

聚甲醛二甲醚精制过程模拟分析

赵精彩*, 裴义霞, 顾军民

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 使用 Aspen Plus 软件对 PODE 精制过程进行了模拟和优化, 以精制塔釜液中甲缩醛及甲醇的质量分数均不超过 0.1% 为分离指标, 考察了常压条件下理论塔板数、进料位置及回流比对分离效率和能耗的影响。研究表明, PODE 精制过程最优化工艺条件为: 理论塔板数为 16, 进料板为第 10 块, 回流比为 1.5。在此条件下, 甲缩醛、甲醇的脱除效率分别为 99.9%、99.1%, 均能满足分离要求。

关键词: 聚甲醛二甲醚; 热力学模型; 流程模拟; 优化

中图分类号: 0642.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0154-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.040

Simulation analysis of distillation process for polyoxymethylene dimethyl ethers

ZHAO Jing-cai*, PEI Yi-xia, GU Jun-min

(SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract: The purification process of polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE) is simulated and optimized by using Aspen Plus software. The refining fraction of methylal and methanol in the tower liquid should be less than 0.1%. The effects of number of theoretical plates under normal pressure, feed position and reflux ratio on separation efficiency and energy consumption are investigated. The optimal process conditions are as follows: 16 of the theoretical plates, 10th feed stage and 1.5 of the reflux ratio. Under the optimal condition, the removal efficiencies of methylal and methanol are 99.9% and 99.1%, respectively, which can meet the separation requirements.

Key words: POM; thermodynamic model; process simulation; optimization

聚甲醛二甲醚(PODE)是一种应用前景广阔的新型清洁柴油添加剂^[1-3]。近年来, BASF、BP 公司和中石化上海石油化工研究院等单位对 PODE 的生产过程展开了大量研究^[4-5], 研究方向主要集中在 PODE 的合成路线和催化剂的选择等^[6-10]方面, 生产技术都尚未工业化。PODE 的合成常以 CH₃OH 和 HCHO 或(CH₂O)₃(三聚甲醛)或(CH₂O)_n(多聚甲醛)为原料, 在固体酸或液体酸等催化剂的作用下, 反应生成缩醛聚合物。在聚合过程容易生成一些难以分离的中间产物。PODE 合成过程的目标产品为 PODE_n(n ≥ 2)。中间产物和不完全反应原料等杂质的存在降低了目标产品的纯度, 影响了 PODE 工业化生产的进程。为了得到合格的 PODE 产品, 需要对 PODE 粗产物进行精制处理。一般地, PODE 粗产物中除了含有目标产品 PODE 之外, 还含有接近目标产品一半含量的反应中间产物甲缩醛(DMM), 少量未反应的 CH₃OH、HCHO 以及微量产物 H₂O 等杂质组分。DMM 和 CH₃OH 的分离是 PODE 精制过程的重点和难点。然而, 已公开文献对 PODE 的精制过程鲜有报道。

本文中以 PODE 精制体系为研究对象, 筛选出适用于 PODE 精制过程的热力学模型, 并借助化工

流程模拟软件 Aspen Plus 对 PODE 精制过程进行模拟和优化^[11], 得出 DMM 和 CH₃OH 高效脱除的最优化工艺条件。

1 PODE 精制流程

精制原料为以甲醇为生产原料的 PODE 粗产物, 原料组成见表 1。本文中采用精馏的方法对 PODE 粗产物进行精制提纯, 工艺流程如图 1 所示。

表 1 PODE 精制原料组成

物质	DMM	PODE ₂	PODE ₃	PODE ₄
质量分数	0.4876	0.2562	0.1153	0.0531
物质	PODE ₅	CH ₃ OH	HCHO	H ₂ O
质量分数	0.0288	0.0350	0.0190	0.0050

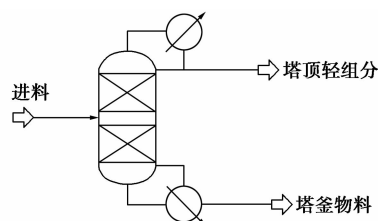


图 1 PODE 精制过程工艺流程图

原料从精制塔中部进料,经过精制分离后,塔顶得到 DMM、CH₃OH 等中间产物和杂质组分,塔釜得到 PODE 目标产品。

2 热力学模型选择

2.1 热力学模型选择方法

选择合适的热力学模型是 PODE 精制过程模拟的关键。由精制原料组成(见表 1)可知,PODE 粗产物为 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O-PODE₃-PODE₄-PODE₅ 体系(PODE 复杂体系)。目前,公开文献上报道过 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O 体系(PODE 简单体系)的热力学数据^[12-13],对于 PODE_n(n≥3)混合体系的热力学物性数据却尚未有报道。为了筛选出适合 PODE 复杂体系的热力学模型,本文中遵循由简入繁、逐步推理验证的方法,先以有热力学物性数据支撑的 PODE 简单体系为考察对象,考察不同热力学模型对 PODE 简单体系的适用性,筛选出最适合于 PODE 简单体系的热力学模型,然后结合实验数据考察该热力学模型对 PODE 复杂精制体系的适用性。

