

M0102,水相返回混合器 M0101,塔底得到质量分数为 95% 乙酸乙酯产品 O111;粗馏塔 T0101 塔底得到的不含乙酸乙酯的物流 O105 进入脱醇塔 T0103,该塔塔底采用低压蒸汽 O106 进行直接加热,塔顶得到体积分数为 95% 的工业乙醇产品 O107,塔底得到净化水 O108。

2 概念设计

对水-乙醇-乙酸乙酯强极性的非理想体系,采用 UNIQUAC 活度系数模型对其进行物性计算,得到纯组分和共沸物的温度及组成,并与文献[8-9]数据比较,如表 1 所示。

表 1 乙酯-水-乙醇物系的组成和沸点(0.1 MPa)

纯组分及共沸物	沸点/°C		质量分数	
	模拟数据	文献数据	模拟数据	文献数据
水	100.02	100	1	1
乙醇	78.31	78.15	1	1
乙酸乙酯	77.20	77.00	1	1
乙酸乙酯-水	71.46	70.38	0.8857/0.1143	0.9153/0.0847
乙酸乙酯-乙醇	71.81	71.81	0.7000/0.3000	0.6902/0.3088
乙醇-水	78.16	78.15	0.9500/0.0500	0.956/0.044
乙酸乙酯-乙醇-水	70.63	70.23	0.7926/0.1261/0.0813	0.826/0.084/0.09

由表 1 可以看出,模拟预测的组分的沸点和质量组成数据与文献数据对比误差均比较小,因此采用 UNIQUAC 物性模型对本工艺流程模拟是可行的。

由精馏原理可知,对存在共沸物的三元物系而言,在三元残余曲线图中存在精馏边界将其分成不同的区域,精馏塔的进料组成、塔顶产品组成和塔底产品组成在同一个精馏区域且在一条直线上。若获得其他精馏区域的产品,则需采用加入萃取剂、恒沸剂或层析等方法使进料点跨过精馏边界进入该区域。

使用 Aspen Plus 绘制的乙酸乙酯-水-乙醇体系的蒸馏残余曲线(RCM)及三塔-层析工艺分离过程如图 2 所示。

三元平衡相图由精馏边界线 D、C、E 划分为 I、II、III 3 个精馏区域,液液相平衡线 F 和坐标轴围成的阴影区域为两相区且跨越精馏边界,区域之外为均相区。

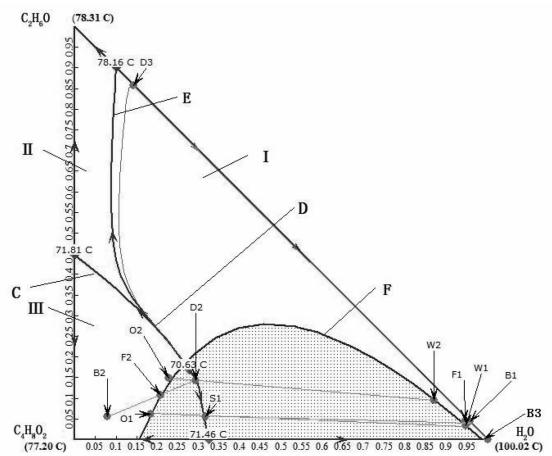


图 2 醋酸乙酯、乙醇、水残余曲线图

粗馏塔分离过程为进料点 F1 与层析器 S0101 的水相回流组成点 W1 的混合组成点、塔底产品组成点 B1、塔顶产品组成点 S1 的连线,该线位于精馏区域 I;酯精制塔分离过程为进料点 F2、塔底产品组成点 B2 和塔顶产品组成点 D2 的连线,该线位于精馏区域 III;脱醇塔分离过程为进料点 B1、塔底产品组成点 B3 和塔顶产品组成点 D3 的连线,该线位于精馏区域 I;层析器 S0101 的分离过程为进料点 S1、油相组成点 O1 和水相组成点 W1 的液液连接点,层析器 S0102 的分离过程为进料点 D2、油相组成点 O2 和水相组成点 W2 的液液联结线,该两线跨越精馏边界,使各自油相点 O1 和 O2 进入精馏区域 III,两者的混合点 F2 作为酯精制塔的进料,在该区域可获得组成为 B2 的乙酸乙酯产品。

