

隔壁催化精馏合成乙酸正丙酯模拟研究

满杰^{1*}, 陈小平², 田晖²

(1. 烟台大学工程实训中心, 山东烟台 264005; 2. 烟台大学化学化工学院, 山东烟台 264005)

摘要:提出了用隔壁催化精馏塔合成乙酸正丙酯的生产工艺流程,以隔壁催化精馏塔代替常规乙酸正丙酯反应精馏塔和乙酸正丙酯精制塔。将隔壁催化精馏过程和常规反应精馏生产过程模拟比较,在相同生产能力和产品质量分数要求下,隔壁催化精馏塔可降低能耗15%以上,同时可减少设备投资。对提出的反应隔壁生产乙酸正丙酯的生产流程进行优化,考察了乙酸进料位置、正丙醇进料位置、副塔气相分配比对过程能耗的影响,并得到适宜的生产操作条件。

关键词:隔壁催化精馏塔;乙酸正丙酯;模拟

中图分类号:TQ225

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0169-04

Simulation study of partition wall catalytic distillation column for synthesis of propyl acetate

MAN Jie^{1*}, CHEN Xiao-ping², TIAN Hui²

(1. Engineering Training Center, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: The process flow is proposed by using partition wall catalytic distillation column for synthesis of propyl acetate, in which partition wall catalytic distillation column is used instead of conventional catalytic distillation column and the product purification column. The conventional catalytic distillation process and the novel partition wall catalytic distillation process are simulated and compared. The results show that energy consumption of the partition wall catalytic distillation process can be reduced by above 15% compared with the conventional reactive distillation process. The cost of equipment is also decreased. The partition wall catalytic distillation process is also optimized. The feed location of HAC and propanol, vapor split ratio of the ancillary column are considered on the energy consumption as well.

Key words: partition wall catalytic distillation column; propyl acetate; simulation

精馏分离过程是目前工业上应用最为广泛的液体混合物分离操作,广泛用于化工、石油、轻工、食品、冶金等生产部门,同时,精馏又是一个高能耗的过程,其能耗约占化工厂总能耗的1/3,甚至更多^[1-2]。催化精馏和隔壁精馏均是精馏过程强化的重要措施。催化精馏是将催化反应和精馏分离2个过程有机结合起来,能够破坏化学反应平衡,强化正反应过程,提高反应的选择性和转化率^[3-4]。隔壁精馏塔是在精馏塔中添置1块垂直隔壁,用1个精馏塔同时分离3种组分,隔壁精馏塔在热力学上等价于完全热耦合塔,实现了能量的耦合与集成,既降低能耗,又减少设备投资^[5-7]。隔壁催化精馏技术融合了催化精馏和隔壁精馏的优点,反应和分离同时在催化隔壁精馏塔内进行,该过程即可以降低过程的能耗,又可以大幅提高产品转化率。

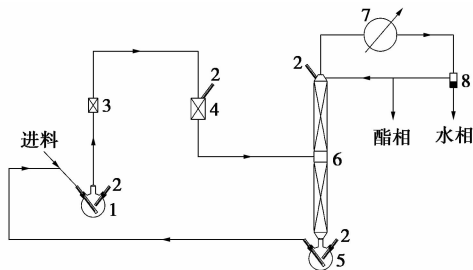
1933年, Eric^[8]首先提出了隔壁精馏的概念,20世纪80年代以后,开始受到研究者的普遍重视。Guido等^[9]利用平衡级理论模型,以乙酸甲酯水解

反应为例对反应隔壁精馏塔进行了概念设计,找出主塔和副塔的合理耦合位置,得到甲醇和乙酸产品。Sander等^[10]对乙酸甲酯水解反应隔壁精馏塔进行了模拟研究,将原本需要在4个塔内完成的过程,在1个反应隔壁精馏塔内进行了模拟,且模拟结果与实验结果吻合良好,为该过程的工业化提供了理论支持。国内学者孙兰义对反应隔壁精馏进行了大量的研究,对酯化反应、酯交换反应的反应隔壁精馏进行了大量的模拟和设计研究,为反应隔壁精馏的进一步发展奠定了良好的基础^[11-16]。

1 模拟计算流程

乙酸正丙酯是用途广泛的具有水果香味的有机化学品,传统生产方法存在很多不足^[17]。黄科林等^[18]提出了如图1所示的连续催化酯化-精馏联合过程生产乙酸正丙酯。本文中采用如图2所示的隔壁催化精馏工艺流程,将乙酸正丙酯生产过程在一个塔体内来实现,隔壁催化精馏塔内部设置一垂直

