

二甲醚羰基化制乙酸甲酯工艺中精制分离过程的模拟计算

赵特特^{1*}, 秦建昕², 周静³

(1. 中国石油大学化学工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710065; 3. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要:利用 Aspen Hysys V9.0 软件建立工艺流程, 对二甲醚生产精制分离过程中塔的温度、压力等操作参数随塔板数的变化做了分析, 经过二甲醚回收塔后乙酸甲酯的摩尔分数由原来的液相中的 0.087 7 提高到 0.285 9, 气相中的乙酸甲酯摩尔分数降低为 0.000 1, 二甲醚的摩尔分数由液相中的 0.891 0 提高为气相中的 0.970 0, 进而回收使用。经过乙酸甲酯精馏塔后, 液相中乙酸甲酯的摩尔分数由原来的 0.285 9 提高为 0.990 0, 二甲醚精制塔最小回流比优化为 0.12, 塔顶温度为 18.63℃, 塔底温度为 31.82℃, 乙酸甲酯精制塔回流比优化后为 0.10, 塔顶温度为 19.77℃, 塔底温度为 112℃。

关键词:二甲醚; 乙酸甲酯 HYSYS 模拟; 工艺参数

中图分类号: TQ32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0225-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.052

Simulation calculation on refinement separation process in preparation of methyl acetate via carbonylation of dimethyl ether

ZHAO Te-te*, QIN Jian-xin, ZHOU Jing

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710065, China;

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The process flow is established by means of Aspen Hysys V9.0 software. The influences of the number of plates on temperature, pressure and other operating parameters for the tower in the refinement and separation process of dimethyl ether production are analyzed. After treatment in dimethyl ether recovery tower, the molar fraction of methyl acetate increases from 0.087 7 in the original liquid phase to 0.285 9, the molar fraction of methyl acetate in the gas phase decreases to 0.000 1 and the molar fraction of dimethyl ether increases from 0.891 0 in the liquid phase to 0.97 in the gas phase. And then dimethyl ether in the gas phase is recycled for use. After being processed in the methyl acetate distillation column, the molar fraction of methyl acetate in the liquid phase increases from 0.285 9 to 0.99. The column top temperature is 18.63℃ and the bottom temperature is 31.82℃ when the minimum reflux ratio for the dimethyl ether refining column is optimized to 0.12. The column top temperature is 19.77℃ and the bottom temperature is 112℃ when the reflux ratio for the methyl acetate refining column is optimized to 0.1.

Key words: dimethyl ether; Hysys simulation for methyl acetate; process parameters

乙酸甲酯(MA)又名醋酸甲酯,是目前应用最广泛的脂肪酸酯之一,具有优良的溶解性能,广泛用于涂料、油墨、胶黏剂、医药及农药中间体领域。乙酸甲酯为快干型溶剂,能溶解丙烯酸、乙烯基、硝基纤维素、环氧聚酯、聚氨酯、酚醛树脂等多种树脂,比丙酮具有更高的闪点,在国际逐渐用于替代丙酮、丁酮、甲苯等苯类和酮类溶剂。随着我国对环保、健康安全问题的日益重视,建筑、汽车、香精香料和彩色印刷业的迅速发展,以及国外对我国出口产品安全环保要求越来越严格,国内乙酸甲酯需求量持续快速增长^[1]。由于二甲醚羰基化制乙酸甲酯生产原料来源丰富,工艺技术简单可靠,经济潜力十分可观,所以是生产MA的最佳方法。

1 工艺流程简介

新鲜的CO原料S3经压缩机K-100加压至S4后,与下游循环来的S16经混合器MIX-100混合为S13。DME进料S1经过加热器E-100加热至S2后与S13经过MIX-101混合后进入反应器CRV-100,反应后的气相物流S6经加热器E-101加热后进入闪蒸罐V-100。闪蒸罐液相出料S21进入二甲醚回收塔T-100,塔底出料S11进入MA精制塔T-101,精制塔T-101塔顶出料为S19,塔底出料S20,其中塔底MA的质量流量为4586 kg/h,占塔进料S11的40%。总的工艺流程如图1所示^[2]。

