

两种典型的乙酸乙烯精馏过程的模拟与分析

朱佳欢, 李玉安*, 周文勇, 史贤林
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:利用 Aspen Plus 化工流程模拟软件对 2 种典型的乙酸乙烯精馏过程进行了模拟分析。分析了工艺 1 各操作参数对分离过程的影响, 得到了较优进出料位置及所需的理论板数, 讨论了造成某乙酸乙烯生产厂产品质量分数未达到分离要求可能的原因。在此基础上, 采用相同的操作参数, 对工艺 2 进行了分析, 优化了进出料位置, 并和工艺 1 做了产品质量分数和能耗之间的对比。结果表明, 在相同的分离条件下, 工艺 2 的产品纯度达到了分离要求, 且冷凝器可节能 22.5%, 再沸器可节能 37%, 在产品质量分数和能耗方面均优于工艺 1。

关键词:乙酸乙烯; 精馏工艺; 模拟; 对比

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0143-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.037

Simulation and analysis of two typical vinyl acetate distillation process

ZHU Jia-huan, LI Yu-an*, ZHOU Wen-yong, SHI Xian-lin

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Two typical vinyl acetate distillation processes are simulated and analyzed using Aspen Plus software. The influence of the parameters of process 1 on the separation process is analyzed. The optimal feed and discharge position and theoretical plates are obtained. The reason why the product quality of a vinyl acetate production plant does not meet the requirement of separation is also discussed. On this basis, the same operating parameters are used to analyze the process 2 and the positions of the feed and discharge are also optimized. The comparison between the product quality score and the energy consumption is performed. The results show that the purity of the process 2 reaches the separation requirement under the same separation conditions. Its condenser and reboiler can save energy up to 22.5% and 37%, respectively, exhibiting better product quality and energy consumption than process 1.

Key words: vinyl acetate; distillation process; simulation; comparison

乙酸乙烯(VAC)是一种无色透明、有强烈气味的液体, 主要用途是生产聚乙烯醇(PVA)^[1]。目前, 全世界正在使用的生产技术有乙烯法和乙炔法 2 种。乙烯法得到的产品所含醛类少于乙炔法, 经济性更佳。由于其工艺性、经济性好而占主导地位, 产能约占全部 VAC 产能的 72% 以上。但由于我国富煤少油的资源结构状况和原油价格因素, 乙炔法在我国占绝对统治地位^[2]。产品的 VAC 纯度对后续聚合反应有较大影响, 而主要的分离纯化手段即精馏过程能耗很大, 因此 VAC 精馏工艺的研究对于乙酸乙烯工业生产和节能有重要的价值。对 VAC 精馏工艺的分析前人已做过一些研究^[3-5], 但主要是针对单一工艺中的一些操作参数的影响, 而关于不同工艺之间的比较的研究甚少。

本文中采用 Aspen Plus 化工流程模拟软件对某厂乙酸乙烯精馏过程和相同分离条件下的另一种乙酸乙烯精馏过程进行了模拟计算, 对比了其产品的

纯度和能耗。分析结果对于解决此厂精馏产品质量问题和同类工业生产问题有一定的参考价值。

1 VAC 精馏工艺流程及生产要求

图 1 为某厂乙酸乙烯精馏工艺的流程, 称为工艺 1, 精馏产品质量没有达到分离要求。图 2 为另一种工业上所采用的乙酸乙烯精馏工艺流程, 称为工艺 2。进料是主要含有醋酸(HAC)、乙醛(ALD)、水、丁烯醛(Cr-Ald)、丙酮、高沸物以及阻聚剂的乙酸乙烯的混合物。工艺 1 为双塔流程, 塔 1 用于脱除如醋酸、高沸物等重组分, 塔 2 用于脱除水、丙酮

