

碳酸乙烯酯水解法制乙二醇精馏单元的 Aspen Plus 模拟研究

袁朱琳, 恽 庆, 董继红, 邵景玲, 戴 勇

(盐城工学院 化学化工学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:利用化工流程模拟软件 Aspen Plus 对 25 万 t 乙二醇项目精馏单元进行模拟, 选用 WILSON、UNIQUAC、NRTL 3 种物性方法, 用 DSTWU 模块进行简捷计算, 比较后得出 NRTL 物性方法最优; 然后采用 NRTL 物性方法, 用 RadFrac 模块进行严格计算, 并与简捷计算结果比较, 表明物性方法模拟可信; 最后, 对精馏塔的操作变量进行灵敏度分析, 得到 T0501 和 T0502 最佳进料位置、回流比、 $D:F$ 分别 7、0.13、0.13 和 11、0.67、0.97。

关键词:乙二醇; 精馏; Aspen plus; 模拟

中图分类号: TQ824

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2016)03-0069-05

乙二醇是一种重要的有机化工原料, 广泛用于制造聚酯、增塑剂、表面活性剂、油漆、防冻液、吸湿剂等, 其中 90% 以上用于生产聚酯^[1]。目前, 我国乙二醇消费量已占世界需求的三分之一, 国内生产产量已经不能满足市场需要^[2]。

本项目以环氧乙烷为原料年产 25 万 t 乙二醇, 选择碳酸乙烯酯水解法生产, 因为该流程具有高选择性, 低副产物和低能耗的特点。碳酸乙烯酯水解法酯化反应工段与水解反应工段传统工艺仅采用基于四价磷基的均相酯化催化剂, 改进后的工艺采用高分子离子液体催化剂(溴化 1-羟乙基-3-乙烯基咪唑、甲基丙烯酸钠、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯 4 种单体共聚合成)固载到分子筛上制成固体颗粒酯化催化剂和球形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 非均相水解催化剂^[3-5], 减少了催化剂的分离和设备投资。改进后的工艺流程图如图 1 所示。由图 1 可知, 该工艺分为 5 个单元, 分别为预处理、酯化反应、水解反应、二氧化碳分离和乙二醇精馏单元, 其中乙二醇精馏单元是乙二醇生产的重要环节。

本文主要对该项目的乙二醇精馏单元进行 Aspen Plus 模拟分析。双塔精馏制乙二醇工艺流

程如图 2 所示。由图 2 可知, 乙二醇精馏单元由 T0501 水精馏塔和 T0502 乙二醇精馏塔两塔组成, 来自二氧化碳分离工段的进料经过 T0501 除水后进入 T0502 进行精馏, 最终得到纯度为 99.8% 的乙二醇产品。

1 乙二醇精馏单元参数模拟

1.1 进料组成

进料的流量为 793.27 kmol/h、温度为 120 °C、压力为 75 kPa, 进料中乙二醇、水、碳酸乙烯酯、其他杂质摩尔含量分别为 76.2%、20.0%、3.3%、0.5%。进料经过 T0501 水精馏塔分离水与乙二醇和碳酸乙烯酯, 要求塔顶水的纯度为 94.0%; T0501 塔釜的乙二醇和碳酸乙烯酯进入 T0502 乙二醇精馏塔进行精馏, 要求塔顶乙二醇的纯度为 99.8%。

1.2 物性选择

在运用 Aspen Plus 进行模拟计算时, 模拟结果准确性的关键是物性方法的选择。不同的物性方法与模型, 会得到不同的模拟结果, 如果选择的物性方法错误, 很容易导致模拟的失败。Aspen Plus 提供的 WILSON (威尔逊方程)、UNIQUAC

