

高纯度醋酸甲酯的反应精馏工艺模拟

韦隆武 (宁波永顺精细化工有限公司, 浙江 宁波 315204)

摘要: 利用 Aspen Plus 软件对以硫酸为催化剂反应精馏工艺生产高纯度醋酸甲酯的工艺过程进行模拟。考察操作压力、原料醋酸进料位置、原料甲醇进料位置、回流比以及甲醇 / 醋酸进料比等对反应精馏塔顶醋酸甲酯产品纯度的影响。得出反应精馏塔优化操作条件为: 操作压力 1atm, 总理论板数 64 块, 原料醋酸进料为第 11 块理论板, 催化剂硫酸进料为第 15 块理论板, 原料甲醇和回收的甲醇进料为 59 块理论板, 回流比为 1.75, 甲醇 / 醋酸进料摩尔比 1.1~1.2。

关键词: 醋酸甲酯; 反应精馏; Aspen plus; 过程模拟

醋酸甲酯在工业上主要用作硝基纤维素、醋酸纤维素和已基纤维素的溶剂, 某些性质与丙酮很相似, 还被用作丙酮的替代品, 在人造革、涂料和香料制作中也有使用。高纯度醋酸甲酯还是生产多种聚酯产品的重要中间体, 醋酸甲酯作为煤加工产业的重要中间产物, 是羰基化生产醋酐的重要原料。用甲醇和醋酸合成醋酸甲酯的反应是可逆反应, 醋酸甲酯、甲醇和水会形成二元共沸物, 所以获得高纯度的醋酸甲酯非常困难。常规生产工业采用 1 个反应器和 9 个精馏塔, 研究采用反应精馏技术合成醋酸甲酯的工艺代替传统的工艺将有重大的意义。反应精馏技术将催化反应和精馏分离有机结合, 与传统的反应与精馏单独过程相比, 具有反应转化率高、能耗低、反应温度易控制, 过程稳定、投资省, 对老装置容易改造等优点, 但仍存在一些不利因素, 限制反应精馏的应用^[1]。本文在已进行试验数据基础上, 采用 Aspen Plus 流程模拟软件对 6 万 t/a 高纯度醋酸甲酯生产装置的工艺过程进行模拟计算, 设计醋酸甲酯产品中醋酸甲酯质量含量 $\geq 99.80\%$ 。

1 反应精馏制备醋酸甲酯

反应精馏有特定的适用范围, 当相对挥发度小于 1.05 时, 采用精馏方式分离是不经济的。甲醇与醋酸进行酯化反应生产醋酸甲酯过程的体系中, 醋酸甲酯 - 水和醋酸甲酯 - 甲醇会形成共沸物, 两种共沸物的泡点温度都非常接近醋酸甲酯的沸点, 如果采用常规精馏方法, 所得产物定为不纯的醋酸甲酯。在醋酸甲酯 - 水 - 甲醇 - 醋酸体系中, 醋酸可以作为萃取剂萃取出醋酸甲酯混合物中的水和甲醇。故采用以下方案制备高纯度醋酸甲酯: 醋酸作为反应物, 又作为打破系统共沸体系的萃取剂。近似等量的醋酸与甲醇在硫酸催化剂存在的条件下, 在反应精馏塔中逆向流动, 醋酸由精馏塔上部加入, 甲醇由精馏塔下部加入, 以保证醋酸和甲醇, 醋酸和醋酸甲酯 - 水共沸物, 醋酸和醋酸甲酯 - 甲醇共沸物充分接触。经分析, 醋酸和甲醇进行酯化反应制造醋酸甲酯的过程适合采用催化反应精馏工艺来提高酯化反应转化率, 减少投资, 节省能耗。

2 反应精馏的模拟

2.1 Aspen Plus 模拟模型

由于反应精馏过程中反应与精馏同时进行, 包含有传质过程、分离过程的复杂因素, 由于反应过程和分离过程同时进行, 两者之间相互影响也使过程更加复杂, 因而反应精馏塔的设计与常规无反应多组分精馏相比要复杂, 传统手工计算方法已无法完成该类体系的计算, 必须借助于流程模拟软件 Aspen Plus 来完成。醋酸和甲醇在硫酸催化

剂条件下进行酯化反应制备醋酸甲酯的反应精馏工艺模拟, 采用 Aspen plus 中严格精馏模块 RadFrac 模拟该反应精馏过程, 整个工艺流程的模拟工艺过程采用一个催化反应塔和一个醇水分离塔 (图 1)。催化反应精馏塔中反应参数的设定, 建立反应时选取反应类型为 REAC-DIST。

