸丙烯酯-丙二醇。

(2)应用 Aspen Plus 模拟软件对精馏分离碳酸丙烯酯-丙二醇双塔工艺流程进行研究,得到优化工艺操作参数。在此条件下,通过计算模拟该双塔工艺流程,可得到质量分数为 99.9% 的丙二醇与 99.6% 的碳酸丙烯酯产品。

(3)B5 塔经过模拟优化最终选定最佳回流比为 1.182 32,对应的最佳进料位置为 9 块板,总板数为 25 块时塔热负荷最小;B6 塔经过模拟优化最终选定最小回流比为 0.137 3,对应的最佳进料位置为 16 块板,总板数为 24 块时塔热负荷最小。

参考文献

- [1] 陈久标.环氧丙烷与二氧化碳合成碳酸丙烯酯[J].辽宁化工,2011,40(8):838-841.
- [2] 唐占忠.新型催化剂下碳酸丙烯酯合成条件的优化[J].化学研究与应用,1997,9(4):366-367.
- [3] 周学良.碳酸丙烯酯脱碳脱硫技术在天然气净化工艺中的应用

[J].石油与天然气化工,2006,150(3):17-25.

- [4] Wang X Y, Liu S Q, Huang K L, *et al.* Fixation of CO₂ by electrocatalytic reduction to synthesis of dimethyl carbonate in ionic liquid using effective silver-coated nanoporous copper composites[J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21(8): 987-990.
- [5] Nicolas E, Li C J. Conversion of carbon dioxide and olefins into cyclic carbonates in water[J]. Green Chemistry, 2007, 9: 213-215.
- [6] 张跃,李静,严生虎,等.Ce 助剂对 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 在 CO₂ 加氢合成二甲醚的性能影响[J].化工进展,2011,30(3):542-546.
- [7] Wang J L, Wang J Q, He L N, *et al.* A CO₂/H₂O₂-tunable reaction: Direct conversion of styrene into styrene carbonate catalyzed by sodium phosphotungstate/*n*-Bu₄NBr[J]. Green Chemistry, 2008, 10: 1218-1223.
- [8] Dorner R W, Hardy D R, Williams F W, *et al.* K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: Detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase[J]. Appl Catal A, 2010, 373: 112-121.
- [9] 赵艳敏,刘绍英,王公应.碳酸丙烯酯/碳酸乙烯酯的制备技术研究进展[J].现代化工,2005,25(S1):19-22.
- [10] 王元,曹广安,宋振久,等.尿素与丙二醇合成碳酸丙烯酯的中试研究[J].化肥工业,2014,3:64-66,71.
- [11] 赵元,漆新华,何良年,等.碳酸丙烯酯合成的工艺绿色化进展[J].化学世界,2008,(11):696-699.
- [12] 唐勇,沈本贤,张庆芳,等.热敏性物质精馏系统的模拟优化[J].现代化工,2008,28(S1):141-143.
- [13] 罗舜皓,刘忠德,俞燕龙,等.丙烯酸精制单元急冷塔的模拟[J].甘肃科技,2010,26(6):21-24.
- [14] 潘有江,刘志刚,崔嘉敏,等.降低丙烯酸装置轻组分分馏塔蒸汽消耗量的措施[J].石化技术与应用,2012,30(1):56-58.
- [15] 方晓明.丙烯酸精制单元轻组分分馏塔的流程模拟[J].石油化工应用,2008,27(5):58-61.
- [16] 李武东,黄前程,朱志亮.醋酐精馏工艺模拟计算与优化设计[J].现代化工,2016,36(7):181-185.
- [17] 刘绪江,张雷.醋酸-水萃取精馏萃取剂的选择及过程模拟和优化[J].现代化工,2015,35(8):165-168.
- [18] 佟昊,董守亮.影响精馏操作的主要因素及精馏节能技术浅析[J].中国石油和化工标准与质量,2012,33(12):29.
- [19] 徐忠,陆恩锡.蒸馏过程进料位置优化[J].化学工程,2008,(7):74-78.■

新型高密度存储材料与器件项目启动

日前从中科院获悉,10月17日,国家重点研发计划“战略性先进电子材料”重点专项“新型高密度存储材料与器件”项目启动会在中国科学院微电子研究所召开。

“新型高密度存储材料与器件”面向大数据时代对海量数据存储和处理的需求,研究相变、阻变、铁电等新型存

储材料和器件的设计与制备关键技术,发展用于高密度存储阵列的选通器件及三维集成技术,研制兼具信息存储、逻辑、运算、编解码等多功能的新型原型器件以及柔性阻变存储器原型器件,将为我国发展具有自主知识产权的新型高性能存储材料与器件奠定技术基础。(中化新网)