

# 一步法生产乙醛的动态实时模拟

田文德 万 斌 姚 飞\*

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 对一步法乙醛生产流程进行了动态模拟,对重点设备氧化反应器和成品塔进行了研究。为了处理好动态模型中多个快速反应间的相互联系,从总体角度对各反应的最快速率进行了限制。针对精馏塔实时动态模型中活度系数求解困难的问题,充分利用 Wilson 活度系数模型和 Unifac 活度系数模型各自的优势,采用双层法计算活度系数。并成功地将它们应用于实践中,效果良好。

**关键词:** 动态模拟; 乙醛

**中图分类号:** TQ 018

## 引 言

乙醛是一种重要的中间体,主要用于生产醋酸、醋酐、醋酸酯、醋酸乙烯、丁醇和 2-乙基己醇等重要的基本有机化工产品。目前,工业上乙醛的生产方法主要有四种,即乙炔在汞盐催化下液相水合法、乙醇氧化脱氢法、丙烷-丁烷直接氧化法和乙烯在钯盐催化下均相络合催化氧化法。实际生产中,乙烯氧化法中的一步法是以乙烯为原料一步合成乙醛,具有工艺过程简单、反应条件缓和、选择性高等优点,被认为是已工业化方法中最经济的方法,已成为许多国家生产乙醛的主要方法<sup>[1]</sup>。然而,有关该方法动态实时模拟的例子较少。这主要由两个原因造成:(1) 乙烯氧化反应器反应网络复杂,相互影响;(2) 在精馏塔模拟中,乙醛-水物系易形成氢键,非理想程度大。针对第一个问题,本文考虑了反应的全局情况,对各快速反应的最大反应速率进行了限制,解决了各反应间的相互影响问题,动态地反映出了不同时刻的“氧化度”。对于第二个问题,本文在 Wilson 和 Unifac 活度系数模型的基础上,利用双层法的思想,提出了一种新的活度系数计算方法,它充分吸收了上两种模型的优点,完全能满足动态实时模拟的要求。

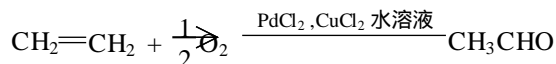
由此建立起来的动态实时模拟系统,能较真实地反映装置开停车及事故状态下的动态效果,可用

于生产工艺优化和控制方案的研究,也可用于技术操作人员的现场培训。

## 1 氧化反应器模型

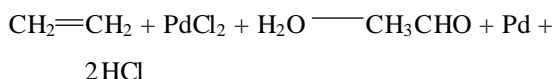
### 1.1 反应速率的确定<sup>[1]</sup>

乙烯钯盐络合催化氧化的反应式为



该反应实际上是分三步完成的,即

(1) 乙烯的羧化反应



(2) Pd 的氧化反应



(3) 氯化亚铜的氧化反应



它们的反应速率方程分别为

$$R_1 = k_1 \times \frac{c(\text{PdCl}_2) \times c(\text{C}_2\text{H}_4)}{(c(\text{Cl}^-))^2 \times c(\text{H}^+)} \quad (1)$$

$$R_2 = k_2 \times (c(\text{CuCl}_2))^2 \times c(\text{Pd}) \quad (2)$$

$$R_3 = k_3 \times (c(\text{CuCl}))^2 \times (c(\text{HCl}))^2 \times (c(\text{O}_2))^{1/2} \quad (3)$$

其中:  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  分别为反应(1)、(2)和(3)的反应速率,  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $k_1$ 、 $k_2$  和  $k_3$  分别为反应(1)、(2)和(3)的反应速率常数,  $\text{kmol}^2 \cdot (\text{m}^3)^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $(\text{m}^3)^2 \cdot \text{kmol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $(\text{m}^3)^{3.5} \cdot \text{kmol}^{-3.5} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $c$  为浓度,  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

一步法中羧化反应(1)和氧化反应(2)、(3)是同

收稿日期: 2000-03-29

第一作者: 男, 1973 年生, 博士生

\*通讯联系人

时进行的,由于催化剂溶液氧化度不同,两反应的速度是变化的,当它们的反应速率相等时便达到恒定态,这是由一定的氧化度所决定的。氧化度直接决定了反应情况的好坏,而实际工业生产这种氧化度的控制又是通过  $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度来实现的。因此,是否能够动态、准确地描述不同反应情况下的各种催化剂离子的浓度便成为氧化反应器模型是否成功的标志。