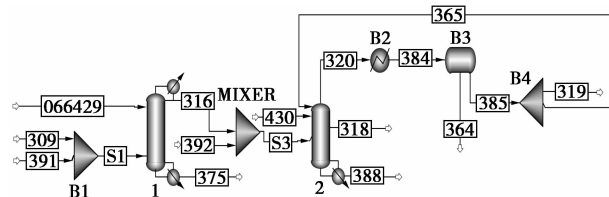


图 1 工艺 1 的流程示意图

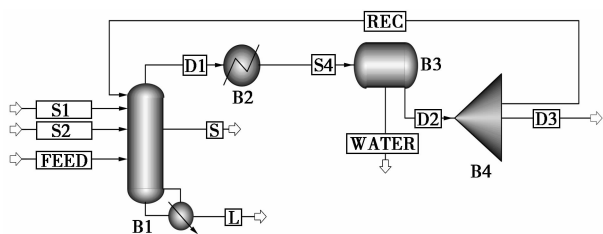


图 2 工艺 2 的流程示意图

等轻组分,采用气相侧线出料的方式得到最终的产物。

工艺 2 取消了塔 1 的冷凝器和塔 2 的再沸器,实行了两塔串联,并且侧线出料由原来的气相出料改为液相出料。两塔的分离要求如表 1 所示,对于工艺 2 而言,主要关注塔 2 中采、塔 1 釜液即可。

表 1 两塔的分离要求

对象	组分	塔顶馏出或中采 质量分数/%	塔釜组成 质量分数/%
塔 1	乙酸(HAC)	痕迹	≥98.0
	乙酸乙烯(VAC)	≥99.10	痕迹
	乙醛(ALD)	≤0.01	
	丁烯醛(Cr-Ald)	≤0.008	
塔 2	乙酸(HAC)	痕迹	
	乙酸乙烯(VAC)	≥99.90	
	乙醛(ALD)	≤0.01	
	丁烯醛(Cr-Ald)	≤0.005	

2 工艺流程 1 的分析

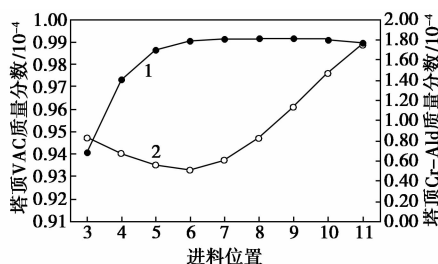
2.1 物性方法的选择

只有在正确的物性方法的前体下,对于工艺流程的分析及优化才有意义。本文中进料为多个组分的混合物,其中主要成分为 HAC、VAC、水。因此混合物呈极性,表现出非理想性。对于液相应该使用活度系数的方法^[6]。而且由于醋酸分子在气相中存在缔合现象,导致气相表现出强烈的非理想性。所以对于这种液相为极性非理想,气相非理想且存在缔合作用的体系采用了 NRTL-HOC 的物性方程方法^[7]。并且也有相关文献表明,用此物性方法得到的相关模拟值与实际生产值误差较小^[3-4],故 NRTL-HOC 物性方法适合于此进料组成。

2.2 工艺的灵敏度分析及优化

2.2.1 塔 1 进料位置的优化

进料位置的变化将引起分离效果及热负荷情况的变化,存在一个较优的进料位置。根据轻重关键组分的原理可知,可通过塔顶 Cr-Ald、VAC 的质量分数来考察分离效果。塔 1 进料位置的灵敏度分析见图 3。



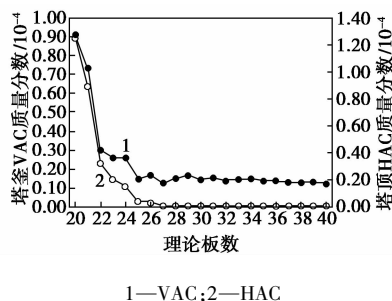
1—VAC;2—Cr-Ald

图 3 塔 1 进料位置对塔顶 VAC、Cr-Ald 质量分数的影响

当进料板在 7~9 块理论板时,VAC 质量分数在 0.991 以上。而 Cr-Ald 质量分数则只有在进料位置小于 8 块理论板时才能小于 8×10^{-5} 。因此为了满足分离要求,可以选择进料位置为第 7 块理论板。

