

引用格式:郑明石,宋泽,李群生,等.耦合变压精馏分离甲醇-丙酸甲酯共沸体系的工艺模拟和优化[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(3):28-34.

ZHENG MingShi, SONG Ze, LI QunSheng, et al. Process simulation and optimization of the separation of a methanol-methyl propionate azeotropic system by coupled pressure swing distillation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019,46(3):28-34.

耦合变压精馏分离甲醇-丙酸甲酯共沸体系的工艺模拟和优化

郑明石¹ 宋泽² 李群生^{1*} 安永胜¹ 张疏萍¹

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京大学附属中学, 北京 100080)

摘要:在丙酸甲酯和正丙醇酯交换法生产丙酸丙酯的过程中,反应精馏塔的塔顶会产生大量的丙酸甲酯和甲醇共沸物,可通过分离的手段使其中的丙酸甲酯循环使用。提出耦合变压精馏工艺,选用非随机(局部)双液体模型方程(NRTL)热力学模型,利用 Aspen Plus V10.0 对工艺流程进行模拟研究。以塔釜产品纯度为约束变量,高压塔塔釜能耗最低为优化目标,分别对理论板数、进料位置、回流比等参数进行优化,优化后的两塔最优工艺参数如下:常压塔理论板数 31,回流比 2.5,进料位置第 9 块塔板,循环物料进料位置第 14 块塔板;高压塔操作压力 500 kPa,理论板数 21,进料位置第 13 块塔板,回流比 3.3。分离效果可达到甲醇质量分数 99.95%,丙酸甲酯质量分数 99.94%。与传统变压精馏相比,本文的耦合变压精馏可节省能耗 48.8%。

关键词:丙酸甲酯;甲醇;耦合变压精馏;模拟与优化;节能

中图分类号:TQ053 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.03.005

引言

丙酸丙酯是一种具有多种用途的精细化学品^[1],作为一种优良溶剂,广泛应用于涂料、油墨和清洁剂等产品中^[2]。工业上,在丙酸甲酯和正丙醇通过酯交换法生产丙酸丙酯的过程中,反应精馏塔的塔顶会产生大量的丙酸甲酯和甲醇共沸物,其中丙酸甲酯循环使用,而甲醇作为基本有机原料^[3]可用于合成多种有机产品。常压下丙酸甲酯和甲醇会形成最低二元共沸物,通过普通精馏难以实现两者的分离。

根据文献报道^[4-8],醇和酯共沸物的分离工艺一般有萃取精馏、共沸精馏、变压精馏、渗透气化和吸附法等,前 3 种已在工业上得到广泛应用。萃取精馏是通过加入某种高沸点的质量分离剂来增大组

分间的相对挥发度,实现共沸物的分离;共沸精馏是向共沸溶液中加入第三组分,使该组分能与原有溶液中的一个或多个组分形成共沸物,实现原有共沸物的分离;变压精馏是通过压力改变使共沸物系的共沸组成发生改变来分离压力敏感物系。相比于萃取精馏和共沸精馏,变压精馏不需要引入第三组分,能够实现热耦合且操作简单。

甲醇-丙酸甲酯是压力敏感物系,可以采用变压精馏实现二者的分离。由于在变压精馏的基础上进行完全热耦合能够最大限度节省能量,减少工艺系统中公用工程的消耗,国内外学者们^[9-12]对于热耦合的研究较多。在甲醇与丙酸甲酯的分离工艺中,传统的变压精馏分离能耗高,因此本文采用完全热耦合常压-加压精馏工艺,利用 Aspen Plus 模拟软件对甲醇与丙酸甲酯的分离过程进行模拟与优化,以达到降低能耗的目的。

1 耦合变压精馏工艺

1.1 工艺原理

变压精馏是利用恒沸物在某个适当的压力范围

收稿日期:2019-01-18

第一作者:男,1993年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

内组成改变 5% (摩尔分数) 及以上或共沸点消失的现象来实现精馏分离的目的。当两种物料间温差在 15 ℃ 以上时, 可以进行换热。

进行工艺设计时, 两塔操作压力不同, 在选取冷却介质时只需考虑常压塔冷凝器的换热, 原因为冷却介质如果满足低压塔冷凝器的换热即可以满足高压塔冷凝器的换热要求。低压塔操作压力设定为 101 kPa, 可以选取廉价的 32 ℃ 循环冷却水作为制冷剂; 两塔压差越大, 两个塔的共沸组成变化越大, 循环流量和能耗就越小^[13-14]。当高压塔操作压力低于 500 kPa 时, 选用低压蒸汽进行换热可以减少操作费用。当操作压力为 500 kPa 时, 高压塔塔釜温度为 140 ℃, 仍可以利用低压蒸汽进行换热, 而且对设备要求不高, 又能减少设备投资。因此, 设定高压塔操作压力为 500 kPa。

