

醋酸乙烯精制工艺的流程模拟与优化

叶启亮*, 罗静, 李玉安, 周文勇, 齐鸣斋
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:运用 Aspen Plus 软件, 对某公司 45 万 t/a 醋酸乙烯精馏装置进行了流程模拟, 模拟结果与实际值吻合良好。在此基础上, 分别对粗分塔、醋酸乙烯精馏塔、醋酸精馏塔的工艺参数进行了优化, 确定了优化后的工艺参数: 粗分塔的回流比为 1.2, 醋酸乙烯精馏塔塔顶循环回流比为 4.0, 侧线采出位置为第 30 块塔板, 侧线采出量为 57 000 kg/h, 醋酸精馏塔共沸剂工艺水的进料量为 5 500 kg/h。通过工艺参数优化, 不仅醋酸乙烯产品的质量分数达到 99.964%, 而且使粗分塔、醋酸乙烯精馏塔和醋酸精馏塔的总能耗降低 8.43%。

关键词: 醋酸乙烯; 流程模拟; 优化; Aspen Plus

中图分类号: TQ015.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0197-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.047

Process simulation and optimization of vinyl acetate refining process

YE Qi-liang*, LUO Jing, LI Yu-an, ZHOU Wen-yong, QI Ming-zhai

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

Abstract: The process simulation of 450 000 t/a vinyl acetate distillation device in a company is carried out by using Aspen Plus simulation software and the simulation results agree well with actual value. On the basis, the process parameters of coarse tower, vinyl acetate distillation tower and acetic acid distillation tower are optimized respectively. The optimal results are listed as follows: the reflux ratio is 1.2 in coarse tower, the top circulation reflux ratio in vinyl acetate distillation tower is 4.0, the best side line production position in vinyl acetate distillation tower is at the 30th plate and the quantity production of side line is 57 000 kg/h, and the input quantity of process water is 5 500 kg/h in acetic acid distillation tower. After optimization of process parameters, the purity of vinyl acetate reaches 99.964% and the total energy consumption of coarse tower, vinyl acetate distillation tower and acetic acid distillation tower is decreased by 8.43%.

Key words: vinyl acetate; process simulation; optimization; Aspen Plus

醋酸乙烯是一种重要的化工原料, 主要用于生产聚醋酸乙烯(PVAc)和聚乙烯醇(PVA)。醋酸乙烯生产方法主要有石油乙烯法、天然气乙炔法和电石乙炔法^[1-2]。该装置采用电石乙炔法的生产技术, 利用醋酸和乙炔为原料, 以醋酸锌/活性炭催化剂^[3]合成粗醋酸乙烯产品, 然后利用分离工段精馏得到高纯度的醋酸乙烯产品。

醋酸乙烯精馏工段中醋酸乙烯产品的纯度直接影响到 PVA 产品的质量, 对醋酸乙烯的精馏工艺进行模拟优化, 对设计和生产操作具有重要的指导意义。李群生等^[4]利用 Aspen Plus 软件对醋酸乙烯精馏工艺进行了模拟优化, 并提出了 2 种节能措施, 取得了一定的经济效益。陈果等^[5]对醋酸共沸精馏塔进行了模拟并对操作参数进行了优化。涂开慧等^[6]对乙醛精馏塔进行模拟优化, 提高了乙醛的回收率。然而, 这些模拟大多研究装置中的某个塔, 对醋酸乙烯精馏流程工艺模拟研究较少。