2.2.2 塔 1 理论板数的分析

假设较优进料位置与理论板数呈正比关系^[8],分析理论板数对于分离效果的影响。由于塔顶 HAC、釜液 VAC 质量分数更难达到分离要求,故分析理论板数对塔顶 HAC、釜液 VAC 质量分数的影响,见图 4。可知塔 1 所需的理论板数至少为 25 块(含冷凝器与再沸器)。



1—VAC;2—HAC

图 4 塔 1 理论板数对塔顶 HAC、塔釜 VAC 质量分数的影响

2.2.3 塔 2 理论板数的分析

经过塔 1 的精馏之后,主要的杂质为水和少量的轻组分。对塔 2 进出料位置进行如塔 1 一样的灵敏度分析,得较优进料位置为第 6 块理论板,而出料位置为第 10 块理论板。假设较优进出料位置与理论板数呈正比关系,分析理论板数对分离效果的影响,结果见图 5。

塔 1 满足分离要求时,对于塔 2 侧线产物只需考虑 VAC 质量分数即可。而图 5 表明即使塔 2 进料中仅 VAC 刚好达到分离要求,只要理论板数为 10 以上,VAC 质量分数就能大于 0.999,符合分离要求。因此,可认为对于塔 2,10 块以上理论板即为所需板数(含再沸器)。

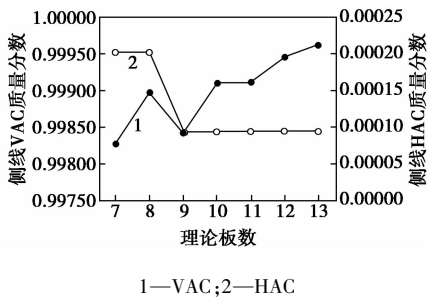


图5 塔2理论板数对侧线VAC、HAC质量分数的影响

3 工艺流程2的分析

3.1 工艺流程2

精馏塔运行中塔板效率受多方面影响,容易造成板效率低于设计时所用值,导致理论板数达不到要求,分离效果不佳。对工艺1即某厂乙酸乙烯精馏工艺分析得出,在优化进出料位置之后,估计所需的理论板数,得塔1所需板数至少为25,塔2则至少需10块理论板。实际工业精馏塔所用塔板为筛板塔板,且醋酸乙烯会发生聚合堵塞筛孔,降低板效率,故实际工业精馏塔板效率较低。比较估计所需的理论板数与实际板数发现,造成产品质量不符合要求的原因极有可能是板效率低导致的理论板数不够。

为了解决此问题,虽然可以通过换高性能的塔板来解决,但会消耗大量的人力、物力、财力。也可增加回流比来解决,但将导致能耗的大大增加。除了这些方法之外,还可进行工艺的改造。工艺2为另一种工业上所采用的乙酸乙烯精馏工艺流程。此流程对原流程的改造较少,若能达到分离要求,可能是一个较好的解决方案。当然,实际想用工艺2来解决此厂问题会有很多问题需要解决。

3.2 工艺的灵敏度分析及优化

塔2的回流量为工艺1中塔1的回流量加上塔2的回流量,其他操作参数沿用工艺1。由于流程发生改变,不能用上面分析所得的较优进出料位置,需要重新分析进出料位置的影响。结果见图6和图7。

图6表明,当进料位置在15块理论板附近时,侧线VAC质量分数较高。而侧线HAC质量分数则在大于15块理论板时下降缓慢,故可选第15块理论板进料。图7表明,当出料位置在3~8块理论板时,VAC质量分数大于0.999。而HAC质量分数在出料位置大于4块理论板开始随出料位置的下降增加加快,故可选第4块理论板出料。在优化了进出料位置之后,侧线产品的VAC、HAC质量分数达到

