

醋酸乙酯生产装置中精馏分离系统的模拟和优化

付勇

(上海华谊工程有限公司, 上海 200235)

摘要: 本文采用 Aspen Plus 模拟软件对现有的醋酸乙酯生产装置中精馏分离系统进行了模拟和优化, 考察了回流比、回流温度和进料温度等因素对酯化塔塔顶粗酯和精制塔塔底醋酸乙酯产品质量的影响, 进一步优化了醋酸乙酯工业生产条件。模拟优化结果表明, 酯化塔最佳操作条件为塔顶回流温度为 25℃、回流比为 2.75; 精制塔最佳操作条件为塔顶回流温度 40℃、回流比为 2.34 和进料温度为 50℃。与现有生产装置相比, 两塔节省 0.5 MPa 蒸汽 5 t/h, 7℃ 冷冻水 520.5 t/h。

关键词: 醋酸乙酯; 精馏分离; 模拟; 优化

中图分类号: TQ225.4; TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0161-05

Simulation and optimization of distillation separation system in ethyl acetate production device

FU Yong

(Shanghai HuaYi Engineering Co., Ltd., Shanghai 200235, China)

Abstract: Aspen Plus software is used to simulate and optimize the distillation separation system in ethyl acetate production device. The effects of reflux ratio, reflux temperature and feed temperature on the quality of crude ester at the top of the esterification tower and ethyl acetate product at the bottom of distillation tower are studied. The optimal operation conditions in the esterification tower are 25℃ of reflux temperature and 2.75 of reflux ratio. The optimum reflux temperature, reflux ratio and feed temperature in the distillation tower are 40℃, 2.34 and 50℃, respectively. Compared with the existing production equipment, these two towers can save 0.5 MPa steam and 7℃ frozen water up to 5 t/h and 520.5 t/h, respectively.

Key words: ethyl acetate; distillation separation; simulation; optimization

世界各国醋酸乙酯的生产原料情况不同, 出现了多种醋酸乙酯生产技术, 醋酸乙酯的主要生产技术有 4 种, 乙酸和乙醇酯化法、乙醇脱氢法、乙烯乙酸法和乙醛缩合法^[1]。我国大多数醋酸乙酯厂的生产方法是采用酯化法, 这是由于近年来我国的甲醇羰基合成法生产醋酸技术发展速度较快的缘故。然而国内传统的酯化法生产醋酸乙酯装置的精馏分离系统能耗较高, 以某醋酸乙酯厂为例, 该生产装置的 0.5 MPa 蒸汽消耗达到 3 t/t, 其酯化塔和精制塔蒸汽消耗为 1.6、0.7 t/t, 分别占装置总蒸汽 53.4%、23.3%, 因此研究酯化塔和精制塔的操作参数很有必要。本文中采用 Aspen Plus 模拟软件对现有的醋酸乙酯生产装置中精馏分离系统进行了模拟和优化, 考察了回流比、回流温度和进料温度等因素对酯化塔塔顶粗酯和精制塔塔底醋酸乙酯产品质量的影响, 结合现有醋酸乙酯装置的生产情况和计算机模拟的结果, 进一步优化了醋酸乙酯工业生产条件。

1 酯化法生产醋酸乙酯的精馏工艺流程和精馏分离次序分析

1.1 酯化法生产醋酸乙酯的工艺流程

酯化法制备醋酸乙酯的工艺流程(图 1)是使一

定比例的乙酸和乙醇进入酯化反应器, 同时加入硫酸作为催化剂, 在蒸汽加热的条件下, 在酯化反应器内混合进行酯化反应, 反应后得到二元共沸物(醋酸乙酯和水, 醋酸乙酯和乙醇, 下同)和三元共沸物(醋酸乙酯、乙醇和水, 下同)进入酯化塔分离, 塔顶物料经过冷却分相后得到粗酯(主要成分为醋酸乙酯、乙醇和水), 而塔底将获得醋酸和少量的醋酸乙酯、水等沸点较高的成分, 并返回酯化釜。粗酯再经过精制塔分离, 塔顶物料经过冷却分相得到二元共沸物和三元共沸物、醋酸乙酯等, 而塔底将获得醋酸乙酯产品。

