

醋酸乙烯的热泵精馏工艺模拟

刘佳男,李宗衡,李智,高雪超*
(南京工业大学化工学院,江苏南京211816)

摘要:采用普通精馏工艺从醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合体系中提纯醋酸乙烯会消耗大量的能量,为解决这一难题,设计出一种新型的热泵精馏工艺,并采用 Aspen Plus 软件对此混合体系进行了普通精馏工艺和热泵精馏工艺的稳态模拟。首先基于 NRTL 热力学模型提出了基于塔顶气体直接压缩式热泵精馏的工艺原理;随后通过模拟计算得到了此种热泵精馏工艺分离醋酸乙烯的最佳工艺操作参数和设备参数;最后分别对普通精馏工艺和热泵精馏工艺的能耗和综合能耗进行了分析对比。研究表明,对精馏塔塔顶塔底温差较小且沸点接近的醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合体系而言,采用塔顶气体直接压缩式热泵精馏技术可以节约 96.46% 的热负荷,87.55% 的冷负荷,89.87% 的综合能耗、节约能耗费用 449 元/h。

关键词:醋酸乙烯;热泵精馏;流程模拟;能耗

中图分类号:TQ021

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0215-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.043

Process simulation of heat pump distillation technique to extract vinyl acetate

LIU Jia-nan, LI Zong-heng, LI Zhi, GAO Xue-chao*

(College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: It is well accepted that the use of conventional distillation process to separate vinyl acetate in the ternary system of methyl acetate-water-vinyl acetate consumes a large amount of energy. In order to solve this problem, a new heat pump distillation technique is proposed. Aspen plus software is utilized to conduct steady-state simulation on the separation of methyl acetate-water-vinyl acetate system by common distillation technique and heat pump distillation technique, respectively. Based on a suitable NRTL thermodynamic model, the heat pump distillation with a gas compressor on the top of the tower is designed and analyzed in depth, while the operating parameters and equipment parameters are derived. Common distillation technique and heat pump distillation technique are compared in the aspects of energy consumption and comprehensive energy consumption. Results indicate that the heat pump distillation technique with a gas compressor at the top of the tower can save energy for methyl acetate-water-vinyl acetate system because of small temperature differences at the top and the bottom of the tower. Compared with the conventional distillation technique, the heat pump technique can save heat duty, cooling duty, comprehensive energy consumption and energy cost by 96.84%, 88.89%, 90.93% and 525 RMB/h, respectively.

Key words: vinyl acetate; distillation; heat pump distillation; process simulation; energy consumption

醋酸乙烯(VAC)是工业上一种重要的有机化工原料^[1-2],又称乙酸乙烯酯,分子式为 $C_4H_6O_2$,是生产聚醋酸乙烯(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)、醋酸乙烯-乙烯共聚乳液(VAE)、共聚树脂(EVA)、醋酸乙烯-氯乙烯共聚物(EVC)等衍生物的重要原材料^[3]。目前工业上大多采用乙炔法^[4-5]和乙烯法^[6-7]制取醋酸乙烯。我国由于煤炭资源较为丰富,各生产厂家大多采用乙炔法。就目前的2种工艺方法的前景来看,乙炔法在合成醋酸乙烯过程中会产生大量的副产物,且难以处理;相比之下,乙烯法的工艺性、经济性和环保性^[8-9]都比较占优,所以乙烯法在未来会越来越占据主导地位。

在乙烯法制备醋酸乙烯技术中,需要面临在醋

酸甲酯-水-醋酸乙烯混合液中提取产品的技术问题。由于醋酸甲酯和醋酸乙烯同属于有机溶剂,两者会出现部分互溶的情况,所以采用普通精馏技术分离出高纯度醋酸乙烯会消耗大量能量,从而极大增加了企业生产成本。热泵精馏(heat pump distillation)是一种新型的热集成分离技术,基本原理是将精馏塔塔顶蒸汽加压升温,使其用作塔底再沸器的热源,从而回收塔顶蒸汽的冷凝潜热,最终达到减少冷热公用工程能耗的目的。热泵精馏是一种优异的节能减排技术^[10-11],比如使用甲醇热泵精馏新工艺^[12]可以节约50%以上的综合能耗,每年可节约上亿元操作费用。根据热泵精馏生产的工作方式不同,可分为蒸汽压缩式热泵精馏、蒸汽喷射

收稿日期:2020-02-26;修回日期:2020-11-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21878147);江苏省品牌专业建设工程项目(PPZY2015A044)

作者简介:刘佳男(1996-),男,硕士生;高雪超(1984-),男,博士,副教授,研究方向为传质过程计算,通讯联系人,xuechao.gao@njtech.edu.cn。

