

环戊基甲醚反应精馏模拟与优化

储伟伟, 马宏燎, 柏子龙*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:对新型醚化溶剂环戊基甲醚(CPME)的生产方法进行研究。使用 Aspen Plus 软件模拟 CPME 反应精馏系统,以 CPME 纯度作为目标函数,同时考虑转化率、副反应速率以及热负荷等,探索精馏塔参数对 CPME 纯度的影响。得到最佳参数分别为:理论板数 20 块,原料进料板位置第 16 块板,回流比 0.7,精馏段和提馏段理论板数均是 4 块,甲醇(MeOH)和环戊烯(CPE)摩尔比 0.8,操作压力 0.8 MPa。此时 CPME 的质量分数为 97.35%,CPE 转化率为 70%,再沸器负荷为 196.79 kW。并确定了第 5 块和第 16 块理论板为灵敏板。

关键词:环戊基甲醚; Aspen Plus; 反应精馏

中图分类号:TQ018

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0173-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.041

Simulation and optimization of reactive distillation of cyclopentyl methyl ether (CPME)

CHU Wei-wei, MA Hong-liao, BAI Zi-long*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The production method for novel ether solvent, cyclopentyl methyl ether (CPME), is studied. Aspen Plus is used to simulate the reaction distillation system of CPME. The effect of distillation column parameters on CPME purity is studied by using CPME purity as the objective function, taking into account the conversion rate, the rate of side reactions, heat duty, etc. The optimal parameters are as follows: 20 of number of theoretical plates, 16th plate of the feed plate position, 0.7 of the reflux ratio, 4 of the number of rectifying plates, 4 of the number of stripping plates, 0.8 of molar ratio of methanol (MeOH) and cyclopentene (CPE) and 0.8 MPa of operation pressure. Under the optimal condition, the purity of CPME is 97.35% and the conversion rate of cyclopentene is 70%. The heat duty of reboiler is 196.79 kW. And the 15th and the 16th theoretical plates are determined as sensitive plates.

Key words: cyclopentyl methyl ether; Aspen Plus; reactive distillation

环戊基甲醚(cyclopentyl methyl ether, CPME)是一种新型的绿色环保型疏水醚类溶剂,可代替四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二噁烷等,由日本 ZEON 公司研发并推广,具有七大特点,应用十分广泛^[1]。日本 ZEON 公司自 2005 年商业生产,目前年产量约 2 000 t,计划到 2020 年建成年产量 10 000 t 的装置。日本 ZEON 公司的专利 US20080312125A1^[2]介绍采用釜式反应器,环戊烯和甲醇在含水质量分数低于 5% 的强酸性阳离子交换树脂催化剂作用下合成 CPME 的方法。欧洲专利 EP1405840A1 介绍采用釜式反应器和固定床反应器的 3 种 CPME 制备方法。石康明^[3]公开了以精制的环戊烯和甲醇在催化剂固定床上合成 CPME 的方法,并研究了催化剂催化醚化-再生-催化醚化的循环工艺。翁高翔等^[4]公开了环戊烯与甲醇混合气进入催化剂固定床反应器合成 CPME 的连续化生产方法及生产系统。上述专利文献报道的 CPME 合成技术,反应器采用釜式反应器或固定床反应器,得到的 CPME 粗产品经蒸

馏塔得到较高纯度的 CPME 产品。相比之下,反应精馏具有选择性高、收率高、纯度高优点^[5]。国内齐鲁石化公司研究开发的 MP II 型醚化工艺,其特点就是反应精馏技术,在甲基叔丁基醚(MTBE)^[6]和甲基叔戊基醚(TAME)^[7]生产中已获得成功。

本文中通过前期固定床反应器探究实验数据的基础上,参考工业上已经成熟的 MTBE 和 TAME 反应精馏工艺,以及 MTBE 反应精馏模拟^[8-11],采用 Aspen Plus 软件对 CPME 的反应精馏过程进行模拟,并探索优化塔参数。

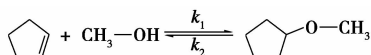
1 反应动力学及热力学参数

1.1 反应动力学模型

采用环戊烯(CPE)和甲醇(MeOH)在阳离子磺酸树脂催化剂下合成 CPME,这是典型的烯烃与醇的加成反应,同时也是一个可逆反应,反应机理与叔戊烯醚化生成 TAME 基本一致^[7]。同时,CPME 的醚化反应还存在 2 个副反应,分别是甲醇缩聚生成

