

内部热耦合反应精馏塔内乙酸甲酯的合成研究

莫雅婧, 宁亚南, 马占华, 李 军, 孙兰义
(中国石油大学化学工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:提出了一种应用内部热耦合反应精馏技术合成乙酸甲酯的新工艺流程,即采用内部热耦合反应精馏塔替代常规流程中的反应精馏塔。利用 Aspen Plus 模拟软件对新工艺流程及常规流程做了模拟分析,比较分析了2种工艺流程塔内气液相组成分布、塔内温度分布,并考察了压缩机压缩比对新工艺的影响。结果显示,新工艺流程比常规反应精馏流程节能44.51%,而且新工艺能大幅度地减少CO₂排放量。

关键词:内部热耦合;反应精馏塔;节能;乙酸甲酯

中图分类号:TQ028.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0131-04

Simulation of internally heat integrated distillation columns for synthesis of methyl acetate

MO Ya-jing, NING Ya-nan, MA Zhan-hua, LI Jun, SUN Lan-yi

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: A novel reactive distillation process is proposed for the synthesis of methyl acetate, in which the internally heat integrated reactive distillation column is used instead of conventional reactive distillation column. Both the new process and conventional process are simulated with Aspen Plus. Vapor and liquid composition profiles and temperature profiles of the two processes are compared. The effect of pressure ratio on the performance of the novel process is studied. The results show that the energy consumption of the new process can be reduced by 44.51%, and CO₂ emission is greatly cut down.

Key words: internally heat integrated; reactive distillation columns; energy saving; methyl acetate

精馏是化学工业中应用最为广泛的分离技术,据统计,超过90%产品的提纯和回收依靠精馏过程完成。但是精馏过程设备投资大、能耗高,约占全球总工业能耗的3%,所以精馏技术的很小改进,如果能广泛应用,也可以节省大量能源^[1]。

反应精馏(RD)与内部热耦合精馏(HIDiC)是精馏领域2种重要的过程耦合方式,其中,反应精馏将化学反应和精馏过程有机地耦合在一起,反应与分离相互促进,可以大幅度提高反应选择性和转化率;内部热耦合精馏将同一精馏塔的精馏段和提馏段进行热量传递集成,通过提高系统的热力学效率而节省能耗。将内部热耦合精馏技术应用于反应精馏中,即内部热耦合反应精馏技术(RD-HIDiC),此技术结合了反应精馏与内部热耦合精馏的优势,既提高反应选择性和转化率,同时大幅度提高精馏过程的热力学效率。

本研究将内部热耦合反应精馏塔应用于乙酸甲酯(MeAc)合成过程,并对新工艺及常规反应精馏合成MeAc过程进行了模拟对比分析,同时还研究了

内部热耦合反应精馏塔的节能减排效果。

1 采用内部热耦合反应精馏塔合成乙酸甲酯的新工艺流程

MeAc合成的常规流程示意图如图1所示,该流程由反应精馏塔和甲醇回收塔组成。图2所示为内部热耦合反应精馏塔流程,该流程将常规流程中反应精馏塔的精馏段和提馏段分为2个塔,两塔之间通过换热装置进行热量耦合。为了提供传热必须的推动力,在两塔之间安装压缩机和节流阀。提馏段顶端出来的气相先通过压缩机进行升压,再进入精

