

CO₂ 捕集生产碳酸丙烯酯分离工段的模拟优化

李瑞端,戴传波*,李广顿,王佳楠

(吉林化工学院石油化工学院,吉林 吉林 132022)

摘要:利用 Aspen Plus 模拟软件对 CO₂ 捕集生产碳酸丙烯酯精馏工段进行模拟优化。首先根据物系性质选取合适的热力学方法和模拟模型,再对待分离组分进行分析,确定合适的分离序列,即采用双塔精馏,主要产品碳酸丙烯酯在一塔塔釜获得,副产品丙二醇在二塔塔釜获得。运用 Aspen Plus 中的 DSTWU 模块,确定精馏塔的初始参数。在初始参数下,利用 Aspen Plus 的 RadFRac 模块对两塔进行严格计算,并通过多次优化得到合适的进料温度、操作压力;利用 Sensitivity 模块进行灵敏度分析,得到两塔的进料位置、回流比、馏出比等参数的优化结果。最终确定一塔的进料温度为 80℃、塔顶压力为 0.02 MPa 回流比为 4.26、塔板数为 22、进料位置为第 9 块板;二塔的进料温度为 25℃、塔顶压力为 1 MPa、回流比为 1.47、塔板数为 21、进料位置为第 12 块板,提高了精馏塔的操作水平,减少能耗,降低了生产成本。

关键词:碳酸丙烯酯;精馏;模拟;优化

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0171-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.044

Simulation and optimization of separation process of propylene carbonate from CO₂

LI Rui-duan, DAI Chuan-bo*, LI Guang-dun, WANG Jia-nan

(Institute of Petrochemical Technology, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: The separation process of propylene carbonate from CO₂ and propylene oxide is simulated by using Aspen Plus software. The separation process is calculated and studied by selecting the appropriate simulation model and thermodynamic method according to the operation features and physical and chemical properties of the raw materials. The main operation parameters are studied by using sensitivity analysis tools in Aspen Plus. The simulation results show that all of the parameters can reflect the operation process very well. The optimized parameters are shown as follows: for the first column, 80℃ of feed temperature, 0.02 MPa of top pressure, 4.26 of reflux ratio, 22 of the plate number, the 9th plate of the feeding position; for the second column, 25℃ of the feed temperature, 1 MPa of top pressure, 1.47 of reflux ratio, 21 of the plate number, the 12th plate of the feeding position. The steady-state simulation of the distillation column has an influence on improving the level of operation, increasing production, reducing energy consumption and conserving resource.

Key words: propylene carbonate; distillation; simulation; optimization

随着全球工业的发展,工业废气 CO₂ 的排放量也越来越大,对环境带来的危害越来越严重,加之石油、煤炭等石化能源的日渐枯竭,研究者迫切希望能回收利用 CO₂,将 CO₂ 通过化学手段转化成对人类有用的化学产品^[1-5],这样既减少工业废气的排放,减少温室效应对环境的破坏,也能补充新的碳源,弥补石化能源的不足。因此,捕集回收并利用 CO₂ 造福人类这一领域的开发意义重大。

本文中主要是回收热电厂的废气 CO₂,并使其与环氧丙烷反应合成碳酸丙烯酯,副产物为丙二醇,整个工艺过程无三废排放,实现绿色生产。碳酸丙

烯酯的生产方法有很多,最早工业化制备碳酸丙烯酯是用 1,2-丙二醇和光气进行合成^[6],尿素与 1,2-丙二醇反应合成碳酸丙烯酯的路线^[7],丙二醇与二氧化碳法合成碳酸丙烯酯^[8],这几项技术由于各自的缺陷限制了其实现工业化。本文中的研究方法是一条既环保又经济的工艺路线。在整个工艺过程中,能耗是面临的主要问题,实现既能降低能耗又不增加设备投资和操作费用的工艺路线是主要研究内容。近年来采用流程模拟软件对某个工艺、工段、装置或者某个单元进行模拟优化的研究越来越多^[9-13],模拟优化对工艺设计和生产操作都具有重

