

# 基于 Aspen Plus 的合成气制乙二醇流程模拟及设计创新

李崇杰, 宋海岩\*, 张 晗, 温晓雨, 张 雪, 答 杰, 杜 蕾, 董天贺  
(东北林业大学理学院化学化工系, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:**结合我国富煤少油的能源格局,以合成气为原料对乙二醇的生产路线进行了流程设计与模拟。首先简述了工艺的生产流程,应用 Aspen Plus 软件对亚硝酸甲酯再生、甲醇-水混合液双效精馏、CO 偶联合成草酸二甲酯、草酸二甲酯催化加氢过程、乙二醇精制等重要工段分别模拟运算,并对工艺中塔设备的一些重要参数进行了优化和分析。同时对比其他同类技术,对本技术进行了设计创新说明。

**关键词:**乙二醇;合成气;Aspen Plus;流程模拟;技术创新

**中图分类号:**TQ021.8

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)11-0179-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.11.042

## Process simulation based on aspen plus and design innovation for preparation of ethylene glycol from syngas

LI Chong-jie, SONG Hai-yan\*, ZHANG Han, WEN Xiao-yu, ZHANG Xue, ZAN Jie, DU Lei, DONG Tian-he

(College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Considering the energy structure of rich coal and less oil in China, the production process of ethylene glycol using syngas as raw material is designed and simulated in this paper. Firstly, the production process for the technology is provided and outlined. The main sections are all simulated and calculated as well, including methyl nitrite regeneration, double-effects distillation for methanol-water mixture, synthesis of dimethyl oxalate via CO coupled reaction, catalytic hydrogenation for dimethyl oxalate and ethylene glycol refining. The important parameters of chemical towers in the sections are analyzed and optimized. The design innovation for this technique is illustrated, by comparison with other similar methods.

**Key words:** ethylene glycol; syngas; Aspen plus; process simulation; design innovation

乙二醇是重要的石油化工原料,可衍生出多种化工产品,其生产工艺因原料的不同而多种多样<sup>[1]</sup>。乙二醇合成路线大致可分为3种:①利用糖、醇、玉米芯等生物质发酵制备混合多元低碳醇的生物质工艺路线<sup>[2]</sup>,由于得到的产物复杂,乙二醇分离困难,此工艺尚处于研发阶段<sup>[3]</sup>;②以石油基乙烯氧化得到的环氧乙烷为原料生产乙二醇的石油路线<sup>[2]</sup>,其中又可分为环氧乙烷水合法和碳酸乙烯酯法,环氧乙烷水合法的技术难点在于催化剂的研发及环氧乙烷转化率有待提高,而碳酸乙烯酯法虽然能耗小,但仍难以工业化<sup>[4]</sup>;③煤制合成气为原料的非石油路线,根据转化途径可细分为直接合成路线、甲醇甲醛路线和草酸酯路线,其中以草酸酯路线的研究最为深入且已实现工业化,该工艺具有绿色、原子经济等优点。

## 1 工艺流程总述

以合成气、氧气、甲醇等为原料,进行年产23万t乙二醇(EG)的工艺流程模拟,主要过程为:CO在负载型Pd系催化剂的催化下与亚硝酸甲酯(MN)反应得到草酸二甲酯(DMO)和NO以及其他副产物,NO与O<sub>2</sub>混合后进入再生反应精馏塔,与甲醇反应生成MN后循环利用,DMO则进行气相催化加氢,最终得到EG、甲醇及其他副产物,这些混合物经过一系列分离精制最终得到高纯乙二醇,而甲醇可循环利用。MN、DMO及乙醇酸甲酯(MG)等物质物性在Aspen Plus数据库中缺失,因此根据文献[5-6]提供的数据,本工艺对三者的物性进行了估算。对各工段进行了初步流程模拟,确定各设备的基本操作参数。将各工段汇总连接并运行调节,得到全流程稳态运行的物流结果,图1所示为总流程图。

收稿日期:2016-03-15

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(2572014CB33);黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12543014);黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(201510225111)

作者简介:李崇杰(1996-),男,本科生;宋海岩(1981-),男,博士,讲师,研究方向为多孔材料合成与应用,通讯联系人,0451-82190679, chem-shy@163.com。