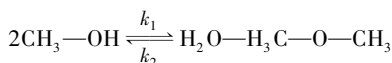
二甲醚(DEM)和水,并且生成的水进一步和环戊烯发生水合反应生成环戊醇,同时未反应的水会造成催化剂含水量增加,导致催化剂活性降低。Aspen Plus 模拟 CPME 的反应精馏过程,通过前期对实验条件的探索优化,发现提高反应温度或者增大空速,可以有效抑制副反应的发生,得到的环戊醇质量分数在 0.5% 以下,模拟过程可忽略水合反应,降低模拟复杂性,反应方程及动力学模型如下。

主反应方程:



主反应反应动力学模型采用本课题前期研究得到的 L-H 模型^[12]。

副反应方程:



动力学模型采用文献报道的 E-R 模型^[13]:

$$r_{\text{DME}} = k_1 C_{\text{Me}}^2 / [C_{\text{Me}} + (K_{\text{W}}/K_{\text{M}}) C_{\text{DME}} C_{\text{H}_2\text{O}}]$$

$$k_1 = 4.72 \exp(-6.22/T)$$

模型中, k_1 、 k_2 为正逆反应速率常数; C_i 为组分 i 的浓度; K_{M} 、 K_{W} 为甲醇、水和二甲醚的吸附常数。

1.2 热力学方程

经文献报道,适用于醚化反应体系的活度系数模型方程,主要有局部组成概念为基础的热力学方程 Wilson 方程、NRTL 方程、UNIQUAC 方程等,对于液相和气相的相互作用,这 3 种热力学方程都有很好的效果和案例。对于处理 CPME、CPE、MeOH 和 H₂O 这一液体不完全互溶、高度非理想体系,NRTL 方程有着更加明显的特点^[14],它是溶液理论中非随机双液体模型方程,并可用于液相不完全互溶的体系中,能使液液平衡和气液平衡统一关联,同时易收敛、拟合精度较好,更适合 CPME 反应精馏模拟拟合。

1.3 物性参数

选用 NRTL 方程计算热力学性质,反应精馏塔选用基于平衡级理论的 Radfrac 模块,反应模型选择 Reac-Dist。NRTL 方程下的部分二元交互作用参数见表 1。

表 1 NRTL 方程下的二元交互作用参数表

I	J	BIJ	BJI	CIJ
甲醇	环戊烯	298.2162	789.6951	0.3
甲醇	二甲醚	653.0063	-18.9372	0.2951
甲醇	环戊基甲醚	289.1342	241.7837	0.3
环戊烯	二甲醚	66.58364	157.1877	0.3
环戊烯	环戊基甲醚	308.5429	-180.5938	0.3
二甲醚	环戊基甲醚	-15.9516	-5.0102	0.3

使用 Aspen Plus 绘制甲醇-环戊烯-水物系的剩余曲线见图 1,同时,可得到 2 组共沸物系组分见表 2。

表 2 共沸物系表

共沸物	组分	组成(摩尔分数)	共沸点/°C
共沸物 1	环戊烯/甲醇	0.748/0.252	37.25
共沸物 2	环戊烯/水	0.913/0.087	41.82

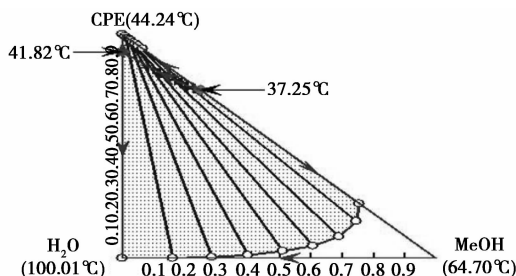


图 1 甲醇-环戊烯-水物系的剩余曲线图

2 反应精馏的模拟及条件优化

2.1 反应精馏模拟流程

工艺流程:甲醇物流 (MeOH) 和环戊烯物流 (CPE) 进入反应精馏塔反应段,在催化剂的作用下生成 CPME,CPME 沸点最高为重组分,流入塔釜。而未反应的环戊烯、甲醇以及其共沸物气化进入塔顶。同时,甲醇缩合生成少量的二甲醚和水,二甲醚沸点最低直接气化进入塔顶,水和环戊烯形成共沸物气化进入塔顶。其反应精馏模拟流程过程见图 2。