收稿日期:2016-08-19

作者简介:李瑞端(1983-),女,博士,讲师,研究方向为化工过程的模拟与优化;戴传波(1972-),男,博士,教授,研究方向为化工过程开发,通讯联系人,0432-62185153,daichb@163.com。

要的理论意义^[14-16]。本文中主要针对碳酸丙烯酯粗产品的精制流程进行模拟优化。

1 工艺流程模拟

1.1 分离序列的确定

碳酸丙烯酯粗产品中含有 4 种主要组分,碳酸丙烯酯(PC)、丙二醇(PG)、水(H₂O)、环氧丙烷(PO),分离的最终要求是 PC 与 PG 的质量分数达到 99% 以上,而且 PG 的回收率达到 95% 以上。根据 4 种物质的物性及其含量优化分离序列。

1.2 热力学方程的确定

Aspen Plus 软件可以提供多种用于流体传递性能参数的热力学计算方法,由于每种热力学方法都有一定的适用范围,因此在应用 Aspen Plus 解决工程实际问题时,选择合适的热力学方法是模拟工艺过程的关键。

根据溶液的热力学理论,将液相中各组分的逸度与组分活度系数相关联,简称活度系数法^[17]。丙烯酸粗产品主要为碳酸丙烯酯(PC)、丙二醇(PG)、水(H₂O)、环氧丙烷(PO),物系具有比较强的极性。NRTL 热力学方程既适用于液相非理想性体系,也适用于液液平衡体系,因此,本物系选择 NRTL 热力学方程。

1.3 操作条件的模拟

通过简捷计算(DSTWU)初步得到理论板数(number of stages)、加料板位置(feed stage)、回流比(reflux ratio)、馏出物/进料摩尔比(distillate to feed mole)等操作条件,接着以简捷计算结果为基础,进行严格计算,在保证分离要求和回收率的前提下对操作条件进行灵敏度分析,优化操作条件。

2 流程模拟分析与优化

选取 NRTL 热力学方程建立 Aspen Plus 模拟流程,通过分析组分物性,综合考虑设备费用和操作费用,选择塔板数和回流比等参数相对经济的方案。通过模拟分析确定分离序列,如图 1 所示,即在 T1 的塔釜获得产品碳酸丙烯酯,丙二醇、环氧丙烷、水进入 T2 继续分离,并在 T2 塔釜馏出丙二醇。

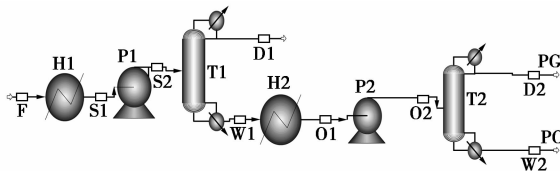


图 1 简捷计算流程图

简捷计算结果 T1 回流比 3.26,实际理论板数为 22 块,进料板位置第 15 块板;T2 回流比 1.24,实际理论板数为 23 块,进料板位置第 7 块板。在简捷计算基础上进行严格模拟计算,主要对精馏塔的一些基本参数进行分析、设定,包括塔的操作压力的确定,进料温度的选择,回流比、进料位置、塔板数最优参数。

以简捷计算结果为基础,对流程严格计算,选择塔模型 RadFrac 对流程一些基本参数进行分析、设定,包括塔的操作压力的确定,进料温度的选择,回流比、进料位置、塔板数最优参数。

2.1 操作压力分析

蒸馏操作通常在一定的外压下进行,溶液的平衡温度随组成而变。溶液的平衡温度-组成关系是分析蒸馏原理的理论基础。以及不同压力对分离任务的影响,确定 T1、T2 的操作压力。

(上接第 170 页)

[5] Zhang Lianzhong, Guo, Yuanyue Deng Dongshun. experimental measurement and modeling of ternary vapor-liquid equilibrium for water + 1-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride [J]. J Chem Eng Data, 2013, 58: 43 - 47.