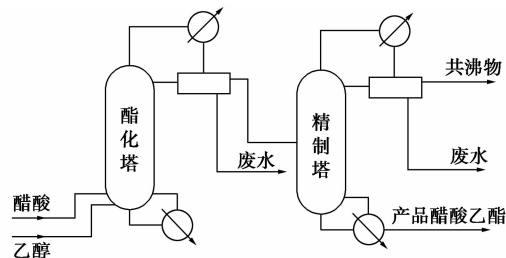


图 1 醋酸乙酯生产工艺流程图

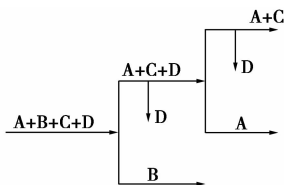
1.2 精馏分离次序分析

从酯化反应器顶部出来的气相组分为醋酸乙酯、水、乙醇和醋酸, 因此醋酸乙酯生产装置的精馏系统分离实际上是醋酸乙酯、水、乙醇和醋酸的分离。

根据表 1 中醋酸乙酯、水、乙醇的共沸物温度及组成^[2-3]可以确定出图 2 所示的分离顺序。由于醋酸是强腐蚀性的物质,对设备材料有较高的要求,因此应将醋酸先从酯化塔先分离出来,以免带到精制塔系统。酯化塔塔顶操作温度控制在 69 ~ 72℃,塔顶首先精馏出的物质为三元共沸物 and 二元共沸物,而塔底将获得醋酸和少量的醋酸乙酯、水等沸点较高的成分;精馏塔塔顶操作温度控制在 68 ~ 71℃,塔顶馏出物为三元共沸物 and 二元共沸物,塔底将获得醋酸乙酯产品。

表 1 醋酸乙酯、水和乙醇的共沸物温度及组成 (0.1 MPa)

物系	模拟数据				文献数据			
	x(醋酸乙酯)/%	x(水)/%	x(乙醇)/%	沸点或共沸点/℃	x(醋酸乙酯)/%	x(水)/%	x(乙醇)/%	沸点或共沸点/℃
一元	100			77.2	100			77.2
一元		100		100		100		100
一元			100	78.4			100	78.3
二元	68.7	31.3		70.4	68.8	31.2		70.4
二元	54.5		45.5	71.9	54		46	71.8
二元		10	90	78.2		10.6	89.4	78.2
三元	61	28.9	10.1	70.1	60.1	27.5	12.4	70.3



A—醋酸乙酯;B—醋酸;C—乙醇;D—水

图 2 分离顺序

由表 1 可以看出,模拟预测的共沸点温度和共沸物的质量组成数据与文献数据对比,误差很小,因此采用 Aspen Plus 软件中 NRTL-HOC 热力学模型对本工艺流程模拟是可行的。

2 精馏分离模拟计算和优化

2.1 精馏分离模拟条件

以某厂的 10 万 t/a 醋酸乙酯装置为例,从酯化反应器顶部出来的气相为 104 257 kg/h,质量分数分别为醋酸乙酯 26.2%、水 7.6%、乙醇 0.6% 和醋酸 65.6%,精馏分离系统的 2 个塔塔顶压力为常压,现有醋酸乙酯装置中酯化塔和精制塔的填料类型都是板波纹填料 350Y,填料高度分别为 13、9 m,理论板数分别为 50、35 块。

工业用乙酸乙酯国家标准(GB 3728—2007)中醋

酸乙酯优等品醋酸乙酯的质量分数不小于 99.7%,同时乙醇的质量分数不大于 0.1%,水的质量分数不大于 0.05%,酸度的质量分数不大于 0.004%。

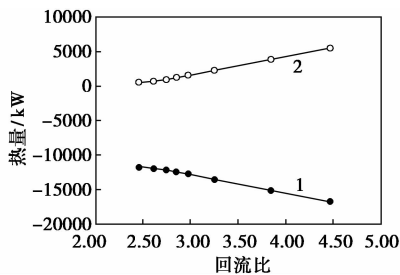
2.2 模拟计算热力学方程的选择

根据含醋酸的物系中存在气相酸性分子缔合特点,使得该分离体系表现出强烈的非理想性,因此有必要对气相非理想性进行校正,气相逸度选用 Hayden-O'connell 模型计算,液相活度选用 NRTL 模型计算,即选用 Aspen Plus 软件中 NRTL-HOC 热力学模型来模拟计算,精馏塔采用 RadFrac 模块。