隔壁,其上部右侧封闭,将整个塔体分成主塔和副塔 2 个部分,反应区位于主塔,该塔需要 1 个再沸器和 2 个冷凝器,在副塔塔顶位置采出乙酸正丙酯产品,主塔塔釜位置采出剩余乙酸。



1—蒸发器;2—温度计;3—过热器;4—固定床反应器;
5—再沸器;6—精馏塔;7—冷凝器;8—分水器

图 1 连续催化酯化-精馏实验装置示意图

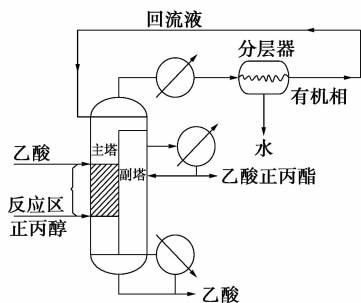


图 2 隔壁催化精馏合成乙酸正丙酯工艺流程

1.1 热力学模型

乙酸正丙酯体系组分为正丙醇 (PrOH)、乙酸 (HAc)、乙酸正丙酯 (PrAc) 和水 (H₂O), 为高度非理想体系。确定适用于非理想体系的物性方程既是模拟的重点,同时也是模拟的主要难点。可用于非理想体系的物性方程主要有 NRTL、UNIQUAC、WILSON 等。乙酸正丙酯体系选择 NRTL 方程时,计算误差较小,本文中模拟过程在 AspenPlus 软件中完成, Aspen Plus 软件内置 NRTL 模型方程如式 (1) 所示。二元交互参数 A_{ij} 和 B_{ij} 可以从气-液或液-液相平衡数据回归来确定。Aspen Plus 有大量的用于计算 NRTL 模型的内置二元交互参数,二元交互参数已采用多特蒙德数据库里的气-液和液-液平衡数据进行了回归,乙酸正丙酯反应体系的模型参数如表 1 所示。

$$\ln \gamma_i = \sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji} / \sum_k x_k G_{ki} + \sum_j (x_j G_{ij} / \sum_k x_k G_{kj}) (\tau_{ij} - \sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj} / \sum_j x_k G_{kj}) \quad (1)$$

其中: $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}), G_{ii} = 0$
 $\tau_{ij} = A_{ij}/RT + B_{ij}; \tau_{ii} = 1$

表 1 乙酸正丙酯体系 NRTL 模型二元交互参数(温度) K

组分 i	HAc	HAc	HAc	PrOH	PrOH	PrAc
组分 j	PrOH	PrAc	H ₂ O	PrAc	H ₂ O	H ₂ O
A_{ij}	0.00	0.00	-1.97	0.00	-1.84	-0.71
A_{ji}	0.00	0.00	3.33	0.00	5.54	6.65
B_{ij}	-232.02	-147.14	609.89	290.05	604.40	733.91
B_{ji}	198.22	439.46	-723.89	-47.74	-890.86	-598.15
α_{ij}	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

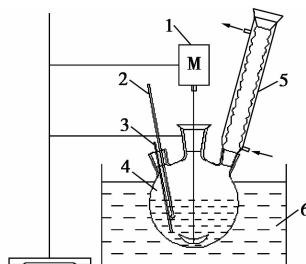
计算得到各体系共沸组成及温度如表 2 所示。对于气相,考虑到醋酸分子的缔合作用,则采用 Hayden-O'Connell 方程计算。由表 2 可以看到,根据所选热力学方程计算得到的共沸组成及温度和文献值误差均在 3% 以内,说明所选热力学方程是合适的。

表 2 常压下乙酸正丙酯体系共沸组成(质量分数)与温度

共沸物	文献[19]值			计算值				
	PrOH/ %	PrAc/ %	H ₂ O/ %	T/K	PrOH/ %	PrAc/ %	H ₂ O/ %	T/K
PrAc-H ₂ O	0.00	77.50	22.50	355.35	0.00	79.92	20.08	352.59
PrOH-H ₂ O	71.70	0.00	28.30	360.85	69.14	0.00	30.86	360.75
PrOH-PrAc	50.00	50.00	0.00	367.85	50.40	49.60	0.00	367.90

1.2 动力学计算模型

乙酸正丙酯反应动力学间歇釜式搅拌反应器中,以 Amberlyst-15 Wet 阳离子交换树脂作催化剂,在液-固两相体系中对乙酸正丙酯酯化反应过程进行研究,实验装置如图 3 所示。采用拟均相模型对乙酸正丙酯的动力学数据进行拟合,得到相关的动力学参数,如式(2)、式(3)所示。



