

# 塔釜闪蒸热泵辅助反应精馏生产 丙酸丙酯新工艺

岑昊, 叶青\*, 樊玉锋, 陈丽娟, 张皓翔, 王乃根  
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**针对丙酸丙酯生产工艺能耗大的特点,提出了一种塔釜闪蒸热泵辅助反应精馏生产丙酸丙酯的新工艺。利用 Aspen-Plus 软件对常规反应精馏生产丙酸丙酯流程和塔釜闪蒸热泵辅助反应精馏生产丙酸丙酯流程进行模拟,对塔釜闪蒸热泵辅助精馏流程中的节流阀出口压力进行了优化,得到最优工艺操作条件。并利用温焓图比较了 2 个流程的热回收情况。最后对常规反应精馏生产丙酸丙酯流程与塔釜闪蒸热泵辅助精馏流程的能耗和年度总投资进行计算比较。结果表明,与常规反应精馏流程相比,塔釜闪蒸热泵辅助精馏流程降低能耗 33.89%,年度总费用降低 42.35%,是一种经济、节能的工艺流程。

**关键词:**丙酸丙酯;反应精馏;热泵;节能

中图分类号:TQ021.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0190-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.040

## New process for production of propyl propionate by bottom flashing and heat pump assisted reactive distillation process

CEN Hao, YE Qing\*, FAN Yu-feng, CHEN Li-juan, ZHANG Hao-xiang, WANG Nai-gen

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:**In view of the high energy consumption of propyl propionate production process, a novel bottom flash-heat pump assisted reactive distillation process (BF-ADP) is proposed. Aspen Plus is employed to simulate the traditional reactive distillation propyl propionate production process (the base process) and BF-ADP, respectively. The outlet pressure of the throttle valve in the BF-ADP is optimized, and the optimal operation conditions are obtained. In addition, the Temperature-Heat diagram is used to compare the heat recovery between the base process and BF-ADP. The total utility consumption (TUC) and total annual cost (TAC) of both the base process and BF-ADP are calculated and compared. The results reveal that BF-ADP can cut down 33.89% of TUC and 42.35% of TAC compared with the base process, showing that BF-ADP is an economic and energy-saving process.

**Key words:**propyl propionate; reactive distillation; heat pump; energy conversation

丙酸丙酯 (PROPRO) 是一种广泛使用的精细化学品,在涂料和油墨中可以作为优良的化学溶剂<sup>[1]</sup>;作为一种无毒、无害的化合物可以取代一些能引起空气污染的芳香烃化合物溶剂<sup>[2]</sup>。现有的丙酸丙酯合成生产方法存在生产时间长、能源消耗大、后续加工复杂等问题<sup>[3]</sup>。虽然有的研究中使用了反应精馏技术合成丙酸丙酯,解决了部分问题,但是能耗大、投资成本高的缺点一直存在<sup>[4]</sup>。

热泵精馏技术作为一种能有效提高精馏过程热效率的节能方法,受到国内外学者的广泛关注<sup>[5-6]</sup>。热泵技术利用压缩机提高塔顶蒸汽的温度和压力,变成高温高压蒸汽后与塔釜出料的液体进行热量的交换<sup>[7]</sup>。再沸器的热量全部来自过程内部的热量,不再需要外部供热,冷凝器的冷公用工程需求因此也大幅度降低,达到节能的目的<sup>[8-9]</sup>。Leo 等<sup>[10]</sup>研

究了热泵精馏过程分离乙烯-乙烷体系的节能效果。结果表明,与基础流程相比,热泵精馏工艺流程可以减少 44% 的能耗。Eduardo 等<sup>[11]</sup>研究了 2 种不同的热泵精馏方法,分别是塔顶蒸汽压缩热泵精馏和塔釜闪蒸热泵精馏,与常规精馏流程比较,能耗分别下降了 33% 和 32%,年度总投资分别降低了 9% 和 10%。