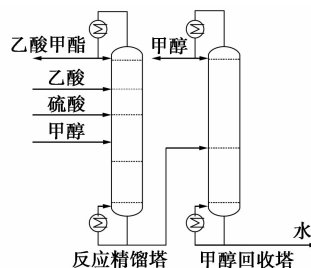


图1 MeAc合成的常规工艺流程

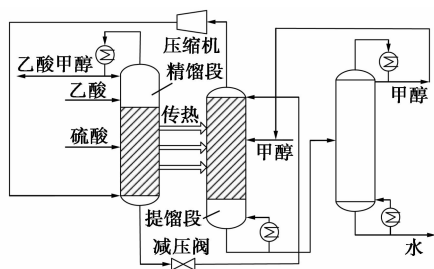


图 2 MeAc 合成的内部热耦合反应精馏塔
工艺流程

馏段,使精馏段在较高的压力和温度条件下进行反应分离;精馏段底部出来的液相先通过节流阀降低压力,再进入提馏段,以保证提馏段在较低的压力下稳定运行。

2 内部热耦合反应精馏塔的模拟分析

采用化工流程模拟软件 Aspen Plus 分别对常规工艺流程及内部热耦合反应精馏塔流程进行模拟计算。该体系主要包含甲醇 (MeOH)、乙酸 (HAc)、乙酸甲酯 (MeAc) 和水 (H₂O),属于高度非理想体系,模拟计算中液相采用 NRTL 方程;对于气相,用 Hayden-O'Connell 第二维里系数修正由于乙酸聚合作用造成的非理想性。NRTL、Hayden-O'Connell 方程的有关参数及纯组分的性质均选用 Aspen Plus 数据库中的数据。针对甲醇和乙酸酯化反应的特点,本文中采用平衡反应模型^[2-5],平衡常数(基于摩尔分率)为 5.2^[6],因反应热效应较小,反应段温度变化幅度不大,可假定平衡常数不随温度变化^[7]。

内部热耦合反应精馏塔主要参数:精馏段塔有 25 块理论板,包括精馏区的 7 块理论板,反应区的 18 块理论板;提馏段塔有 25 块理论板,包括反应区的 20 块理论板,提馏区的 5 块理论板。将精馏段塔和提馏段塔的理论板连续排号,则反应区为第 9 至第 45 块理论板,乙酸、浓硫酸、甲醇的进料位置分别为第 7、第 15、第 35 块理论板。各进料均以饱和液相进料,其中乙酸进料流量为 100 kmol/h,甲醇进料流量为 120 kmol/h,催化剂浓硫酸质量分数为 98%,其进料与乙酸进料的质量比为 1:100。精馏段塔的第 7 到第 24 块理论板分别向提馏段塔的第 27 到第 44 块理论板传热,传热量为 60 kW/板,即初步设定总传热量为 1 080 kW。分离要求塔顶 MeAc 质量分数高于 98.8%。

甲醇回收塔主要参数:全塔共 20 块理论板,提馏段塔底出来的液相由第 11 块理论板进料,塔内常

压操作。

常规工艺流程中反应精馏塔和甲醇回收塔的理论板数分别为 50 和 20,其他条件与内部热耦合反应精馏塔基本相同。

2.1 内部热耦合反应精馏塔和常规工艺流程塔内气液相组成分布

内部热耦合反应精馏塔主塔内及常规工艺流程主塔内气液相各组成的质量分数分布曲线分别如图 3~图 6 所示。

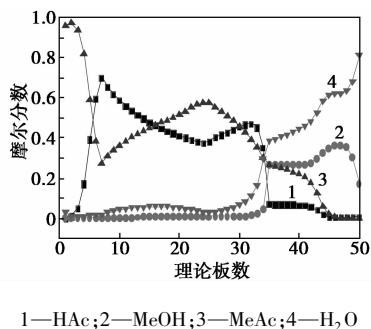


图 3 内部热耦合反应精馏塔主塔的液相
组成分布

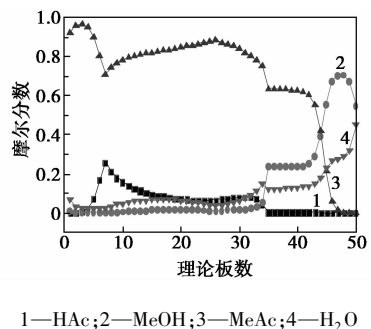


图 4 内部热耦合反应精馏塔主塔的汽相
组成分布

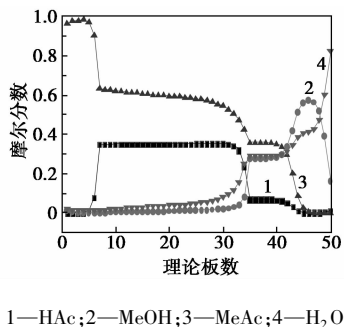


图 5 常规反应精馏塔主塔液相组成分布

从图 3、图 4 对比常规流程中图 5、图 6 可以看出,2 种流程的反应精馏塔中各组分的浓度没有太大差别。反应原料 HAc 主要集中在反应区内,在反应区以上及以下,其浓度都急剧减小,使得塔顶及塔底出料中 HAc 的含量很少,保证了产品的合格。