1—搅拌装置;2—精密温度计;3—取料口;4—反应器;
5—球形冷凝器;6—恒温槽

图 3 间歇搅拌釜式反应装置

$$k_+ = 16\ 182.17 \exp(-50\ 026.19/RT) \quad (2)$$

$$k_- = 196\ 811.116 \exp(-62\ 396.57/RT) \quad (3)$$

2 结果讨论与分析

选用 NRTL-HOC 热力学计算方法及拟均相动力学模型,建立如图 1 和图 2 所示的乙酸正丙酯合成过程的平衡级模型,同时,为了得到相同浓度的乙酸正丙酯产品,在图 1 中增加乙酸正丙酯产品精制塔,具体参数如表 3 所示。

表 3 模型主要参数

参数	反应精馏塔	产品精制塔	反应隔壁精馏塔	
			主塔	副塔
总理论板数/块	30	18	35	28
精馏段/块	1~10	2~11	1~8	
反应段/块	11~20		9~25	
提馏段/块	21~30	12~18	26~35	
丙醇进料位置/块	21	12	25	
乙酸进料位置/块	11		9	
进料酸醇摩尔比	3		3	
采出进料比 (或回流比)	0.8	1.8 (回流比)	0.8	1.8 (回流比)
副塔液相分配比			0.45	0.45
塔顶压力/kPa	101	101	101	101
热力学计算模型	NRTL-HOC	NRTL-HOC	NRTL-HOC	NRTL-HOC

2.1 能耗分析

当正丙醇和乙酸均进料 6 mol/h 时,要求乙酸正丙酯产品质量分数 > 99%,主要模型参数如表 3 所示,比较常规分离流程(图 1)和反应隔壁精馏过程(图 2)的能耗,结果如表 4 所示。

表 4 常规流程与反应隔壁流程能耗结果分析

参数	反应精馏塔	产品精制塔	反应隔壁精馏塔	
			主塔	副塔
总理论板数/块	30	18	35	28
精馏段/块	1~10	2~11	1~8	
反应段/块	11~20	9~25		
提馏段/块	21~30	12~18	26~35	
丙醇进料位置/块	21	12	25	
乙酸进料位置/块	11		9	
塔釜再沸器热负荷/W	238.67	103.24	288.77	0

模拟结果表明,分隔精馏塔工艺与常规分离工艺相比在能耗方面具有明显优势,热负荷仅为常规

工艺的 84.4%,可节约能耗 15% 以上。同时,由于将常规反应精馏的产品精制塔变成了反应精馏隔壁塔的副塔,可以减少 1 个再沸器,设备操作和投资费用均可以明显降低。

2.2 反应隔壁精馏塔乙酸进料位置的影响

在其他条件保持不变的情况下,具体模拟计算参数见表 3,改变反应隔壁精馏塔主塔乙酸进料位置,在保证乙酸正丙酯产品质量分数为 99% 的前提下,考察再沸器热负荷的变化,结果如图 4 所示。随着乙酸进料位置的增加,隔壁催化精馏塔能耗先减小再增加,且当乙酸在第 9 块理论板进料时达到最小值。因此,当乙酸在反应隔壁精馏塔主塔第 9 块板进料时,系统能耗达到最低值。

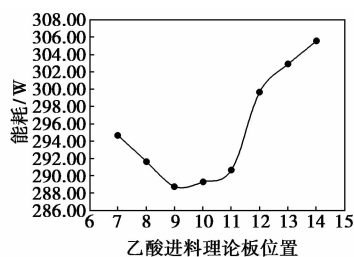


图 4 不同乙酸进料位置对再沸器热负荷的影响

2.3 反应隔壁精馏塔正丙醇进料位置的影响

在其他条件保持不变的情况下,具体模拟计算参数见表 3,改变反应隔壁精馏塔主塔正丙醇进料位置,在保证乙酸正丙酯产品质量分数为 99% 的前提下,考察再沸器热负荷的变化,结果如图 5 所示。随着正丙醇进料位置的增加,隔壁催化精馏塔能耗同样呈现先减小再增加的趋势,且当正丙醇在第 25 块理论板进料时达到最小值。因此,当正丙醇在反应隔壁精馏塔主塔第 25 块板进料时,系统能耗达到最低值。

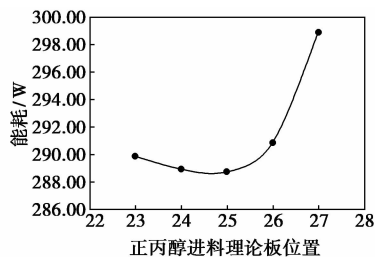


图 5 不同正丙醇进料位置对再沸器热负荷的影响

2.4 副塔气相分配比的影响

副塔的气液传质需要主塔提供足够的上升蒸

汽,因此主塔需设蒸汽分配器,使主塔下部的部分上升气相分流到副塔,定义副塔气相分配比为:自反应隔壁精馏塔塔底部进入副塔的气相摩尔流量与隔壁底部总气相摩尔流量之比。在其他条件保持不变的情况下,具体模拟计算参数见表 3,改变反应隔壁精馏塔的副塔液相分配比,同时,改变操作回流比,保证乙酸正丙酯产品质量分数 > 99%,考察再沸器热负荷的变化,结果如图 6 所示。