从图 1 和图 2 可以看出, 随着体系压力的改变, 共沸物的共沸组成和温度发生了明显的变化。随着系统压力由 101 kPa 升高至 500 kPa, 共沸物中甲醇的摩尔分数由 70.66% 升至 80.79%, 共沸温度由 61.77 ℃ 升至 110.27 ℃, 表明了工艺的可行性。

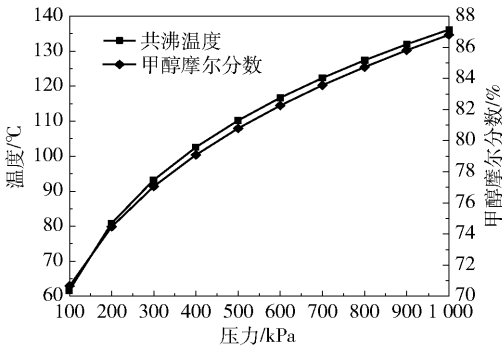


图 1 压力对共沸温度及组成的影响

Fig. 1 Effect of pressure on the azeotropic temperature and composition

1.2 工艺流程

传统变压精馏工艺流程如图 3 (a) 所示, 常压塔塔釜采出可以得到高纯度的甲醇, 塔顶的物料进入到高压塔继续精馏分离; 高压塔塔顶物料经泵循环送回至常压塔, 高压塔塔釜采出得到高纯度的丙酸甲酯。本文的工艺流程如图 3 (b) 所示, 在传统变压精馏的基础上, 通过调节高压塔塔顶的回流比, 使常压塔再沸器所需热量由高压塔冷凝器的冷量提供。

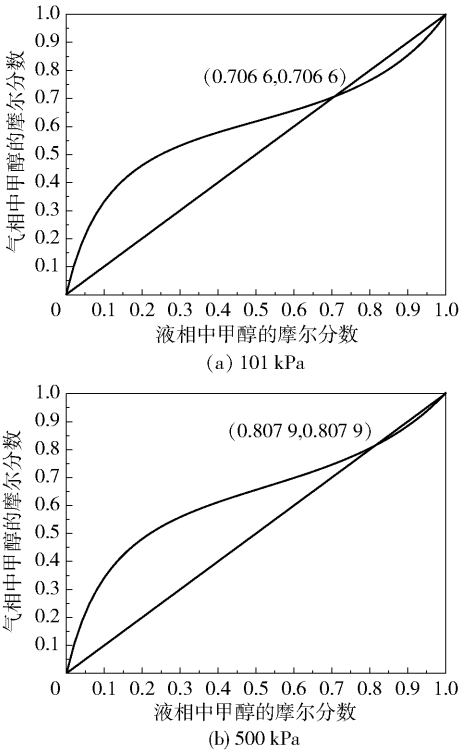


图 2 甲醇-丙酸甲酯体系中甲醇的 y-x 相图
Fig. 2 y-x phase diagram of methanol in a methanol-methyl propionate system