本文所建立的反应器的动态实时模型,与稳态模型有着根本的不同。动态模拟的计算过程必须在各个时间积分步长内完成,积分步长的大小直接影响到模拟的精度和速度。积分步长过大,虽然可提高运算速度,但计算精度下降,甚至导致系统崩溃;减小积分步长,可以使模拟结果与实际情况更为符合,但却牺牲了计算速度,而且有可能使计算发散,得出错误的结论。因此,必须全面考虑,选择一合适的积分步长。根据我们的经验,通常取为 0.5 s。

积分步长确定后,又出现了下面的问题:有些反应的反应速率较大,在一个积分步长的时间内,可能将反应物全部消耗完,这时如果不对其进行正确处理的话,会导致物料不守恒,计算溢出,后果不堪设想。反应(1)中也面临着同样的问题。作为催化剂的  $\text{PdCl}_2$  和  $\text{CuCl}_2$  的质量浓度分别为 0.3 g/L 和 65 g/L,在反应物料中的量都很少,在 0.5 s 的积分时间内,足以将其全部消耗掉。但如果将所有的反应作为一个整体来看,就会发现物质在不断消耗的同时也在不断地产生,这种消耗和生成是同时进行的,物质的质量浓度的变化是逐渐进行的。因此本文对各反应的反应速率进行了合理的限制,即

$$R_1 = f_{\min}(R_2, R_3 + c(\text{PdCl}_2)/dt) \quad (4)$$

$$R_2 = f_{\min}(R_3, f_{\min}(R_2 + c(\text{Pd})/dt, R_3 + c(\text{CuCl}_2)/2/dt)) \quad (5)$$

$$R_3 = f_{\min}(R_4, R_3 + c(\text{CuCl})/2/dt) \quad (6)$$

其中:dt 为积分时间, h;  $f_{\min}$  为求取其括号内两数中较小者的运算符号。

在具体应用式(4~6)时,应首先根据动力学方程(1),(2),(3)确定  $R_1, R_2, R_3$  中的最小者,以最小者为基准调整  $R_1, R_2$  和  $R_3$ 。

## 1.2 反应器模型的建立

本反应器为立式鼓泡反应器,气液相浓度、温度都比较均一,因此将其作为全混釜来处理。物料衡算和热量衡算如下:

$$\frac{d(n \cdot x_{zi})}{dt} = \sum_j (q_{F,j} \cdot x_{F,j,i}) - \sum_j (q_{V,j} \cdot x_{y,i}) - \sum_j (q_{L,j} \cdot x_{x,i}) + V \cdot \sum_j R_{ji} \quad (7)$$

$$\frac{d(n \cdot H_Z)}{dt} = \sum_j (q_{F,j} \cdot H_{F,j}) - H_V \cdot \sum_j q_{V,j} - H_L \cdot \sum_j q_{L,j} \quad (8)$$

其中: $n$  为总物料量, kmol;  $z_i$ 、 $x_{F,j,i}$ 、 $y_i$  和  $x_i$  分别为组分  $i$  在反应器总物料、第  $j$  股进料、反应器中气相和液相进料中的摩尔分数;  $q_{F,j}$ 、 $q_{V,j}$  和  $q_{L,j}$  分别为第  $j$  股进料流量、第  $j$  股气相出料流量和第  $j$  股液相出料流量, kmol/h;  $H_{F,j}$ 、 $H_Z$ 、 $H_V$  和  $H_L$  分别为第  $j$  股进料的焓、反应器总物料焓、反应器气相焓和反应器液相焓, J/mol。

汽液平衡计算采用定容闪蒸模型<sup>[2]</sup>。

由于在每一积分时间内,都可能各种操作发生,积分函数是不连续的,所以采用显式欧拉法进行积分。实际计算表明,该法计算速度快、稳定、结果准确,完全可以满足动态实时模拟的要求。

## 2 动态精馏塔中汽液平衡的计算

动态精馏塔模型<sup>[3]</sup>是基于理想物性体系得出的,未对非理想物性体系进行考虑。而乙醛装置中的精馏物系为乙醛-水,高度非理想,在汽液平衡计算中必须进行校正。

在压力不太高时,气相可作为理想气体处理,同时压力对液相摩尔体积影响较小,此时由相平衡准则可得

$$Y_i \cdot p = x_i \cdot p_i^s \quad (9)$$

其中: $p_i^s$  为组分  $i$  在体系温度  $T$  时的饱和蒸气压; $x_i$  为组分  $i$  的活度系数。

出于实时模拟对计算速度的需要,  $p_i^s$  采用方程形式简单的单参数方程 Clapeyron 方程:

$$p_i^s = p_c \exp(h \cdot (1 - \frac{T_c}{T})) \quad (10)$$

其中: $T_c$  和  $p_c$  分别为临界温度和临界压力;  $h$  为方程参数。

但方程(10)的精确度有限,故本文采用严格的饱和蒸气压多项式方程对方程参数进行定期校正,提高计算精度。

目前,计算活度系数  $x_i$  的模型有 Wilson、NRTL、McCann 和 Unifac 模型<sup>[4]</sup>。Wilson 模型具有公式简单和适用范围广的优点,但不能应用于部