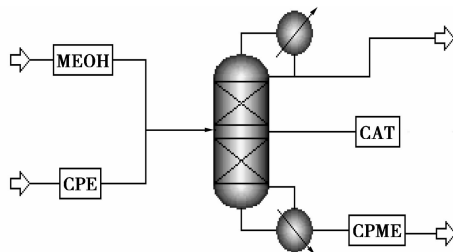


图 2 反应精馏模拟流程图

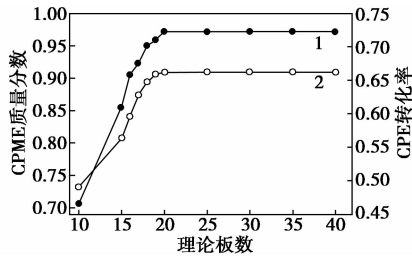
2.2 反应精馏条件优化

通过采用控制变量法,逐一探索单个因素的影响。并且每一次探索总结出的优化条件用于下一个条件的探索中,最终得到最佳模拟条件和参数。模拟条件设定:①塔顶为第一块理论板;②甲醇和环戊烯原料流量均为 20 kmol/h,20°C 下进料;③单板压降 1 kPa;④塔顶回流温度采用露点温度。

2.2.1 理论板数优化

由图 3 可见,塔釜 CPME 的含量随着理论板数

的增加先增加后趋平, CPE 转化率也是先增加后趋平, 转折点都是理论板 20 块。当理论板数高于 20 块后, 不但没有提高 CPME 的含量和 CPE 转化率, 还会增加设备的投资和操作费用。因此理论板数 20 为最佳。

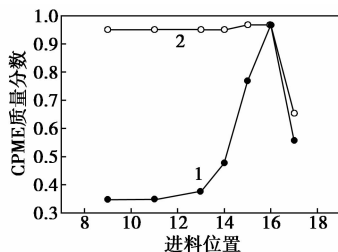


1—CPME 质量分数;2—CPE 转化率

图3 理论板数对 CPME 含量和 CPE 转化率影响

2.2.2 原料进料板位置优化

由图 4 可见, 塔釜 CPME 的含量随着甲醇进料位置的下降略微增加, 达到最大值后急剧降低, 转折点为第 16 块板进料。塔釜 CPME 的含量随着环戊烯进料位置的下降先增加, 达到最大值后急剧降低, 转折点也为第 16 块板进料。环戊烯沸点较低, 环戊烯原料进料位置越靠近塔顶气化损失量越大, 在反应段与催化剂接触越不充分, 塔板上环戊烯浓度越低, 导致醚化反应速率下降, CPME 含量下降。同时, 进料位置为提馏段第 17 理论板, 流入塔釜的原料增加造成损失, CPME 的含量急剧下降。因此甲醇和环戊烯最佳进料位置都为第 16 块板, 可采取混合进料的方式进料。



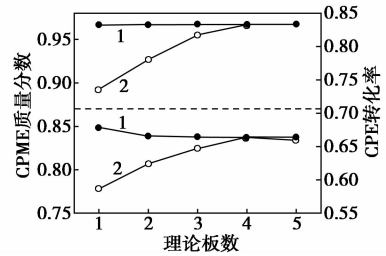
1—环戊烯物料;2—甲醇物料

图4 原料进料位置对 CPME 含量影响

2.2.3 精馏段和提馏段理论板数优化

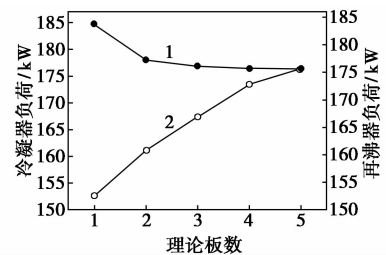
总理论板数表示为 n , 精馏段理论板数表示为 n_1 , 反应段理论板数表示为 n_2 , 则提馏段理论板数 $n_3 = n - n_1 - n_2$, 通过改变 n_1 和 n_3 探索各段理论板数对 CPME 纯度、CPE 转化率和塔负荷的影响。由图 5 和图 6 可见, 塔釜 CPME 的含量随着 n_1 的增加基本不变, 但 CPE 转化率和冷凝器负荷都随之降低趋平。塔釜 CPME 的含量随着 n_3 的增加先增加后