收稿日期:2017-08-25;修回日期:2018-04-16

作者简介:赵特特(1994-),男,硕士生,研究方向为流程模拟,通讯联系人,15029673512@163.com。

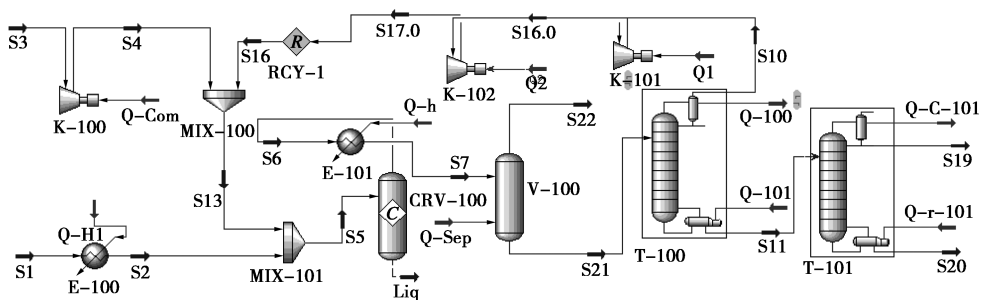


图 1 工艺流程图预览

2 精制分离过程模块分析

在确定了物料平衡和选定了塔板数之后,就可以着手确定塔的操作条件:压力、温度和回流量等。下面主要讨论二甲醚回收塔和乙酸甲酯精馏塔各点的温度和压力,确定操作压力和温度的主要手段是热量平衡和相平衡计算^[3]。

2.1 二甲醚回收塔分析

二甲醚的回收对于整个工艺流程的物料平衡及热量平衡至关重要,欲使二甲醚回收塔塔顶气相出料 S10 中二甲醚含量达到规定的指标,必须严格控制回收塔的操作参数,如温度、压力、回流比等。

2.1.1 温度

首先,通过精馏塔简捷计算出分离塔所需的理论板数和回流比,再通过严格算法进行参数优化,最后对分离塔各参数(包括塔板数和回流比)进行灵敏度分析,以确定最优的工艺条件,使精馏塔在满足分离要求的同时能耗达到最低。通过模拟得出塔顶冷凝器温度为 18.76℃,塔釜再沸器的温度为 38.14℃,全塔温降为 19.38℃,温差合理,使得全塔传热、传质在稳态下进行,全塔的温度随理论板数的变化如图 2 所示。

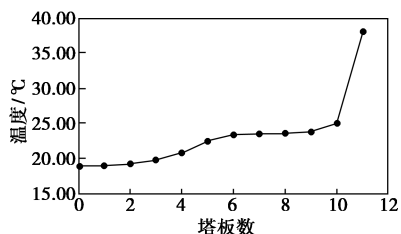


图 2 塔温随理论板数的变化关系

2.1.2 压力

精馏塔的操作压力对于产品的质量、全塔的操作费用以及安全等有着重要的影响,在二甲醚回收塔中规定塔顶冷凝器的压力为 500 kPa,塔底再沸器的压力为 516 kPa,全塔操作压降为 16 kPa。从稳态

模拟中可以清楚得到具体每块理论板上的压力随理论板数的变化关系如图 3 所示,以及塔顶冷凝器和塔底再沸器的热负荷值分别为 1.477×10^7 、 1.124×10^7 kJ/h。

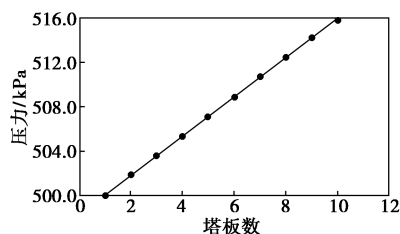


图 3 塔压与理论板数的关系

2.2 乙酸甲酯精馏塔分析

2.2.1 温度

乙酸甲酯精馏塔的温度分布完全不同于二甲醚回收塔,塔顶也同样采用液相全回流模式,规定塔顶冷凝器的操作温度为 20.16℃,塔底再沸器的温度为 111.5℃,全塔温差为二甲醚回收塔的 4.7 倍,可见要使乙酸甲酯的质量分数达到 99%,分离并不是很容易。图 4 清楚地展示了温度与理论塔板数的关系,可以看出在第 19 块板时温度明显上升,并且塔顶塔底热负荷分别为 2.072×10^6 、 2.554×10^6 kJ/h。

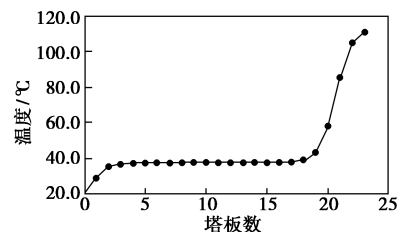


图 4 乙酸甲酯精馏塔温度与理论板数的关系

2.2.2 压力

在乙酸甲酯精馏塔中,塔顶冷凝器的压力规定与二甲醚回收塔的规定一致,均为塔顶冷凝器为 500 kPa,塔底再沸器 516 kPa,压降为 16 kPa。从稳态模拟中可以清楚地看到每块理论板上的压力与理论板数的关系,如图 5 所示。

(下转第 228 页)