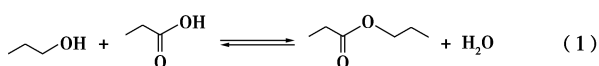
本研究介绍了一种塔釜闪蒸热泵辅助反应精馏生产丙酸丙酯的新工艺流程,旨在降低生产能耗需求,研究开发出了一种节能效果明显、经济效益高的热泵反应精馏流程。

## 1 反应动力学和热力学模型

丙醇 (PROOH) 和丙酸 (PROAC) 酯化反应生成丙酸丙酯 (PROPRO) 的方程式如下:

收稿日期:2019-10-28;修回日期:2020-06-01

作者简介:岑昊(1995-),男,硕士生;叶青(1964-),女,教授,研究方向为化工分离过程,通讯联系人,huagonglou508@126.com。



该反应为可逆反应,在本研究中使用强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst 46™作为催化剂<sup>[12]</sup>。

该反应的反应动力学方程<sup>[12]</sup>如下:

$$r_i = m_{\text{cat,dry}} v_i \cdot c_{\text{act}} \{ k_1(T) a_{\text{pOH}} a_{\text{pAC}} - [k_1(T)/K_{\text{eq}}(T)] a_{\text{pp}} a_{\text{w}} \} \quad (2)$$

$$k_1(T) = 7.381 \times 10^7 \exp[-(5.963 0 \times 10^4)/RT] \quad (3)$$

$$K_{\text{eq}}(T) = 6.263 \exp[(4.519 \times 10^3)/RT] \quad (4)$$

式中, $r_i$ 为反应速率, mol/s;  $m_{\text{cat,dry}}$ 为干催化剂的质量, kg;  $v_i$ 为第*i*组分的化学计量系数;  $c_{\text{act}}$ 为催化剂上活性位点的浓度;  $a_i$ 为组分的活度系数;  $k_1$ 为正向反应的速率常数;  $K_{\text{eq}}$ 为活度平衡常数;  $R$ 为气体常数;  $T$ 为温度, K。

## 2 经济评定方法

年度总费用(TAC)是计算评价流程经济性的评估标准<sup>[7]</sup>, TAC通过以下公式得出:

$$\text{年度总费用} = \text{操作费用} + \text{设备费用} / \text{投资回收期} \quad (5)$$

式中,操作费用(OC)包括电费、冷、热公用工程费用;设备费用(CI)包括塔费用、设备费用、压缩机费用;投资回收期设定为5 a。

能耗(TUC)是计算评价流程节能效果的评估标

准<sup>[7]</sup>, TUC通过以下公式得出:

$$\text{TUC} = Q_p + Q_r + 3Q_{\text{comp}} \quad (6)$$

式中, $Q_p$ 为预热器的热负荷, kW;  $Q_r$ 为再沸器的热负荷, kW;  $Q_{\text{comp}}$ 为压缩机的功率, kW。

## 3 流程描述

### 3.1 常规反应精馏流程

图1为常规反应精馏流程,由反应精馏塔 RDC和回收塔 RC组成。反应精馏塔的塔板数为45块,回收塔的塔板数为35块。原料丙酸经过预热器 H1 预热后从反应精馏塔反应段的顶部进料,原料丙醇经过预热器 H2 预热后从反应精馏塔反应段的底部进料,反应精馏塔塔顶蒸汽经过冷凝器 Cooler1 冷凝后再通过分层器后分为2股,1股为有机相回流至塔内,1股为摩尔分率大于99.5%的产品水。反应精馏塔塔釜出料从回收塔的第20块塔板进料,回收塔塔顶出料分为2股,1股与原料丙醇混合经过预热器 H2 预热后再进入反应精馏塔,1股回流至回收塔内。回收塔塔釜出料为摩尔分数大于99.7%的产品丙酸丙酯。在这个流程中预热器 H1、H2,再沸器 BR1、BR2 都是用低压蒸汽作为热公用工程, Cooler1、Cooler2 使用冷凝水作为冷公用工程。