式热泵精馏和吸收式热泵精馏 3 类^[13-14]。

为了降低在醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合液中提取醋酸乙烯的能耗和提高精馏的热力学效率,本工作研究通过应用热泵精馏技术以实现醋酸乙烯的有效分离。通过较为系统地调研热泵工艺对醋酸甲酯-水-醋酸乙烯体系的应用效果,开发设计了塔顶气体直接压缩式热泵精馏的工艺流程,并使用 Aspen Plus 流程模拟软件进行了验证分析,其结论可以为相关企业的工艺改造提供技术参考。

1 流程模拟

1.1 热力学模型的选择

NRTL 方程适用于二元和多元气液平衡体系,能够准确计算非理想气液和液液平衡热力学性质,并且 NRTL 方程可同时适用于部分互溶及完全互溶系统。本次模拟的混合物体系为醋酸甲酯、水和醋酸乙烯 3 种物质,该混合物系表现为极性非理想系,使用 NRTL 方程模型可以准确描述强非理想溶液的气液平衡^[15-16],所以最终选取 NRTL 的热力学模型为流程模拟的计算基础。

1.2 醋酸甲酯-水-醋酸乙烯体系分离方法的选择

通过模拟普通精馏工艺,发现在常压操作下,塔顶物料温度为 62℃,塔釜为 72℃,温差较小,塔顶塔釜存在较大热平台。通过模拟计算得到压缩机的性能系数 COP(制热量/压缩机功率)值为 12.78,因此理论上可以采用塔顶气体直接压缩式热泵精馏技术^[17]对此混合物进行分离。塔顶气体直接压缩式热泵精馏不需要外载热介质和塔顶冷凝器,系统比较简单,适用于塔顶和塔底温度接近或相对挥发度较小难以分离的体系。如图 1 所示,塔顶气体直接压缩式热泵精馏流程主要由精馏塔、压缩机、节流阀及塔釜再沸器组成。塔顶气体经压缩机加压升温后进入塔釜加热釜液,而塔顶气体冷凝为液体,液体经节流减压降温后,一部分作为塔顶回流,一部分作为产物采出。

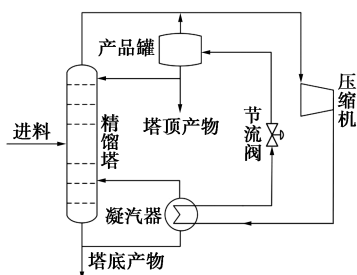


图 1 塔顶气体直接压缩式热泵精馏示意图

1.3 普通精馏模拟

本工段的醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合体系的进料组成如表 1 所示。普通精馏的流程如图 2 所示。

表 1 醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合体系的物料组成

项目	醋酸甲酯	水	醋酸乙烯
质量流量/(kg·h ⁻¹)	700.84	606.53	14153.45
质量分数	0.04533	0.03923	0.91540

注:分离要求塔底产物醋酸乙烯质量分数≥99.99%。

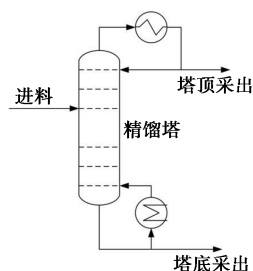


图 2 普通精馏流程

本流程精馏塔选用的是 Aspen Plus 的 RadFrac 模块,其中混合物的进料温度为 61℃,液相进料,进料压力为 0.1 MPa,进料总质量流量为 15 460.82 kg/h。精馏塔的操作压力为常压,塔顶选择全凝器,塔底选择釜式再沸器,总塔板数为 25 块,进料位置为第 6 块板,塔顶摩尔流出率为 118.29 kmol/h,回流比为 1.5。通过模拟计算,结果收敛,其普通精馏的物流信息结果如表 2 所示,从中可知,塔底产物醋酸乙烯的质量分数为 99.99%,符合分离要求。

表 2 普通精馏的模拟结果

项目	醋酸甲酯	水	醋酸乙烯
塔顶质量流量/(kg·h ⁻¹)	700.57	606.53	6471.23
塔顶质量分数	0.09	0.08	0.83
塔底质量流量/(kg·h ⁻¹)	0.27	痕量	7682.23
塔底质量分数	3.5×10 ⁻⁵	痕量	0.9999

1.4 热泵精馏工艺模拟

以塔顶气体为工质,醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合体系的热泵精馏工艺流程如图 3 所示。精馏塔塔顶气体经压缩机压缩升温后,与塔釜液经换热器换热后,使塔釜液体部分气化,同时降低压缩流股的温度,经节流阀减压进一步降温后,再经冷凝器深度冷却,最后得到的醋酸乙烯-轻组分杂质混合物经分流器分别送至后续分离工段,其中部分液相回流至