通过以上分析,只要合理确定粗馏塔和酯精制塔的塔顶产品组成使其处于两相区,分层后的油相进入精馏区域 III,即可在精馏区域 I 得到工业乙醇和纯水,在精馏区域 III 得到乙酸乙酯。因此,上述充分证实了三塔-层析分离工艺的可行性。

3 流程模拟

3.1 模拟过程

上述模拟流程当中各塔均采用 RadFrac 严格模块^[10],其关键参数如表 2 所示,层析器 S0101 和 S0102 采用 Decanter 模块,层析温度分别为 35°C 和 30°C,各模块均忽略压降。

由于该模拟物系为强非理想极性物系,模拟过程较难收敛,粗馏塔和酯精制塔的收敛方法均采用 Strongly non-ideal Liquid,脱醇塔的收敛方法为 Azeotropic。

表 2 各塔关键参数

参数	T0101	T0102	T0103
全塔压力/kPa	100	100	100
理论板数	15	33	22
进料板位置	4	6	17
回流比(摩尔)	0.17	3.2	5.9
塔釜加热方式	釜式再沸器	釜式再沸器	直接蒸汽
冷凝器形式	冷凝冷却器	全凝器	全凝器

3.2 工艺参数分析

为了确定最佳工艺流程参数,分析各塔几个工艺参数对产品纯度和再沸器热负荷的影响,从而确定最佳的工艺参数。

3.2.1 粗馏塔进料位置的影响

在理论板数、塔底再沸器热负荷和塔顶回流量一定,保证乙酸乙酯全部进入塔顶时,进料位置对塔顶乙酸乙酯组成和塔底乙醇含量的影响如图 3 所示。

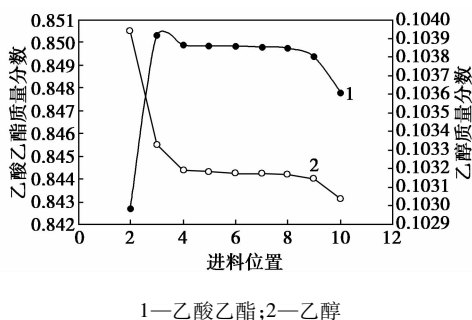


图 3 进料位置对产品质量的影响

从图 3 可以看出,当进料位置大于第 4 块理论板时,塔顶乙酸乙酯组成和塔底乙醇组成变化不大,故选择最佳进料位置为第 4 块理论板。

3.2.2 酯精制塔理论塔板数的影响

在进料位置、回流比等条件不变的情况下,理论板数与塔底再沸器热负荷、塔底乙酸乙酯组成的关系如图 4 所示。

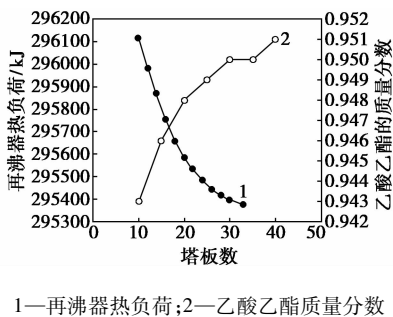


图 4 塔板数与塔底再沸器热负荷和乙酸乙酯组成的关系

从图 4 可以看出,随着塔板数逐渐增多,塔底再沸器热负荷逐渐降低,塔底乙酸乙酯的质量分数逐渐增多,塔板数为 33 时,乙酸乙酯的质量分数大于 95%,满足分离要求。

