

醋酸-对二甲苯-水体系共沸精馏的模拟分析

周永兵, 刘建新, 陈韶辉

(中国石化扬子石油化工有限公司研究院, 江苏 南京 210048)

摘要: 采用 Aspen Plus 11.1 化工流程模拟软件, 对扬子石油化工有限公司化工厂精对苯二甲酸 (PTA) 装置的溶剂脱水塔生产过程进行了模拟计算, 采用 NRTL-HOC 热力学计算模型, 并进行热力学参数修正, 通过调整塔板数、热负荷、进料位置、操作压力、对二甲苯 (PX) 采出位置等操作参数, 得出各塔的最佳工艺条件。在最佳工艺条件下, 分析了此分离过程的能耗问题。模拟结果表明, 溶剂脱水塔分离得到的醋酸、水、PX 均能达到产品质量要求, 工艺流程合理、可靠。

关键词: Aspen Plus 11.1; 精对苯二甲酸; 共沸精馏; 模拟优化

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0083-03

Simulation analysis on azeotropic distillation of acetic acid-*p*-xylene-water system

ZHOU Yong-bing, LIU Jian-xin, CHEN Shao-hui

(Institute of SINOPEC Yangzi Petrochemical Company Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract: The design and optimization are carried out for the separation process of solvent dehydration column in PTA plant by the chemical simulation software of Aspen 11.1 model. Non-random two liquids hayden-O'connell (NRTL-HOC) thermodynamic calculation model is used and some what thermodynamics parameters are modified. However, theoretical plate number, heat duty, feed location, operation pressure and discharging plate of *p*-xylene are adjusted in order to obtain optimal results for azeotropic distillation. Under the optimum conditions, the energy consumption in the distillation is analyzed. The results demonstrate that the acetic acid, *p*-xylene and water from the separation process of solvent dehydration column can meet with the quality requirement. The process is reasonable and reliable, and has some reference significance for engineering and operation.

Key words: ASPEN 11.1; purified terephthalic acid; azeotropic distillation; simulation optimization

精对苯二甲酸 (pure terephthalic acid, PTA) 是由对二甲苯 (PX) 在高温、高压条件下, 以醋酸为溶剂, 以醋酸钴、醋酸锰为催化剂, 氢溴酸为助催化剂, 氧气存在的条件下经过一系列氧化反应而得到的。PTA 是生产聚酯纤维、树脂、胶片的主要原料, 被广泛应用于化纤、容器、包装、薄膜生产等领域。除了用于生产聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 外, 还可以用于生产对苯二甲酸二辛酯 (DOTP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 等, 其中对苯二甲酸二辛酯 (DOTP) 是聚氯乙烯 (PVC) 塑料用的一种新型高效增塑剂。

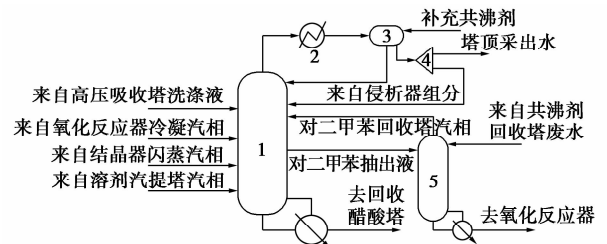
扬子石油化工有限公司精对苯二甲酸 (PTA) 装置是 1978 年引进美国 Amoco 化学公司 20 世纪 70 年代的专利技术, 1989 年投料开车成功, 经过不断技术改造, 现在装置生产能力已提高到 600 kt/a, 生产过程中存在大量醋酸、PX 和水等物质可以回收再利用。本文采用 Aspen Plus 化工流程模拟软件, 对溶剂脱水塔装置中醋酸-PX-水体系进行模拟计算与分析^[1-2], 确定了工艺优化操作条件。