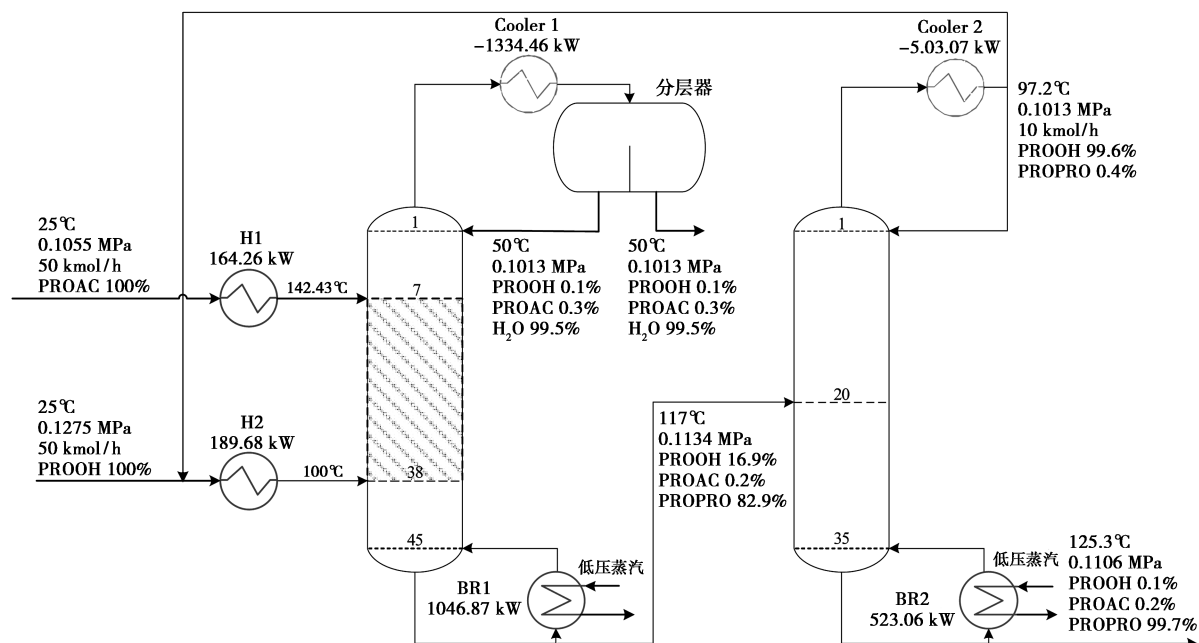


图1 常规反应进精馏流程

图2是常规反应精馏流程的温焓(T-H)图。图中, $Q_{\text{CW}}$ 为冷凝器 Cooler1、Cooler2 的冷公用工程需求; $Q_{\text{H}}$ 为预热器 H1、H2 和再沸器 BR1、BR2 的热公用工程需求。在常规反应精馏流程中, $Q_{\text{H}}$ 为

1 923.45 kW;  $Q_{\text{CW}}$ 为1 837.53 kW。如图2所示,热复合曲线(HCC)与冷负荷曲线(CCC)之间没有重叠,这意味着系统中的热物流和冷物流之间不能进行换热。需要大量的冷、热公用工程。因此,常规流

程的节能性优化空间很大。

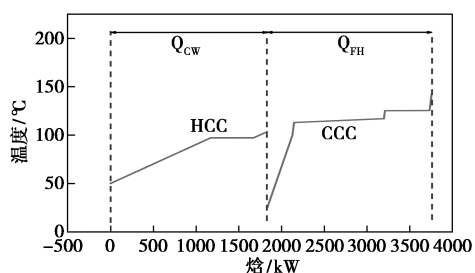


图 2 常规反应精馏流程温焓图

### 3.2 塔釜闪蒸式热泵辅助反应精馏工艺流程 (BF-ADP)

在常规反应精馏流程中,精馏塔塔顶蒸汽的热

量全部被冷凝水带走,并且塔釜的再沸器需要大量的热公用工程供热,这是导致整个流程能耗大的主要原因。如果能将精馏塔塔顶蒸汽的热量充分利用,过程中的能耗可以明显降低。在本节中,针对常规反应精馏流程中存在的不足,提出了一种塔釜闪蒸式热泵辅助反应精馏工艺流程 (BF-ADP),塔釜闪蒸热泵是以塔釜出料流股作为换热介质,塔釜出料的流股经过节流阀降低温度和压力后与塔顶蒸汽在换热器中换热,最后通过压缩机提高温度和压力返回塔釜,为了保证塔顶蒸汽完全冷凝,在换热器后增设冷凝器。整个过程充分利用了流程自身产生的热量,降低了能耗。流程如图 3 所示。