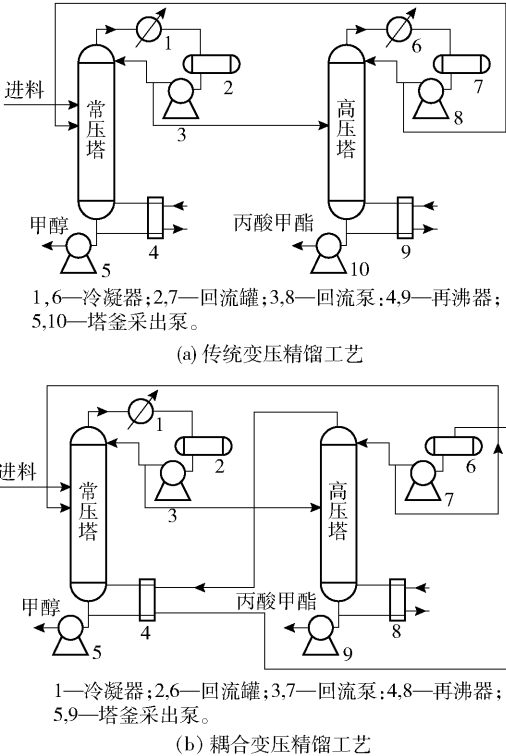


图 3 甲醇与丙酸甲酯分离工艺流程
Fig. 3 Process for separation of methanol and methyl propionate

2 工艺流程模拟

2.1 物性方法选择

甲醇-丙酸甲酯是极性非理想物系,分离过程中的压力不超过 1 MPa,因此理论上非随机(局部)双液体模型方程(NRTL)、WILSON、通用化学模型(UNIQUAC)等热力学方法都可以用于计算此物系。王菊等^[15]利用甲醇-丙酸甲酯的常压气液相平衡数据,通过 Aspen Plus 中的 Data Regression 模块回归了甲醇-丙酸甲酯的 WILSON 和 NRTL 模型二元相互作用参数。韩淑萃等^[16]采用以苯酚为萃取剂的萃取精馏工艺,选用 NRTL 模型,利用 Aspen Plus 模拟获得较优的分离工艺参数,并用实验验证了萃取精馏工艺的可行性。因此,本文采用 NRTL 模型计算该体系是合理的。NRTL 热力学模型参数如表 1 所示。

表 1 甲醇-丙酸甲酯的 NRTL 模型二元交互参数

Table 1 Binary interaction parameters of the NRTL model for methanol-methyl propionate

a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}
0	0	173.8	276.08	0.3

组分 i 为甲醇,组分 j 为丙酸甲酯。

2.2 分离任务

本文以 1 000 kg/h 共沸物料为原料,其中丙酸甲酯的质量分数为 52%,模拟分离要求见表 2。

表 2 产品分离要求

Table 2 Product separation requirement

流股	流量/ ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	组成	质量分数
进料物流	1 000	甲醇	0.48
		丙酸甲酯	0.52
常压塔塔釜采出		甲醇	≥ 0.999
高压塔塔釜采出		丙酸甲酯	≥ 0.999

2.3 初始模拟

将常压塔定义为 T1,高压塔定义为 T2。精馏塔采用 RadFrac 模块,选用 NRTL 方程描述该体系模拟工艺流程。增加流程设计规定,改变高压塔回流比,实现常压塔再沸器物料和高压塔冷凝器物料换热。以高压塔塔顶采出的物料作为撕裂物流,通过对工艺流程作总物料衡算和组分物料衡算,为循环

物流赋初值,减少迭代次数。

初始模拟条件下,常压塔和高压塔理论板数都设置为 30(包括再沸器和冷凝器),两塔进料位置都设置在中间塔板上,循环物料进料位置为第 20 块塔板,常压塔和高压塔的回流比都设置为 3。运行模拟文件后,常压塔再沸器温度为 69.1 °C,高压塔冷凝器温度为 110.3 °C;高压塔冷凝器热负荷为 -1 510.24 kW,常压塔再沸器的热负荷 1 604.02 kW。因此,可以通过调节高压塔塔顶回流比使这两股物流进行热耦合。使用 Aspen Plus 中的灵敏度分析工具,以塔釜产品纯度为约束变量,选择高压塔再沸器热负荷最低为目标函数,寻找最优的工艺参数。

3 流程工艺参数优化

3.1 常压塔工艺参数优化

3.1.1 理论板数

理论板数对分离效率与热负荷的影响如图 4 所示。在塔板数少于 31 块理论板时,随着理论塔板数的增加,甲醇和丙酸甲酯的质量分数逐渐增大,T2 塔釜能耗逐渐减小。当塔板数增至 31 时,塔釜甲醇质量分数为 99.94%,丙酸甲酯质量分数为 99.95%,达到分离要求。随着塔板数的继续增加,产品质量分数增加和 T2 塔釜能耗降低均变缓,而且设备费用也会增加。综合考虑能耗和设备费用,最优 T1 塔理论板数选为 31。