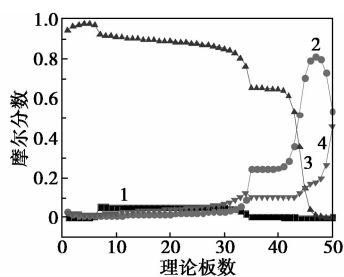
1—HAc;2—MeOH;3—MeAc;4—H₂O

图6 常规反应精馏塔主塔汽相组成分布

其中,内部热耦合反应精馏塔内乙酸转化率为99.0%。

由图3、图4中可以看出,反应产物H₂O的含量从塔顶到塔底逐渐增大,MeAc的含量与之相反,在主塔提馏段,MeAc的含量从塔顶到塔底是逐渐减小的,而在主塔精馏段,从塔底到塔顶MeAc的含量先减小后增大,经精馏区的萃取精馏作用在塔顶处达到最大值。HAc和MeOH的含量分别在其进料板处急剧增大,在反应区经过反应的消耗,其含量减小,MeOH在离开反应区后出现一个极大值,之后在靠近塔底时又逐渐减小。塔内各组分的含量分布也充分体现了反应精馏的特点,即在反应进行的同时,将产物及时从反应区域分离,打破原平衡,使反应向着有利的正方向进行,从而提高了反应的转化率。

2.2 内部热耦合反应精馏塔和常规工艺流程塔内温度分布

内部热耦合反应精馏塔流程和常规工艺流程各层塔板温度曲线分别如图7和图8所示。从中可以看出,常规工艺流程的反应区塔板温度基本保持不

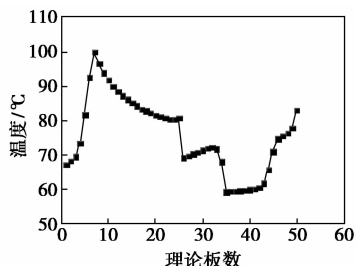


图7 内部热耦合反应精馏塔主塔温度分布

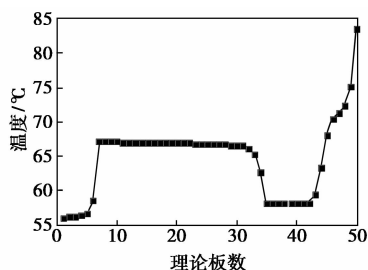
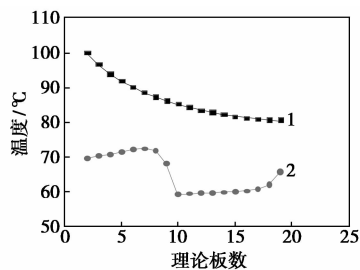


图8 常规反应精馏塔主塔温度分布

变,这使得反应区的各塔板上可均匀地进行酯化反应,内部热耦合反应精馏塔流程的反应区由于主塔两段之间的传热,使得其温度曲线与常规流程稍有不同。从图9可以看出,主塔两段换热塔板间的最小温差 $>10^{\circ}\text{C}$,能够保障传热的正常进行。