本文中采用 Aspen Plus 模拟软件对醋酸乙烯精制工艺进行模拟, 分析研究了粗分塔、醋酸乙烯精馏塔、醋酸精馏塔工艺参数对生产装置的影响, 并优化

了工艺参数, 为醋酸乙烯精馏装置的设计和生操作提供重要理论依据。

1 醋酸乙烯精制工艺流程模拟

1.1 模拟流程

醋酸乙烯精制工艺的流程如图 1 所示。由合成工段送来的反应液, 除含有醋酸乙烯外, 还含有未反应的醋酸, 副产物乙醛、丁烯醛、醋酐等。从反应器出来的反应液经过脱气系统除去乙炔、乙醛以及二氧化碳等气体后进入到粗分塔, 粗分塔主要分离醋酸乙烯和醋酸, 塔顶采出醋酸乙烯进入醋酸乙烯精馏塔继续处理, 塔釜采出醋酸溶液送往醋酸精馏塔进一步分离。醋酸乙烯精馏塔中部侧线气相采出合格的精醋酸乙烯产品, 送往聚合工段聚合使用, 塔顶气相采出冷凝分相, 分相器上层液一部分回流进醋酸乙烯精馏塔塔顶, 另一部分送往聚合工段进一步处理, 分相器下层水相进入脱气系统馏出槽, 塔釜液循环回流到粗分塔顶部。醋酸精馏塔采用共沸精馏方法, 向塔顶加入第三组分水, 使水和丁烯醛形成共沸物从塔顶蒸出, 塔顶馏出物进入到醋酸回收塔回

收醋酸,精醋酸从该塔下部侧线气相采出,经过冷凝后送往合成工段循环使用,塔釜为重组分,主要含醋酸、高沸物及阻聚剂,进入残渣蒸发器处理。

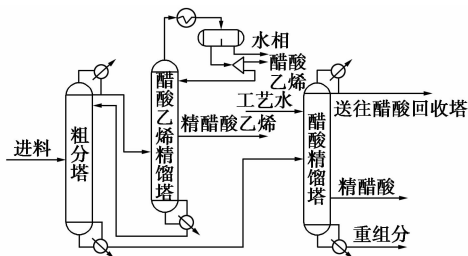


图 1 醋酸乙烯精馏装置的工艺流程

1.2 热力学模型及模块选择

在用 Aspen Plus 进行模拟计算时,必须要选择适宜的热力学模型,热力学方法的选择直接影响到计算的准确程度。醋酸乙烯精制工艺处理的是主要含有醋酸乙烯、醋酸的极性非理想体系。NRTL 方程是以 Wilson 提出的局部组成概念为基础的活度系数方程,能较好地描述强非理想溶液的气液平衡^[7-8]。李群生等^[9]利用 Aspen Plus 模拟软件计算醋酸乙烯-醋酸(VAc-HAc)的气液相平衡数据,并与实验值^[10]进行对比,得知 NRTL 方程对于 VAc-HAc 体系具有很好的适用性。逸度系数 Hayden-O'Connell 方程能计算中压以下的气相缔合现象,该方程能预测含有极性组分或有缔合成二聚体倾向的体系,适用于本体系。Aspen Plus 软件中 NRTL-HOC 模型使用 NRTL 活度系数方程和 Hayden-O'Connell 逸度系数方程分别作为液相和气相的热力

学模型^[11]。综合考虑本体系的气液相特点,模拟时采用 NRTL-HOC 热力学模型。

醋酸乙烯精制工艺主要设备采用精馏塔和分相器,均采用 Aspen Plus 的内置模块进行计算,精馏塔采用 RadFrac 严格计算模块,分相器采用 Decanter 模块^[12]。

2 模拟结果

某公司 45 万 t/a 醋酸乙烯精馏装置中,粗醋酸乙烯经过脱气、粗馏等系统除去溶解的乙炔及大部分的乙醛、丙酮等轻组分后,作为粗分塔的进料。进料流量 149 252 kg/h,温度 95℃,压力 450 kPa,组成如表 1 所示。

表 1 原料组成

组分/简称	质量 分数/%	组分/简称	质量 分数/%
醋酸乙烯/VAc	41.64	醋酐/C ₄ H ₁₀ O ₃	0.21
醋酸/HAc	57.60	阻聚剂/TAD	0.0033
乙醛/Ald	0.0067	丙酮/ACT	0.0037
水/H ₂ O	0.339	二醋酸亚乙酯/C ₆ H ₁₀ O ₄	0.18
丁烯醛/Cr-Ald	0.02	总计	100

对该厂醋酸乙烯精制工艺进行模拟计算,主要物流模拟结果和工厂实际值对比如表 2 所示。由表 2 可知,模拟结果与实际值吻合良好,符合实际生产工况,可利用上述模型对醋酸乙烯精制工艺进行流程模拟与参数优化。

表 2 主要物流模拟结果(质量分数)

