

甲酸精馏系统的模拟计算及改造

俞旭峰¹, 丁浩¹, 张雁¹, 周树新²

(1. 天津市天大北洋化工设备有限公司, 天津 300072; 2. 肥城阿斯德化工有限公司, 山东 肥城 250000)

摘要:对肥城阿斯德化工有限公司2万t/a甲酸精馏系统进行了模拟计算,根据计算结果,对该系统存在的问题进行了全面的分析,对原工艺进行了相应的改造,使得整套装置的生产能力由改造前的1.0万t/a扩大到2.8万t/a,且产品纯度达到相应的要求。

关键词:甲酸;精馏;改造;流程模拟

中图分类号:TQ028

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)12-0074-04

Technological transformation and simulative calculation of formic acid rectification system

YU Xu-feng¹, DING Hao¹, ZHANG Yan¹, ZHOU Shu-xin²

(1. Tianjin Tianda Beiyang Chemical Equipment Co., Ltd., Tianjin 300072, China;

2. Feicheng Acid Chemicals Co., Ltd., Feicheng 250000, China)

Abstract: Simulation and calculation of a formic acid rectification system with the production capacity of 20kt/a in Feicheng Acid Chemicals Co., Ltd., is conducted, the problems which exist in the original system are analyzed according to the calculation result, and the necessary technological transformation of the process is conducted. The system's production capacity rises from 10 kt/a to 28 kt/a, and the product purity can reach the demand.

Key words: formic acid; rectification; transformation; process simulation

甲酸是有机化工基础原料之一,广泛用于农药、皮革、医药、橡胶、印染及化工原料等行业。20世纪90年代初期,山东肥城市化肥厂与美国酸胺(AAT)公司合资兴建了山东肥城阿斯德化工有限公司,主要生产甲酸,建设规模为年产85%(质量分数,下同)的甲酸2万t,98%的甲酸甲酯3kt,该装置于1996年建成投产。肥城阿斯德化工有限公司自投产以来,生产情况一直不理想,主要问题在于甲酸精制过程,当时的实际产量只有原设计的50%,即甲酸产量为1万t/a,而且生产成本较高,笔者根据对该系统模拟计算以及各塔流体力学计算结果,并结合操作工况对一些主要的设备问题进行了分析。

1 现有流程分析

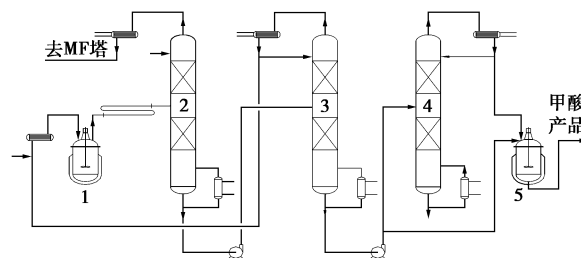
该厂甲酸生产工艺主要包括甲酸甲酯反应与蒸馏、水解反应与甲酸分离、甲酸提浓3个工序,主要化学反应式为:



在专用催化剂作用下,甲醇和一氧化碳在反应器内于中等温度和压力下反应生成甲酸甲酯(MF),而后送入甲酸甲酯蒸馏塔内分离,塔顶获得甲酸甲

酯,接着送入水解工序。塔底未反应的含少量催化剂的甲醇送回甲酸甲酯反应器。

甲酸甲酯在水解反应器进料槽内与水混合,经反应器预热器加热后,进入甲酸甲酯水解反应器,发生水解反应,反应生成甲酸与甲醇,反应液送至I塔蒸馏,塔顶馏出MF和甲醇,一部分流入MF塔,将MF与甲醇分离,I塔塔底产物是30%~35%的甲酸,进入II塔;II塔为加压塔,塔顶馏出水和少量甲酸,主要用于返回MF水解反应器,与MF混合后进行水解反应,II塔底可以得到质量分数78%左右的甲酸,再进入III塔蒸馏;III塔为减压蒸馏塔,由于甲酸与水共沸^[1],在真空状态下,III塔顶可以馏出质量分数大于90%的甲酸产品,经冷却后至混合器,在