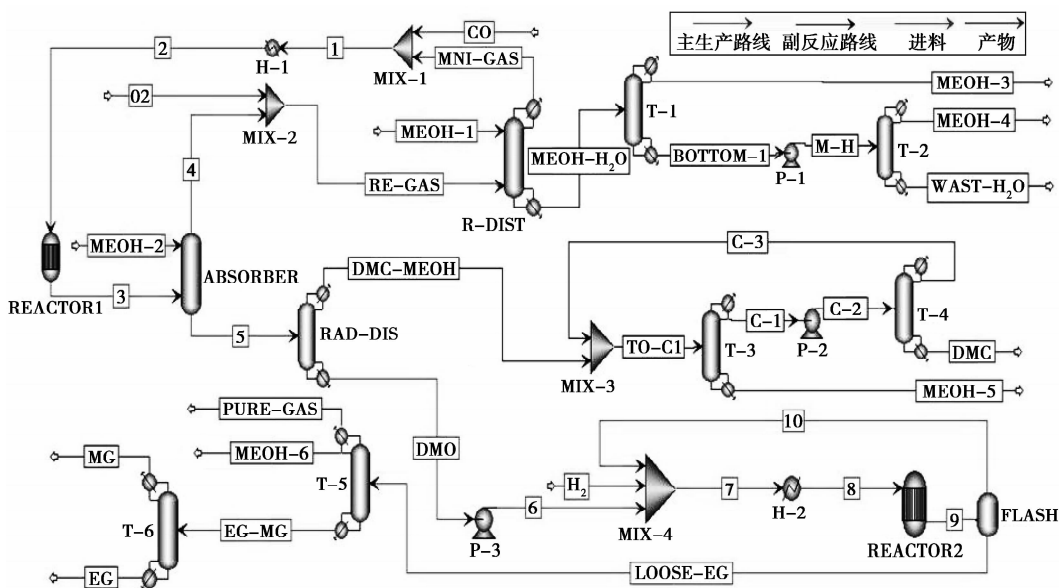


图 1 全流程稳态模拟流程图

## 2 工艺流程模拟与优化

### 2.1 MN 再生反应模拟与优化

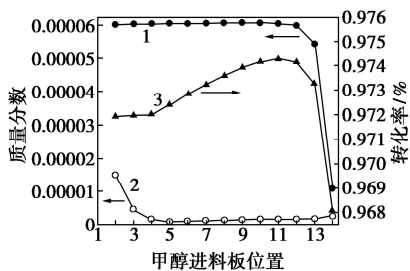
精馏塔 R-DIST 中发生 MN 再生反应,属快速气相反应,采用文献修正的动力学方程<sup>[7]</sup>:

$$r = 0.038 \cdot 15 \exp[-(43505/RT)] P_{NO}^1 P_{O_2}^{0.1}$$

式中,  $r$  为 MN 生成速率,  $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ;  $P_{NO}$  和  $P_{O_2}$  分别为 NO 和  $O_2$  分压。

本环节采用 NRTL-RK 物性方程<sup>[6]</sup>。MN 再生反应中,进入 R-DIST 塔物料分为 MEOH-1(甲醇)和 RE-GAS(碳化偶联得到的含 NO 的不凝气)2 股。根据文献<sup>[7]</sup>中的进料配比,确定本文中年产 23 万 t 乙二醇的进料流量。结合 Aspen 初步模拟结果,并考虑产物分率更符合实际,采用 Aspen 的 Model Analysis 工具对主要变量进行灵敏度分析。依次对甲醇的进料位置和摩尔回流量的影响进行了分析和优化,如图 2 所示。图 2(a)为甲醇进料位置针对 MEOH-H<sub>2</sub>O 流股中 MN 的质量分数、MNI-GAS 流股中 H<sub>2</sub>O 的质量分数及氧气转化率所进行的灵敏度分析和优化,其中 H<sub>2</sub>O 从塔底流出,同时减少 MN 在塔底流出损失,以及防止多余的 O<sub>2</sub> 与 NO、H<sub>2</sub>O 反应产生 HNO<sub>3</sub> 腐蚀设备,结合图 2,确定甲醇进料位置为第 5 块塔板,可使塔底 MN 流出量减至 0.006%,氧气转化率可高于 97.2%。为提高 MN 的塔顶回收率,并使塔底再沸器及塔顶冷凝器的热负荷尽量降低,考察了摩尔回流量的影响,如图 2(b)所示。由于再沸器及冷凝器的热负荷随回流量的增加而线性增大,为保证产品收率,故确定回流

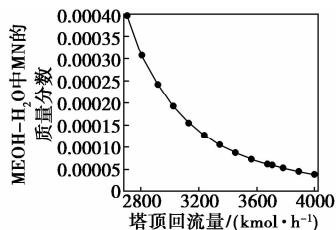
量为 3 200 kmol/h,此时 MN 损失量可降至 0.013% 以下。



1—MEOH-H<sub>2</sub>O 中 MN 的质量分数;