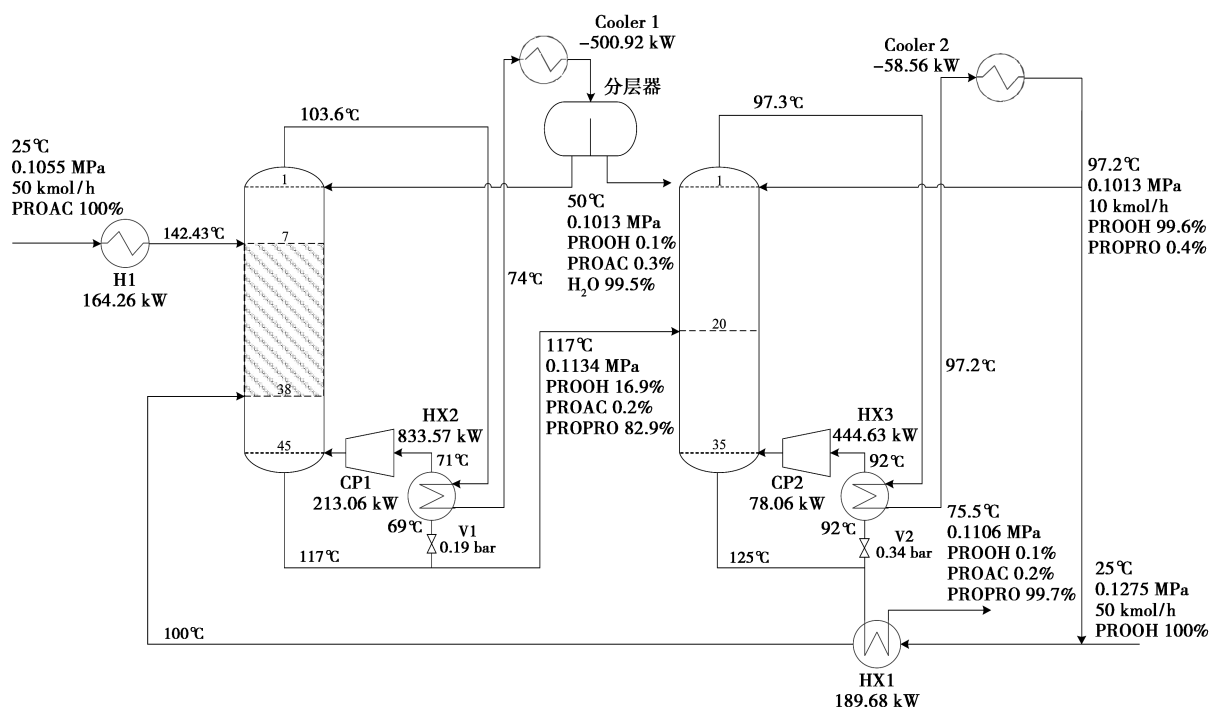
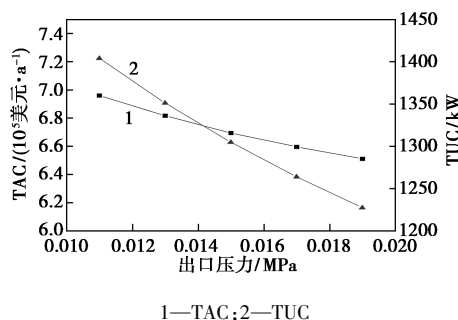