精馏塔顶部。塔釜液体经过换热器换热后,通过闪蒸罐加热部分气化控制塔底采出量,其中气相回流至塔底,液相作为产品采出。

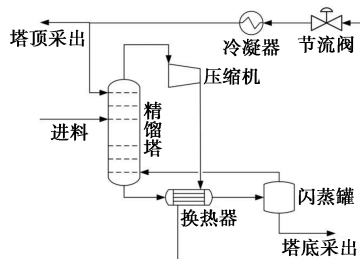


图3 热泵精馏工艺流程

1.5 热泵工艺总塔板数的选择

塔板数的大小对精馏塔的设备费用有着较大的影响,在保证分离要求的前提下,塔板数越少所需要的费用越低。因此对精馏塔内醋酸乙烯的质量分数分布进行分析,结果如图4所示,从图4可知,从第20块板开始,醋酸乙烯质量分数已经满足分离要求,并且后续的变化极其微小,所以最终确定热泵工艺精馏塔总塔板数为20块板。

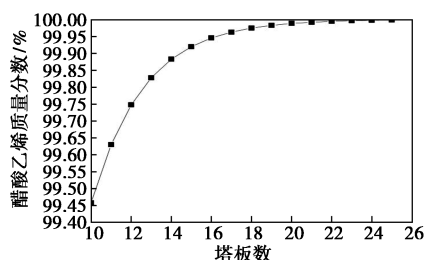
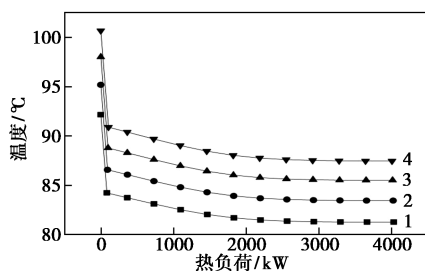


图4 塔内醋酸乙烯分布

1.6 热泵工艺压缩比的选择

压缩比是指压缩机进出口压力的比值,其大小直接影响着压缩机的功率和气相冷凝放热量大小。通过改变压缩比的大小分析压缩机功率和气相冷凝的放热量,结果如图5所示。从图5可知,压缩比的增大对气相冷凝放热量略有影响,但所需压缩机功



压缩比:1—2.00;2—2.15;3—2.30;4—2.45

图5 不同压缩比下的放热曲线

率增加较多,所以综合能耗考虑,选择压缩比为2.00。

1.7 热泵精馏工艺模拟结果分析

基于上述所得操作参数,所得热泵精馏工艺流程的计算结果如表3所示,其中压缩机的效率为0.8,机械效率为0.95。从表3中可见,相同的进料条件下,热泵精馏工艺的醋酸乙烯产量和质量分数与表2普通精馏的模拟结果几乎相同,说明了所提出的热泵精馏技术是完全可行的。

表3 热泵精馏工艺流程的模拟结果

项目	模拟结果
精馏塔总板数	20
进料位置	6
全塔压力/MPa	0.1
压缩机压缩比	2.00
压缩机功率/kW	315.82
闪蒸罐能耗/kW	101.78
冷凝器能耗/kW	352.26
醋酸乙烯质量流量/(kg·h ⁻¹)	7682.03
醋酸乙烯质量分数	0.9999

2 普通精馏和热泵精馏的能耗分析

在进料条件相同的情况下,2种设计工艺完成相同的分离任务,通过模拟计算,得到了普通精馏工艺所需要的热能耗为2879.15kW,冷能耗为2829.74kW,与表3热泵工艺比较,热泵工艺所消耗冷热负荷均远远小于普通精馏工艺,热能耗节约96.46%,冷能耗节约87.55%。尽管热泵精馏工艺增加了一部分电能消耗,但总的来看,热泵精馏的节能效果还是优于普通精馏。

在达到相同的分离效果的情况下,分析了普通精馏和热泵精馏对综合能耗和能耗投资的影响。为了便于普通精馏和热泵精馏2种分离方法的能耗计算,选择0.3MPa的低压蒸汽作为加热源,工业水作为冷却源,综合能耗的计算参照《综合能耗计算通则》(GB/T 2589—2008),对2种工艺做总能耗价格分析。结果如表4所示。从表4中数据可知,与普通精馏技术相比,采用热泵精馏技术可以节约4.56t/h的低压蒸汽量,节约427.23t/h的工业水。如折算成标准煤,可以节约584.22kg/h的标准煤,综合能耗节约高达89.87%。按照工业上的能源价

格冷却水 0.5 元/t、0.3 MPa 蒸汽 100 元/t、电费按照 0.7 元/kWh, 节约能耗费用 449 元/h, 按全年开工 300 d 计, 可以节约 323 万元的能耗费用。