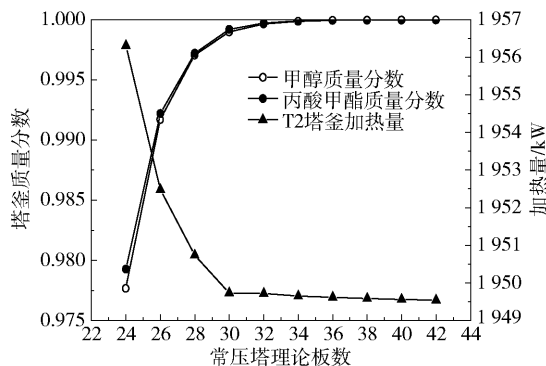


图 4 常压塔理论板数对全塔分离效率和热负荷的影响

Fig. 4 Effect of the theoretical plate number of an atmospheric column on the separation efficiency of the whole tower and heat load

3.1.2 回流比

回流比在精馏操作过程中是一个非常重要的参数,其值会影响精馏操作中的设备费用和能耗费用。如图 5 所示,随着回流比的增大,塔釜甲醇和丙酸甲

酯的质量分数增加,T2 塔釜能耗成正比例增加。回流比小于 2.5 时,随着回流比的增大,塔釜甲醇和丙酸甲酯的质量分数迅速增加,同时回流比增大会导致 T2 塔釜能耗逐渐增大。当回流比大于 2.5 时,对分离要求影响不大,而 T2 塔釜能耗随之增大,故选择适宜回流比为 2.5。

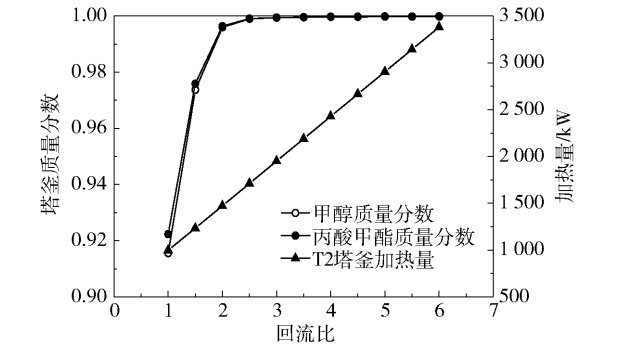


图 5 常压塔回流比对全塔分离效率和热负荷的影响
Fig. 5 Effect of reflux ratio of the atmospheric pressure column on the separation efficiency of the whole tower and heat load

3.1.3 进料位置

原料和循环物料进料位置对分离效率和热负荷的影响见图 6、7。可以看出,随着进料位置的下移,两塔的产品质量分数先缓慢减小,后迅速减小;T2 塔釜能耗先减小后增大。故存在最优进料位置,在满足产品纯度要求下,使 T2 塔釜能耗最低。从图中曲线变化趋势可以得出,原料和循环物料最优进料板位置分别为第 9 和第 14 块塔板。

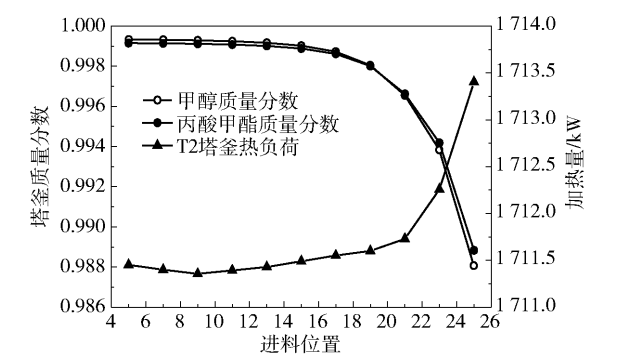


图 6 原料进料位置对全塔分离效率和热负荷的影响
Fig. 6 Effect of feeding position of raw materials on the separation efficiency of the whole tower and heat load