[6] 刘树丽, 赵俊明, 齐鸣斋. 分壁式萃取精馏塔制取无水正丙醇的实验与模拟研究[J]. 上海化工, 2012, (12): 11 - 14.

[7] Carmen Gabaldón, Paula Marzal, Juan B. Montón. Isobaric vapor-liquid equilibria of the water + 1-propanol system at 30, 60, and 100 kPa [J]. J Chem Eng Data, 1996, 41: 1176 - 1180.

[8] Ernesto Vercher, Francisco J Rojo, Antoni Martnez-Andreu. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + calcium nitrate [J]. J Chem Eng Data, 1999, 44: 1216 - 1221.

[9] Vicent A Orchille's, Pablo J Miguel, Ernesto Vercher. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa [J]. J Chem Eng Da-

ta, 2008, 53: 2426 - 2431.

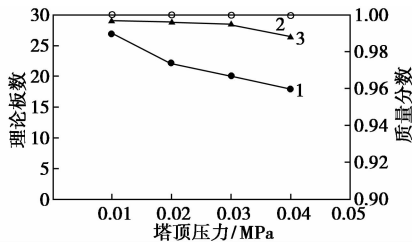
[10] Qian Guo-fei, Liu Wen, Wang Li-tao. (Vapour + liquid) equilibria in the ternary system (acetonitrile + *n*-propanol + ethylene glycol) and corresponding binary systems at 101.3 kPa [J]. J Chem Thermodynamics, 2013, 67: 241 - 246.

[11] Naoki Kamihama, Hiroyuki Matsuda, Kiyofumi Kurihara. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol + water + ethylene glycol and its constituent three binary systems [J]. J Chem Eng Data, 2012, 57: 339 - 344.

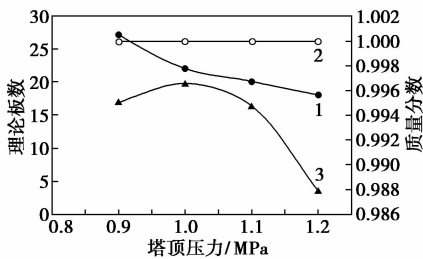
[12] Kazuo Kojima, Suojiang Zhang, Toshihiko Hiaki. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and adatabase for systems including water [J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 131: 145 - 179.

[13] Paola A, Bastidas Iván D, Gil A. Gerardo Rodríguez. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation [C]. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2010. ■

由图2可以看出,随着塔顶压力的增加,塔板数不断减少,说明精馏塔的处理能力增大,而此时重组分PG质量分数略有增加,PC的质量分数略有下降,但都在分离要求范围内,综合考虑这3个因素,可以选择塔顶压力为0.02 MPa。由图3可以看出,T2塔顶压力为1.0 MPa,压降为0.5 MPa,PC、PG的纯度基本不再变化,此时对应的理论板数变化处于可调范围内,因此,T2的全塔压降设为0.5 MPa。



1—理论板数;2—PC 质量分数;3—PG 质量分数
图2 塔顶压力对T1分离效果的影响

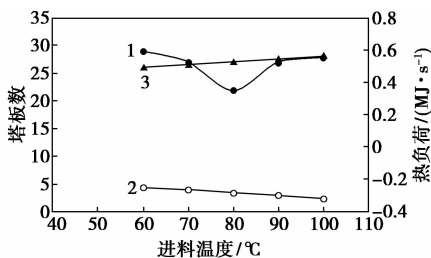


1—理论板数;2—PC 质量分数;3—PG 质量分数
图3 塔顶压力对T2分离效果的影响

2.2 进料温度分析

进料温度的变化对精馏操作的影响很大,当进料温度降低时,将增加塔底再沸器的热负荷,减少塔顶冷凝器的冷负荷;进料温度升高,塔顶冷凝器的冷负荷会相应增加,塔底蒸发釜的热负荷相应减少。因此,可以通过调节进料温度来控制全塔气液平衡。