2.2 PODE 精制过程热力学模型初选

以 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O 体系气液相平衡数据的文献实验值^[12-13]为参考基准,并以

文献实验值和模拟值的平均相对误差 *ARD* 作为热力学模型适用性的评价标准和判断依据,考察常用热力学模型对 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O 体系的适应性。

平均相对误差 *ARD* 的计算式为:

$$ARD = (1/n) \times [(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}})/X_{\text{exp}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中,*n* 代表实验次数;*X*_{exp}、*X*_{cal} 分别代表气液相平衡数据的文献实验值及模拟值(本文中均以质量计)。

对于 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O 体系,不同热力学模型预测的气液相平衡数据的平均相对误差结果见表 2。由表 2 可知,对于 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O 体系,UNIQUAC、NRTL、Wilson 模型预测精度相对较高。UNIQUAC、NRTL、Wilson 模型模拟的气相组分平均相对误差均不超过 6%,液相组分平均相对误差均不超过 1%。其中,适合于中低压及含水体系的 NRTL 模型预测精度最高,NRTL 模型模拟的气相组分平均相对误差均不超过 4%。NRTL 模型的模拟值与文献实验值高度吻合,说明 NRTL 模型对 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O 体系(PODE 简单体系)有较好的适用性,是较可能适用于 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O-PODE₃-PODE₄-PODE₅(PODE 复杂体系)的热力学模型。

表 2 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O 体系汽液平衡计算误差

%

模型	平均相对误差(CH ₃ OH-PODE ₂)			平均相对误差(DMM-PODE ₂)			平均相对误差(DMM-H ₂ O)		
	<i>X</i> _{CH₃OH}	<i>Y</i> _{CH₃OH}	<i>Y</i> _{PODE₂}	<i>X</i> _{PODE₂}	<i>Y</i> _{PODE₂}	<i>Y</i> _{DMM}	<i>X</i> _{DMM}	<i>X</i> _{H₂O}	<i>Y</i> _{H₂O}
PR	0.20	6.94	12.01	0.05	2.98	2.13	0.1172	0.01	1.52
RKS	0.19	6.52	12.74	0.07	2.58	1.33	0.3836	0.01	2.10
SRK	0.18	6.51	13.20	0.07	2.58	1.33	0.3857	0.01	2.02
LKP	0.08	2.64	4.69	0.05	3.34	2.75	0.2983	0.01	1.86
UNIQUAC	0.06	2.67	5.66	0.02	3.89	0.90	0.0970	0.01	0.79
Wilson	0.05	2.17	4.49	0.08	3.36	0.73	0.0992	0.01	0.96
NRTL	0.04	2.19	3.77	0.02	2.61	0.64	0.0838	0.01	0.81

2.3 NRTL 模型在 PODE 复杂精制体系中的适用性检验

在热力学模型初选结果的基础上,采用实验方法验证 NRTL 模型对 DMM-PODE₂-CH₃OH-HCHO-H₂O-PODE₃-PODE₄-PODE₅(PODE 复杂体系)的适应性。PODE 复杂体系精制实验步骤如下:PODE 粗产物(组成见表 1)从填料精制塔中部偏下段进入精制塔,精制塔如图 1 所示,原料组成见表 1。PODE 精制塔内径为 20 mm,塔高 1 200

mm。填料为不锈钢丝网波纹填料。塔釜采用电加热方式,塔中段设置伴热带调节精制塔塔内温度。设定精制塔压力,等反应压力稳定后,启动升温程序。调节回流比,控制塔顶出料速度进行出料。当精制塔系统参数保持稳定,分析塔顶及塔釜液组成,并记录此时精制塔塔顶和塔釜温度。精制塔塔顶、塔釜液相组成采用气相色谱法(Agilent 7890A GC)进行分析。精制条件和实验结果见表 3。

表 3 PODE 精制条件和实验结果

压力/ kPa	回流比	塔顶温度/ K	塔釜温度/ K	塔顶组分				塔釜组分			
				X_{DMM}	$X_{PODEn} (n \geq 2)$	X_{CH_3OH}	X_{H_2O}	Y_{DMM}	$Y_{PODEn} (n \geq 2)$	Y_{CH_3OH}	Y_{H_2O}
101.33	2	316.95	377.14	0.9533	0.0001	0.0466	0	0.0009	0.9272	0.0228	0.0102