2.3 酯化塔的模拟计算和优化

2.3.1 回流比与塔釜加热量和塔顶冷凝量的关系

精馏过程是依靠塔釜加入热量产生上升蒸汽和塔顶冷凝取出热量产生回流来实现分离的,在精馏过程中,回流比的大小直接决定了塔釜再沸器蒸汽的加热量和塔顶冷凝器的冷凝量,所以,减小回流比对于能量的消耗有着重要的意义。在回流温度为 20℃ 情况下,酯化塔的回流比与加热量、冷凝量的关系见图 3。从图 3 可以看出,加热量、冷凝量与回流比呈正比,随着回流比的增加,加热量、冷凝量随着相应增加,这说明酯化塔的加热量、冷凝量与回流比有关。

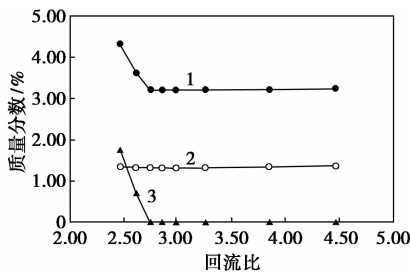


1—塔顶冷凝量;2—塔釜加热量

图 3 回流比和加热量、冷凝量的关系

2.3.2 回流比对分离效果的影响

在回流温度为 20℃ 情况下,当回流比 R 为 2.46 ~ 4.47 时,醋酸乙酯、乙醇、水和醋酸含量变化趋势如图 4 和图 5 所示。从图 4、图 5 可以看出:



1—水;2—乙醇;3—醋酸

图 4 回流比和塔顶馏出物中醋酸、乙醇和水的关系

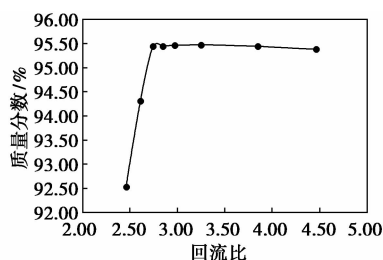


图5 回流比和塔顶馏出物中醋酸乙酯的关系

(1)随着回流比的增大,塔顶馏出物醋酸乙酯质量分数逐渐增加,当回流比 >2.75 时,塔顶馏出物醋酸乙酯质量分数基本不变,为95.4%。

(2)随着回流比的增大,塔顶馏出物乙醇质量分数基本维持在1.32%~1.38%。

(3)随着回流比的增大,塔顶馏出物水分质量分数基本维持在3.21%~4.33%。

(4)随着回流比的增大,塔顶馏出物醋酸质量分数逐渐减少;当回流比为2.61时,塔顶馏出物醋酸质量分数为0.73%,当回流比为2.75~4.47时,塔顶馏出物醋酸质量分数在 $(2.7 \sim 4.37) \times 10^{-9}$ 。

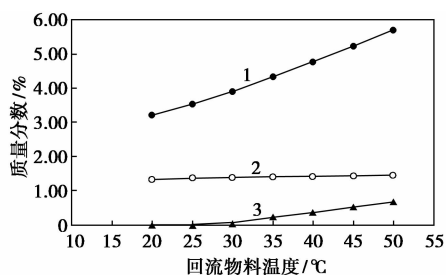
2.3.3 最佳回流比的确定

为了降低后续精制塔分离难度和提高醋酸乙酯产品质量,酯化塔塔顶馏出物粗酯质量控制要求:粗酯中酸质量分数控制在0.004%以内,醇质量分数控制在1.5%以内。

从前面结果可以得出,最佳回流比为2.75,原因是当回流比减少至2.61时,塔顶馏出物醋酸质量分数达到0.73%,并且随着回流比减小,塔顶馏出物醋酸质量分数进一步增加,会给后续精馏塔带来较大的影响,导致产品醋酸乙酯中醋酸质量分数超标;当回流比 >2.75 时,随着回流比增加时,粗酯中的醋酸乙酯、醋酸、水和乙醇质量分数变化不明显,但提高回流比会引起酯化塔加热量和冷凝量的增加。

2.3.4 回流物料温度对分离效果的影响

从图6可以得出在回流比为2.75情况下,当塔顶的回流温度为30℃,塔顶馏出物粗酯的醋酸质量分数达0.0724%,超过粗酯质量控制要求;当塔顶的回流温度为25℃,塔顶馏出物粗酯的醋酸质量分数为0.00092%,并且醋酸、乙醇和水质量分数随着塔顶粗酯回温温度减小而减小。从图7可以得出在回流比为2.75情况下,醋酸乙酯质量分数随着塔顶粗酯回温温度(由50℃至20℃)减小而增加。因此为了降低粗酯中醋酸质量分数,减少后续分离的难度和降低酯化塔能耗,酯化塔塔顶的回流温度选用25℃和回流比选用2.75,得到粗酯组分中醋酸乙酯95.1%、乙醇1.37%、水3.54%和醋酸 9.2×10^{-6} 。