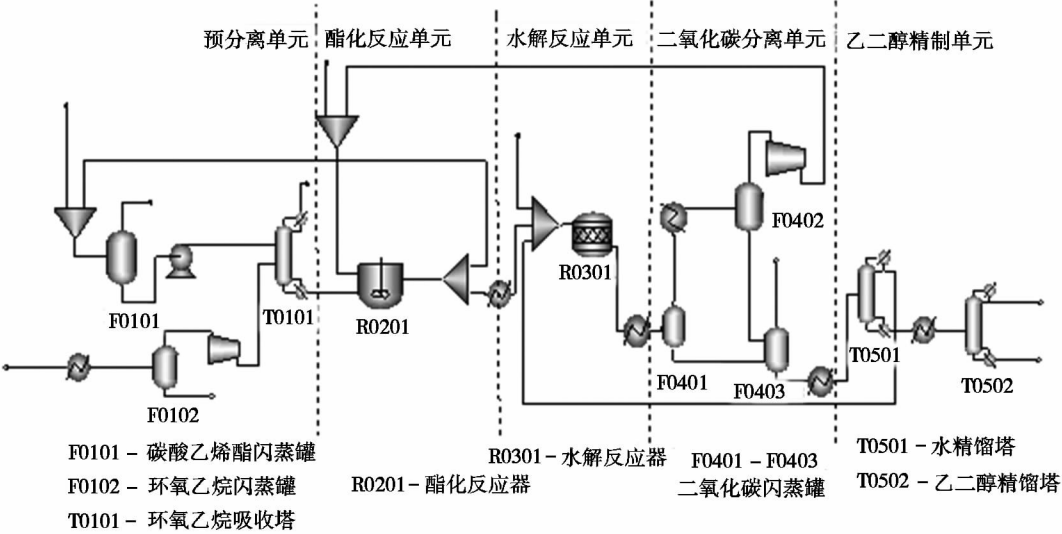


图 1 碳酸乙烯酯水解法制乙二醇工艺流程图

Fig. 1 The process flow diagram of produce ethylene glycol by ethylene carbonate hydrolysis

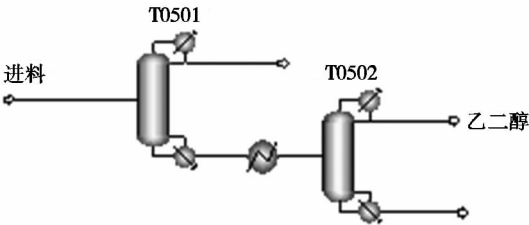


图 2 双塔精馏制乙二醇工艺流程图

Fig. 2 The process flow diagram of distillation of ethylene glycol in twin towers

(通用拟化学方程)和 NRTL(有规双液方程)3 种物性方法都适用于本乙二醇精馏单元体系^[6]。

用以上 3 种物性方法分别对 T0501、T0502 进行模拟计算,结果如表 1 所示。由表 1 可知,在分离效果相同的情况下,NRTL 物性方法能耗较低,且温度较其他两种更合理,表明 NRTL 方法最优。

1.3 简捷计算

在 Aspen 中 DSTWU 是多组分精馏的简捷设计模块,主要是通过轻重关键组分的回收率,以及

表 1 不同物性方法下模拟结果

Table 1 The simulation results under different physical property methods

参数	WILSON		UNIQUAC		NRTL	
	T0501	T0502	T0501	T0502	T0501	T0502
最小回流比	0.04	0.38	0.02	0.38	0.04	0.38
实际回流比	0.12	0.68	0.07	0.68	0.13	0.67
最小塔板数	5	10	5	10	5	10
实际塔板数	11	18	14	19	11	17
进料板	6	10	7	11	6	10
实际进料板(板上进料)	5	9	6	10	5	9
再沸器热负荷/kw	3 973	18 139	3 827	18 192	3 975	18 143
冷凝器热负荷/kw	2 285	16 324	2 204	16 378	2 289	16 327
塔顶馏出液温度/℃	4	142	-14	142	4	142
塔底温度/℃	186	197	186	197	186	197

回流比与最小回流比得出初始参数。该模块的计算精度不高,常用于初步设计^[7]。通过物料衡算可知 T0501 的摩尔流量为 793.3 kmol/h,定义 T0501 轻关键组分为 H₂O,重关键组分为 C₂H₆O₂;

T0502 轻关键组分为 C₂H₆O₂,重关键组分为 C₃H₄O₃。模拟参数设定如表 2 所示,计算结果见表 1 中的 NRTL 栏。

表 2 双塔简捷计算模拟参数

Table 2 The simulation parameters of simple calculation of twin towers

参数	T0501	T0502
温度/℃	120	/
回流比	3.4 Rmin	1.8 Rmin
冷凝器压力/kPa	60	0.15
再沸器压力/kPa	70	0.30
轻组分回收率	0.990	0.998
重组分回收率	0.009	0.003