1 溶剂脱水塔工艺简介

溶剂脱水塔采用共沸精馏将醋酸-PX-水分离,

其中水和共沸剂形成的最低共沸物从塔顶采出, 醋酸则从塔釜采出。脱水塔塔顶馏出物醋酸质量分数小于 0.1%, 塔釜水质量分数为 5%, 塔釜出料返回氧化循环使用。从脱水塔冷凝器接触器中流下的凝液收集到脱水塔倾析器中, 在倾析器中共沸剂 (醋酸正丙酯) 和水相分成互不相溶的 2 层。有机相从脱水塔倾析器溢流回到脱水塔的顶部。较重的水相流过可调节的溢流堰, 然后依靠重力流至共沸剂回收塔, 回收的共沸剂回流至溶剂脱水塔塔顶循环使用^[3-4]。

溶剂脱水塔是填料塔, 塔高 31 800 mm, 直径



1—溶剂脱水塔; 2—换热器; 3—倾析器; 4—分相器;
5—对二甲苯回收塔

图 1 溶剂脱水装置流程

4 460 mm, 由 2205 双相不锈钢制造。塔分成 3 部分, 即 A 区、B 区和 C 区。顶部 A 区床层高 7 000 mm, B 区床层高 8 000 mm, C 区床层高 5 000 mm, 填料均为 INTERLOX2T 或相当产品。塔底部操作压力为 0.018 MPa, 顶部操作压力为 0.012 MPa。PX 回收塔共有 25 块塔板, 塔的直径 830 mm, 塔高 8 900 mm。溶剂脱水共沸精馏工艺如图 1 所示。

表 1 溶剂脱水装置进料参数

| 进料参数 | 29A | 41 | 43 | 90 | 105 | 108 | 123 | 126 |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|--------|-----------|--------|---------|
| 醋酸/kg·h ⁻¹ | 48475.10 | 20345.30 | 24222.50 | 28187.60 | 619.30 | 79.50 | 182.70 | 2539.20 |
| 水/kg·h ⁻¹ | 20156.50 | 3877.30 | 3342.30 | 4546.20 | 166.30 | 6754.50 | 556.90 | 350.40 |
| 共沸剂/kg·h ⁻¹ | 0.40 | 0.60 | 0.60 | 1.50 | 978.50 | 150756.20 | 978.50 | 0.10 |
| 对二甲苯/kg·h ⁻¹ | 132.70 | 0.10 | — | 5.50 | 918.50 | 559.30 | 782.90 | — |
| 进料温度/°C | 78 | 129 | 160 | 119 | 96 | 83 | 94 | 160 |
| 进料压力/MPa | 1.54 | 1.17 | 0.43 | 0.14 | 0.13 | 0.30 | 0.11 | 0.43 |

3 模拟模型的建立

醋酸-PX-水是一个复杂的共沸体系, 采用 NRTL-HOC 热力学计算模型^[5-6], 并对溶剂回收塔进行热力学参数修正, 通过参数优化, 确定热负荷、操作压力、原料进料位置和 PX 采出位置。采用 RadFrac 模块估算溶剂回收塔所需的最小理论板数, 据此确定所需的理论板数。

4 模拟过程

本文模拟过程中溶剂脱水塔共有 50 块塔板, 分为 3 部分, 即 A 区、B 区、C 区。溶剂脱水塔进料流股 29A 在第 17 块板进料, 流股 41、43、90 在第 37 块板进料, 流股 108 在第 1 块板进料, 流股 123 在共沸剂回收塔塔顶第 1 块板采出, 在溶剂脱水塔第 17 块板进料, 共沸剂回收塔共有 25 块塔板(无冷凝器, 第 26 块为再沸器), 流股 105 从溶剂脱水塔第 17 块采出, 从 PX 回收塔塔顶进料, 流股 126 从塔顶进料, 流股 124 在塔底采出。确定了模拟所必需的数据后, 考察各参数对塔顶、塔底各组分的质量分数的影响。

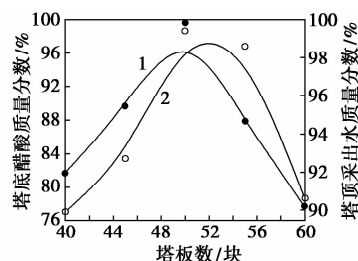
4.1 塔板数的影响

根据生产需要初定塔板数为 50, 其他初始参数设定如上所述, 如果塔板数太少则无法达到分离要求, 太多则耗用过多能源, 故将塔板数设定在 40 ~ 60 之间, 进行灵敏度分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 随着塔板数的增加, 塔顶产品中醋酸质量分数减少, 水质量分数增加, 塔底醋酸质量分数增加。但