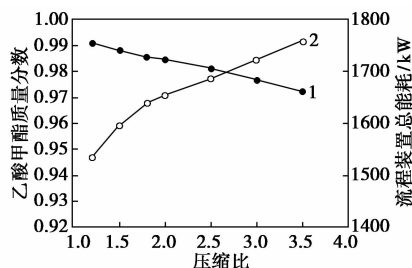


1—精馏段;2—提馏段

图9 内部热耦合反应精馏塔主塔两塔段间换热塔板温度分布

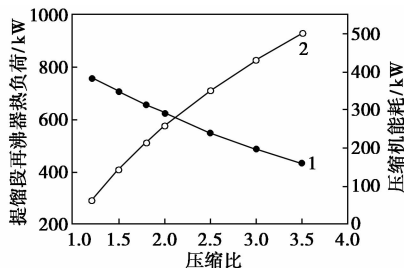
2.3 压缩机压缩比对内部热耦合反应精馏塔的影响

在固定内部热耦合反应精馏塔的其他条件不变的前提下,改变压缩机的压缩比即改变主塔精馏段塔的压力,压缩比对MeAc产品的质量分数、流程装置总能耗、主塔提馏段再沸器热负荷以及压缩机能耗的影响如图10所示。



1—馏出液质量分数;2—流程装置总能耗

(a) 压缩比对MeAc产品质量分数、流程装置总能耗影响



1—再沸器;2—压缩机

(b) 压缩比对提馏段再沸器热负荷、压缩机能耗影响

图10 压缩比对内部热耦合反应精馏塔的影响

由图10(a)中可以看出,增大压缩机的压缩比即增大精馏段的压力,精馏段塔顶产品MeAc的质量分数缓慢降低,而装置流程总能耗逐渐升高。这

是由于精馏段温度随精馏段压力的增大而升高,温度升高虽然可以提高反应速率,但对正反应为放热反应的酯化反应不利,从而导致 MeAc 的转化率降低、塔顶 MeAc 产品的质量分数降低。同时,反应转化率的降低使提馏段中甲醇的含量增大,从而增大了甲醇回收塔的再沸器热负荷,加之压缩机能耗随压缩比的增大而增大,故装置总能耗随压缩比的增大而增大。

由图 10(b)中可以看出,随着压缩比的增大,压缩机能耗升高,而同时提馏段再沸器热负荷减小。这是由于精馏段压力增大,则其温度随之升高,提馏段温度也升高,所需外界提供的热量减少,故提馏段再沸器热负荷减小。

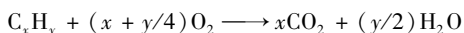
综合考虑产品质量分数要求和内部热耦合反应精馏塔的节能降耗作用,选择压缩机压缩比为 1.5。

3 内部热耦合反应精馏塔与常规工艺流程的能耗比较

将 Aspen Plus 对 2 种工艺流程的模拟结果进行比较,结果表明,内部热耦合反应精馏塔流程的再沸器与压缩机总能耗之和为 1 561.54 kW,而常规反应精馏流程的总能耗为 2 814.22 kW,对比计算可得前者可节能 44.51%。

4 CO₂ 减排量的计算

随着环境要求的提高,许多工厂需要计算温室气体的排放量,即需要计算出采用减排技术而实现的 CO₂ 和其他温室气体的减排量。在计算过程中,需根据实际情况选择合适的排放系数和转换系数,同时要注意单位的一致性^[8]。本文中提出的 CO₂ 减排的计算方法主要是针对采用能量集成技术而形成的 CO₂ 减排量的计算^[9]。燃料遇空气燃烧并排出 CO₂ 的过程可以通过如下方程式表示:



在燃料燃烧过程中,假设空气过量以确保燃料完全燃烧,所以在此过程中没有 CO 产生,CO₂ 的排放量 [CO₂]_{Emiss} (kg/s) 与燃料的消耗量以及 Q_{Fuel} (kW) 有关,具体可以用下面的式子来表示:

$$[CO_2]_{Emiss} = (Q_{Fuel}/NHV)(C/100)\alpha \quad (1)$$

式中, Q_{Fuel} 为燃料燃烧所释放的总热量, kW; C 为燃料含碳质量分数, %; 各种不同燃料含碳量可以由表 1 查得; α 表示 CO₂ 和 C 之间的摩尔比, 计算得知 α = 3.67; NHV 为含炭量为 C 的燃料的燃烧净热值, kJ/kg。