表 4 普通精馏和热泵精馏能耗比较

项目	普通精馏技术	热泵精馏技术
消耗蒸汽量/(t·h ⁻¹)	4.73	0.17
消耗新鲜水量/(t·h ⁻¹)	487.98	60.75
消耗电力量/kWh	—	315.82
蒸汽折算成标准煤/(kg·h ⁻¹)	608.28	21.86
新鲜水折算成标准煤/(kg·h ⁻¹)	41.82	5.21
电量折算成标准煤/(kg·h ⁻¹)	—	38.81
综合能耗/(kg·h ⁻¹)	650.10	65.88
节约综合能耗/%		89.87
蒸汽/(元·h ⁻¹)	473	17
冷却水/(元·h ⁻¹)	244	30
电费/(元·h ⁻¹)	—	221
费用合计/(元·h ⁻¹)	717	268
费用节约/(元·h ⁻¹)		449

3 结论

(1) 通过对普通精馏和热泵精馏工艺的模拟结果进行比较, 表明了热泵精馏技术的技术可行性, 其中优化的精馏塔塔板数为 20 块板, 压缩机的压缩比为 2.00。

(2) 针对醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合体系, 通过对比综合能耗和经济核算, 表明所设计热泵精馏技术能够降低 89.87% 综合能耗, 全年节约 323 万元的能耗费用。

(3) 在醋酸甲酯-水-醋酸乙烯混合体系中回收醋酸乙烯时, 通过利用塔顶气体直接压缩式热泵精馏技术, 将各个流股的能量有效利用起来, 可以使热能耗和冷能耗用量大幅度降低。

(4) 虽然由于压缩机的增加需要消耗少量的电能和增加一定的设备费用, 但对于精馏塔塔顶塔底温差较小, 且沸点接近的混合体系而言, 采用塔顶气体直接压缩式热泵精馏技术具有很好的节能效果。

参考文献

[1] 崔小明. 我国醋酸乙烯生产技术进展及市场分析[J]. 乙醛醋酸

化工, 2014, (4): 15-20.

- [2] Kumar D, Chen M S, Goodman D W. Synthesis of vinyl acetate on Pd-based catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2007, 123(1/2/3/4): 77-85.
- [3] 李玉芳, 伍小明. 国内外醋酸乙烯的供需现状及发展前景分析[J]. *乙醛醋酸化工*, 2017, (10): 7-10, 14.
- [4] 邱鹏远, 杨运信, 张丽斌. 乙炔气相法合成醋酸乙烯催化剂研究进展[J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2015, 40(4): 74-78, 102.
- [5] 郭秀玲, 陈光辉, 王伟文, 等. 乙炔气相法合成乙酸乙烯催化剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(9): 3293-3299.
- [6] Han Y F, Wang J H, Kumar D, *et al.* A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: Kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd-Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 232(2): 467-475.
- [7] 胡华林, 莫美忠. 负载型钯-金催化剂催化合成醋酸乙烯酯[J]. *石油化工*, 2016, (11): 33-36.
- [8] Ismail M, Noruzman A H, Bhutta M A R, *et al.* Effect of vinyl acetate effluent in reducing heat of hydration of concrete[J]. *Ksce Journal of Civil Engineering*, 2016, 20(1): 145-151.
- [9] Dulsang N, Kasemsiri P, Posi P, *et al.* Characterization of an environment friendly lightweight concrete containing ethyl vinyl acetate waste[J]. *Materials & Design*, 2016, 96: 350-356.
- [10] Felbab N, Patel B, El-Halwagi M M, *et al.* Vapor recompression for efficient distillation. I. A new synthesis perspective on standard configurations[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(8): 2977-2992.
- [11] Yang M, Feng X, Liu G. Heat integration of heat pump assisted distillation into the overall process[J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 1-10.
- [12] 叶鑫, 吕建宁, 丁干红, 等. 甲醇热泵精馏新工艺[J]. *化工进展*, 2010, 29(S2): 74-77.
- [13] 郑聪, 宋爽, 穆钰君, 等. 热泵精馏的应用形式研究进展[J]. *现代化工*, 2008, (S1): 114-117.
- [14] 徐业健. 热泵精馏过程的建模与控制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [15] Neau E, Escandell J, Nicolas C. Modeling of highly nonideal systems: I. A generalized version of the NRTL equation for the description of low-pressure equilibria[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(16): 7580-7588.
- [16] Gebreyohannes S, Neely B, Gasem K. Generalized interaction parameter for the modified nonrandom two-liquid (NRTL) activity coefficient model[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(52): 20247-20257.
- [17] 王树楹, 杨志才, 吴锦元, 等. 塔顶蒸汽直接压缩式热泵精馏的研究[J]. *化学工程*, 1984, (1): 79-84. ■