分互溶系统。NRTL 和 McCann 模型可同时适用于互溶和部分互溶系统,但公式复杂。上述三种模型应用于多元混合物时,模型参数均需由各对二元系的汽液平衡资料确定,但实践中二元资料很难搜集齐全,因此应用范围受到限制。Unifac 模型则有效地克服了此困难。它由二元汽液平衡资料关联得到各对官能团间的作用参数,在实际应用时只需物质的分子式,而无需任何汽液平衡资料。但该模型具有一定的近似性。出于动态模拟对计算速度的要求,本文采用了双层法的思想,活度系数模型形式上采用较简单的 Wilson 模型,同时利用通用性好的 Unifac 模型计算确定 Wilson 模型的模型参数。

### 3 模拟结果与讨论

本动态实时模拟软件已成功地应用于扬子石化公司年产 6 万 t 的乙醛生产装置。

氧化反应器中铜催化剂的组成对粗乙醛质量分数的影响如图 1 所示。图 1 中,乙醛浓度随  $\text{Cu}^+$  比例的提高而上升。这是由于  $\text{Cu}^+$  比例的提高意味着催化剂体系还原能力的提高,即反应 (1) 和 (2) 速度加快,导致乙醛的转化率提高。但同时会导致  $\text{Cu}^{2+}$  比例减小,氧化能力减弱,如果不加以控制,使整个氧化还原体系遭到破坏。因此,在实际生产中,对  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  % 是严格控制的,一般控制在 40 % ~ 50 %。如果该比例过低,可通过适当补加盐酸来加快反应 (3),以生成更多的  $\text{Cu}^+$ 。而如果该比例过高,则可通过补加水来加快反应 (1) 和 (2),以加快  $\text{Cu}^+$  的消耗。

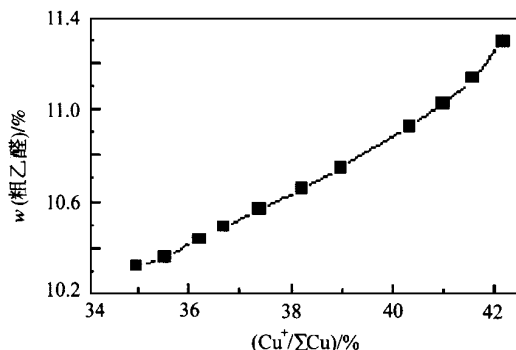


图 1 催化剂氧化度对粗乙醛浓度的影响

Fig. 1 Effect of the oxidizability of catalyst on the concentration of raw acetaldehyde

乙醛成品塔操作参数的模拟值同现场值的比较见表 1,温度分布和组成分布见图 2。由表 1 可以看

表 1 乙醛成品塔现场操作值和模拟计算值的比较

Table 1 Comparison of operation value with simulation value on refined acetaldehyde tower

	$p$	$p_1$	$p_2$	$q$	$t$	$t_{25}$	$t_{13}$	$t_8$
	/ MPa	/ Pa	/ Pa	/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	/	/	/	/
操作值	0.12	19 000	3 800	9	43	44	60	70
模拟值	0.12	18 874	3 320	11.89	42.91	43.72	60	69.56

	$t_{1,2}$	$t_{2,3}$	$t$	$q_v$	$w(\text{乙醛})$	$w(\text{乙醛})$
	/	/	/	/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	/ %	/ %
操作值	120	124	128	11	99.90	0.1
模拟值	120	126.8	128.1	8.46	99.66	0.01

出,精馏塔的各操作值的模拟结果还是比较令人满意的。而温度分布和组成分布则更能体现出一定的实际价值。由图 2 可以看出,温度在第 10 块板有一个突跃。同时从图 3 可知,组成在此处也有了一个较大的变化。通过扰动曲线比较,发现该处即是灵