度溶剂。因此,研究人员一直在努力开发可靠的取样和样品前处理制备程序,以简化工艺并减少资源的消耗。这一领域发展的一个例子就是开发了被动采样技术,笔者主要介绍了被动式采样器国内外的研究现状、类型原理及性能要求,阐述了被动采样器中吸附剂种类及其效果,并介绍了被动采样器近些年对土壤中挥发性有机物进行测定的研究及对被动采样器未来前景进行了展望。

1 被动采样器研究进展

1.1 国外被动采样器研究进展

自 1973 年 Palmes 和 Gunnison 首次成功研制出可定量分析 NO_2 的被动采样器后,许多学者出版了有关被动采样技术研究的文章,多集中在被动采样技术用于测量工作场所的暴露量方面的研究。

Saunders 于 1981 年出版的文章中表明,被动采样法已经应用到了室内环境空气的采样。1984 年,市场上已经出现多种被动采样器,如 PRO-TEK (DuPont)、Palmes 的 Palmes 采样管、VaporGard 的 MSA 采样器、国家矿山安全的 GASBADGE 采样器、对汞的采样器以及有机物和 CO_2 采样器。1986 年在卢森堡举行的有关扩散采样国际研讨会上,重点

介绍了工作场所中空气的监测。在这次会议之后,被动采样技术迅速发展,到 2002 年,被动采样器广泛应用于全世界^[2]。

1.2 国内被动采样器研究进展

近年来,我国被动采样器逐渐兴起。20 世纪 90 年代崔久思等^[3]研制了测定 SO_2 、 NO_2 、 CO_2 、 HCHO 和 NH_3 等气体的徽章式被动采样器,为我国开辟了研究被动采样器的先河。1994 年陈乐恬等^[4]利用被动采样的方法吸收空气中 NO_2 ;1996 年李晶等^[5]利用被动采样器监测大气中的 SO_2 ,并对比分析了主动采样和被动采样 2 种方法的优劣;2002 年付斌^[6]研究出了一种可以同时测定甲醛、二氧化氮和二氧化硫 3 种污染物的扩散被动监测方法。该方法用经过处理的活性炭纤维作为吸收材料,在采样后,经过洗脱、氧化等步骤转化成为 HCOO^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} ,利用离子色谱法测定所吸附的甲醛、二氧化氮和二氧化硫的质量分数。该实验中利用多组分的被动采样器分析了温度、相对湿度和采样风速对采样速率的影响,结果表明,该采样器在一般的室内外环境温度即 $-10\sim 35^\circ\text{C}$ 范围内都可以使用;该采样器可以在不同的湿度条件即 $20\%\sim 90\%$ 范围内进行正常采样,对 3 种污染物的采样速率不会产生影响;该采

(上接第 226 页)

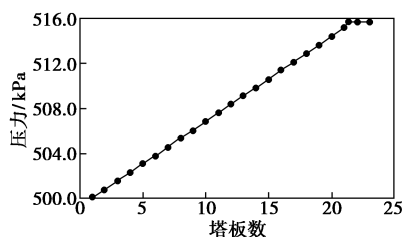


图 5 压力与理论板数的关系

2.3 压缩机

在本模拟中由二甲醚回收塔顶出来的二甲醚混合气体的循环利用至关重要,但是由于分离后的混合气体组成与反应进料的压力差别很大,并且由于采用一级压缩的出口气体温度过高难以继续压缩,为此采用二级压缩的方法使其压缩到 3 242 kPa,最终循环物流搭建起来,整个流程稳态收敛。

3 结论

(1)二甲醚回收塔在 47°C 、3 040 kPa 下进料分

离,塔顶冷凝器的压力为 500 kPa,塔釜再沸器的压力为 516 kPa,全塔温降为 19.38°C ,全塔压降为 16 kPa,满足稳态操作的要求。

(2)乙酸甲酯精馏塔在 38.14°C 、516 kPa 下进料分离,塔顶塔釜冷凝器再沸器的压力与二甲醚回收塔的一致,全塔压降为 16 kPa,温降为 73.36°C ,所以乙酸甲酯精馏塔稳态的可操作性强,分离稳定。

(3)为了满足压力要求采用 2 个压缩机,经 2 次压缩使压力达到 3 242 kPa。

参考文献

- [1] 徐克勋.精细有机化工原料及中间体手册[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [2] Nagamalleswara K Rao, Koteswara G Reddy, Rajendra P Prasad, et al. Design and pinch analysis of methyl acetate production process using Aspen Plus and aspen energy analyzer[J]. International Journal of Chemical Engineering and Processing, 2015, 1: 31-40.
- [3] 孙兰义.过程模拟实训—Aspen HYSYS 教程[M].北京:中国石化出版社,2015. ■