组分	简称	粗分塔顶物流		粗分塔釜物流		醋酸乙烯精馏塔侧线物流		醋酸精馏塔侧线物流	
		模拟值	实际值	模拟值	实际值	模拟值	实际值	模拟值	实际值
醋酸乙烯	VAc	99.1800	99.1680	0.0700	0.0000	99.9000	99.8900	0.0000	0.0000
醋酸	HAc	0.0000	0.0000	99.2170	99.2890	0.0000	0.0000	99.5500	99.5000
乙醛	Ald	0.0158	0.0160	0.0000	0.0000	0.0056	0.00400	0.0000	0.0000
水	H ₂ O	0.7955	0.8070	0.0027	0.0000	0.0840	0.0980	0.1400	0.4000
丁烯醛	Cr-Ald	0.0000	0.0000	0.0340	0.0340	0.0000	0.0000	0.0200	0.0280
醋酐	C ₄ H ₁₀ O ₃	0.0000	0.0000	0.3600	0.3610	0.0000	0.0000	0.2200	0.1300
阻聚剂	TAD	0.0000	0.0000	0.0057	0.0060	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
丙酮	ACT	0.0087	0.0090	0.0000	0.0000	0.0080	0.0020	0.0000	0.0000
二醋酸亚乙酯	C ₆ H ₁₀ O ₄	0.0000	0.0000	0.3100	0.3100	0.0000	0.0000	0.0670	0.0400

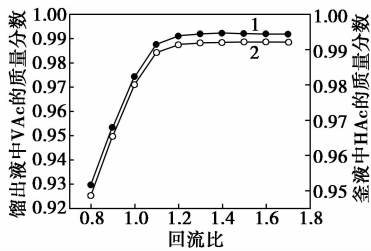
3 工艺参数优化

3.1 粗分塔回流比优化

粗分塔用于分离醋酸乙烯和醋酸,回流比是影

响塔顶塔底产品的主要因素之一,同时回流比也是影响再沸器热负荷和冷凝器热负荷的最主要因素,回流比越大,再沸器及冷凝器的热负荷越大^[13-14]。保持粗分塔的理论板数、进料位置不变,改变其质量

回流比,考察其对塔顶馏出液中醋酸乙烯和塔釜采出液中醋酸质量分数的影响,结果如图2所示。



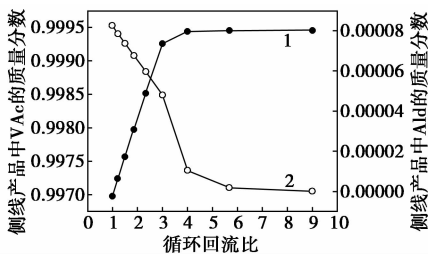
1—馏出液中 VAc 的质量分数;2—釜液中 HAc 的质量分数

图2 回流比对粗分塔分离效果的影响

由图2可知,粗分塔塔顶馏出液中的醋酸乙烯和塔釜液中的醋酸的质量分数均随着回流比的增加而增加,原因是回流比的增加,增加了塔内的物料循环量,有利于醋酸乙烯和醋酸的分离。当回流比达到1.2以上之后,增大回流比对精馏效果影响不太明显,而且回流比增大,再沸器和冷凝器的热负荷也会增加,过多地增加回流比会导致精馏塔的能耗增加,所以综合工艺和经济要求,回流比选择1.2比较合适。

3.2 醋酸乙烯精馏塔顶循环回流比优化

醋酸乙烯精馏塔主要分离醋酸乙烯中的少量乙醛,塔顶馏出液主要含醋酸乙烯,经冷凝分相后一部分循环回流进塔顶,另一部分送往聚合工段处理,循环回流比(回流的醋酸乙烯/采出的醋酸乙烯)的大小影响着侧线采出产品的纯度,保持醋酸乙烯精馏塔其他模拟条件不变,通过改变塔顶循环回流比的大小,考察其对醋酸乙烯精馏塔侧线采出产品中醋酸乙烯和乙醛质量分数的影响,结果如图3所示。



1—侧线产品中 VAc 的质量分数;2—侧线产品中 Ald 的质量分数

图3 循环回流比对醋酸乙烯产品的影响

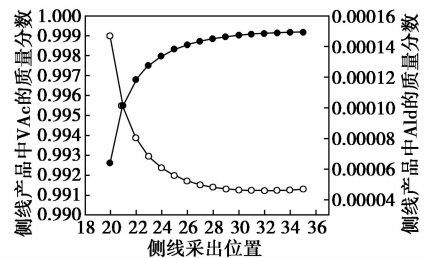
由图3可知,随着循环回流比的增加,侧线产品中醋酸乙烯的质量分数增加,乙醛的质量分数减小,当循环回流比小于4.0时,侧线产品中醋酸乙烯质量分数显著增加,当循环回流比大于4.0时,侧线产品中醋酸乙烯质量分数变化不明显。循环回流比太小,侧线产品中醋酸乙烯质量分数太低,乙醛质量分