1—水;2—乙醇;3—醋酸

图6 回流温度和塔顶馏出物中醋酸、乙醇和水的关系

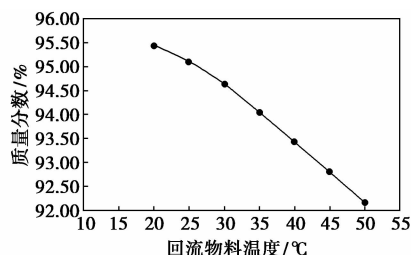
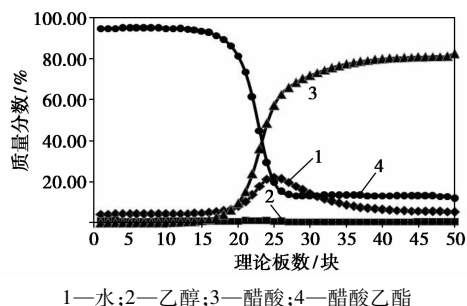


图7 回流温度和塔顶馏出物中醋酸乙酯的关系

2.3.5 酯化塔内温度和液相质量分数沿塔分布

图8为在回流比 $R=2.75$ 和回流温度为25℃情况下,酯化塔内各组分组成随塔高(以理论板数表示,第1块板从塔顶开始算,下同)变化。



1—水;2—乙醇;3—醋酸;4—醋酸乙酯

图8 酯化塔内理论板数和各组分分布曲线

相对于其他组分,醋酸为强腐蚀组分成为液相主要成分出现在第20块到第50块理论板上,理论板上液相中醋酸质量分数在9.7%~82.5%,液相温度在73.7~105.8℃,因此这部分填料材质要考虑耐醋酸腐蚀的问题。对酯化塔内的温度和液相质量分数分布进行模拟计算,得出酯化塔内各组成的变化情况,对设计和生产有指导意义。

2.4 精制塔的模拟计算和优化

2.4.1 回流比与塔釜加热量和塔顶冷凝量的关系

精制塔的回流比与加热量、冷凝量的关系见图9。从图9可以得出,在进料板位置为第18块、进料温度为50℃和回流温度为40℃的情况下,加热量、冷凝量与回流比呈正比,随着回流比的增加,加热量、冷凝量相应增加,这说明精制塔的加热量、冷

凝量与回流比有关。

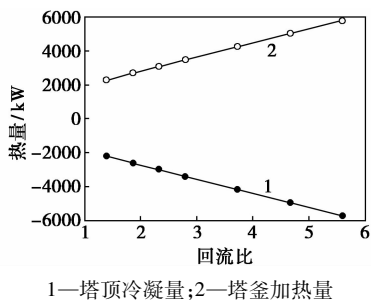


图 9 精制塔的回流比和加热量、冷凝量的关系

2.4.2 回流比对分离效果的影响

在进料板位置为第 18 块、进料温度为 50℃ 和回流温度为 40℃ 的情况下,当回流比 R 为 1.41 ~ 5.60 时,醋酸乙酯、乙醇、水和醋酸质量分数变化趋势如图 10 和图 11 所示。

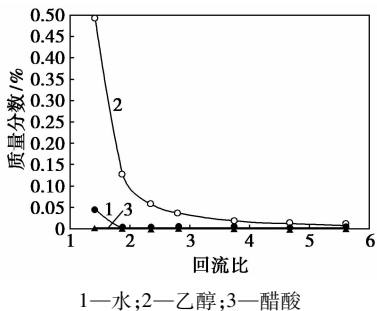


图 10 回流比和塔底馏出物中醋酸、乙醇和水的关系

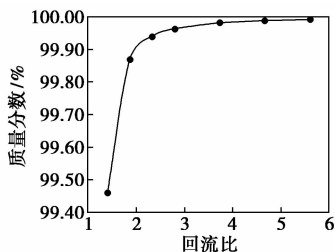


图 11 回流比和塔底馏出物中醋酸乙酯的关系

(1)随着回流比的增大,塔底馏出物醋酸乙酯质量分数逐渐增加,此值高于国家标准醋酸乙酯优等品的醋酸乙酯质量分数要求。

(2)随着回流比的增大,塔底馏出物乙醇质量分数逐渐减少,当回流比为 1.87 时,塔底馏出物乙醇质量分数为 0.129%,此值高于国家标准醋酸乙酯优等品的乙醇质量分数要求。