3.2.3 酯精制塔塔顶采出比的影响

固定塔板数为 33,进料位置为第 6 块塔板时,塔顶采出比与塔底乙酸乙酯组成的关系如图 5 所示。

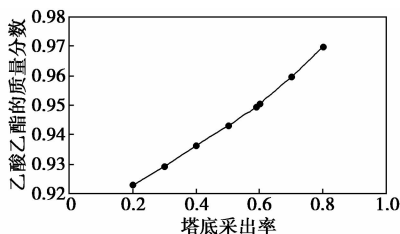


图 5 酯精制塔塔顶产出率与塔底乙酸乙酯质量分数的关系曲线

从图 5 可以看出,随着塔顶采出比的增加,塔底乙酸乙酯组成逐渐增加,当塔顶采出比大于 0.82 时,其值大于 95%,满足分离要求。

3.2.4 脱醇塔进料位置的影响

在理论板数为 22,回流比为 5.9 时,进料板位置与塔顶乙醇组成和塔底水质量分数的关系如图 6 所示。

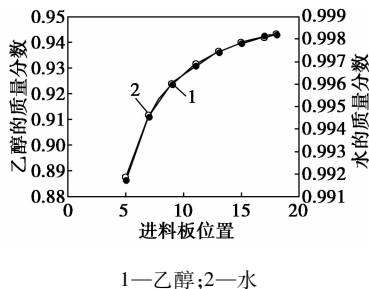


图 6 进料位置对产品质量的影响

从图 6 可以看出,随着进料位置从塔顶移到塔底位置时,塔顶乙醇的质量分数和塔底水的质量分数逐渐增多,进料位置为第 17 块塔板时,水中乙醇和乙酸乙酯的质量分数均小于 100×10^{-6} ,塔顶乙醇的体积分数达到 0.95,满足分离要求。

3.2.5 脱醇塔汽提水蒸汽流量的影响

在塔板数为 22 块板,回流比为 5.9 时,汽提水蒸汽用量和塔底水组成的关系如图 7 所示。

从图 7 可以看出,随着汽提水蒸汽用量的增加,塔底水的质量分数增加,汽提水蒸汽用量为 30 kmol/h 时,塔底水的质量分数基本不变且满足分离要求。

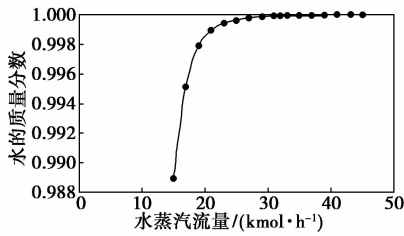
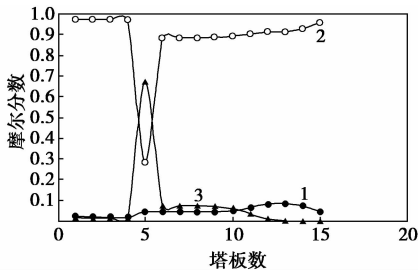


图 7 汽提水蒸汽用量与塔底水的质量分数关系

3.3 模拟结果与讨论

利用以上分析得出的工艺参数对工艺流程进行模拟,可得各物流结果(表 3)以及各塔浓度分布(图 8~图 10)。由表 3 可知,酯精制塔 T0102 塔底物流 0111 中乙酸乙酯的质量分数为 95%,脱醇塔 T0103 塔顶物流 0107 中乙醇质量分数为 93.8%,塔底物流 0108 中水的质量分数为 1,满足了分离要求,实现了净化有机废水和回收乙酸乙酯、乙醇的目的。

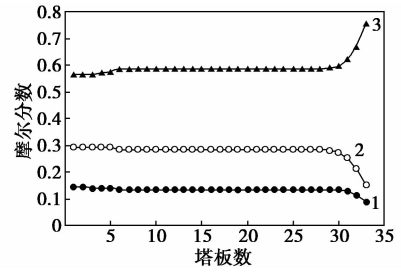


1—乙醇;2—水;3—乙酸乙酯

图 8 粗馏塔内各组分的液相摩尔分数分布

从图 8 可以看出,从塔顶到第 4 块板乙醇和乙酸乙酯的摩尔分数逐渐降低,水的摩尔分数逐渐增加,这是因为乙酸乙酯全部蒸出的同时夹带了大量

水和少量乙醇,需进入酯精制塔进一步提纯,从进料板第 6 块板到第 15 块板乙酸乙酯的摩尔分数逐渐降低,水的摩尔分数逐渐增加,乙醇的摩尔分数先增加后降低,塔底得到几乎不含乙酸乙酯的乙醇和水混合物,需进入脱醇塔进一步净化。