数太高,循环回流量太大,对侧线产品纯度影响不大,而且会消耗更多的能量,所以为保证产品纯度,避免过多的能量消耗,综合考虑塔顶循环回流比为4.0。

3.3 醋酸乙烯精馏塔侧线优化

3.3.1 侧线采出位置优化

醋酸乙烯精馏塔侧线气相采出产品醋酸乙烯,侧线采出位置会影响分离效果,在其他模拟条件一定情况下,考察侧线采出位置对侧线产品中醋酸乙烯和乙醛含量的影响,结果如图4所示。



1—侧线产品中 VAc 的质量分数;2—侧线产品中 Ald 的质量分数

图4 侧线采出位置比对分离效果的影响

由图4可知,侧线采出位置越靠近塔釜,侧线产品中醋酸乙烯的质量分数越大,乙醛的质量分数越小,分离效果越好,当侧线采出塔板大于30块时,侧线采出位置对侧线产品的纯度影响不显著,同时,在保证产品纯度的情况下,应尽量减少能耗。由图5可知,侧线采出位置越靠近塔釜,再沸器的热负荷会越大,所以综合考虑,侧线采出位置取第30块板比较合适。

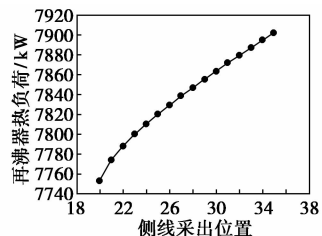


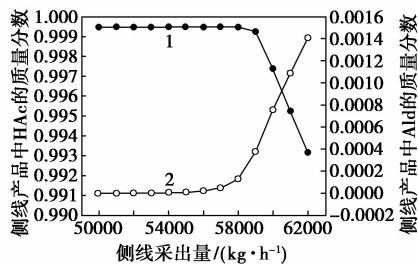
图5 侧线采出位置比对再沸器热负荷的影响

3.3.2 侧线采出量优化

醋酸乙烯精馏塔的侧线采出量对分离效果和再沸器的热负荷都有一定影响^[15],在进料位置、理论板数、回流比及采出位置一定情况下,考察醋酸乙烯精馏塔侧线采出量对侧线产品醋酸乙烯的质量分数和乙醛质量分数的影响,结果如图6所示。

由图6可知,在侧线采出量小于57 000 kg/h时,侧线采出量对侧线产品分离效果影响不大,能达到分离要求,当侧线采出量大于57 000 kg/h后,侧

线产品中醋酸乙烯的质量分数急剧下降,乙醛的质量分数急剧增加,而且侧线采出量越大,再沸器的负荷越大,侧线采出量若过小,会造成产品产量不高,降低生产效益,所以综合考虑,侧线采出量选取为 57 000 kg/h 比较合适。

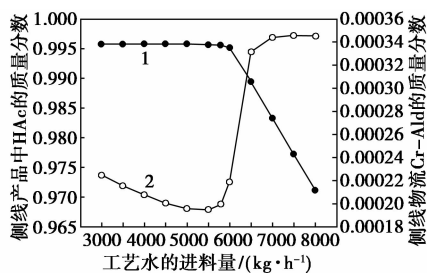


1—侧线产品中 VAc 的质量分数;2—侧线产品中 Ald 的质量分数

图 6 侧线采出量对分离效果的影响

3.4 醋酸精馏塔工艺水进料量优化

水作为共沸剂分离醋酸和丁烯醛,其进料量影响着侧线采出的醋酸和丁烯醛的质量分数。因此,应选择一个合适的共沸剂进料量。改变工艺水进料量,对侧线采出的醋酸和丁烯醛质量分数的影响如图 7 所示。



1—侧线物流中 HAc 的质量分数;
2—侧线物流中 Cr-Ald 的质量分数

图 7 工艺水进料量对分离效果的影响

由图 7 可知,随着工艺水进料量的增加,侧线采出中醋酸的质量分数有所增加,丁烯醛的质量分数逐渐减少,当工艺水的进料量增加到 5 500 kg/h 后,侧线采出中醋酸的质量分数急剧下降,丁烯醛的质量分数急剧上升,之后持平,所以工艺水的进料量为 5 500 kg/h 时分离效果最好。