分离要求。

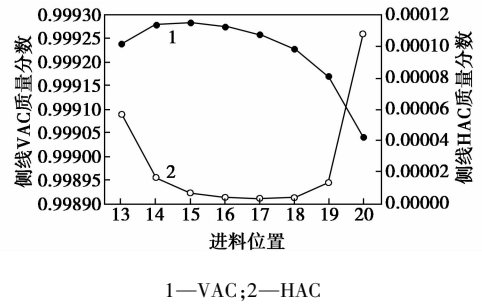


图6 进料位置对侧线VAC、HAC质量分数的影响

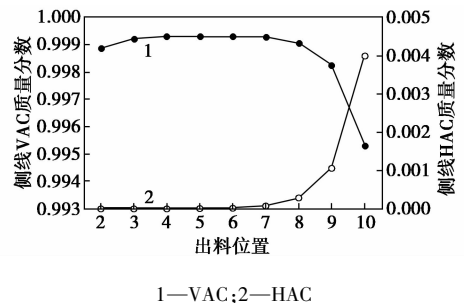


图7 出料位置对侧线VAC、HAC质量分数的影响

4 2种工艺流程对比

在相同的总理论板数及回流量下,均在较优的进出料位置进出料,其他操作参数均相同,比较两者的产品质量分数和能耗,结果见表2。可以看出,工艺流程2不仅产品符合要求,而且冷凝器可节能22.5%,再沸器可节能37%,能耗更低。除了操作费,工艺流程2还少了1个再沸器和1个冷凝器,同时节省了设备费。

表2 2种工艺的产品质量分数及能耗

流程	塔底 VAC/ 10 ⁻⁶	侧线 HAC/ 10 ⁻⁶	侧线 CRALD/ 10 ⁻⁶	侧线 ALD/ 10 ⁻⁶
流程1	440.00	93.90	59.30	20.80
流程2	9.78	1.78	48.80	18.60
流程	侧线 VAC	再沸器 duty/kW	冷凝器 duty/kW	
流程1	0.999452	28110.81	-21592.09	
流程2	0.999268	17695.29	-16741.80	

5 结论

(1)利用 Aspen Plus 流程模拟软件系统地对该厂乙酸乙烯精馏工艺进行了模拟分析,结果表明:塔1较优进料位置为第7板,塔2较优进出料位置为第6板和10板。两者所需的理论板数分别为25和10。

(下转第147页)

表1 碳酸甲乙酯反应体系动力学方程

动力学参数	反应平衡常数
$r_1 = x_{cat} k_1 [a_{DMC} a_{EtOH} - (1/K_1) a_{EMC} a_{MeOH}]$	$K_1 = 0.9322 \exp(1950/RT)$
$r_2 = x_{cat} k_2 [a_{EMC} a_{EtOH} - (1/K_2) a_{DEC} a_{MeOH}]$	$K_2 = 0.6051 \exp(-940/RT)$
$k_1 = 1.34 \times 10^{11} \exp(-36530/RT) (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	
$k_2 = 1.80 \times 10^{13} \exp(-54620/RT) (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	

1.2 相平衡分析

本反应体系包含5种纯组分以及其形成的3种共沸物,属于非理想体系,因此选择正确的热力学模型是完成模拟优化的基础。左剑^[8]通过回归气液平衡数据得到了不同热力学模型下该体系的二元交互作用参数,并且通过回代发现NRTL模型和实际值拟合度最高。表2列出了体系中的共沸温度及组成的模拟值与实验值比较情况,结果表明,所选热力学模型能较准确预测体系的相平衡数据。

表2 碳酸甲乙酯体系共沸组成及温度

	模拟数据			实验数据		
	MeOH/ DMC	EtOH/ DMC	EtOH/ EMC	MeOH/ DMC	EtOH/ DMC	EtOH/ EMC
摩尔组成	0.8644/ 0.1356	0.6999/ 0.3001	0.9254/ 0.0746	0.8530/ 0.1470	0.7173/ 0.2827	0.9420/ 0.0580
温度/°C	63.73	75.33	78.06	63.85	75.58	78.05
节点类型	不稳定 节点	鞍点	鞍点	不稳定 节点	鞍点	鞍点