2 原料组成

实际生产过程流股中除了含有醋酸、水、PX 外, 还含有少量的醋酸甲酯、CO、CO₂ 等气体混合物及酸类物质, 为突出醋酸-水体系, 只考虑了醋酸、水和 PX 3 种主要物质。溶剂脱水装置原料进料参数如表 1 所示。

是在塔板数为 50 时, 减小的趋势减弱, 因此选择最佳塔板数为 50。

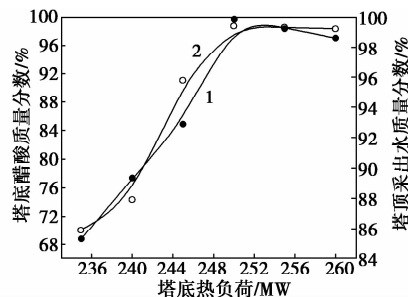


1—塔底醋酸; 2—塔顶采出水

图 2 塔板数与产品纯度关系图

4.2 塔底热负荷的影响

塔板数设定为 50 块, 其他参数设定如上所述, 塔底热负荷为 235 ~ 260 MW (如果热负荷过低则提供热量不够, 分离不彻底, 太高则对塔设备要求过高), 对此进行灵敏度分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 随着负荷的加大, 塔顶产品中醋酸质量分数



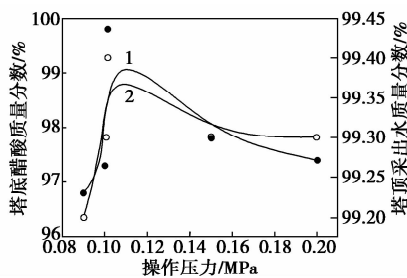
1—塔底醋酸; 2—塔顶采出水

图 3 塔底热负荷与产品纯度关系图

减少,当热负荷为 250 MW 时,已达到分离要求,热损耗最小。

4.3 操作压力的影响

初定塔顶操作压力为 0.101 MPa,塔板数设定为 50 块,其他初始参数设定如上所述,如果操作压力太低则分离效果不好,太高则对塔设备要求过高,故将操作压力设定在 0.09~0.20 MPa 之间,进行灵敏度分析,结果如图 4 所示。由图 4 可见,随着操作压力的加大,塔顶产品中醋酸质量分数减少,但是在 0.101 MPa 时,减小的趋势减弱,因此选择最佳操作压力为 0.1 MPa。

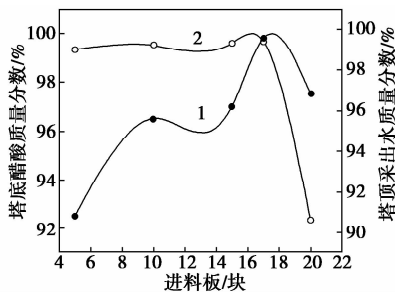


1—塔底醋酸;2—塔顶采出水

图 4 操作压力与产品纯度关系图

4.4 进料位置的影响

在其他参数设定条件下,考察进料量最大流股 29A 的进料位置。选择进料位置在第 5~20 块板之间,针对最灵敏板进行分析,结果如图 5 所示。由图 5 可见,当进料位置选择在第 17 块时,塔顶产品中水质量分数最高,塔底醋酸质量分数亦最高,因此选择最佳进料板为第 17 块。



1—塔底醋酸;2—塔顶采出水

图 5 进料位置与产品纯度关系图

4.5 对二甲苯采出位置的影响

为了防止 PX 与醋酸、水共沸,削弱脱水塔性能^[7],设置 PX 回收塔,将回收脱水塔中富含 PX 的液相及时抽出,进入 PX 回收塔,塔釜采出 PX 循环到氧化反应器回收再利用,含有共沸剂的气相从 PX 回收塔塔顶流出并返回到溶剂脱水塔中,以减少共

沸剂流失。图 6 为溶剂脱水塔塔板上 PX 分布情况,由图 6 可见,第 17 块板上 PX 质量分数最高,最适宜抽出液相进入 PX 回收塔进行处理,因此选择最佳抽出板为第 17 块。