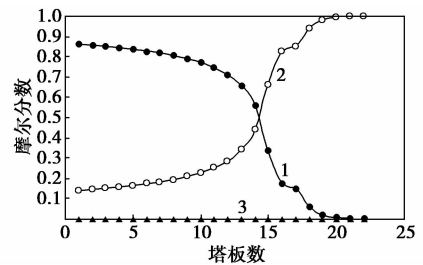


1—乙醇;2—水;3—乙酸乙酯

图 9 酯精制塔内各组分的液相摩尔分数分布

从图 9 可以看出,从塔顶到第 30 块塔板,乙醇、乙酸乙酯、水的摩尔分数基本不变,从第 30 块塔板到塔底乙醇和水的摩尔分数逐渐降低,乙酸乙酯的摩尔分数逐渐升高。

由图 10 可知,从塔顶到塔底中乙酸乙酯的摩尔分数基本不变,接近为 0,乙醇的摩尔分数逐渐降低,



1—乙醇;2—水;3—乙酸乙酯

图 10 脱醇塔内各组分的液相摩尔分数分布

表 3 工艺物流模拟结果

物流号	0101	0102	0103	0104	0105	0106	0107	0108	0109	0110	0111	0112	0113	0114	0115
温度/°C	25	70.9	30	35	90.8	120.3	77.8	99.6	35	70.3	72.5	30	30	25	32.2
压力/kPa	130	100	100	100	100	200	100	100	100	100	100	100	100	100	100
气相分数	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	99.84	1.82	1.82	0.32	98.53	32.00	4.98	125.55	1.51	1.90	1.31	1.71	0.20	100.04	3.21
质量流量/(kg·h ⁻¹)	2000.00	116.00	116.00	6.46	1895.02	576.49	209.50	2262.00	109.54	116.91	104.99	112.35	4.56	2004.56	221.89
质量流量/(kg·h ⁻¹)															
C ₂ H ₆ O	200.00	4.74	4.74	0.50	196.63	0.00	196.41	0.22	4.24	12.53	3.38	11.66	0.86	200.86	15.90
H ₂ O	1700.00	10.39	10.39	5.40	1698.10	576.49	12.80	2261.79	4.99	10.08	1.90	6.99	3.09	1703.09	11.98
C ₄ H ₈ O ₂	100.00	100.87	100.87	0.56	0.29	0.00	0.29	0.00	100.32	94.31	99.71	93.70	0.61	100.61	194.02
质量分数															
C ₂ H ₆ O	0.100	0.041	0.041	0.077	0.104	0.000	0.938	0.000	0.039	0.107	0.032	0.104	0.189	0.100	0.072
H ₂ O	0.850	0.090	0.090	0.837	0.896	1.000	0.061	1.000	0.046	0.086	0.018	0.062	0.677	0.850	0.054
C ₄ H ₈ O ₂	0.050	0.870	0.870	0.086	0.000	0.000	0.001	0.000	0.916	0.807	0.950	0.834	0.134	0.050	0.874

1.1 双体作用势

COMPASS 力场中金属纳米粒子仅涉及到原子间的范德华作用,用 Lenard-Jones 势:

$$E_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} [2(r_{ij}^0/r_{ij})^9 - 3(r_{ij}^0/r_{ij})^6] \quad (1)$$

式中, r_{ij} 为任意 2 个原子的间距; ε_{ij} 及 r_{ij}^0 分别为势能阱深度及原子间平衡间距。

研究表明,当升温间隔比较小时,纳米粒子系统的势能随温度的变化在熔点附近会出现异常的波动,可以用于指示纳米粒子的熔点。

1.2 径向分布函数

径向分布函数(radial distribution function)^[11] $g(r)$ 又称为双体相关函数 pcf (pair correlation function):

$$g(r) = (1/\rho) [n(r)/4\pi r^2 \Delta r] \quad (2)$$

式中, $n(r)$ 表示距中心原子 r 至 $r + \Delta r$ 球壳内的平均粒子数; ρ 为粒子的平均数密度。 $g(r)$ 特征峰的消失和出现可以作为液态或非晶态与晶态相互转变的相变点,一般可以次要特征峰消失区间来判断。