2 过程设计与模拟

2.1 过程设计

本工艺以碳酸二甲酯和乙醇进行酯交换反应生

(上接第145页)

(2)实际工业生产时精馏塔所用塔板为筛板,塔内乙酸乙烯的聚合会使板效率降低。模拟结果表明,某厂在生产中产品质量不符合要求的原因极有可能是板效率的降低导致全塔理论板数不够。

(3)在相同的操作条件下,分析了工艺流程2,得到了较优的进出料位置分别为第15板和第4板。在相同的分离条件下,对比工艺1和工艺2,工艺2的产品达到了分离要求,且冷凝器节能22.5%,再沸器节能37%,能耗更低。除了操作费,工艺流程2少用了1个再沸器和1个冷凝器,同时可节省设备费。

参考文献

[1] 邵守言,夏景峰. 醋酸乙烯生产技术与经济市场简述[J]. 精细

成碳酸甲乙酯,具体工艺流程如图1所示。较重反应物碳酸二甲酯从反应精馏塔中部进料,较轻反应物乙醇从反应精馏塔下部进料,催化剂从塔上部加入。反应精馏塔釜液经过固液分离器M1得到粗产品和不溶于酯的催化剂乙醇钠,催化剂溶于乙醇后可以循环使用;液体进入精馏塔C2进行分离,塔顶得到碳酸二甲酯回收利用,塔釜得到碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合物进入精馏塔C3提纯得到产品碳酸甲乙酯以及碳酸二乙酯。

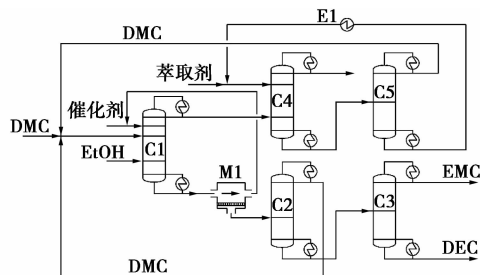


图1 碳酸甲乙酯工艺流程图

反应精馏塔塔顶馏出碳酸二甲酯与甲醇的共沸物,采用邻二甲苯作为萃取剂经过萃取精馏塔C4完成共沸物的分离,脱除甲醇,然后经过精馏塔C5完成碳酸二甲酯与萃取剂的分离并循环利用。对工艺流程做如下设计规定:①碳酸甲乙酯产品中碳酸二甲酯质量分数低于0.1%,通过调整精馏塔C2操作参数实现;②碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯产品质量分数都达到99.8%以上,通过调整精馏塔C3操作参数实现;③共沸物中的碳酸二甲酯回收率达到95%以上,通过调整精馏塔C4、C5操作参数实现。

2.2 操作参数优化

反应精馏塔作为流程的关键单元,需要优化的

化工原料及中间体,2010,(12):4-10.

- [2] 程学杰. 醋酸乙烯生产技术发展综述[J]. 化工时刊,2008,22(6):68-72.
- [3] 李群生,陈信,张满霞,等. 乙酸乙烯精馏过程的模拟优化与工业应用[J]. 化工进展,2012,31(2):468-472.
- [4] 陈果,王煤,程橙,等. 基于 Aspen Plus 醋酸乙烯精馏塔的模拟优化[J]. 化工生产与技术,2011,18(5):18-21.
- [5] 李群生,徐曼,陈刚,等. 醋酸乙烯精制工艺中 TQ-203 塔的参数模拟优化与技术改造[J]. 北京化工大学学报,2013,40(4):13-16.
- [6] Aspen technology. Aspen Physical Property Methods and Models 11.1 [M]. Massachusetts: AspenTech,2001.
- [7] Hayden J G, OConnell J P. A generalized method for predicting second virial coefficients [J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development,1974,14(3):209-216.
- [8] William L Luyben. Distillation design and control using Aspen simulation [M]. Usa: Wiley-AIChE,2006. ■