1—水解反应器;2—I塔;3—II塔;4—III塔;5—成品罐

图1 甲酸精制过程流程简图

收稿日期:2008-09-01

作者简介:俞旭峰(1968-),男,硕士,高级工程师,研究方向为化工分离过程;丁浩(1972-),男,硕士,工程师,研究内容为化工分离过程,通讯联系人,022-87892760, dhtj@163.com。

混合器中将 90% 的甲酸与 78% 的甲酸混合成 85% 的甲酸产品。甲酸生产过程的主要流程如图 1 所示。

2 流程模拟

由于甲酸分子间强氢键引起气相分子的缔合,使得甲酸-水体系的非理想性特别严重。为此,许多学者对于羧酸的缔合效应做了广泛的研究。Prausnitz 指出,对于含羧酸的体系,必须用“化学理论”计算逸度系数。Sebastiani E 和 Lacquani L-ti^[3]用醋酸-水溶液的混合热来计算并比较 298 K 和

101 kPa 下的活度系数,并根据 Redlich-Kister 方程,得到了以温度和组成为参数的活度系数关联式。Yang Zhicai 等^[2]对于醋酸-水-丁醇-醋酸丁酯体系的相平衡,用 Hayden-O'Connell 方程计算气相逸度,用 NRTL 方程计算液相活度系数,成功地进行了精馏模拟计算。基于以上理论及实际应用,笔者利用商用流程模拟计算软件 ASPENPLUS 的严格蒸馏模块 RedFrac 对流程进行严格精馏模拟计算。该模拟应用 Hayden-O'Connell 方程计算气相逸度,液相采用 NRTL 方程修正液相非理想性,计算甲酸体系的相平衡。经过模拟计算各塔参数见表 1、表 2。

表 1 模拟计算结果 1

| | I 塔进料 | I 塔顶 | I 塔底 | II 塔顶 | II 塔底 | 甲醇塔顶 | III 塔顶 |
|-------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 甲酸质量分数 | 0.18 | 0.00 | 0.36 | 0.17 | 0.82 | 0.00 | 0.95 |
| MF 质量分数 | 0.35 | 0.65 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 甲醇质量分数 | 0.19 | 0.35 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 1.00 | 0.00 |
| 一氧化碳质量分数 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 水质量分数 | 0.28 | 0.00 | 0.60 | 0.82 | 0.18 | 0.00 | 0.05 |
| 氮气质量分数 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 质量流量/kg·h ⁻¹ | 18299.00 | 9850.00 | 8449.00 | 5855.54 | 5093.49 | 1838.00 | 1287.50 |
| 温度/°C | 115.00 | 36.37 | 105.19 | 128.69 | 137.94 | 64.45 | 58.93 |
| 压力/kPa | 800.00 | 101.00 | 107.80 | 250.00 | 257.00 | 101.00 | 21.33 |
| 密度/kg·m ⁻³ | 817.64 | 894.61 | 860.46 | 854.02 | 876.85 | 748.85 | 1092.94 |

(上接第 73 页)

3 结语

在小试基础上,建立了百吨级超临界连续化制备生物柴油的单管扩大试验装置,装置运行稳定。通过扩大试验所确定的适宜工艺条件为:反应温度 300°C,反应压力 15 MPa,反应停留时间 1 200 s,醇油摩尔比为 40:1,在该条件下,生物柴油收率可达 95%。在相同工艺条件下,扩大试验装置中反应混合物流动的雷诺数显著高于小试实验,改善了传质问题,醇油混合好,扩大试验的生物柴油收率明显高于小试结果。在反应器进口端存在一个扩散区。改善反应物料在扩散区的混合是促进酯交换反应的有效途径。