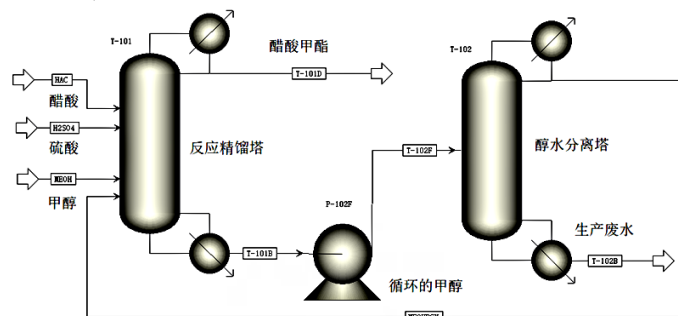


图 1 醋酸甲酯反应精馏 Aspen Plus 模拟流程

2.2 基础物性数据

在不考虑副反应的情况下, 合成醋酸甲酯的体系含有醋酸、甲醇、醋酸甲酯和水 4 个组分。用 NRTL 物性方程推算出醋酸甲酯 - 水 - 甲醇 - 醋酸四元体系 CPE 数据与实测值进行比较, 拟合结果均令人满意。四个组分构成的强液相非理想体系, 可采用 NRTL 模型描述液相非理想性。因存在醋酸两分子气相缔合效应, 采用 Hayden-O'Connell 模型对气相非理想性校正。模拟时选用 NRTL-HOC 热力学模型。1atm 压力下, 液相醋酸和甲醇在硫酸催化剂的作用下反应生成醋酸甲酯, 醋酸甲酯是反应精馏中的轻关键组分, 即目的产物, 所以反应温度可等于在该压力下醋酸甲酯与其他三个组分混合物的泡点温度。

2.3 反应精馏塔操作压力

反应精馏塔操作压力越高, 塔内物料泡点也越高, 塔内温度升高, 反应温度升高, 会影响到反应平衡常数, 反应精馏塔的操作压力升高, 可以提高反应速率常数, 但会降低反应平衡常数, 降低最终醋酸转化率。反应精馏塔的操作压力升高后, 塔顶醋酸甲酯的含量会下降, 并且塔内汽相物料密度升高, 塔径变小, 使反应段塔板的大持液量更困难。因操作压力使塔节温度升高, 加剧稀硫酸对塔板腐蚀。当反应精馏塔的操作压力为 1atm 时, 只有极其少量的副反应二甲醚生成, 在模拟计算中可以不考虑副反应对总体计算影响。

2.4 初始输入的反应精馏塔参数

醋酸甲酯 - 甲醇二元组分在 1atm 下共沸点为 53.39℃, 醋酸甲酯 - 水二元组分在 1atm 下的共沸点为 56.10℃, 醋酸甲酯在 1atm 下的沸点为 57.05℃。为在反应精馏塔顶得

到高纯度的醋酸甲酯产品,在反应精馏塔上部加入原料醋酸作为萃取剂破坏共沸组成,在原料醋酸进料板下部第五块板处加入催化剂硫酸,防止汽液夹带硫酸对精馏段填料的腐蚀,在反应精馏塔下部加入原料甲醇。确定模拟计算的初始条件,建立流程模型,完成初步的流程模拟计算,再对各模型进行灵敏度分析以确定最优化的操作条件。反应精馏塔操作条件优化在 RadFrac 平衡级模型基础上,通过各参数灵敏度分析优化反应精馏塔和醇水分离塔操作条件。在其他条件不变情况下,综合各因素考虑,反应精馏塔和醇水分离塔的操作压力均定为 1atm。

2.5 反应精馏塔的甲醇/醋酸进料摩尔比

反应精馏塔甲醇/醋酸进料摩尔比与塔顶醋酸甲酯产品纯度的关系中,通过对甲醇/醋酸进料摩尔比与塔顶产品纯度的灵敏度分析,甲醇在达到理论量后,塔顶产品纯度基本没有变化,但是为了消除甲醇计量误差,确保甲醇的进料量大于理论需求量,取甲醇/醋酸进料摩尔比 1.1~1.2,多出理论需求量的部分,则循环使用,从醇水分离塔顶回收后返回反应精馏塔。

2.6 醇水分离塔的操作条件

按甲醇/醋酸进料摩尔比 1.2 的条件优化设计醇水分离塔,使用反应精馏塔釜出物流,使用 DSTWU 简捷法精馏计算模块按醇水分离塔釜甲醇含量 $\leq 0.05\%$ (wt%) 进行初步设计,采用理论板数 29 块理论板,回流比为 1.5 使用 RadFrac 严格精馏计算模块进行醇水分离塔优化设计,最