趋平, CPE 转化率先增加后略微下降, 最大值是 n_3 为 4 块时, 但再沸器负荷却一直增加。综合考虑, 既保证较高的 CPME 含量和 CPE 转化率, 又能降低塔负荷的最佳精馏段理论板数 n_1 和提馏段理论板数 n_3 都是 4 块。



1— n_1 ;2— n_3

图5 n_1 和 n_3 对 CPME 含量和 CPE 转化率影响



1— n_1 ;2— n_3

图6 n_1 和 n_3 对冷凝器和再沸器负荷影响

2.2.4 回流比优化

由图 7 和图 8 可见, 塔釜 CPME 的含量随着回流比的增加先增加后缓慢降低, 回流比为 0.8 达到最高值。CPE 转化率则随着回流比的增加先增加后降低, 最大值是回流比为 0.7, 同时, 塔顶环戊烯含量和塔釜水含量也是不断增加的, 最大值是回流比为 0.7 时。通常情况下, 改变回流比会引起精馏产品纯度的改变, 普通精馏一般规律是回流比越大产品纯度越高。但是对于 CPME 醚化反应, 同时伴随着甲醇缩聚的副反应而言, 回流比的改变对醚化反应和缩聚反应都有影响。回流比小于 0.7 时, 随着回流比的增加, 塔顶甲醇、环戊烯和水的回流量也在增加, 由于水的含量极少, 回流进入反应段与环戊烯产生共沸, 引起环戊烯浓度损失忽略不计, 可以认为回流比增加是促进醚化反应和缩聚反应向正方向进行的, 并且醚化反应速率远远高于缩聚反应速率, 所以对醚化反应是有利的。但当回流比增加大于 0.7 后, 回流进入反应段的水含量不可忽略, 醚化反应速率下降, CPE 转化率下降。并且回流进入塔釜的水含量也在增加, 导致 CPME 的含量下降。考虑到回流比的增加会引起再沸器负荷的增加, 因此选取回流比为 0.7 为最佳回流比。

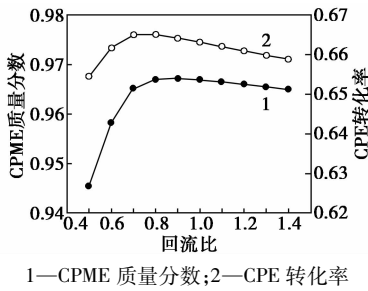


图 7 回流比对 CPME 和 CPE 转化率含量影响

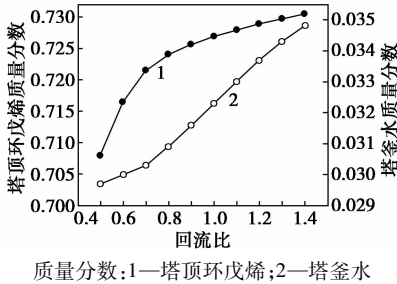


图 8 回流比对塔顶环戊烯和塔釜水质量分数影响

2.2.5 醇烯比优化

由图 9 和图 10 可见,随着醇烯比的增加塔釜 CPME 的含量先增加至最大值后降低,CPE 的转化率却是一直增加,同时甲醇缩合生成的水和二甲醚生成量也是一直增加的,并且水在塔釜累积量也在增加,导致 CPME 的含量下降。综合考虑,在优先保证 CPME 含量的前提下,选取醇烯比为 0.8 为最佳醇烯比。较小的醇烯比能有效降低再沸器负荷,同时抑制甲醇缩聚反应。