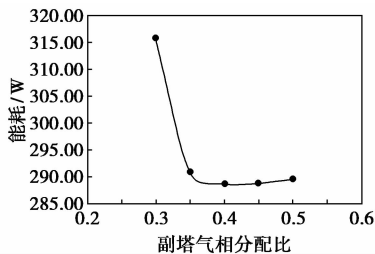


图 6 副塔气相分配比对再沸器热负荷的影响

由图 6 可以看到,当副塔气相分配比由 0.30 增加到 0.35 时,塔釜再沸器热负荷增加明显,之后随着副塔气相分配比的增加,塔釜再沸器热负荷基本没有变化,因此,当副塔液相分配比为 0.4 时,系统能耗最低。

3 结论

采用 NRTL-HOC 热力学模型,拟均相动力学模型模拟了隔壁催化精馏合成乙酸正丙酯生产过程。将隔壁催化精馏过程和常规催化精馏生产过程相比较,在相同生产能力和产品质量分数要求下,可降低能耗 15% 以上,同时可减少设备投资。最后,对提出的隔壁催化精馏生产乙酸正丙酯的生产流程进行优化,考察乙酸正丙醇进料位置、副塔气相分配比对过程能耗的影响,得到适宜的生产条件为:乙酸进料位置为第 9 块理论板,正丙醇进料位置为 25 块理论板,副塔气相分配比为 0.4,在该条件下,相对于催化精馏生产过程,可节约能耗 15% 以上。

参考文献

[1] 李英劼. 化工生产中降低精馏技术能耗的思路[J]. 石油和化工设备, 2011, 14(1): 58-61.
 [2] Tsai R C, Cheng J K, Huang H P, *et al.* Design and control of the side reactor configuration for production of Ethyl Acetate[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(23): 9472-9484.

[3] Wang S J, Huang H P, Yu C C. Plantwide design of transesterification reactive distillation to co-generate Ethyl Acetate and *n*-Butanol[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(2): 750-760.
 [4] Lv B D, Liu G P, Dong X L, *et al.* Novel reactive distillation-pervaporation coupled process for Ethyl Acetate production with water removal from reboiler and Acetic Acid recycl[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(23): 8079-8086.
 [5] Agrawal R. Synthesis of distillation column configurations for multi-component separation[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(4): 1059-1071.
 [6] Amminudin K A, Smith R, Thong D Y-C. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns: part I: Preliminary design and optimization methodology[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2001, 79(7): 701-715.
 [7] Amminudin K A, Smith R. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns: part 2: application of dividing wall columns in retrofit[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2001, 79(7): 716-724.
 [8] Eric W L. Apparatus for practionating Cracked Products: US, 1915681[P]. 1933-06-27.
 [9] Guido D, Prashant P, Ramona D. Conceptual design of reactive dividing wall column[C]. Distillation & Absorption, 2006, London, UK, 2006.
 [10] Sander S, Flisch C, Geissler E. Methyl acetate hydrolysis in a reactive divided wall column[C]. Distillation & Absorption, 2006, London, UK, 2006.
 [11] 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): 889-894.
 [12] 李军, 昌兴武, 孙兰义, 等. 隔壁共沸精馏塔分离异丙醇水溶液的模拟[J]. 化学工业与工程, 2009, 16(3): 235-240.
 [13] 李军, 孙兰义, 胡有元, 等. 用共沸精馏隔壁塔生产无水乙醇的研究[J]. 现代化工, 2008, 28(s1): 93-97.
 [14] 孙兰义, 李军, 李青松. 隔壁塔技术进展[J]. 现代化工, 2008, 28(9): 38-43.
 [15] Sun L Y, Chang X W, Qi C X, *et al.* Implementation of ethanol dehydration using dividing-wall heterogeneous azeotropic distillation column[J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(8): 1365-1375.
 [16] 孙兰义, 张月明, 周辉, 等. 反应精馏隔壁塔水解醋酸甲酯的控制研究[J]. 石油化工, 2009, 38(11): 1194-1200.
 [17] 晔俊峰, 宋少堂. 硫酸高铈催化合成乙酸丙酯[J]. 工业催化, 2015, 23(2): 156-158.
 [18] 黄科林, 樊晓丹, 黄焕生, 等. 连续催化酯化-精馏联合过程合成乙酸正丙酯的研究[J]. 安徽化工, 2002, (116): 16-18.
 [19] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. ■