终确认醇水分离塔的理论板数为 29 块理论板,进料板数为第 10 和 11 块理论板之间,操作回流比为 2.0。

3 结论

采用 Aspen Plus 严格精馏计算模块 RadFrac 对醋酸和甲醇进行酯化反应制造高纯度醋酸甲酯的工艺过程模拟,表明采用反应精馏工艺来替传统醋酸甲酯反应/分离独立的生产工艺可行和更有优势。经过优化确定反应精馏塔操作条件为:操作压力 1atm,总理论板数 64 块,原料醋酸进料为第 11 块理论板,催化试剂硫酸进料为第 15 块理论板,原料甲醇和回收的甲醇进料为 59 块理论板,回流比为 1.75,甲醇/醋酸进料摩尔比 1.1~1.2,硫酸/醋酸=1.08% (质量比)。经过优化确定醇水分离塔的操作条件为:操作压力 1.0atm,理论板数为 29 块理论板,进料板数为第 10 和 11 块理论板之间,操作回流比为 2.0。在装置工业化设计中,考虑 1.0%~4.0% 稀硫酸、60℃~110℃ 条件下设备材质选型问题,以及大持液量、小压降塔板的选型,确保反应段塔板的总持液量能满足反应停留时间要求。

参考文献:

[1] 张倩瑜. 醋酸甲酯合成反应精馏工艺的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2005.

作者简介:

韦隆武 (1981-), 男, 壮族, 广西河池人, 工程师, 研究方向: 低碳脂肪胺和醋酸酯类产品开发。

(上接第 154 页) 人机技术在这些特殊事件中可以实现对动态监测^[5]。一些测绘技术在恶劣的天气条件下难以快速采集到相应的信息,而无人机技术下的抗干扰性较强,基本上不会受到这些限制,正是因为无人机技术的这一特点,使得无人机技术在军事工程、文物修复等领域都有着广泛的应用。

2.3 测绘数据的采集

无人机技术下的测绘数据采集也与传统的测绘技术有所不同,在数据采集的过程中,具体包含了自动加密采集和手动采集。手动采集是在计算机远程控制技术的基础上完成的,在开展数据采集任务的过程中,应根据实际基站运行中的数据需求,对无人机测量的飞行路线等开展有针对性的规划,但此过程中的无人机拍摄具有极高的目的性,在数据需求基础上的数据采集工作更具效率。自动加密采集技术下,内控系统中存在一套自我保护机制,该机制在完成了相应的数据与信息采集以后,通过相应机械设备的拍摄装备与传感器,全部的数据信息就会暂存其中,经由存储器加密,不仅实现了数据的存储管理,更是提高了数据的安全性,但这一数据采集方式下,访问权限的管理尤为关键。

2.4 测量数据的处理

无人机技术下的数据处理更为高效和便捷,传统的测绘技术下,数据处理主要是由人工完成的,人工处理的效率低下,且时常会出现一定的数据误差。而无人机技术下的数据处理具有一定的自动化、智能化特点,处理效率高、

精度高,因为是经由专门的数据处理模块来完成的,基本上不存在甚至很少出现数据偏差。在一些大面积的测绘任务执行中,无人机测绘技术的应用优势是非常突出的,比如,当前的矿山测量中,很多矿山企业都采用的是无人机技术,这一技术下的测绘面积大、效率高,矿山作业人员可以根据无人机测绘所获得的相应结果,更为清晰、直观地掌握矿山现场的具体条件,进而制定最为恰当的矿山开采策略和方案。

3 结束语

无人机技术作为当前一种新型的测绘技术,其在多年的发展和应用中日渐成熟,在很多领域都凸显了其技术优势。未来随着测绘工程的逐步开展,专业测绘人员要加强对无人机技术的创新,提升无人机测绘技术的总体水平。

参考文献:

- [1] 容爱慧. 测绘工程测量中无人机遥感技术的应用研究 [J]. 建材与装饰, 2018(28):207-208.
- [2] 苏存友. 测绘工程中无人机技术的应用研究 [J]. 幸福生活指南, 2019(26):1.
- [3] 王永建. 测绘工程测量中无人机遥感技术的应用研究 [J]. 建筑工程技术与设计, 2018(34):357.
- [4] 彭华. 无人机遥感技术在测绘工程测量中的应用 [J]. 城镇建设, 2019(04):116.
- [5] 犹华俊. 测绘工程测量中无人机遥感技术的运用 [J]. 工程技术研究, 2020, 58(02):48-49.