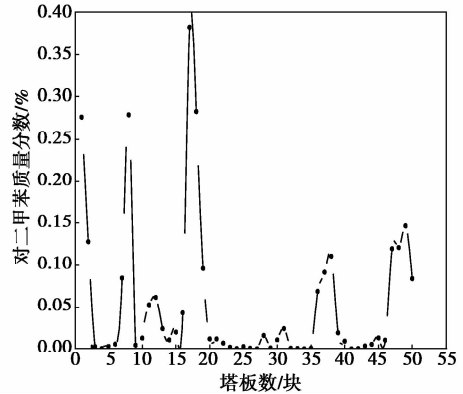


图 6 对二甲苯含量与塔板数关系图

5 模拟结果分析

针对扬子石油化工有限公司化工厂 600 kt/a PTA 装置的溶剂脱水塔生产过程进行了模拟计算,模拟结果与现场实际运行结果相近,溶剂脱水塔顶中醋酸质量分数比现场少,PX 的质量分数也相对较少,塔顶水质量分数、塔底醋酸质量分数均达到生产指标要求。收敛困难是共沸体系的最难的难题,该体系收敛次数采用 200,并将收敛方法改为 Azeotropic,使本体系模拟结果收敛。模拟过程采用 NRTL-HOC 热力学计算模型,溶剂脱水塔所需的热负荷为 250 MW,现场热负荷约为 290 MW,可见生产过程能耗还有可调节的余地。对溶剂脱水塔中 PX 的质量分数随塔板数的变化做了曲线分析,发现 PX 富集液最高在第 17 块塔板,因此,在第 17 块塔板将 PX 抽出进入 PX 回收塔进行回收处理。

6 结论

(1)采用 ASPEN 11.1 化工模拟软件对 PTA 溶剂脱水装置进行模拟研究,对各种工况、操作条件和工艺流程都可以有效地进行比较,然后确定最佳值。

(2)溶剂脱水工艺流程合理,通过选择合适的热力学模型,模拟结果对工程设计和工艺操作具有较强的指导作用,可以显著降低装置热负荷。

(3)通过对溶剂脱水装置的模拟计算,优化塔设备、工艺参数,可以达到产品的目标纯度,同时实现资源再利用,有效地降低生产成本。

(下转第 87 页)

由于生物基路线要消耗二氧化碳,因此,相当于降低了70%的二氧化碳的排放。生物基路线的发酵过程无需有机溶剂,且所用的水可以循环使用。由于制备1,4-丁二醇的发酵过程在接近常温、常压下进行,所以工作环境安全。这些特点从以下几个方面降低了生产成本:设备成本显著降低,生产过程成本节省15%~30%。Genomatica公司估算,当石油价格在45美元/每桶以上,或者天然气价格在每百万Btu(英国热量单位)3.5美元以上时,他们开发的生物基1,4-丁二醇就会显示出成本优势。

Genomatica公司拥有独特的、完整的生物生产设备和生产线以及宝贵的研发人才队伍,因此可以迅速研发出生产其他许多基本化学品所需的微生物和生产路线。按照传统化学工业消耗接近8%的化石原料计算,使用Genomatica公司的技术每年可以降低1亿t二氧化碳的排放。

Genomatica公司已经和许多大公司建立了合作关系,这些公司包括:Tate & Lyle, M & G, Waste Management, Mitsubishi Chemical,使得该生物基制备1,4-丁二醇的技术得以商业化规模推广。Genomatica公司预计将于2012年实现商业化规模的生产生物基1,4-丁二醇,他们还计划在美国、欧洲、亚洲相继建立生产基地。

2 绿色反应条件奖

绿色反应条件奖授予了Kraton Performance Polymers, Inc.。他们合成了一系列无卤素的、高渗透性的聚合物膜——NEXAR™。盐水的反渗透纯化是膜过滤技术的一个最大规模的应用。Kraton公司使用较少的溶剂制备了一系列无卤素的、高渗透性的聚合物膜。最大的效益还体现在使用中:同样条件下,利用NEXAR™反渗透膜可以比传统用的膜多纯化100倍的水,从而节省70%的膜成本和50%的能耗。