表 3 简捷计算与严格计算结果

Table 3 The results of Simple calculation and strict calculation

参数	T0501		T0502	
	DETWU	RadFrac	DETWU	RadFrac
塔顶馏出液温度/℃	4	5	142	140
塔底温度/℃	186	183	197	192
再沸器热负荷/kW	3975	4124	18143	17905
冷凝器热负荷/kW	2289	2539	16327	16179
纯度/mol%	94.4	94.0	99.9	99.8

2 灵敏度分析

灵敏度分析是讨论过程关键操作变量对设计产品的影响,用户可以用它改变一个或多个流程变量并研究该变化对其他变量的影响。为了节省能耗,达到最优的分离效果,实现最大的经济效益,根据表 3 获得的初始参数,对进料位置、回流比、采出量与进料量之比($D:F$),以及精馏塔的热负荷分别进行优化分析,寻找最优的操作参数^[8]。

2.1 进料位置

在其他条件不变的情况下,用塔顶轻关键组分的含量和塔底重组分的含量来衡量精馏塔进料板位置对分离效果的影响。对于 T0501,进料板位置与塔顶 H_2O 含量和塔底 $C_2H_6O_2$ 含量及总负荷 QREB 的关系如图 3 所示。对于 T0502,进料板位置与塔顶产品 $C_2H_6O_2$ 含量和总负荷 QREB 的关系如图 4 所示。

由图 3 可以看出,T0501 进料板位置为 4~7 时,两组分的含量基本保持不变,超过第 7 块塔板时含量下降;在分离效果最高的条件下,第 7 块塔板的热负荷最小,所以,T0501 的最佳进料位置为第 7 块塔板。由图 4 可以看到,T0502 在 11~15 块进料板时,组分的含量变化不大,但热负荷随着

1.4 严格计算

RadFrac 是一个可以模拟普通精馏、共沸精馏、吸收、萃取精馏、汽提、反应精馏、三相(汽-液-液)精馏等过程的 Aspen 严格模拟模块。两相体系、三相体系、液相表现为强非理想性的物系以及窄沸点、宽沸点物系均可用 RadFrac 模块^[8]。其方法是 将简捷计算结果输入 RadFrac 模块进行计算,验证简捷计算的准确性。本文双塔的简捷计算与严格计算结果比较见表 3。由表 3 可知,两者的计算结果相近,说明本文双塔简捷计算结果是可信的。

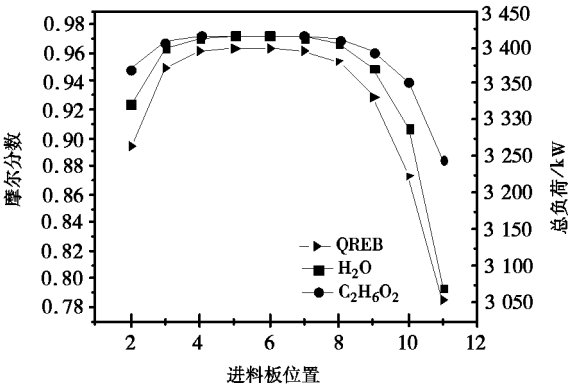


图 3 T0501 进料板位置与组分含量和总负荷关系图

Fig.3 T0501 feed plate location and component content and total load diagram

进料板流量的提升而不断增大,所以,T0502 最佳进料板位置为第 11 块进料板。

2.2 回流比

回流比的大小,对精馏过程的分离效果和经济性有着重要的影响。在维持一定塔顶液相采出量的条件下,通过增加塔顶冷凝量和塔底热负荷,使回流比增大^[9]。对于 T0501,作回流比与塔顶 H_2O 和塔底 $C_2H_6O_2$ 的含量及总负荷 QREB 的关系见图 5;同理对 T0502 作图 6。