2—MNI-GAS 中 H<sub>2</sub>O 的质量分数;3—氧气转化率

(a) 甲醇进料板位置的优化



(b) 塔顶回流量的优化

图 2 甲醇进料板位置与塔顶回流量的优化

### 2.2 甲醇-水混合液双效精馏模拟与优化

反应精馏塔塔底物流,即甲醇-水混合液将送往低压精馏塔 T-1 分离,分离后塔顶得到高纯甲醇,塔底甲醇-水混合液送至高压精馏塔 T-2 精馏分离,最终 T-2 塔顶得到高纯甲醇,塔底为含微量甲醇的废水,即完成双效精馏工艺<sup>[8]</sup>。利用 Aspen 分别对 T-1 及 T-2 塔的进料位置、回流比等进行灵敏度分析。首先控制其他条件一定,考察进料位置对 MEOH-3 中甲醇质量分数的影响,如图 3(a)所

示。可以看出在第8块板之前随着板数增加,甲醇质量分数逐渐提高,为保证甲醇足够的质量分数,故确定第10块板进料,总理论板数为20。以回流比为自变量,考察 MEOH-3 中甲醇质量分数及冷凝器和再沸器热负荷的变化,如图3(b)所示。当回流比为2.3时,甲醇质量分数超过99.99%,同时总热负荷较低,节约费用。对 T-2 塔进行优化,考察回流比对甲醇质量分数及回收率的影响,如图4所示。确定回流比为2.3,此时两塔得到的甲醇质量分数都在99.9%以上,甲醇在废水中的质量分数为0.3%。同其他技术相比,本工段创新性地采用双效精馏来分离甲醇-水混合液,利用较高压力的塔顶蒸汽作为相邻压力较低的精馏塔再沸器的热源,而此低压塔的再沸器即作为高压塔的冷凝器,塔顶汽化潜热被系统本身回收利用,节约了精馏设备能耗<sup>[8]</sup>。甲醇-水双效精馏的废水主要含低浓度甲醇,总结并借鉴文献最新报道<sup>[9-10]</sup>,本工艺拟采用固定化微生物技术处理甲醇废水,主要是以聚乙烯醇作为包埋材料,固定化小球与废水的体积比为30:1 000,温度在30~40℃,pH控制在5.0~9.0,当进水 COD 小于722.2 mg/L 时,对 COD 的去除率能够

达到90.4%,甲醇的去除率可以达到94.4%<sup>[11]</sup>。

### 2.3 CO 偶联合成 DMO 的模拟设计

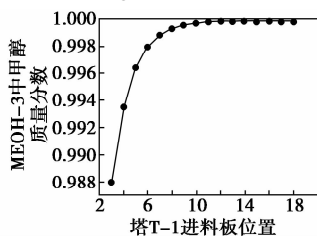
DMO 的合成以反应精馏所得含 MN 的不凝气和 CO 为原料,经压缩、预热后进入碳化反应器,反应器操作温度为135℃,操作压力为0.5 MPa,反应后产生的混合气体进入甲醇填料吸收塔进行分离,最终塔底得到含甲醇、DMO 及 DMC 的混合液,塔顶得到的含 NO 的不凝气送往反应精馏塔循环利用。而甲醇、DMO 及 DMC 的混合液通过塔 RAD-DIS 实现分离,塔顶得到甲醇及 DMC 的混合液,塔底得到 DMO。甲醇及 DMC 的混合液则依据文献的方法利用塔 T-3 和 T-4 通过变压精馏分离<sup>[10]</sup>。

### 2.4 DMO 催化加氢过程的模拟设计

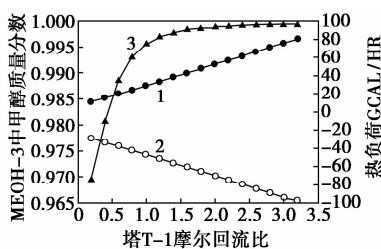
DMO 加氢生成乙二醇属于连串反应。DMO 先与氢气反应生成 MG, MG 继续加氢生成 EG, 本过程属于动力学控制反应<sup>[7]</sup>, 可利用 Aspen 的化学计量反应模型进行模拟,其中规定1%的 EG 会过度加氢产生乙醇,实际生产中也会产生1,2-丁二醇、1,2-丙二醇等重组分。DMO 先经气化,再与氢气进行混合压缩、预热后进入加氢反应器,反应后的混合物中含有大量未反应完的氢气、产物 EG 以及副产物,经过闪蒸罐闪蒸分离罐顶得到的氢气循环利用,而罐底的混合液送往精制工段。控制反应器温度200℃,操作压力2.5 MPa,闪蒸罐温度40℃,操作压力降0.5 MPa 运行模拟。