(3)随着回流比的增大,塔底馏出物醋酸质量分数基本维持在 13.4×10^{-6} 。相对于其他几种物质,醋酸属于重组分,基本上全部进入醋酸乙酯产品中。

(4)随着回流比的增大,塔顶馏出物水质量分数逐渐减少,塔底馏出物水质量分数基本维持在

$(0.08 \sim 4.47) \times 10^{-6}$ 。

2.4.3 最佳回流比的确定

精制塔的最佳回流比为 2.34,原因是当回流比为 1.87 时,塔底馏出物乙醇质量分数为 0.129%,并且随着回流比减小时,塔底馏出物乙醇质量分数增加,导致产品醋酸乙酯中乙醇质量分数超标;当回流比 > 2.34 时,随着回流比增加,醋酸乙酯产品中醋酸乙酯质量分数变化不明显,均满足工业用醋酸乙酯国家标准中醋酸乙酯优等品的要求,但提高回流比会增加精制塔塔顶冷凝器和塔底再沸器的热负荷。

2.4.4 进料温度对分离效果的影响

从图 12 和图 13 可以得出,在回流比 $R = 2.34$ 和回流温度为 40℃ 情况下,随着进料温度 (20 ~ 70℃) 增加,精制塔塔底产品中醋酸乙酯、醋酸、乙醇和水的质量分数变化不大,均能达到国家标准醋酸乙酯优等品要求。由于进料是用塔底物料预热的,因此进料物料温度高可以减少塔釜再沸器的热负荷,节省蒸汽消耗。精制塔塔底出料温度为 79.5℃,进料温度可预热到 50℃。

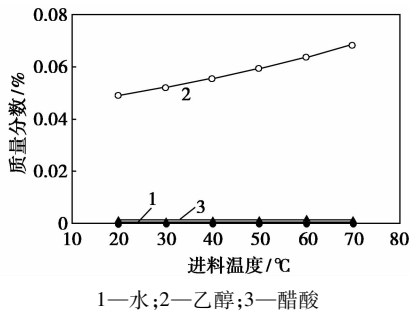


图 12 进料温度和塔底馏出物中醋酸、乙醇和水的关系

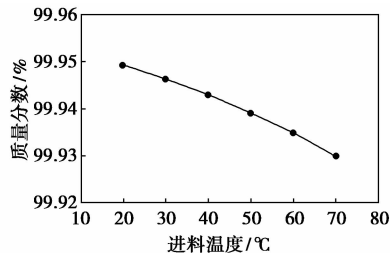


图 13 进料温度和塔底馏出物中醋酸乙酯的关系

2.4.5 回流物料温度对分离效果的影响

从图 14 和图 15 可以得出,在回流比 $R = 2.34$ 和进料温度为 50℃ 情况下,随着塔顶回温温度 (20 ~ 50℃) 增加,醋酸和水的质量分数变化不大,乙醇质量分数略增,醋酸乙酯质量分数略减,精制塔塔底产品乙醇质量分数 $< 0.1\%$,但均满足国家标准醋酸乙酯优等品的乙醇质量分数要求,因此为了减少精制塔的塔顶循环水、塔底蒸汽消耗和满足产品