聚合物膜被广泛用于一系列纯化过程。膜的选择性可以使膜允许一些分子通过,而阻止其他分子通过。利用膜的纯化过程包括反渗透法脱盐过程,水的超级纯化以及盐和废酸的提取。膜的效率受限于水的通过速率,这个性质称为膜的通量。提高被纯化原料一边的压力能够提高通量,但较高的压力需要较高的膜强度。

Kraton公司研发的NEXAR™聚合物膜技术,可以满足需要较高的水或盐通量的场合。Kraton公司研发的NEXAR™聚合物膜为嵌段聚合物,不同链段提供不同功能:聚正丁基苯乙烯链段提供强度和硬度功能,乙烯-丙烯共聚物链段提供柔韧性,磺化苯乙烯-乙烯共聚物链段提供水或离子的通透功能,这类A-B-C-B-A 5嵌段共聚物在干燥和潮湿条件下都显示出高的强度和硬度。和其他聚合物合成过程相比,NEXAR™合成过程中,碳氢溶剂最多使用50%,根本不用含卤元素溶剂。最大的好处还体现在应用过程中。NEXAR™聚合物具有特别高的水通透量,比当前使用的反渗透膜高400倍。这就意味着将会显著降低能耗和材料的使用成本。数学模型结果显示一个中等大小的反渗透工厂,保守估计也能够节省70%的膜成本和50%的能耗成本。

在电渗析反渗透应用领域,NEXAR™聚合物的高强度可使膜的厚度大大降低,因此使膜材料成本降低了50%,也降低了由于膜的阻力而形成的能耗成本。更重要的是,NEXAR™聚合物可以消除当前在电渗析领域普遍使用的PVC膜。NEXAR™膜出色的水透过性能,还可以应用于空调等通风设备中,其高水分子渗透特性帮助水分子进行更有效的传输,同时利用排出室内的污浊空气来加热或冷却输送进来的新鲜空气,提高了整体机组的能源回收效能。在其他需要湿度调节的应用领域,比如高性能的纺织品或衣服,添加NEXAR™聚合物还具有环保功能,可以完全替代含卤素的聚合物如Nafion®聚合物和聚四氟乙烯。这样就避免使用危险的卤代反应的设备。

在电渗析反渗透应用领域,NEXAR™聚合物的高强度可使膜的厚度大大降低,因此使膜材料成本降低了50%,也降低了由于膜的阻力而形成的能耗成本。更重要的是,NEXAR™聚合物可以消除当前在电渗析领域普遍使用的PVC膜。NEXAR™膜出色的水透过性能,还可以应用于空调等通风设备中,其高水分子渗透特性帮助水分子进行更有效的传输,同时利用排出室内的污浊空气来加热或冷却输送进来的新鲜空气,提高了整体机组的能源回收效能。在其他需要湿度调节的应用领域,比如高性能的纺织品或衣服,添加NEXAR™聚合物还具有环保功能,可以完全替代含卤素的聚合物如Nafion®聚合物和聚四氟乙烯。这样就避免使用危险的卤代反应的设备。

(上接第85页)

参考文献

[1] 万辉,管国锋,柏正奉,等. 醋酸-水体系复杂精馏过程模拟与优化[J]. 化学工程,2004,32(5):5-7.
 [2] 范辉. HAC-H₂O 共沸精馏过程中共沸剂醋酸正丁酯的模拟研究[J]. 宁夏工程技术,2009,8(1):30.
 [3] 刘建新. PTA 氧化反应冷凝器传热传质行为分析[J]. 化工机械,2006,33(5):292-294.

[4] 关键. 优化醋酸甲酯回收降低 PTA 装置醋酸单耗[J]. 聚酯工业,2006,19(6):32-33.
 [5] 郭天民. 多元气-液平衡和精馏[M]. 北京:石油工业出版社,2002.
 [6] 宋海华. 多级分离理论(一)精馏模拟[M]. 天津:天津大学出版社,2005.
 [7] 李绍军,曾根保,钱锋. 精对苯二甲酸装置溶剂脱水塔中对二甲苯累积量对分离效果的影响[J]. 华东理工大学学报,2008,34(1):24-26. ■