### 2.5 EG 精制过程模拟及优化

粗乙二醇混合液通过2个精馏塔模拟分离,第一个塔 T-5 分离后塔顶放空含微量甲醇及氢气的气体,冷凝后得甲醇液,塔底的 EG 和 MG 混合液继续精馏,最终塔 T-6 顶部得到副产物 MG,塔底得到重组分 EG,对塔 T-5 和 T-6 进行灵敏度分析以确定最佳操作参数。塔 T-5 的理论板数为24,物流 MEOH-6 中主要为甲醇,由图5看出,进料板位置对其质量分数影响很小,但对 MG 的含量影响很大,当进料板位置在5块以上时, MG 质量分数小于0.0001%,此外,当进料板在5块以上时,由图5看



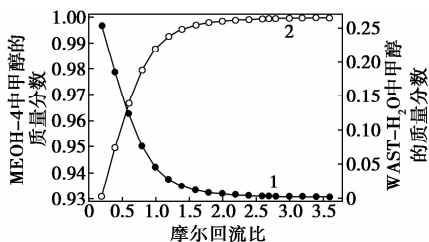
(a) 进料位置的优化



1—再沸器热负荷;2—冷凝器热负荷;3—甲醇质量分数

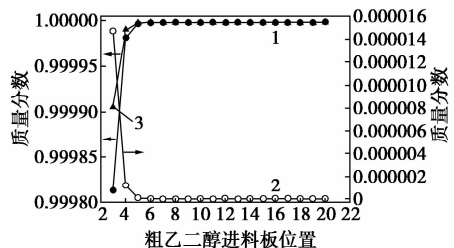
(b) 摩尔回流比的优化

图3 塔 T-1 进料位置与摩尔回流比的优化



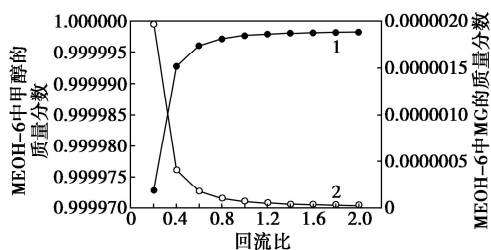
1—甲醇质量分数;2—WAST-H<sub>2</sub>O 中;3—MEOH-4 中

图4 塔 T-2 摩尔回流比的优化



1—MEOH-6 中甲醇的质量分数;2—MEOH-6 中 MG 的质量分数;3—甲醇在物流 MEOH-6 中的回收率

图5 粗乙二醇进料位置优化



质量分数:1—甲醇;2—MG

图6 塔T-5回流比的优化

出甲醇的回收率接近100%,因此确定进料板为第5块板。由图6可知,当回流比为0.8时,MEOH-6中

甲醇的质量分数接近100%,而MG的质量分数小于 $2.5 \times 10^{-7}$ 。此外,当塔T-6的板数为21块时,考察进料板位置对MG及EG质量分数的影响,分析发现,进料板位置改变,EG和MG质量分数的变化趋势接近,当进料板在第6~14块之间,两者质量分数最大,故确定第12块板处进料。优化后的运行模拟物流结果如表1所示。EG产品质量分数达99.99%,流量为491.6 kmol/h,副产物中MG的质量分数在99.9%以上,流量为6.3 kmol/h。此外,由双效精馏、变压精馏及EG精制得到的甲醇质量分数都在99.9%以上,可在生产中循环利用。