图 3 塔釜闪蒸式热泵辅助反应精馏流程图

从图 3 可知,反应精馏塔塔釜出料分为 2 股,1 股送往回收塔继续分离,另 1 股先经过节流阀 V1 降低温度和压力,作为冷物流在换热器 HX2 中与塔顶的蒸汽进行换热,再经过压缩机 CP1 提高温度和压力,满足反应精馏塔塔釜的温度和压力要求后返回反应精馏塔塔釜。塔顶蒸汽在换热器 HX1 提供热量后经过冷凝器 Cooler1 冷凝进入分离器。回收塔塔釜采出的物流分成 2 股,1 股经过节流阀 V2 降低温度和压力后作为冷物流在换热器 HX2 中与塔顶蒸汽换热,经过压缩机 CP2 加压提高温度和压力,满足回收塔塔釜的温度和压力要求后返回回收塔塔釜;另 1 股流股给原料丙醇在换热器 HX1 中加热后作为高纯度的产品丙酸丙酯采出。

为了进一步提升流程的节能性和经济性,在产

品摩尔分数不变的情况下,对反应精馏塔和回收塔的节流阀 V1 和 V2 的出口压力进行优化,按照先后顺序,先对反应精馏塔节流阀 V1 的出口压力进行优化,V1 和 V2 的初始出口压力分别为 0.019 MPa 和 0.034 MPa,如图 4 所示。



1—TAC;2—TUC

图 4 V1 的出口压力对 BF-ADPTAC 和 TUC 的影响

由图4看出,当V1的出口压力设置为0.019 MPa时,BF-ADP的TAC和TUC最小。所以选定0.019 MPa为V1的出口阀压力,并继续优化回收塔V2的出口阀压力,如图5所示。

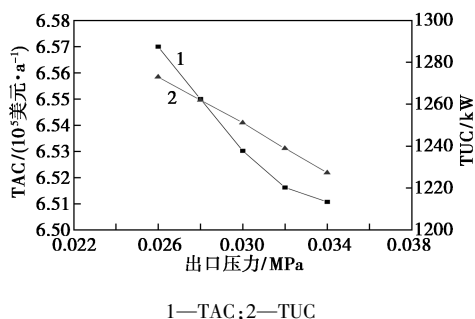


图5 V2的出口压力对BF-ADP TAC和TUC的影响

如图5所示,当V2的出口压力设置为0.034 MPa时,BF-ADP的TAC和TUC取得最小值。所以选定0.034 MPa为V2出口阀压力。最终,V1的出口压力选择为0.019 MPa;V2的出口压力选择为0.034 MPa。

图6为BF-ADP的温焓图,HCC和CCC之间的重叠阴影部分表示BF-ADP中的热回收量。 $Q_{CW}$ 表示Cooler1和Cooler2的冷公用工程总需求,而 $Q_H$ 表示H1的热公用工程的总需求。 $Q_{CW}$ 为559.48 kW,比常规双塔流程减少69.55%; $Q_H$ 为164.21 kW,比常规双塔流程减少91.46%。

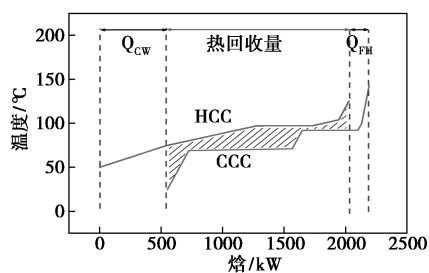


图6 塔釜闪蒸式热泵辅助精馏过程的温焓图

#### 4 结果比较

表1列出了常规反应精馏流程与塔釜闪蒸式热泵辅助精馏流程的各项详细数据的对比结果,和常规流程相比,BF-ADP中冷凝器、再沸器、预热器的负荷明显降低,与常规反应精馏流程相比,降低了33.89%的能耗。在BF-ADP中,由于使用了压缩机,所以设备费用CI相比常规流程有所增加,但是精馏塔的塔顶蒸汽可以直接作为塔釜热源进行供热,同时降低了冷凝器的负荷,减少了冷、热公用工程的使用,所以BF-ADP的操作费用OC远远小于常规流程的OC。和常规反应精馏流程相比,BF-