工艺水进料量太少,没有足够的水与丁烯醛形成共沸物,会有一部分丁烯醛无法与水从塔顶蒸出而留在侧线产品中,工艺水进料量过大,水相对于丁烯醛来说是过量的,由于塔顶采出量的限制,会有一部分水以及丁烯醛留在侧线产品中,导致侧线中的醋酸质量分数降低,而丁烯醛的质量分数升高。

根据以上分析,确定了粗分塔、醋酸乙烯精馏

塔、醋酸精馏塔的最优工艺参数:粗分塔的回流比为 1.2,醋酸乙烯塔顶循环回流比 4.0,侧线采出位置第 30 块塔板,侧线采出量 57 000 kg/h,醋酸精馏塔共沸剂的量 5 500 kg/h。优化前后模拟结果对比如表 3 所示。

表 3 优化前后模拟结果对比

	优化前	优化后
醋酸乙烯产品质量分数/%	99.900	99.964
精醋酸质量分数/%	99.55	99.57
粗分塔总热负荷/kW	40055.0	33050.6
醋酸乙烯精馏塔总热负荷/kW	8295.9	8366.5
醋酸精馏总热负荷/kW	51973.1	50448.6

由表 3 可知,优化后醋酸乙烯产品的质量分数达到 99.964%,粗分塔、醋酸乙烯精馏塔和醋酸精馏塔的总热负荷降低了 8.43%。

4 结论

(1) 采用 Aspen Plus 软件对醋酸乙烯精馏装置进行了模拟,模拟结果与实际值吻合良好,验证了 NRTL-HOC 模型适用于该体系。该流程模拟可进一步用于装置的工艺优化。

(2) 分别对粗分塔、醋酸乙烯精馏塔、醋酸精馏塔的工艺参数进行了优化,确定了最优工艺参数:粗分塔的回流比为 1.2,醋酸乙烯精馏塔塔顶循环回流比为 4.0,侧线采出位置为第 30 块塔板,侧线采出量为 57 000 kg/h,醋酸精馏塔共沸剂工艺水的进料量为 5 500 kg/h。通过工艺参数优化,醋酸乙烯产品质量分数达到 99.964%,粗分塔、醋酸乙烯精馏塔和醋酸精馏塔的总热负荷降低了 8.43%。

参考文献

- [1] 马延贵,牟长荣,吴三华. 聚乙烯醇生产技术[M]. 北京:纺织工业出版社,1991:7-24.
- [2] 李玉芳,伍小明. 我国醋酸乙烯生产技术进展及市场分析[J]. 精细石油化工进展,2012,13(11):47-54.
- [3] 黎汉生,刘伟,安欣,等. Zn(Ac)₂/C 催化剂上乙炔气相法合成醋酸乙烯[J]. 化学反应工程与工艺,2008,24(2):158-162.
- [4] 李群生,陈信. 乙酸乙烯精馏工艺的优化与节能[C]. 中国化工学会 2011 年年会暨全国石油和化工行业节能节水减排技术论坛,2011.
- [5] 陈果,王煤. 共沸精馏分离醋酸-丁烯醛的模拟及优化[J]. 现代化工,2012,32(8):97-100.
- [6] 涂开慧,王煤,程橙,等. 醋酸乙烯装置乙醛精馏塔模拟及优化[J]. 天然气化工:CI 化学与化工,2012,37(3):44-47.

后待用;硅藻土,在 400℃ 烘烤 4 h,干燥器中冷却后待用;弗罗里硅土小柱,Supelco,1 g/6 mL;载气为氦气,纯度大于 99.99%。

14 种 PCBs 标准物质:质量浓度为 10 μg/mL,纯度均 ≥ 99.0%,购自上海安谱实验科技股份有限公司,具体信息如表 1 所示。

表 1 14 种多氯联苯信息表

序号	名称	简写	CAS 号	分子式	相对分子质量
1	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	7012-37-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257.543
2	2,2,5,5-四氯联苯	PCB 52	35693-99-3	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.988
3	2,2,4,5,5-五氯联苯	PCB 101	37680-73-2	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.433
4	3,4,4',5-四氯联苯	PCB 81	70362-50-4	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.988
5	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	65510-44-3	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.433
6	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	31508-00-6	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.433
7	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	74472-37-0	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.433
8	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	35065-28-2	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.878
9	2,2,4,4,5,5'-六氯联苯	PCB 153	35065-27-1	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.878
10	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	57465-28-8	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.433
11	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 156	38380-08-4	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.878
12	2,3,3',4,4',6-六氯联苯	PCB 157	69782-90-7	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.878
13	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	32774-16-6	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.878
14	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	39635-31-9	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.323