以精制实验中 PODE 粗产物(组成见表 1)为原
料,采用图 1 中 PODE 精制过程工艺流程,使用
Aspen Plus 软件对 PODE 精制过程进行模拟。设定

精制塔理论塔板数为 20,操作压力为常压,初始回
流比为 2,进料位置为第 10 块塔板。表 4 给出了
NRTL 模型计算的模拟结果。

表 4 精制塔塔顶塔釜液相组成的模拟结果

塔顶温度/ K	塔釜温度/ K	塔顶组分				塔釜组分			
		X_{DMM}	$X_{PODEn} (n \geq 2)$	X_{CH_3OH}	X_{H_2O}	Y_{DMM}	$Y_{PODEn} (n \geq 2)$	Y_{CH_3OH}	Y_{H_2O}
317.44	376.55	0.9524	0.0005	0.0470	0	0.0016	0.9263	0.0225	0.0098

对比表 3 和表 4 中 PODE 精制过程的实验结果
和模拟结果可知,对于 PODE 精制过程,NRTL 模型
模拟的精制塔塔顶、塔釜温度平均相对误差均不超
过 0.5%,精制塔塔釜液相中 DMM 和 CH_3OH 组
分的平均相对误差均不超过 1%;模拟值和实验值高
度吻合,说明 NRTL 模型对 PODE 复杂精制体系也
有较好的适用性,可应用于 PODE 复杂体系的精制
过程模拟。

由图 2 可知,当回流比和进料位置等工艺条件
保持不变时,塔釜 DMM 的质量分数随着理论塔板
数的增大而减小,当理论塔板数大于 16 时,塔釜
DMM 的质量分数小于 0.1%,DMM 和 CH_3OH 都
可以满足分离要求;而塔釜热负荷随着理论塔板数
的增大而减小,当理论塔板数大于 15 时,增加理论
塔板数,塔釜热负荷基本没有变化。考虑到 CH_3OH
和 DMM 的分离要求及投资费用,选取较优的理论
塔板数为 16。

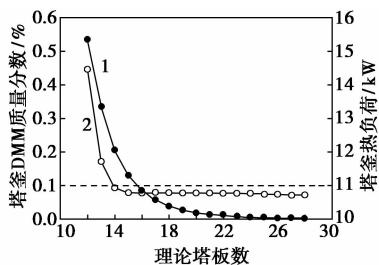
3 模拟优化

3.1 理论塔板数的影响

DMM、 CH_3OH 的分离是 PODE 精制过程的
重点。为了实现较高的分离效率,以 PODE 精制塔
塔釜液中 CH_3OH 和 DMM 的质量分数均不高于
0.1% 为分离标准,使用 Aspen Plus 软件和 NRTL
模型对 PODE 精制过程进行模拟和优化。设定
PODE 粗产物流量为 1 kg/h,进料组成见表 1。设定
操作压力为常压,初始回流比为 2,第 10 块塔板
进料,规定精制塔塔釜液中 CH_3OH 质量分数不
高于 0.1%,以塔釜液中 DMM 和 CH_3OH 的质
量分数及能耗为目标参数,考察理论塔板数对塔
釜 DMM 的质量分数及塔釜热负荷的影响,理论塔
板数的影响如图 2 所示。

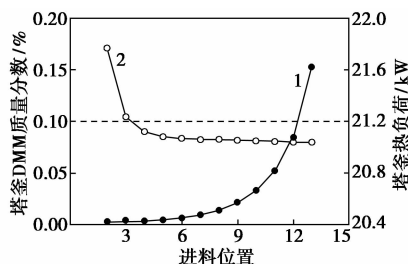
3.2 进料位置的影响

设定 PODE 精制塔的塔板数为 16,初始回流
比为 2,规定塔釜液中 CH_3OH 质量分数不高于
0.1%,操作压力为常压。进料位置对塔釜 DMM
的质量分数及塔釜热负荷的影响如图 3 所示。



1—塔釜 DMM 质量分数;2—塔釜热负荷

图 2 理论塔板数的影响



1—塔釜 DMM 质量分数;2—塔釜热负荷

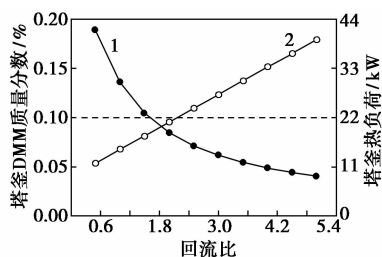
图 3 进料位置的影响

由图 3 可知,在上述工艺条件下,当回流比和理
论塔板数等工艺条件保持不变,随着进料位置由塔
顶向塔釜移动,塔釜 DMM 的质量分数逐渐增加,塔
釜热负荷逐渐降低。当 PODE 精制原料在第 5~12
块塔板上方进料时,塔釜 DMM 的质量分数小于
0.1%。当进料位置位于第 5 块塔板以下时,改变进
料位置对塔釜热负荷影响很小,塔釜热负荷基本保