质量,塔顶的回流温度选用40℃。

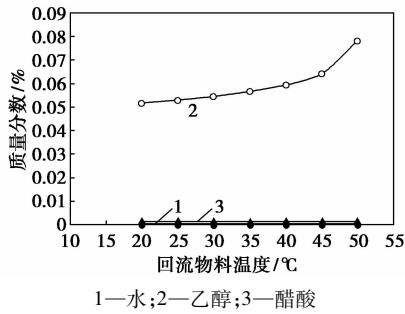


图14 回流温度和塔底馏出物中醋酸、乙醇和水的关系

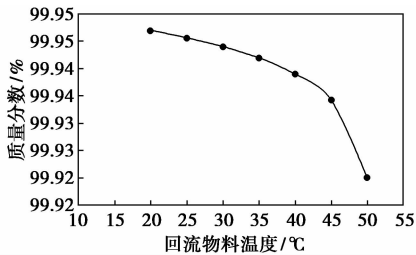


图15 回流温度和塔底馏出物中醋酸乙酯的关系

2.4.6 精制塔内温度和液相质量分数沿塔分布

图16和图17为在进料板位置为第18块、进料温度为50℃、回流比 $R=2.34$ 和回流温度为40℃情况下,精制塔内各组分组成随塔高(以理论板数表示)变化。

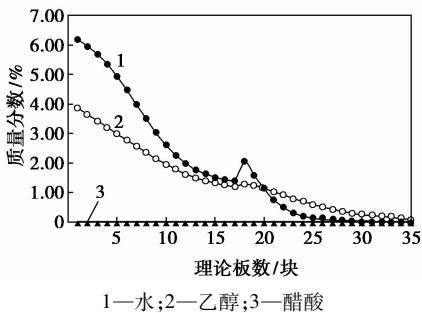


图16 精制塔理论板数和醋酸、乙醇与水分分布曲线

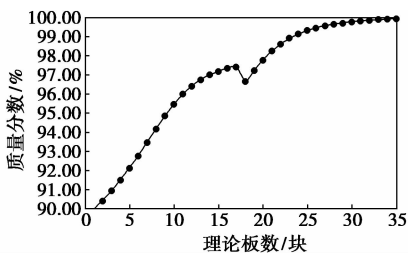


图17 精制塔理论板数和醋酸乙酯分布曲线

在第1块到第35块理论板之间,理论板上液相中乙醇和水的质量分数随着理论板增加而减少,醋酸乙酯和醋酸的质量分数随着理论板增加而增加。

3 结论

(1)根据以上的模拟计算,得出酯化塔操作条件:塔顶回流温度为25℃和最佳回流比为2.75,对于现有生产装置塔顶回流温度为20℃和回流比为2.98,酯化塔塔釜再沸器和塔顶冷凝器的热负荷分别减少了665.2、722.8 kW;精制塔操作条件:塔顶回流温度为40℃、最佳回流比为2.34和进料温度为50℃,对于现有生产装置塔顶回流温度为20℃、回流比为4.95和进料温度为50℃,精制塔塔釜再沸器和塔顶冷凝器的热负荷分别减少了2 230.4、2 307.5 kW。与现有生产装置相比,两塔节省0.5 MPa蒸汽5 t/h和7℃冷冻水520.5 t/h,醋酸乙酯产品质量仍能达到国家标准醋酸乙酯优等品的要求。

(2)根据酯化塔内温度和液相质量分数沿塔分布图,醋酸在第20块到第50块理论板上,理论板上液相中醋酸含量较高,质量分数在9.7%~82.5%,液相温度在73.7~105.8℃,因此这部分填料材质要考虑耐醋酸腐蚀的问题。对酯化塔内的温度和液相质量分数分布进行模拟计算,得出酯化塔内各组成的变化情况,对设计和生产有指导意义。

(3)为了使醋酸乙酯产品质量能达到工业用乙酸乙酯国家标准(GB 3728—2007)中醋酸乙酯优等品的要求,酯化塔塔顶馏出物粗酯中醋酸质量分数必需控制在0.004%以内,乙醇质量分数控制在1.5%以内,而精制塔主要是要控制产品中的乙醇质量分数,以防止其超标。

(4)通过对酯化塔和精制塔操作参数的模拟和优化,得出通过改变塔顶回流温度、回流比和进料温度,精馏塔系统的蒸汽消耗有一定降幅,而酯化塔系统的蒸汽消耗降低有限,分析其主要原因是酯化反应生成的水量(水酯摩尔比为1:1)远大于水、酯共沸物(水酯摩尔比为1:2.21)所能带走的水,因此为了提高酯化反应速率,酯化塔塔顶必需要较大的酯相回流量才能把酯化反应生成的水带出酯化反应器。

(5)本文中用Aspen Plus模拟软件对醋酸乙酯生产装置中精馏分离系统的模拟优化,进一步优化了醋酸乙酯工业生产条件,为醋酸乙酯生产提供借鉴。

参考文献

- [1] 黄焕生,黄科林,杨波,等.乙酸乙酯合成生产技术现状及发展趋势[J].化工技术与开发,2007,36(12):12-16.
- [2] 王松汉.石油化工设计手册[M].北京:化学工业出版社,2002:1161-1162.
- [3] 程能林.溶剂手册[M].3版.北京:化学工业出版社,2002:580. ■