1.2 GC-MS 条件

色谱柱:HP-5MS 型毛细管气相色谱柱,30 m × 0.32 mm × 0.5 μm;进样量:1 μL;进样口温度:260℃;进样方式:不分流进样;进样体积:1.0 μL;柱温程序:120℃ 保持 1 min,以 15℃/min 升至 180℃,再以 10℃/min 升至 280℃,保持 10 min;柱流量为 1.0 mL/min;溶剂延迟时间:5 min;载气:高纯氦;质

谱接口温度:280℃;质量扫描范围:30 ~ 550 amu;离子源温度:250℃;四极杆温度:150℃;电离方式:EI;电离能量:70 eV;监测方式:选择离子监测(SIM),特征离子如表 2 所示。

表 2 14 种 PCBs 的保留时间、特征离子及丰度比

序号	化合物	保留时间/ min	定量离子 m/z	特征离子 m/z (丰度比)
1	PCB 28	9.12	256	258:260:256:217 (100:21.6:10.3:8.2)
2	PCB 52	10.11	292	290:294:292:186 (100:18.6:13.4:6.7)
3	PCB 101	12.54	326	328:324:326:217 (100:14.6:11.7:6.2)
4	PCB 81	13.38	292	290:294:292:186 (100:22.6:11.9:7.4)
5	PCB 123	14.42	326	328:324:326:217 (100:21.2:12.1:8.9)
6	PCB 118	14.47	326	328:324:326:217 (100:18.6:15.6:9.1)
7	PCB 114	15.84	326	328:324:326:217 (100:19.7:10.1:8.3)
8	PCB 138	15.22	360	362:364:360:243 (100:26.9:14.7:9.2)
9	PCB 153	16.11	360	362:364:360:243 (100:21.3:15.4:7.8)
10	PCB 126	16.42	326	328:324:326:217 (100:31.6:15.4:8.2)
11	PCB 156	17.76	360	362:364:360:243 (100:21.8:12.4:7.6)
12	PCB 157	17.96	360	362:364:360:243 (100:21.3:11.6:9.1)
13	PCB 169	19.03	360	362:364:360:243 (100:34.1:21.7:8.2)
14	PCB 189	20.24	394	396:398:394:217 (100:23.4:21.8:9.7)

(上接第 200 页)

[7] Neau E, Escandell J, Nicolas C. Modeling of highly nonideal systems; 1. A generalized version of the NRTL equation for the description of low-pressure equilibria [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49: 7580 - 7588.

[8] Gebreyohannes S, Neely B J, Gasem K A M. Generalized interaction parameter for the modified nonrandom two-liquid (NRTL) activity coefficient model [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (52): 20247 - 20257.

[9] 李群生, 陈信, 张满霞, 等. 乙酸乙烯精馏过程的模拟优化与工业应用 [J]. 化工进展, 2012, 31 (2): 468 - 472.

[10] 罗美, 郑典模, 邱祖民, 等. 醋酸-醋酸乙烯(酯)-巴豆醛三元体系等压汽液平衡 [J]. 南昌大学学报: 工科版, 2004, 26 (2): 45 - 48.

[11] 孙兰义. 化工过程模拟实训: Aspen Plus 教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

[12] Luyben W L. Distillation design and control using Aspen Simulation [M]. Hoboken New: John Wiley & Sons, 2013.

[13] 李群生, 刘阳. 氯乙烯精馏过程的 ASPEN PLUS 模拟分析 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36 (1): 5 - 8.

[14] 齐鸣斋, 熊丹柳, 叶启亮. 化工原理 (下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2014.

[15] 莫贤娣. 影响精馏操作的主要因素及精馏节能技术浅析 [J]. 化学工程与装备, 2011, (1): 71 - 72. ■