3.2 高压塔工艺参数优化

同 3.1 节,对高压塔的工艺参数进行优化。由于回流比是用于实现两塔的完全热耦合,因此在优

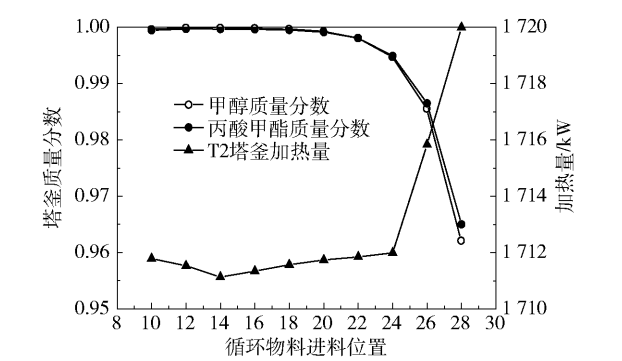


图 7 循环物料进料位置对全塔分离效率和热负荷的影响
Fig. 7 Effect of the feeding position of materials in circulation on the separation efficiency of the whole tower and heat load

化参数中不包括回流比,只需对 T2 塔的理论板数和进料位置进行优化。如图 8 所示,随着塔板数的增加,两塔产品质量分数先迅速增大后基本保持不变,T2 塔釜能耗先增大后趋于不变。如图 9 所示,随着进料位置的下移,两塔产品的质量分数先增大后基本保持不变,T2 塔釜能耗先增大后趋于稳定。最后得到 T2 塔最优工艺参数为理论塔板数 21,进料位置第 13 块塔板,回流比 3.3。

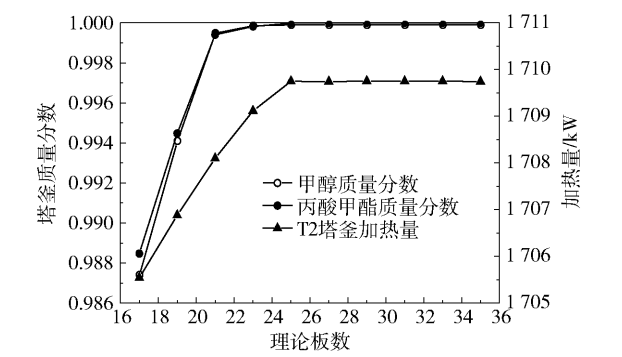


图 8 高压塔理论板数对全塔分离效率和热负荷的影响
Fig. 8 Effect of the theoretical plate number of the high pressure tower on the separation efficiency of the whole tower and heat load

4 模拟结果

甲醇与丙酸甲酯分离的能量消耗见表 3。可以得出,相比于传统变压精馏,耦合变压精馏可节约能耗 48.8%。其中蒸汽的价格为 200 元/t,冷却水价格为 0.2 元/t,年运行时间按 8 000 h 计算,可节省循环水和蒸汽的费用总计约 448 万元。

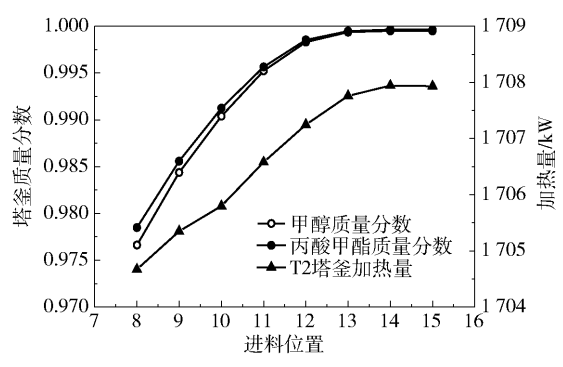


图9 高压塔进料位置对全塔分离效率和热负荷的影响

Fig.9 Effect of the feeding position of the high pressure tower on the separation efficiency of the whole tower and heat load

表3 能耗比较

Table 3 Energy consumption comparison

工艺	冷凝器热负荷/kW	再沸器热负荷/kW
传统变压精馏	-3 260. 62	3 310. 61
耦合变压精馏	-1 658. 31	1 708. 30

图10是耦合变压精馏工艺下常压塔各塔板上的气液相组成分布。在常压塔内,从塔顶至塔底甲醇无论是在气相还是液相中含量均逐步升高,轻组分丙酸甲酯的含量均逐步降低,至塔底接近为甲醇的纯组分。从含量变化趋势来看,塔顶组成近似为101 kPa下甲醇和丙酸甲酯的共沸组成,表明常压塔实现了甲醇的有效分离。