参考文献

- [1] Kusdiana Dadan, Saka Shiro. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol[J]. J Chem Eng Jpn, 2001, 34(3): 383 - 387.
- [2] Saka Shiro, Kusdiana Dadan. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol[J]. Fuel, 2001, 80(2): 225 - 231.
- [3] Warabi Yuichiro, Kusdiana Dadan, Saka Shiro. Bioresour reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols[J]. Bioresour Technol, 2004, 91(3): 283 - 287.
- [4] He Huayang, Wang Tao, Zhu Shenlin. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process[J]. Fuel, 2007, 86: 442 - 447.
- [5] Cao Weiliang, Han Hengwen, Zhang Jingchang. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent[J]. Fuel, 2005, 84: 347 - 351.
- [6] 陈和,王金福. 强碱催化棉籽油酯交换制备生物柴油的动力学[J]. 化工学报, 2005, 56(10): 1971 - 1974.
- [7] 肖建华,王存文,吴元欣,等. 生物柴油的超临界制备工艺研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(12): 57 - 60.
- [8] 陈文,王存文,王为国,等. 菜籽油与超临界甲醇原位-酯交换反应制备生物柴油[J]. 应用化学, 2006, 23(12): 1332 - 1335.
- [9] 王存文,周俊锋,陈文,等. 连续化条件下超临界甲醇法制备生物柴油[J]. 化工科技, 2007, 15(5): 28 - 33.
- [10] Chopey N P. Handbook of Chemical Engineering Calculation[M]. New York: McGraw-Hill, 1994: 1 - 8.
- [11] 童景山. 流体的热物理性质[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996: 72. ■

表 2 模拟计算结果 2

| | Ⅲ塔底 | 甲醇塔底 | MF 精馏塔塔顶液相 | MF 精馏塔塔底 | MF 精馏塔进料 | MF 精馏塔塔顶气相 | 甲醇塔进料 |
|-------------------------|---------|--------|------------|----------|----------|------------|---------|
| 甲酸质量分数 | 0.75 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| MF 质量分数 | 0.00 | 0.00 | 0.97 | 0.00 | 0.30 | 0.53 | 0.00 |
| 甲醇质量分数 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 1.00 | 0.68 | 0.01 | 0.99 |
| 一氧化碳质量分数 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.34 | 0.00 |
| 水质量分数 | 0.25 | 1.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| 氮气质量分数 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 |
| 质量流量/kg·h ⁻¹ | 2500.00 | 14.45 | 3130.40 | 7146.60 | 10586.60 | 309.60 | 1852.45 |
| 温度/℃ | 71.40 | 101.50 | 22.77 | 85.37 | 68.91 | 22.77 | 40.00 |
| 压力/kPa | 27.13 | 106.80 | 200.00 | 218.00 | 3200.00 | 200.00 | 110.00 |
| 密度/kg·m ⁻³ | 944.66 | 916.30 | 967.44 | 720.91 | 732.48 | 3.22 | 780.78 |

3 主要问题及其原因分析

3.1 I 塔物料的逆反应

从模拟计算结果来看,由表 1 可见 I 塔塔底甲酸的质量分数应该为 36% 左右,而实际工况只有 26% ~ 28%,在精馏理论板数足够的情况下,应当从反应机理方面去寻找原因。

甲酸甲酯水解过程为液相反应,在酸的催化作用下,其反应是可逆的,在 85℃ 下平衡常数 $K = 0.22^{[1]}$,由于平衡常数小,再酯化的可能性大。从反应器出来的物料经减压阀进入 I 塔的过程中,原设计的进料管是与塔内分布器的降液管连接在一起的,内部空间狭小,不利于物料的迅速闪蒸,另一方面,提馏段填料高度偏高,使得液相在提馏段停留时间过长,这 2 方面的因素导致了部分物料发生了逆反应,造成甲酸的转化率降低。此时,塔底得到的甲酸质量分数仅为 26% 左右,是造成装置整体产量不足的一个原因。