ADP的年度总费用TAC降低了42.35%。因此BF-ADP具有更好的经济效益和节能表现。

表1 常规流程与塔釜闪蒸式热泵辅助反应精馏流程详细对比

	常规反应精馏流程		BF-ADP	
	RDC	RC	RDC	RC
塔径/m	0.94	0.70	0.94	0.71
再沸器能耗/kW	1046.87	522.64	—	—
冷凝器能耗/kW	1334.46	503.07	500.92	58.56
预热器能耗/kW	353.94	—	164.26	—
压缩比	—	—	—	—
压缩机功率/kW	—	—	213.06	78.06
蒸汽费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	5.36	2.00	0.63	0
冷公用工程费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	0.07	0.02	0.04	0.002
催化剂费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	0.41	—	0.41	—
设备费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	7.34	3.74	7.51	4.37
操作费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	5.83	2.02	2.79	0.63
能耗/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	1569.51		1037.55	
年度总费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	10.06		5.80	

#### 5 结论

对常规反应精馏生产丙酸丙酯流程与塔釜闪蒸式热泵辅助反应精馏工艺流程(BF-ADP)进行模拟,对BF-ADP中的节流阀出口压力进行了优化,找到最优的操作条件。利用T-H图对2个过程的热回收量进行了对比,最后通过计算年度总费用(TAC)和能耗(TUC)对2个过程进行了经济性和节能性的比较,得出以下结论。

(1)BF-ADP不需要改变原反应精馏塔、回收塔的操作参数,适合现有常规丙酸丙酯反应精馏生产流程的改造。

(2)BF-ADP流程通过节流阀降低精馏塔塔釜流股的温度,使得塔顶蒸汽可以直接给塔釜流股供热,同时塔顶蒸汽因为供热,充分利用了流程自身产生的热量,最大限度地降低了过程中冷、热公用工程的消耗,通过T-H图看出热回收总量远大于常规流程,TUC相较于常规流程降低了33.89%。

(3)BF-ADP与常规流程相比,虽然增加了压缩机以及换热器,导致CI有所增加,但是将塔顶蒸汽的热量用于给塔釜物流加热,节约了大量热公用工程并降低冷凝器的负荷,使得OC远远小于常规流程的OC。与常规流程相比较,BF-ADP的TAC降低了42.35%,经济效益显著。

(下转第197页)

烧后生成飘逸酸气,再经过多级酸吸收工序回收浓缩为原料盐酸进入配料工序,实现了大部分盐酸的循环利用,从而使生产成本大幅降低。

### 3.4 综合利用率高

我国西北煤电基地煤中普遍伴生有铝、镓、锂等有价金属元素,且其燃烧后这些元素富集于粉煤灰中。粉煤灰“一步酸溶法”工艺在提取氧化铝的同时,实现了镓、锂、稀土等元素的溶出以及富集,因此可实现分别提取,获得更多高附加值的产品,充分体现粉煤灰的“吃干榨净”。而联产的高附加值产品存在极大的经济效益,可有效降低整体工艺生产成本。

### 3.5 设备投资成本低

目前,业界人士认为粉煤灰“一步酸溶法”工艺成本较高的原因主要还是设备问题,在很多人的认知里,该技术中的盐酸腐蚀性太强,除高昂的贵金属外几乎不可能存在耐150℃以上高浓度盐酸腐蚀的设备,因此极大地提高了该技术的运行成本。但准资公司通过科研攻关,开发了耐酸蚀、耐磨蚀的钢衬耐酸砖反应釜、特种夹管阀等,使得整体工艺中并无特殊专用且昂贵的设备,极大地降低了设备投资成本。

综上所述,粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺成本远低于相关报道所述,且经过专业经济分析,其完全成本低于2000元/t<sup>[4]</sup>,具有较强的市场竞争力。

## 4 结论

粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝技术以树脂吸附分离法解决了铝与其他金属元素的高效分离,