由图 5 可知, H_2O 、 $C_2H_6O_2$ 含量均随着回流比的增大先增大后逐渐达到平稳,总负荷随着回

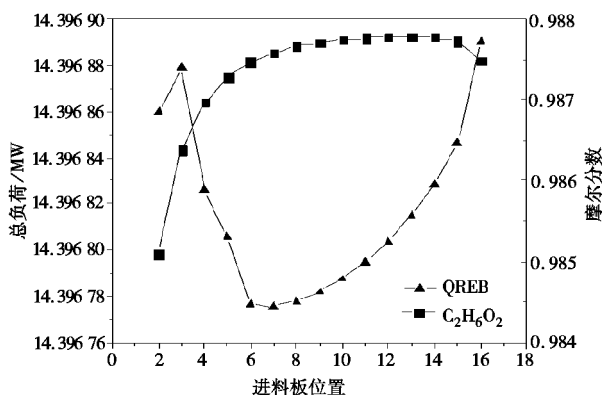


图 4 T0502 进料板位置与轻组分含量和总负荷关系图

Fig. 4 T0502 feed plate position and light component content and total load diagram

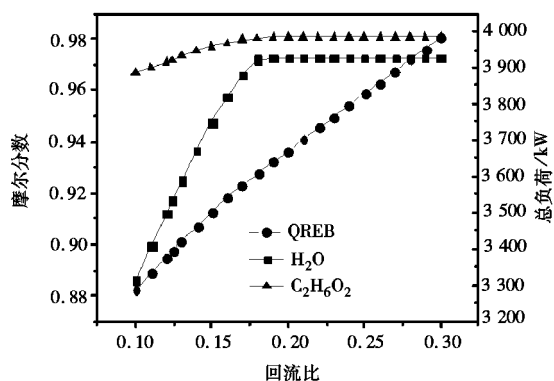


图 5 T0501 回流比与组分含量和总负荷关系图

Fig. 5 T0501 reflux ratio and component content and total load diagram

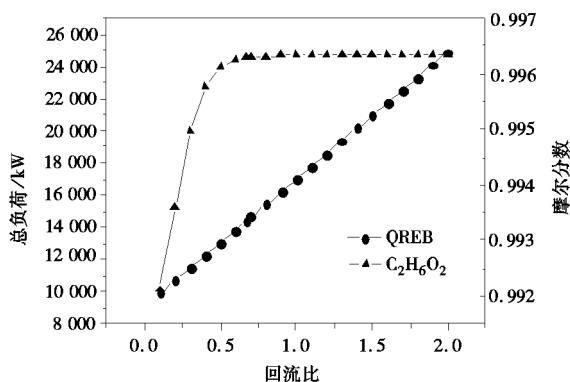


图 6 T0502 回流比与轻组分含量和总负荷关系图

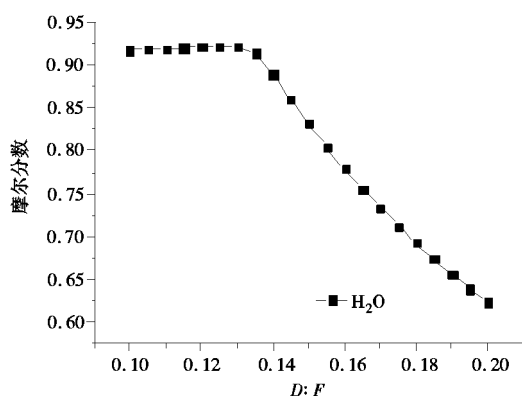
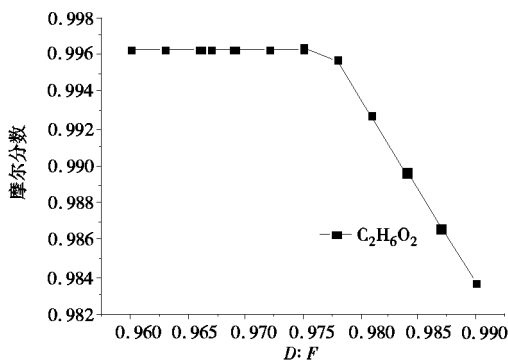
Fig. 6 T0502 reflux ratio and light component content and total load diagram

流比的增大不断增大;回流比为 0.18 时分离效果最好,但由于回流比为 0.18 时总热负荷较大,在充分考虑分离效果以及能耗后,最终确定 T0501 的回流比为 0.13。同理,对图 6 分析,随着回流