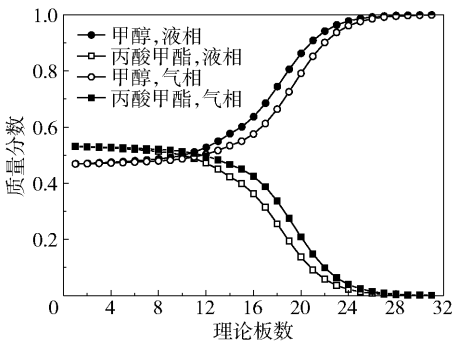


图10 T1塔组成分布

Fig.10 Distribution of composition in the T1 tower

图11是耦合变压精馏工艺下高压塔各塔板上的气液相组成分布。在高压塔内,从塔顶至塔底丙酸甲酯无论是在气相还是液相中含量均逐步升高,甲醇的含量均逐步降低,在塔底接近为丙酸甲酯的纯组分。从组分含量变化趋势来看,塔顶组成近似

为500 kPa下甲醇和丙酸甲酯的共沸组成,表明高压塔可实现丙酸甲酯的有效分离。

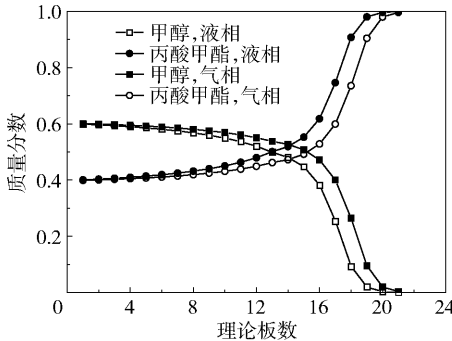


图11 T2塔组成分布

Fig.11 Distribution of composition in the T2 tower

5 结论

(1)选用严格精馏模块,利用NRTL热力学模型对甲醇与丙酸甲酯耦合变压精馏分离工艺进行模拟,得到纯度为99.95%的甲醇和纯度为99.94%的丙酸甲酯,达到分离目标。

(2)以高压塔塔釜能耗最低为优化目标,对工艺参数进行优化,得到合理的工艺参数为:常压塔的理论板数31,回流比2.5,进料位置第9块塔板,循环物料进料位置第14块塔板;高压塔操作压力500 kPa,理论板数21,进料位置第13块塔板,回流比3.3。与传统变压精馏相比,采用耦合变压精馏工艺,每年可节约能耗48.8%,减少公用工程费用448万元。

参考文献:

[1] 徐红,魏巍,虞昊,等. 反应精馏合成丙酸丙酯模拟与动力学[J]. 石油学报(石油加工),2015,31(6):1363-1369.

XU H, WEI W, YU H, et al. Simulation and reaction kinetics of synthesis of propyl propionate by reactive distillation [J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section),2015,31(6): 1363-1369. (in Chinese)

[2] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,2015.

CHENG N L. Solvent manual [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015. (in Chinese)

[3] 李林. 甲醇合成及精馏单元的能效优化[J]. 化工管理,2018(35):95-96.

LI L. Energy efficiency optimization of methanol synthesis and distillation unit [J]. Chemical Management,2018 (35): 95-96. (in Chinese)