从图4可以看出,随着温度的增加,塔顶、塔釜热负荷变大,塔板数先减小后增大。在整个过程中



1—塔板数;2—塔顶热负荷;3—塔釜热负荷
图4 进料温度对T1的影响

PC、PG的质量分数在99%以上变化,而且变化不大,说明进料温度对该条件下分离的质量分数影响不大;而这些因素直接影响了塔的操作费用,综合衡量这些因素,最适合T1的进料温度应处于75~85℃,最后选用80℃的进料温度。同理确定T2的进料温度可以设为25℃。

2.3 回流比的优化

在操作中经常改变回流比的大小,以满足产品的质量要求。如果塔顶馏分中重组分含量增加,为了使产品质量合格可采用加大回流比的方法将重组分压下去。对于精馏段的轻组分下到提馏段所引起的塔釜温度降低,可以适当减少回流比,使塔釜温度上升。增加回流比固然能提高产品质量,但缺点是会加大水、电、汽的消耗,大大降低塔的生产能力。塔中的回流比过大也会引起塔内物料的循环量过大,甚至造成液泛现象,破坏塔的正常操作。

首先在简捷计算中通过回流比与理论板数的关系确定回流比的大致范围,如图5所示,由回流比与理论板数的关系曲线图可以看出,T2中的曲线斜率变化最快的点在 $R=1.25$,此时回流比应为最佳值,对应的理论板数为16块(含冷凝器和再沸器),所以暂时选定T2回流比为1.25,理论板数为16块(含冷凝器和再沸器);同理可以分析出T1中的曲线斜率变化最快的点在 $R=2.70$,此时回流比应为最佳值,对应的理论板数为30块。根据此结果在保证分离能够达到要求、回收率达到规定指标的条件下,对回流比等参数继续进行优化。

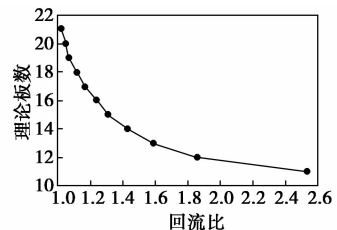
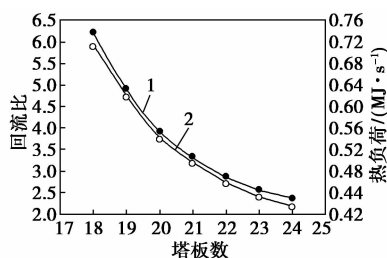


图5 T2回流比与理论板数关系曲线图

2.4 塔板数的优化

对于塔板数的优化,可以通过NQ曲线进行确定。简捷计算模块DSTWU为用户提供了回流比与理论板数的关系选项,从中方便地得出了二者的关系曲线图,为严格计算时提供了参考参数。在RADFRAC模拟中,可以通过NQ曲线对塔板数进行优化。T1理论板数与回流比、热负荷的关系如图6所示。



1—回流比;2—热负荷

图6 T1 理论板数与回流比、热负荷的关系

由图6可以看出,当总板数逐渐增加时,回流比、热负荷快速下降。其中T1中在22块板数之后下降速度相对变缓,即在22块板数之后,理论板数对回流比、热负荷的影响不大,综合考虑,确定T1的理论板数为22块,回流比为4.26;同样可以确定T2的理论板数为21块,回流比为1.47。

2.5 最佳进料位置

理论板数相同的精馏塔,在不同的进料位置,只要通过调节相应的回流比,一般来说都能满足分离要求。但是进料位置不同,在满足相同分离要求的前提下,所需要的回流比或热负荷、能耗等是不一样的。工厂生产当然会希望精馏塔在达到分离要求的前提下,回流比或热负荷越小越好,这就需要确定最佳的进料位置。如图7所示,在固定理论板数和塔釜产品的分离要求下,塔回流比最小时进料位置最佳。由以上理论板数与最小回流比的关系曲线可以看出,T1中只要进料位置在8~11块板之间回流比不会有大的变化,说明此时进料位置对回流比的影响很小,当进料板在第9块时,回流比最小,即此时的进料位置能使塔顶、塔底的负荷最小;同样,T2中可以选取回流比最小所对应的第12块塔板时为进料位置,此时全塔耗能最小。