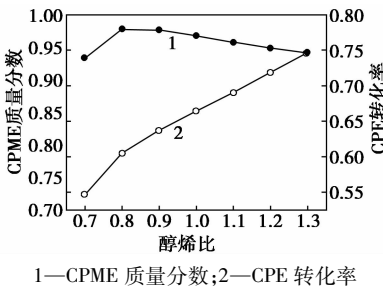


图 9 醇烯比对 CPME 含量和 CPE 转化率影响

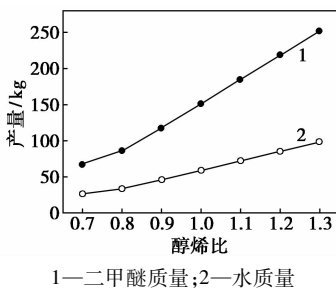


图 10 醇烯比对二甲醚和水生成量影响

2.2.6 压力优化

由图 11 可见,随着操作压力的增加塔釜 CPME

的含量先增加后降低,CPE 转化率也是先增加后降低,最高值都是压力为 0.8 MPa 时。压力增加至 0.8 MPa 前,增加压力提高了精馏塔内温度,对于可逆放热反应,有利于加快反应速率,但超过 0.8 MPa 后会抑制正反应速率。同时,压力增加会引起再沸器负荷增加,增加设备的负担和操作费用。因此,综合考虑最佳压力为 0.8 MPa。

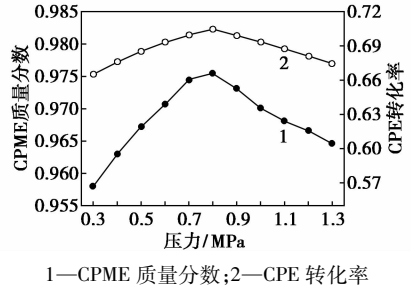


图 11 压力对 CPME 含量和 CPE 转化率影响

2.2.7 灵敏板的确定

回流比分别为 0.7、1.4、2.1,由图 12 可见各个理论板上的温度分布情况。不同回流比下温度分布曲线变化基本一致,随着回流比的增加精馏段温度下降,提馏段温度上升,反应段温度略微下降。存在 2 个温度变化较大的区域,第一个是精馏段与第 1 块反应板处,确定第 5 块理论板为灵敏板;第二个是提馏段与最后一块反应板处,确定第 16 块理论板为灵敏板。这 2 个区域由于醚化反应,导致温度变化最为敏感。

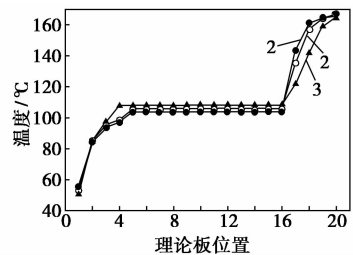


图 12 不同回流比下各理论板上温度的变化图

3 结论

应用 Aspen Plus 模拟软件,采用主反应和副反应的动力学模型,对环戊烯与甲醇醚化反应生产 CPME 的反应精馏过程进行模拟。以 CPME 纯度作为目标函数,同时考虑转化率、副反应速率以及热负荷等因素,探索优化出反应精馏塔的最佳参数:最佳理论板数为 20 块,原料进料板位置第 16 块板(可采取混合进料的方式),回流比 0.7,精馏段和提馏段理

(下转第 178 页)

再生气量要求,保证了 MTP 反应器能够以设计空速进行再生。在保证足够的气量条件下,不仅使得 MTP 反应器再生期间各个床层的温度变化更加温和且易于控制,减小了反应器再生超温和飞温的风险,而且减少了床层温度和工厂空气进料的大幅波动,保证了反应器再生能够连续、平稳、高效地进行。

2 烧焦再生系统优化效果

2.1 公用工程消耗降低

采用氮气循环再生技术,氮气可反复利用,仅需要氮气量 10 000 ~ 20 000 m³/h,在氮气供应紧张的情况下 5 000 m³/h 也可满足要求;而一套 MTP 装置氮气需求量在 60 000 ~ 75 000 m³/h。另外,采用循环再生工艺后,空气也可以循环再生利用,在反应器再生时空气最大量在 80 000 m³/h,而常规再生单元需要 2 台功率 2 300 kW 的空压机提供 40 000 m³/h 的空气。

氮气循环再生技术将来自 MTP 反应器出口的再生高温废气经冷却、除杂后,通过循环氮气压缩机将废气压缩到 0.5 MPa,200℃ 左右,最大限度利用了催化剂再生反应的热量;而常规再生工艺将常温再生气进再生气加热炉,增加了加热炉的负荷,加大了燃料的消耗和装置能耗。