- [4] 郑鹏,苏强德. 萃取精馏法精制碳酸二甲酯的过程模拟研究[J]. 广东化工, 2012, 39(7):48-49.
ZHENG P, SU Q D. Simulation study of the dimethyl carbonate purification by extractive distillation [J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(7): 48-49. (in Chinese)
- [5] 杨洪先,屈一新,王玉红,等. 恒沸精馏乙酸丁酯和正丁醇过程的优化[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(4):470-482.
YANG H X, QU Y X, WANG Y H, et al. Optimization in separating butyl acetate and n-butanol by azeotropic reaction distillation [J]. Computers and Applied Chemistry, 2009, 26(4): 470-482. (in Chinese)
- [6] SHIRSAT S P, DAWANDE S D, KAKADE S S. Simulation and optimization of extractive distillation sequence with pre-separator for the ethanol dehydration using n-butyl propionate[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(12):2163-2169.
- [7] 石博文,武文娟,谭泽宇,等. 富马酸混合醇酯-醋酸乙烯酯的制备和表征[J]. 山东化工, 2016, 45(13):13-17.
SHI B W, WU W J, TAN Z Y, et al. The synthesis and properties characterization of fumaric acid mixed alcohol ester-vinyl acetate [J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(13):13-17. (in Chinese)
- [8] 关昶,丁斌,郝凤岭,等. 酯交换-吸附脱甲醇工艺制备碳酸异辛酯的研究[J]. 化学世界, 2016, 57(2): 113-117.
GUAN X, DING B, HAO F L, et al. Study on the preparation of 2-ethylhexyl carbonate by transesterification-adsorption of methanol [J]. Chemical World, 2016, 57(2): 113-117. (in Chinese)
- [9] 何晓旭,钱欣瑞,鄢烈祥,等. 热集成变压精馏分离乙二胺-水共沸体系的模拟优化[J]. 化工进展, 2018, 37(6):2426-2431.
HE X X, QIAN X R, YAN L X, et al. Simulation and optimization for azeotrope of ethylenediamine-water based on heat-integrated pressure-swing distillation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(6):2426-2431. (in Chinese)
- [10] QASIM F, SHIN J S, PARK S J. A simulation study on selection of optimized process for azeotropic separation of methanol and benzene: internal heat integration and economic analysis [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(5):1185-1194.
- [11] MA Y J, LUO Y Q, ZHANG S, et al. Simultaneous optimization of complex distillation systems and heat integration using pseudo-transient continuation models [J]. Computers and Chemical Engineering, 2018, 108:337-348.
- [12] DÍAZ V H G, TOST G O. Ethanol and isobutanol dehydration by heat-integrated distillation[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 108: 117-124.
- [13] WANG Y L, CUI P Z, ZHANG Z. Heat-integrated pressure-swing-distillation process for separation of tetrahydrofuran/methanol with different feed compositions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(17):7186-7194.
- [14] 王万玲. 萃取精馏与变压精馏分离 MIBK-正丁醇共沸物的工艺优化与控制方案[D]. 青岛:青岛科技大学, 2015.
WANG W L. Optimization and control for MIBK-n-butanol azeotropic system using extractive distillation and pressure-swing distillation[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2015. (in Chinese)
- [15] 王菊,谭平华,宋吉英. 甲醇-丙酸甲酯二元体系汽液平衡数据的测定与关联[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2017, 42(2):65-69.
WANG J, TAN P H, SONG J Y. Vapor-liquid equilibrium measurements and correlation of the methanol-methyl propionate binary system [J]. Natural Gas Chemical Industry (C1 Chemistry and Chemical Industry), 2017, 42(2): 65-69. (in Chinese)
- [16] 韩淑萃,杨金杯. 丙酸甲酯和甲醇共沸物萃取精馏分离工艺的研究[J]. 现代化工, 2018, 38(7):214-218.
HAN S C, YANG J B. Separation of methyl propionate-methanol azeotrope by extractive distillation[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(7): 214-218. (in Chinese)

Process simulation and optimization of the separation of a methanol-methyl propionate azeotropic system by coupled pressure swing distillation

ZHENG MingShi¹ SONG Ze² LI QunSheng^{1*} AN YongSheng¹ ZHANG ShuPing¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. High School Affiliated to Peking University, Beijing 100080, China)

Abstract: In the process of transesterification of methyl propionate and n-propanol to produce n-propyl propionate, a large number of azeotropes of methyl propionate and methanol are produced at the top of the reactive distillation column, and methyl propionate needs to be recycled by separation. A coupled variable pressure distillation process has been proposed to achieve this, and Aspen Plus process simulation software has been used to design and simulate the process using the NRTL thermodynamic model. Taking the purity of the tower kettle product as the constraint variable and the energy consumption of the high-pressure tower reboiler as the optimization target, the theoretical plate number, feed position and reflux ratio were optimized. The optimized parameters were as follows: number of theoretical plate for the atmospheric pressure column = 31, mass reflux ratio = 2.5, feed at position 9, feed plate position of circulating materials at position 14; for the high pressure column, operating pressure = 500 kPa, number of theoretical plates = 21, feed at position 13, reflux ratio = 3.3. Under these conditions, high purity-methanol (99.95wt%) and methyl propionate (99.94wt%) were obtained. Compared with the traditional variable pressure distillation, the coupled variable pressure distillation process can reduce energy consumption by 48.8%.

Key words: methyl propionate; methanol; coupled variable pressure distillation; simulation and optimization; energy saving

(责任编辑:吴万玲)