持不变。综合考虑分离效率和工程经济因素,较优的进料位置为第5~12块塔板。在满足分离要求的条件下,降低塔釜热负荷为主要考虑因素,选取较优进料位置为第10块塔板。

3.3 回流比的影响

设定 PODE 精制塔的塔板数为 16, 进料位置为第 10 块塔板进料, 规定塔釜液中 CH_3OH 质量分数不高于 0.1%, 操作压力为常压, 回流比对塔釜 DMM 的质量分数及塔釜热负荷的影响如图 4 所示。



1—塔釜 DMM 质量分数;2—塔釜热负荷

图 4 回流比的影响

由图 4 可知,当理论塔板数和进料位置等工艺条件保持不变,塔釜 DMM 的质量分数随着回流比的增大逐渐下降,而塔釜热负荷随着回流比的增加而增加。当回流比高于 1.5 时,塔釜 DMM 的质量分数小于 0.1%。综合 DMM 的分离效率和塔釜热负荷经济因素,选取较优的回流比为 1.5。

3.4 最优化工艺条件

综上模拟结果,以精制塔塔釜液中 DMM 及 CH_3OH 的质量分数均不超过 0.1% 为分离指标,确定常压条件下 PODE 精制过程最优化工艺条件为:理论塔板数为 16,第 10 块塔板进料,回流比为 1.5。表 5 给出了最优化工艺条件下的模拟结果。

表 5 最优化工艺条件下的模拟结果

	T/K	DMM 质量分数	CH_3OH 质量分数
塔顶液	317.76	0.9332	0.0667
塔釜液	387.00	0.0003	0.0002

由表 5 可知,在最优化工艺条件下,塔釜液中 DMM 和 CH_3OH 的质量分数分别为 0.03% 和 0.02%, DMM、 CH_3OH 的脱除效率分别为 99.9%、99.1%,脱除效果良好。

4 结论

(1)采用热力学数据和实验相结合的方法确定 NRTL 模型适用于 PODE 复杂体系的精制过程模拟。

(2)以精制塔塔釜液中 DMM 及 CH_3OH 的质量分数均不超过 0.1% 为分离指标,得出了常压条件下 DMM 和 CH_3OH 分离过程的最优化工艺条件:理论塔板数为 16,第 10 块塔板进料,回流比为 1.5。在此工艺条件下,塔釜液相中 DMM、 CH_3OH 的质量分数分别为 0.03%、0.02%, DMM、 CH_3OH 的脱除效率分别为 99.9%、99.1%, DMM 及 CH_3OH 均能满足分离要求。最优化工艺条件对 PODE 的工业化生产过程具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Chetty R, Scott K. Dimethoxymethane and trimethoxymethane as alternative fuels for fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1):166-171.
- [2] Wu Qin, Li Weijiao, Wang Min, et al. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methylal and trioxane catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with different alkyl groups[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71):57968-57974.
- [3] Zhao Qi, Wang Hui, Qin Zhangfeng, et al. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene with molecular sieves as catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(12):918-923.
- [4] Fang Xiaolong, Chen Jin, Ye Linmin, et al. Efficient synthesis of poly(oxyethylene) dimethyl ethers over PVP-stabilized heteropolyacids through self-assembly[J]. *Science China Chemistry*, 2014, 58(1):131-138.
- [5] Burger J, Strofer E, Hasse H. Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly(oxyethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(39):12751-12761.
- [6] Wu Qin, Wang Min, Hao Yu, et al. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with alkanesulfonic acid groups[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(42):16254-16260.
- [7] Zhang Jianqiang, Fang Dingye, Liu Dianhua. Evaluation of Zr-alumina in production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde: Performance tests and kinetic investigations[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(35):13589-13597.
- [8] Sun Jian, Yang Guohui, Yoshiharu Yoneyama, et al. Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10):3346-3356.
- [9] Zheng Yanyan, Tang Qiang, Wang Tiefeng, et al. Molecular size distribution in synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers and process optimization using response surface methodology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278:183-189.
- [10] Li Huaju, Song Huanling, Zhao Feng, et al. Chemical equilibrium controlled synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers over sulfated titania[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(2):239-244.
- [11] 付勇. 醋酸乙酯生产装置中精制分离系统的模拟与优化[J]. *现代化工*, 2015, 35(2):161-165.
- [12] 宋玉鹤,李青松,丁健飞,等. 甲醇-甲缩醛-聚甲醛二甲醚体系汽液平衡[J]. *化学工程*, 2015, 43(2):30-34.
- [13] Michael A, Immanuel H, Hans H. Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria in binary and ternary mixtures of water, methanol, and methylal[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2001, 46(4):897-903. ■