2.2 催化剂再生效果好

受整个化工园区总氮气量及再生加热炉负荷的限制,对比氮气循环(二套装置)与常规工艺(一套装置)烧焦催化剂再生的效果,如图 2 所示,目测观

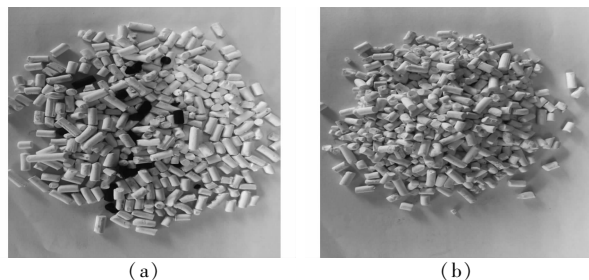


图 2 一套和二套 MTP 装置烧焦后催化剂形貌

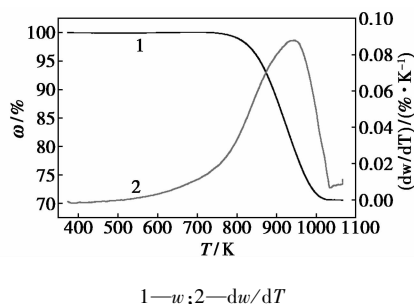


图 3 同步热重检测常规再生工艺催化剂失重曲线

(上接第 176 页)

论板数都是 4 块,甲醇与环戊烯摩尔比 0.8,操作压力 0.8 MPa。此时得到 CPME 的质量分数为 97.35%,CPE 转化率为 70%,再沸器负荷为 196.79 kW,塔顶温度为 65℃,塔釜温度为 165℃。并且通过改变回流比模拟出各个理论板上温度分布情况,确定了第 5 块和第 16 块理论板为灵敏板。结果表明,CPME 反应精馏的生产方法可以代替传统的先经过反应后精馏的生产方法,为进一步展开实验研究工作奠定了基础,并且为开发 CPME 反应精馏塔设计方法提供了理论支持。

参考文献

[1] Kiyoshi Watanabe. The toxicological assessment of cyclopentyl methyl ether (CPME) as a green solvent[J]. *Molecules*, 2013, 18 (3): 3184 - 3192.

[2] Idan K, Genichi O, Kazuo T, *et al.* Solvents containing cycloalkyl alkyl ethers and process for production of the ethers: US, 20080312125A1 [P]. 2008 - 12 - 18.

[3] 石康明. 环戊基甲醚的生产方法: CN, 104447226A [P]. 2014 - 11 - 17.

[4] 翁高翔,沈纪达,张俊刘. 一种环戊基甲醚的连续化生产系统及合成方法: CN, 105481660A [P]. 2015 - 12 - 01.

[5] 刘雪暖,李玉秋. 反应精馏技术的研究现状及其应用[J]. *化学工业与工程*, 2000, 17(3): 164 - 168.

[6] 杨宗仁,郝兴仁. MTBE 催化蒸馏技术开发[J]. *齐鲁石油化工*, 1997, 25(1): 13 - 18.

[7] 王伟,郝兴仁,吕爱梅. TAME 合成工艺技术[J]. *石油化工*, 2003, 32(1): 52 - 55.

[8] 焦子华,周传光,赵文. MTBE 催化精馏过程模拟分析[J]. *青岛科技大学学报*, 2004, 25(4): 314 - 317.

[9] 善言良,胡仰栋,文雅. 模拟甲基叔丁基醚反应精馏的过程[J]. *计算机与应用化学*, 2007, 24(8): 1067 - 1068.

[10] 诸林,蒋鹏. 给予 Aspen Plus 用户模型的 MTBE 反应精馏模拟[J]. *计算机与应用化学*, 2015, 32(1): 30 - 34.

[11] 金波,叶启亮,李玉安,等. MTBE 装置的全流程模拟与优化[J]. *现代化工*, 2015, 35(7): 146 - 150.

[12] 江婷. 合成环戊基甲醚的热力学和动力学研究[D]. 上海:华东理工大学化工学院, 2016.

[13] An W Z, Chuang K T, Sanger A R. Dehydration of methanol to dimethyl ether by catalytic distillation [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2004, 82: 948 - 955.

[14] 樊艳良. 用 Aspen Plus 对反应精馏的模拟计算[J]. *上海化工*, 2007, 32(5): 14 - 19. ■