表 1 各种燃料的含碳质量分数

| 数据来源 | 煤炭 | 石油 | 天然气 |
|---------------|-------|-------|-------|
| DOE/EIA | 0.702 | 0.478 | 0.389 |
| 日本能源经济研究所 | 0.756 | 0.586 | 0.449 |
| 中国工程院 | 0.680 | 0.540 | 0.410 |
| 国家环保局温室气体控制项目 | 0.748 | 0.583 | 0.444 |
| 国家科委气候变化项目 | 0.726 | 0.583 | 0.409 |
| 国家科委北京项目 | 0.656 | 0.591 | 0.452 |

蒸汽的产生也是通过锅炉燃烧燃料实现的。在计算过程中,假设锅炉中火的温度为 1 800℃, 排气管温度为 160℃, 并利用下式计算:

$$Q_{Fuel} = (Q_{Proc}/\lambda_{Proc})(h_{Proc} - 419)[(T_{FTB} - T_0)/(T_{FTB} - T_{Stack})] \quad (2)$$

其中 T_{FTB} (°C) 为烟道气火焰的温度, h_{Proc} (kJ/kg) 和 λ_{Proc} (kJ/kg) 分别为输入到过程的蒸汽的焓值和潜热值; 419 为假设进入蒸汽炉的水为 100℃ 的焓值。

本文中通过再沸器的总热负荷来计算 CO₂ 排放量, 所以可以直接把 Q_{Fuel} 看作燃料消耗热量。

$$Q_{Fuel} = Q_s/\eta \quad (3)$$

式中, η 为燃烧效率, 可取 0.85。

常规反应精馏塔与内部热耦合反应精馏塔的能耗及 CO₂ 排放量如表 2 所示。

表 2 常规反应精馏塔与内部热耦合反应精馏塔的能耗及 CO₂ 排放量

| 参数 | 常规 | 内部热耦合 | 相对减少 |
|---|---------|---------|---------|
| 总能耗/kW | 2814.22 | 1561.54 | 1252.68 |
| CO ₂ 排放量/(kg·h ⁻¹) | | | |
| 煤 | 449.04 | 249.16 | 199.88 |
| 重油燃料 | 604.21 | 335.26 | 268.95 |
| 天然气 | 1435.25 | 796.39 | 638.87 |

5 结论

基于 Aspen Plus 模拟软件, 对内部热耦合反应精馏技术合成 MeAc 的工艺流程进行了模拟分析, 并得到如下主要结论。

(1) 内部热耦合反应精馏塔主塔的气液相组成分布合理, 可以保证产品合格所必须达到的分离效果。

(2) 内部热耦合反应精馏塔主塔精馏段和提馏段间的换热塔板之间的最小温差 > 10℃, 能够保障传热的正常进行。

定性越差,当环丁砜中含水质量分数超过 3% 时,环丁砜的劣化速度迅速增大^[1]。环丁砜劣化速度越快,产生的酸性物质就越多,设备的腐蚀也就越严重。

(3) 环丁砜的劣化速度受温度的影响显著,环丁砜在 220℃ 条件下缓慢产生 SO₂ 和不饱和聚合物,230℃ 以上高温会加速环丁砜分解,超过 240℃ 即可分解产生大量的 SO₂,240℃ 时释放的 SO₂ 是 220℃ 时的 8 倍^[3]。

(4) 研究表明,在抽提温度下,若系统中氧含量大于质量分数 0.5%,会加速环丁砜的劣化,劣化产生的酸性物质增多,必然加剧设备腐蚀^[4]。

(5) 氯在环丁砜抽提系统中累积,不但加剧了抽提系统的设备腐蚀,还降低了环丁砜的 pH,增加了体系的酸性,加剧了环丁砜开环水解生成磺酸^[4]。因此系统中氯累积高时,氯腐蚀比硫腐蚀更为严重。