采用自主开发的钢衬耐酸砖溶出装置、特种夹管阀解决了设备腐蚀、磨蚀问题,同时借鉴氯碱行业酸气回收装置,解决了酸气飘逸问题,并将工艺过程中产生的提镓剩余液、除钙洗脱液废水制备成附加值较高的铁红、净水剂,将产生的唯一固体废渣高硅尾渣制备为橡塑填料、建筑材料、分子筛等产品,实现了工艺过程中的三废近零排放。整个工艺以“资源化、减量化、再利用”为原则,实现了低成本提取有价元素,为西北煤电基地解决粉煤灰污染,以及建设循环经济产业链提供了有力的技术支撑。

### 参考文献

- [1] 孙俊民. 砥砺前行 点石成金 [Z]. 内蒙古宣传思想文化工作, 2019, (6).
- [2] 汪英杰, 郭颂旗. 发展循环经济 建设国家创新型示范企业 [A]. 2006年水泥技术交流大会暨第八届水泥技术交流大会论文集 [C]. 北京: 中国建材工业出版社, 2006.
- [3] 赵林茂, 李宝才. 提取完氧化铝的硅钙渣综合利用实验 [J]. 水泥, 2014, (3): 17-18.
- [4] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5-8.
- [5] 饶兵, 戴惠新, 高利坤. 粉煤灰提取氧化铝技术研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3003-3007.
- [6] 黎娜. 高铝粉煤灰提取氧化铝工艺的经济比较 [J]. 产业与科技论坛, 2012, 24(11): 72.
- [7] 马钊, 王传琴, 李广学, 等. 从粉煤灰中提取氧化铝的研究现状 [J]. 现代化工, 2015, 35(3): 34-38.
- [8] 杜艳霞, 郭昭华, 王永旺, 等. 粉煤灰提铝残渣低温碱溶过程工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2019, 51(8): 69-78.
- [9] 何成善. 高铝粉煤灰提取氧化铝工艺的经济性分析 [J]. 酒钢科技, 2016, (4): 35-38. ■
- [10] 代化工, 2008, 28(1): 114-117.
- [7] Feng S, Lyu X, Ye Q, et al. Performance enhancement of reactive dividing-wall column via vapor recompression heat pump [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 11305-11314.
- [8] Liu Y, Zhai J, Sun L, et al. Heat pump assisted reactive and azeotropic distillations in dividing wall columns [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 95: 289-301.
- [9] 夏慧, 陈荣, 叶青, 等. 基于自热回收的新型节能变压精馏过程在共沸物分离中的应用 [J]. 环境工程, 2018, 38(4): 193-198.
- [10] Leo M B, Dutta A, Farooq S. Process synthesis and optimization of heat pump assisted distillation for ethylene-ethane separation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 11747-11756.
- [11] Eduardo Díez, Langston P, Ovejero G, et al. Economic feasibility of heat pumps in distillation to reduce energy use [J]. Applied Thermal Engineering, 2009, 29(5/6): 1216-1223.
- [12] Duarte C, Buchaly C, Kreis P. Esterification of propionic acid with n-propanol catalytic and non-catalytic kinetic study [J]. Inzynieria Chem Proces, 2006, 27(1): 273-286. ■

(上接第193页)

### 参考文献

- [1] 徐红, 魏巍, 虞昊, 等. 反应精馏合成丙酸丙酯模拟与动力学 [J]. 石油学报: 石油加工, 2015, 31(6): 1363-1369.
- [2] Altman E, Stefanidis G D, Van Gerven T, et al. Phase equilibria for reactive distillation of propyl propanoate. pure component property data, vapor-liquid equilibria, and liquid-liquid equilibria [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(5): 2322-2328.
- [3] 邓仁杰, 陈清林, 高学农. 醋酸丁酯热泵精馏新工艺 [J]. 化学工程, 2006, 34(6): 64-67.
- [4] Laird T. Advanced distillation technologies: Design, control and applications [J]. Organic Process Research & Development, 2013, 17(8): 1074-1074.
- [5] 李闻笛, 廉景燕, 丛山, 等. 高纯三氯氢硅节能工艺的模拟分析 [J]. 现代化工, 2012, 32(9): 93-95.
- [6] 郑聪, 宋爽, 穆钰君, 等. 热泵精馏的应用形式研究进展 [J]. 现