3.2 I 塔塔顶水含量超标

I 塔塔径为 $\Phi 1.1$ m,由搪玻璃塔节连接而成,内装加拿大生产的塑料散装填料,型号类似于国内的 50# 矩鞍环,提馏段高 7.4 m,精馏段高 13.0 m。与其匹配的液体分布器是盘式结构。经检查分析,这种分布器的结构很不合理,存在严重的漏液现象,液体分布不均匀,导致填料效率偏低,在这种情况下,塔顶馏出物中水含量较大,约为 500×10^{-6} 。由于塔顶馏出物中的甲醇经 MF 塔分离后要回到甲酸甲酯反应器进行合成反应,要求其中的水质量分数 $< 200 \times 10^{-6}$,因此, I 塔馏出物中超标的水造成了催化剂损耗加大,成本上升,必须提高填料效率,以

降低塔顶水的含量。

3.3 I 塔处理能力不足

根据模拟计算数据进行的流体力学的核算结果表明, I 塔直径 $\Phi 1.1$ m,其处理量无法满足 2 万 t/a 甲酸的生产能力要求,此时,塔内精馏段基本已处于液泛状态。

3.4 II 塔分离效率低

II 塔是加压塔,操作压力为 2 kg/cm²(绝压),塔体为铝材,精馏段直径 $\Phi 1.1$ m,填料高度为 11 m,提馏段直径 $\Phi 2.0$ m,填料段高度为 20 m。内置的液体分布器同样存在漏液、阻力大等问题,导致填料分离效率不足。因此,在 II 塔底部只能得到质量分数 76% ~ 78% 的甲酸,塔顶甲酸含量为 18% 左右,根据模拟软件的计算结果(见表 1),塔底甲酸含量应为 80% 左右。笔者认为正是由于上述原因,导致了 II 塔效率偏低。

3.5 III 塔分离效率低

由于从 II 塔底部得到的甲酸产品浓度较低,有必要用 III 塔加以进一步提浓,在真空条件下, III 塔可以将甲酸提浓到 95% 以上。但是 III 塔同样存在分离效率不足的问题。在实际工况下,只能将 II 塔来的甲酸提浓到 90%,而且产量较低,主要原因是 III 塔内部的液体分布器、液体收集器等结构不合理,导致填料的传质效率大大降低。而且操作时回流量较大,并不经济。

3.6 甲酸甲酯产品浓度不达标

甲酸甲酯从甲酸甲酯精馏塔顶部获得,产品质量分数的设计值为 98%。该塔直径 $\Phi 2$ m,内装 45 层浮阀塔盘,但实际工况是 MF 的产品质量分数只有 95%。根据模拟计算,对塔盘进行了流体力学

核,发现该塔塔盘设计有缺陷,部分塔盘的开孔率太大,导致塔盘的分离效率降低。

4 改造措施及效果

针对上述几个环节的设备缺陷,笔者分别对3个塔进行了如下改造。

4.1 I塔

为了尽量减少物料进塔后发生逆反应,笔者认为应该让物料在进塔的瞬间充分闪蒸,这样甲酸甲酯和甲醇便能迅速分离出来,可有效防止逆反应,因此,笔者改变了原来的进料结构,重新设计了1个闪蒸箱,加大了空间,使物料能够充分闪蒸。

塔提馏段的填料高度由7 m降为5 m,鲍尔环填料型号也由50#改为70#,增加空隙率,缩短液相停留时间,一方面是为了减少逆反应的进行,另一方面则是为了增加塔的处理能力。

保留I塔提馏段的搪玻璃塔节,更换精馏段塔体,从直径 $\Phi 1.1$ m增加到 $\Phi 1.5$ m,塔体材质由2部分组成,在腐蚀性较强的下部^[2]采用钛钼镍合金,在腐蚀性较小的上部采用316 L材质,内部填料的材质与塔体相同,采用了钛钼镍材质的规整填料和316 L材质的丝网规整填料,总体填料高度基本不变,采用规整填料的目的是提高分离效率,以便有效降低塔顶产品含水量。