以上 2 种方法为常用的判断纳米金属团簇熔点的方法,但都不是很清晰明显。

1.3 粒径

纳米粒子在升温过程中,其粒径呈增大趋势。在熔化过程中,粒径应有较为明显的增加,对应粒子的体积有明显的增大。纳米粒子的粒径或者体积随

温度升高的突变亦可以作为熔点的判据。

1.4 定向相关函数

定向相关函数 $S_m(r)$ (orientation correlation function)^[12] 用于描述距离为 r 的 2 个矢量 i, j 的相关程度,平行为 1,垂直为 -0.5 (类似于次序参数)。其计算公式如下:

$$S_m(r) = 0.5(3\cos^2\theta_{ij}(r) - 1) \quad (3)$$

式中, $\theta_{ij}(r)$ 为 2 个质心相距为 r 的矢量 i, j 之间的夹角,平行时为 0° ,垂直时为 90° 。

可以在建模时先定义一组平行的矢量,然后再计算不同温度下的平均定向相关函数。通常认为 $S_m(r)$ 大于 0.7 时具有晶体结构^[7-9],至完全液化时 $S_m(r)$ 应该在 0 附近波动,因此理论上可以通过定向相关函数随温度的突变来判断纳米粒子的熔点,此方法为本文中新方法。

2 模型建构及模拟细节

2.1 模型建构

采用美国 Accelrys 公司开发的商业软件 Materials Studio 作为建构、模拟及分析平台。

首先利用 MS 软件构建不同粒径的纳米金属团簇。从纯 Au 面心立方晶胞出发,利用建超晶胞、去周期及半径截取的方法获取球状纳米粒子,共构建了 7 种不同粒径的金纳米团簇(表 1)。

the esterification of acetic acid as an exaple[J]. Chemical Engineering & Technology, 1997, 20(3): 182-191.

[4] 蒋毅,冉隆林,刘美光,等.一种提纯乙酸乙酯的方法:CN, 1210851[P]. 1999-03-17.

[5] 邱学青,蔡进团,徐清才,等.醋酸乙酯提纯新方法研究[J]. 化学工程, 1997, 25(1): 41-44.

[6] 雷良恒. 加盐萃取-恒沸精馏联合过程研究[J]. 石油化工, 1990, 19(11): 749-752.

[7] 雷良恒,王洪有. 提纯乙酸乙酯的加盐萃取恒沸精馏联合流程: CN, 1020896[P]. 1993-05-26.

[8] Lai I K, Hung S B, Hung W I, et al. Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetate production with azeotropic feeds[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(3): 878-898.

[9] Kenig E Y, Bader H, Gorak A, et al. Investigation of ethyl acetate reactive distillation process[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(21/22): 6185-6193.

[10] 谢扬,沈庆扬. Aspen Plus 化工模拟系统在精馏过程中的应用[J]. 化工生产与技术, 1999, 6(3): 17-22. ■

(上接第 171 页)

水的摩尔分数逐渐增大,塔顶得到体积分数为 95% 乙醇与水的共沸物即工业乙醇,塔底得到净化水。

4 结论

采用三塔流程可以实现有机废水的净化并回收其中的乙酸乙酯、乙醇等有用组分,并能达到规定的要求。利用 Aspen Plus 流程模拟软件能够有效模拟该非理想物系的分离,为工业应用提供基础研究。通过概念设计能够为分离过程提供理论基础。

参考文献

[1] 程能林,胡声闻. 溶剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,1993.

[2] Tang Y T, Huang H P, Chien I L. Design of a complete ethyl acetate reactive distillation system[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2003, 36(11): 1352-1363.

[3] Bock H, Jin Oh M, Ozny W G. Analysis of reactive distillation using