表1 EG精制模拟计算物流结果表

| 流股  | EG                   | EG-MG                | LOOSE-EG             | MEOH-6               | MG                   | PURE-GAS             |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 温度/°C   | 196.6                | 195.0                | 40.0                 | 62.0                 | 150.6                | 62.0                 |
| 压力/MPa  | 0.1                  | 0.1                  | 2.0                  | 0.1                  | 0.1                  | 0.1                  |
| 总摩尔流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )                                   | 499.249              | 509.394              | 1516.724             | 1007.328             | 10.145               | 0.002                |
| 总质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )                                     | 30988.838            | 31901.802            | 64178.865            | 32277.01             | 912.964              | 0.054                |
| 流股中MG质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )                                 | 3.966                | 916.892              | 916.896              | 0.003                | 912.926              | TRACE                |
| 流股中H <sub>2</sub> 质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )                    | 0                    | TRACE                | <0.001               | TRACE                | 0                    | <0.001               |
| 流股中H <sub>2</sub> O质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )                   | TRACE                | 0.014                | 0.014                | <0.001               | 0.014                | TRACE                |
| 流股中EG质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )                                 | 30984.871            | 30984.881            | 30984.935            | 0.054                | 0.01                 | TRACE                |
| 流股中CH <sub>3</sub> OH质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )                 | TRACE                | 0.014                | 32276.984            | 32276.917            | 0.014                | 0.053                |
| 流股中CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> ) | TRACE                | <0.001               | 0.036                | 0.036                | <0.001               | TRACE                |
| 流股中MG质量分数   | $128 \times 10^{-6}$ | 0.029                | 0.014                | $101 \times 10^{-9}$ | 1                    | $4 \times 10^{-9}$   |
| 流股中H <sub>2</sub> 质量分数  | 0                    | TRACE                | $5 \times 10^{-9}$   | TRACE                | 0                    | 0.006                |
| 流股中H <sub>2</sub> O质量分数   | TRACE                | $430 \times 10^{-9}$ | $219 \times 10^{-9}$ | $11 \times 10^{-9}$  | $15 \times 10^{-6}$  | $4 \times 10^{-9}$   |
| 流股中EG质量分数   | 1                    | 0.971                | 0.483                | $2 \times 10^{-6}$   | $11 \times 10^{-6}$  | $55 \times 10^{-9}$  |
| 流股中CH <sub>3</sub> OH质量分数                                       | TRACE                | $452 \times 10^{-9}$ | 0.503                | 1                    | $16 \times 10^{-6}$  | 0.994                |
| 流股中CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH质量分数                       | TRACE                | $7 \times 10^{-9}$   | $560 \times 10^{-9}$ | $1 \times 10^{-6}$   | $230 \times 10^{-9}$ | $670 \times 10^{-9}$ |

### 3 结语

近年来国内外对煤制乙二醇技术进行了设计研究,并取得很多成果。但煤制乙二醇技术尚存在一定问题,尤其是乙二醇的精制环节,成为了生产聚酯级乙二醇的瓶颈。本文中利用 Aspen Plus 软件对年产23万t煤制乙二醇进行了全流程稳态模拟,通过灵敏度分析,确定了各单元的最佳操作参数。结果显示,乙二醇质量分数在99.99%以上,但未考虑1,2-丁二醇、1,2-丙二醇等重组分杂质的生成,其分离技术仍有待进一步研究。另外,工艺中也安排了一些创新性设计,如微生物降解含甲醇废水、双效精馏节能技术等。本设计将适应工业生产中各类新型技术组合联用的发展方向,并满足日益严格的环境和能源标准。

### 参考文献

[1] 李玉芳,李明. 国内外乙二醇的市场现状及发展前景[J]. 合成

技术及应用,2011,26(1):23-29.

- [2] 周张锋,李兆基,潘鹏斌,等. 煤制乙二醇技术进展[J]. 化工进展,2010,29(11):2003-2009.
- [3] 许茜,王伟伟,许根慧. 乙二醇合成工艺的研究进展[J]. 石油化工,2007,36(2):194-199.
- [4] 崔小明. 环氧乙烷合成乙二醇的研究进展[J]. 杭州化工,2006,36(3):11-19.
- [5] 曹俊雅,吴华帅,解强. 基于 Aspen Plus 的草酸二甲酯合成工段工艺参数优化[J]. 黑龙江科技学院学报,2013,3(2):140-144.
- [6] 曹俊雅,吴华帅,蒋婷,等. 基于 Aspen Plus 的草酸二甲酯加氢工段工艺参数优化[J]. 黑龙江科技学院学报,2013,9(5):428-431.
- [7] 姚林祥. 合成气制乙二醇的工艺设计模拟[D]. 郑州:郑州大学,2013.
- [8] 代文阳,顾丽莉,郭晓涛,等. 双效精馏节能技术研究进展[J]. 化工科技,2013,21(1):54-57.
- [9] 谭捷. 草酸酯加氢合成乙二醇专利技术研究进展[J]. 精细与专用化学品,2015,23(1):40-43.
- [10] 姚林祥,刘振锋,宋怀俊,等. 变压精馏分离碳酸二甲酯与甲醇工艺流程的模拟[J]. 河南化工,2013,30(7):32-35.
- [11] 刘培青,李岩岩,蒋白懿,等. 固定化微生物技术处理甲醇废水[J]. 辽宁化工,2012,41(12):1263-1265. ■