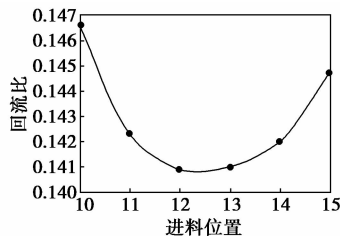


图7 T2 理论板数与最小回流比关系图

3 结论

(1)采用 Aspen Plus 软件建立捕集 CO₂ 生产碳酸丙烯酯装置分离工艺流程模拟模型;选择合适的

模拟模型和热力学方法对分离流程进行模拟计算。

(2)利用 Aspen Plus 软件中的灵敏度分析工具在已建模型的基础上,对分离工艺流程中主要操作参数进行研究,考察各种参数变量的影响趋势,找出参数变化规律,优化操作参数,为装置运行提出工艺优化方案。

参考文献

- [1] Wang X Y, Liu S Q, Huang K L, *et al.* Fixation of CO₂ by electrocatalytic reduction to synthesis of dimethyl carbonate in ionic liquid using effective silver-coated nanoporous copper composites [J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21(8): 987-990.
- [2] Nicolas E, Li C J. Conversion of carbon dioxide and olefins into cyclic carbonates in water [J]. Green Chemistry, 2007, 9: 213-215.
- [3] 张跃, 李静, 严生虎, 等. Ce 助剂对 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 在 CO₂ 加氢合成二甲醚的性能影响 [J]. 化工进展, 2011, 30(3): 542-546.
- [4] Wang J L, Wang J Q, He L N, *et al.* A CO₂/H₂O₂-tunable reaction: Direct conversion of styrene into styrene carbonate catalyzed by sodium phosphotungstate/*n*-Bu₄NBr [J]. Green Chemistry, 2008, 10: 1218-1223.
- [5] Dörner R W, Hardy D R, Williams F W, *et al.* K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: Detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase [J]. Appl Catal A, 2010, 373: 112-121.
- [6] 赵艳敏, 刘绍英, 王公应. 碳酸丙烯酯/碳酸乙酯的制备技术研究进展 [J]. 现代化工, 2005, 25(s1): 19-22.
- [7] 王元, 曹广安, 宋振久, 等. 尿素与丙二醇合成碳酸丙烯酯的中试研究 [J]. 化肥工业, 2014, (3): 64-66+71.
- [8] 赵元, 漆新华, 何良年, 等. 碳酸丙烯酯合成的工艺绿色化进展 [J]. 化学世界, 2008, 49(11): 696-699.
- [9] 唐勇, 沈本贤, 张庆芳, 等. 热敏性物质精馏系统的模拟优化 [J]. 现代化工, 2008, 28(s1): 141-143.
- [10] 罗舜皓, 刘忠德, 俞燕龙, 等. 丙烯酸精制单元急冷塔的模式 [J]. 甘肃科技, 2010, 26(6): 21-24.
- [11] 潘有江, 刘志刚, 崔嘉敏, 等. 降低丙烯酸装置轻组分分馏塔蒸汽消耗量的措施 [J]. 石化技术与应用, 2012, 30(1): 56-58.
- [12] 方晓明. 丙烯酸精制单元轻组分分馏塔的流程模拟 [J]. 石油化工应用, 2008, 27(5): 58-61.
- [13] 李武东, 黄前程, 朱志亮. 醋酐精馏工艺模拟计算与优化设计 [J]. 现代化工, 2016, 36(7): 181-185.
- [14] 刘绪江, 张雷. 醋酸-水萃取精馏萃取剂的选择及过程模拟和优化 [J]. 现代化工, 2015, 35(8): 165-168.
- [15] 佟昊, 董守亮. 影响精馏操作的主要因素及精馏节能技术浅析 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 33(12): 29-30.
- [16] 徐忠, 陆恩锡. 蒸馏过程进料位置优化 [J]. 化学工程, 2008, 36(7): 74-78.
- [17] 陈钟秀, 顾飞燕. 化工热力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. ■