更换I塔的所有液体分布器、收集器等内件,采用天津大学专有的槽式液体分布器和液体收集器,可以有效提高气液相分布均匀性,增加分离效果,分

布器等内件的材质选用钛钼镍。

4.2 II塔

由于II塔是由昂贵的金属锆制作的,尽管其精馏段的塔径偏小,从投资角度看,更换具有难度。因此,笔者将原来的50#矩鞍环更换成70#矩鞍环,材料为增强聚丙烯。这样就加大了精馏段的通量。由于原来精馏段填料高度偏高,所以这样的改变不会导致分离效率的下降。

更换了II塔原有的液体分布器等塔内件,采用了槽盘式液体分布器,这种分布器占用空间小,兼有液体分布和气体分布的功能,采取了一些特殊结构,使其与原塔内的支承结构能很好地连接起来,避免漏液。

4.3 III塔

更换了III塔原有的液体分布器,采用槽式液体分布器与盘式液体分布器,为了降低回流、节省能耗、提高分离效率,将精馏段塔节增高5.0 m,内装高度为3.5 m的丝网规整填料。

4.4 MF塔

将精馏段全部塔盘拆除,改为BX型丝网规整填料,将提馏段的塔盘进行现场改造,以塔盘流体力学计算为基础,适当改变了塔盘开孔率。

4.5 改造效果

通过上述几个方面的改造,装置的生产能力和产品质量有了显著的提高。甲酸生产能力由原来的1.0万t/a增加到2.8万t/a。而且由于能耗的降低及产量增加,每吨甲酸的生产成本降低了30%~40%。表3是生产装置改造前后工况数据的对照说明。

表3 装置改造前后操作数据对比表

| 塔设备 | 塔顶产物及组成(质量分数)/% | | 塔底组成(甲酸质量分数)/% | | 蒸汽消耗量/ $t \cdot h^{-1}$ | | 物料处理量/ $m^3 \cdot h^{-1}$ | | 甲酸产量/ $万 t \cdot a^{-1}$ | |
|------|-----------------|--------|----------------|-----|-------------------------|------|---------------------------|------|--------------------------|-----|
| | 改造前 | 改造后 | 改造前 | 改造后 | 改造前 | 改造后 | 改造前 | 改造后 | 改造前 | 改造后 |
| I塔 | 水,0.05 | 水,0.01 | 26 | 36 | 3.6 | 2.6 | 16.0 | 22.0 | 1.0 | 2.8 |
| II塔 | 甲酸,18 | 甲酸,5 | 76 | 81 | 11.0 | 12.0 | 6.8 | 9.5 | | |
| III塔 | 甲酸,90 | 甲酸,95 | 68 | 68 | 1.0 | 1.0 | | | | |
| MF塔 | MF,95 | MF,98 | | | 4.6 | 4.6 | 40.0 | 46.0 | | |

5 结论

本文应用Hayden-O'Connell方程计算气相逸度,液相采用NRTL方程修正液相非理想性,计算甲酸体系的相平衡,其计算结果与实际开车结果比较吻合,证明该热力学方法针对甲酸生产的精馏体系相平衡计算是可靠的。根据模拟结果对甲酸精馏的改造方案是正确有效的,改造是成功的。

参考文献

- [1] 《化工百科全书》编辑委员会. 化工百科全书[M]. 8卷. 北京: 化学工业出版社, 1994: 251-253.
- [2] Yang Zhicai, Cui Xianbao. Esterification-distillation of butanol and acetic acid[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(11): 2081-2088.
- [3] Sebastiani E, Lacquaniti L. Acetic acid-water system thermodynamical correlation of vapor-liquid equilibrium data[J]. Chemical Engineering Science, 1967, 22(9): 1155-1162. ■