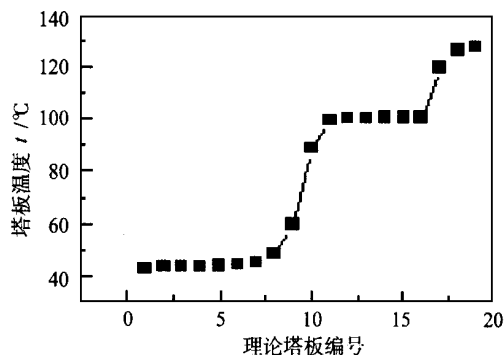


图 2 成品塔塔板温度分布

Fig. 2 Temperature distribution of production tower plate

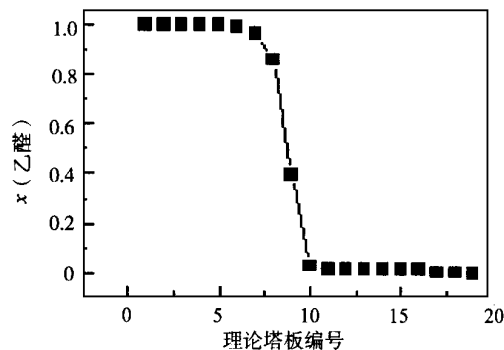


图 3 成品塔塔板液相组成

Fig. 3 Liquid composition of production tower plate  
敏板,是实际操作中控制精馏段操作状况的一个重要指标。同样,在第 17 块板也有一个温度和组成的突变,该处为进料板,是由于进料中的乙醛在此处大

量蒸发而引起的。由上面的分析可以看出,乙醛-水体系确是一非理想体系,不同情况下其汽液平衡变化是极大的,因此采用一定手段来校正活度系数也是非常必要的。如前所述,由于采用了双层法的思路,将 Wilson 模型和 Unifac 模型的优点融为一体,使计算精度和速度都得到了提高。实际计算表明,将这样的活度系数模型加入到动态模拟系统中,整个系统的计算速度没有丝毫的减弱。

上述两种方法不但能用于乙醛流程的动态实时模拟,更重要的是它们具有很大的通用性,也可应用于其它工艺流程的模拟,在建立通用的化工流程动态实时模拟系统时尤为有用。这样建立的模拟系统,具有模型参数少、计算精度高、应用范围广、程序可移植性高和易于进行系统维护的优点。

## 4 结 论

在具有多个反应的反应器模拟过程中,正确地处理各反应间的相互联系是非常重要的。出于动态模拟本身的要求,会使那些速度较快的反应处理起来比较困难。本文提出了一种新的方法,在一个积分时间段内成功地解决了该问题。此外,汽液平衡计算是精馏塔模拟中的重点。在非理想体系中,不进行活度系数的计算是非常不妥的。本文利用双层法的思想,将 Wilson 和 Unifac 模型巧妙地融为一体,充分发挥了它们各自的优点,克服了它们各自的应用局限性,成功地应用于动态实时模拟,使模拟精度和速度都得到了满足。

### 符 号 说 明

$x(\text{乙醛})$  ——塔板液相乙醛摩尔分数, %

$p$  ——塔顶压力, MPa

$p_1$  ——精馏段压差, Pa

$p_2$  ——提馏段压差, Pa

$q$  ——回流量,  $\text{m}^3/\text{h}$

$t$  ——塔顶温度,

$t_{25}$  ——精馏段第 25 块塔板温度,

$t_{13}$  ——精馏段第 13 块塔板温度,

$t_8$  ——精馏段第 8 块塔板温度,

$t_{1,2}$  ——提馏段第 1 和第 2 填料层间的温度,

$t_{2,3}$  ——提馏段第 2 和第 3 填料层间的温度,

$t$  ——塔釜温度,

$q_v$  ——塔顶产品体积流量,  $\text{m}^3/\text{h}$

$w(\text{乙醛})$  ——塔顶产品中乙醛的质量分数, %

$w(\text{乙醛})$  ——塔釜产品中乙醛的质量分数, %

## 参 考 文 献

- [1] 华东华工学院等合编. 基本有机化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1994. 218
- [2] 徐 颖, 姚 飞, 王健红. A flash model and it's numerical scheme in dynamic process simulation. In: 马润宇. The Third International Joint Symposium between BUCT and CNU. 北京: 北京化工大学, 1996. 114
- [3] 王健红, 姚 飞, 杨祖荣. Generalized rigorous real-time simulation for dynamic distillation process. 见: 沈曾民. 北京化工大学与韩国忠南大学首届学术报告会论文集. 北京: 化学工业出版社, 1994. 114
- [4] 郭天民, 钟银珠, 李再琮. 四种活度系数模型在汽-液平衡和精馏计算中的应用和比较. 化工学报, 1980, 2 (2): 173

## Dynamic simulation of acetaldehyde production with one-step process

TIAN Wen-de WAN Bin YAO Fei

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The situation of reactor with many reactions is studied in this paper. A new method is put forward, and is successfully used to resolve the relationship of reactions. On the other hand, a new way to compute the active coefficient, taking advantage of Wilson model and Unifac model, is proposed by using two-layer concept. The techniques above are successfully applied.

**Key words:** dynamic simulation; acetaldehyde