比的增加塔顶乙二醇含量不断增加,回流比增加到 0.67 之后继续增加回流比对塔顶轻组分含量影响不大,但热负荷是不断增加的,所以最终确定 T0502 回流比为 0.67。

2.3 采出量与进料量之比

对于 T0501,在塔板数为 11、进料位置为第 7 块板的情况下,改变塔顶采出量与进料量之比 ($D:F$) 得到 $D:F$ 与塔顶 H_2O 含量的关系如图 7 所示。对于 T0502,在塔板数为 17、回流比 0.67、进料位置为第 11 块板的情况下,改变 $D:F$ 得到 $D:F$ 与塔顶 $C_2H_6O_2$ 含量的关系如图 8 所示。

图 7 T0501 $D:F$ 与轻组分含量关系图Fig. 7 T0501 $D:F$ and light component content diagram图 8 T0502 $D:F$ 与轻组分含量关系图Fig. 8 T0502 $D:F$ and light component content diagram

由图 7 可以看出,当 $D:F$ 增加到 0.13 时继续增加将会使水的纯度迅速下降,故 T0501 取 $D:F$ 为 0.13。同理,由图 8 可知,T0502 的 $D:F$ 为 0.97。

3 结论

选用合适的物性方法,先通过简捷计算得出

初始数据,然后用严格计算模块对数据进行检验,并进行灵敏度分析,得到双塔的最优操作参数。对于 T0501,在塔板为 11 的条件下,第 7 块板进料,回流比为 0.13, $D:F$ 为 0.13 最优;对于 T0502,在塔板为 17 的条件下,第 11 块板进料,回流比为 0.67, $D:F$ 为 0.97 最优。

参考文献:

[1] 汤之强,谷彦丽,李金兵. 环氧乙烷/乙二醇生产技术进展 [J]. 广东化工,2013,40(4):73-74.

[2] 蔡丽娟. 乙二醇生产技术的发展及比较分析[J]. 煤化工,2013,41(5):59-62.

[3] 沈文彬,刘定华,刘晓勤. 碳酸乙烯酯水解合成乙二醇的研究进展[J]. 现代化工,2012,32(7):34-38.

[4] 吴青海,任天瑞. 固载化离子液体催化环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯[J]. 过程工程学报,2012,12(2):302-309.

[5] 沈文彬,朱伟光,刘定华,等. γ - Al_2O_3 非均相催化碳酸乙烯酯水解合成乙二醇[J]. 石油化工,2012,41(9):1 005-1 010.

[6] 孙兰义. 化工流程模拟实训:Aspen Plus 教程[M]. 北京:化学工业出版社,2012.

[7] 董涛,姜涛,范正林,等. 基于 Aspen Plus 对副产氯化氢精馏模拟与分析[J]. 低温与特气,2014,32(1):18-21.

[8] 苗剑,史高峰,王国英,等. 基于 Aspen Plus 的聚甲氧基二甲醚精馏过程模拟分析[J]. 计算机与应用化学,2015,32(1):119-123.

[9] 贾清,陈常贵. 化工原理:上册[M]. 天津:天津大学出版社,2005.

Aspen Plus Simulation Studies of Distillation Unit to Produce Ethylene Glycol by Ethylene Carbonate Hydrolysis Method

YUAN Zhulin, YUN Qing, DONG Jihong, SHAO Jingling, DAI Yong
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: Distillation unit was simulated to produce 25×10^4 t/a ethylene glycol, Using chemical process simulation software Aspen Plus. First of all, The simple calculation was made using the DSTWU module with three methods of physical property of WILSON, UNIQUAC and NRTL. After comparing, NRTL optimal was obtained. Then, strict calculation was made using RadFrac module with physical property of NRTL, the simulated was a trusted property method after compared with the simple calculation. Finally, feed position, reflux ratio, D/F of water column and ethylene glycol distillation column were 7, 0.13, 0.13 and 11, 0.67, 0.97 by the sensitivity analysis to the operation of the rectification column variables.

Keywords: Ethylene Glycol; Rectification; Aspen Plus; Simulation

(责任编辑:李华云)