(6) 在装置运行一段时间后,由于环丁砜劣化,pH 会有较大的下降,为了提高 pH,向系统中添加单乙醇胺来中和酸性杂质。但实际运行结果表明,单乙醇胺会与环丁砜劣化生成的磺酸反应生成铵盐沉淀物堵塞设备^[5]。

2 环丁砜处理前抽提单元运行状况

2013 年初,装置抽提单元运行过程中发现溶液

性质劣质化给生产带来的不利影响愈发明显,具体表现情况如下。

(1) A 系列抽提蒸馏塔下段压差由原有的 40 kPa 上涨到 55 kPa,系统过滤器清理频繁,清理出大量黑色胶状的烃类聚合物。同时,杂质堵塞溶剂再生塔部分塔盘导致清理溶剂再生塔的频率增多。

(2) 装置上一周期 A 系列抽提蒸馏塔进料非芳质量分数 < 48% 时抽提蒸馏塔能够平稳操作,目前,进料中非芳质量分数达到 45% 时抽提蒸馏塔就难以操作,上段无温度梯度,抽余油中芳烃含量无法控制,分析认为是杂质堵塞塔盘导致塔的分效率下降。

(3) 检修发现 A 系列溶剂再生塔内破沫网严重损坏,塔内分配器均出现脱落,分配器紧固螺丝出现明显氯腐蚀痕迹。

(4) 检查发现 A 系列贫溶剂与汽提水换热器 E-509 管束腐蚀泄漏。

(5) B 系列由于原料性质较好,运行过程中出现的问题较 A 系列少。

从以上现象可以看出,环丁砜劣化已经造成抽提单元进料抗冲击能力下降,芳烃收率受到损失,装置能耗增加。同时,过滤器和溶剂再生塔清理频繁,增加了三剂消耗和保运费用,清理塔器所产生的废溶剂在环保方面也造成很大的压力。

(上接第 134 页)

(3) 压缩比对内部热耦合反应精馏过程有较大影响,综合考虑产品质量分数要求和内部热耦合反应精馏塔的节能降耗作用,合适的压缩比为 1.5。

(4) 运用内部热耦合反应精馏技术合成 MeAc 的工艺流程比传统流程总能耗降低 44.51%,同时 CO₂ 排放量大幅度减少。

参考文献

- [1] Van Duc Long N, Lee M. Dividing wall column structure design using response surface methodology [J]. Computers & Chemical Engineering, 2012, 37: 119 - 124.
- [2] Barsosa D, Dohey M F. Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns [J]. Chem Eng Sci, 1988, 43(7): 1523 - 1537.
- [3] Grosser J H, Dohey M F, Malone M F. Modelling of reactive distillation systems [J]. Ind Eng Chem, 1987, 26(5): 983 - 989.
- [4] Bessling B, Schembecker G, Simmrock K H. Design of processes

with reactive distillation line diagrams [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(8): 3032 - 3042.

- [5] Bessling B, Longing J-M, Ohligschlager A, et al. Investigations on the synthesis of methyl acetate in a heterogeneous reactive distillation process [J]. Chem Eng Tech, 1998, 21(5): 393 - 400.
- [6] Schneip L E, Dunning J W, Lathrop E C. Continuous process for acetylation of 2,3-butylene glycol [J]. Ind Eng Chem, 1945, 37(9): 872 - 877.
- [7] Petlyuk F B, Platanov V M, Slavinskii D M. Thermodynamically optimal method for separating multi-component mixtures [J]. Int Chem Eng, 1965, 5(3): 555 - 565.
- [8] Fidkowski Z T, Krolkowski L. Thermally coupled system of distillation columns; Optimization procedure [J]. AIChE J, 1986, 32(4): 537 - 546.
- [9] Gadalla M, Olujic Z, Jobson M, et al. Reducing CO₂ emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(17): 6860 - 6870.
- [10] 汪刚, 冯霄. 基于能量集成的 CO₂ 减排量的确定 [J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1467 - 1470. ■