文章编号:1671-4229(2024)05-0037-11

基于 Aspen 酯交换法异丙醇生产工艺过程模拟与节能分析

杨 伟[1],周杰锋[2],郑文芝[1],乔智威[1],邹汉波[1]
(1. 广州大学 化学化工学院,广东 广州 510006;2. 华南理工大学 化学化工学院,广东 广州 510640)

摘 要:基于NRTL-RK热力学方法,采用甲醇钠固体催化剂,使用Aspen Plus对酯交换法异丙醇生产工艺进行模拟及节能优化设计。以年产五万吨异丙醇项目为基础,综合考虑反应平衡、后续分离难度以及原料成本等因素,使用反应精馏塔作为异丙醇合成反应器,塔釜出料为99.99 wt%异丙醇。基于反应精馏塔塔顶流出物的热力学特点设计变压精馏系统,实现回收副产品醋酸甲酯与原料甲醇的目标。使用热泵精馏技术与双效精馏技术分别对反应精馏系统与变压精馏系统进行节能改造,装置分别节能为60.2%与43.9%,对换热网络能量进一步集成,最终能耗下降59.2%。

关键词:异丙醇;酯交换法;变压精馏;反应精馏;能量集成
中图分类号:TQ41 **文献标志码**:A

Process simulation and energy saving analysis of isopropanol production by transesterification method based on Aspen

YANG Wei[1], *ZHOU Jie-feng*[2], *ZHENG Wen-zhi*[1], *QIAO Zhi-wei*[1], *ZOU Han-bo*[1]
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Based on the thermodynamic method, NRTL-RK, Aspen plus software was used to simulate isopropyl alcohol production process by transesterification and optimized design of energy saving, which is catalyzed by sodium methanol solid catalyst. The project used 50 000 tons isopropyl alcohol production per year, while the factors of reaction equilibrium, separation difficulty and cost of raw materials are considered for reactor design. The reactive distillation column is set as isopropyl alcohol synthesis reactor. The bottoms flow is 99.99 wt% of isopropyl alcohol. The pressure swing distillation system design is based on the thermal characteristics of flow from the top of the reactive distillation column, which can achieve the goals of recycle the byproducts, methyl acetate, and the raw material, methanol. Heat pump distillation and double effect distillation technologies are adopted in reactive distillation and pressure swing distillation systems, respectively. While the energy consumption values decrease 60.2% and 43.9% respectively, the heat exchange network energy was further integrated, and the final energy consumption was reduced by 59.2%.

Key words: isopropyl alcohol; transesterification; pressure swing distillation; reactive distillation; energy integrated

收稿日期:2024-08-08;**修回日期**:2024-09-14
基金项目:广州市科技计划资助项目(2024B03J1277)
作者简介:杨伟(1982—),男,副教授,博士. E-mail:wyang@gzhu.edu.cn
引文格式:杨伟,周杰锋,郑文芝,等. 基于Aspen酯交换法异丙醇生产工艺过程模拟与节能分析[J]. 广州大学学报(自然科学版),2024,23(5):37-47.

异丙醇作为化学工业中重要的有机原料和工业溶剂[1],已被广泛应用于医药、涂料、电子与食品等行业[2-4]。现阶段,合成异丙醇方法分为4大类,分别为丙烯间接水合法、丙烯直接水合法、丙酮加氢法与醋酸异丙酯酯交换法。

丙烯直接水合法是目前国内外异丙醇主要合成方法[5],根据所使用的催化剂不同分为气相水合法—维巴工艺、液相水合法—德山曹达工艺与气-液相水合法—德式古工艺。维巴工艺中,催化剂为磷酸/硅藻土,丙烯与水的摩尔反应比为1:(0.6~0.8),在压力2~2.5 MPa及温度为180~260 ℃下发生反应,产生的大量含异丙醇的粗溶液,经过多步提纯后达到标准纯度。尽管其流程相对简单,设备腐蚀较轻,但不可忽视的是其原料丙烯单程转化率低,催化剂磷酸易流失,改进空间较大。德山曹达工艺中,丙烯与水进料摩尔比为1:27,使用钨系杂多酸作为催化剂,在压力为20 MPa、温度为240~280 ℃下发生反应,产生大量含异丙醇粗溶液,尽管其催化剂活性高,产品选择性好,但其生产过程用水量大,粗产品分离过程耗能巨大,已被逐步取代。德式古工艺中,使用强酸性阳离子交换树脂作为催化剂,丙烯与水的摩尔比为1:(12.5~15.0),在温度为135~160 ℃、压力为6 000~8 000 kPa条件下合成异丙醇,由于其高单程转化率以及温和的反应条件而受到青睐,但其催化剂容易流失且不稳定等因素会导致生产成本增加。上述3种工艺方法存在分离耗能大、催化剂容易失活与单程转化率较低等缺点。近年来,由于固体酸类高效环保的催化剂开发日趋成熟,使作为异丙醇酯交换法的反应原料—乙酸异丙酯生产成本大大降低,进而使基于乙酸异丙酯的酯交换反应合成异丙醇的工艺成为一种更具竞争力的合成路线[6-7]。Qiu等[7]提出的该工艺重复性好,原料醋酸异丙酯平均转化率高达99.44%,采用甲醇钠固体催化剂,一步反应生成异丙醇,并且实验室验证该法以反应精馏形式制备异丙醇存在可行性。新工艺克服了丙烯直接水合法所存在的本质安全及本质环保等问题,温和的反应条件吸引学界与工业界对其工艺过程进行分析研究。依照此反应设计工艺过程并对其可行性与最佳操作条件进行模拟研究,为工业过程提供指导依据。因此,本文使用Aspen Plus基于NRTL-RK物性方法,模拟采用反应精馏工艺,原料醋酸异丙酯与甲醇在反应精馏塔内发生酯交换反应,生成异丙醇与醋酸甲酯,对于粗产品分离过程,使用变压精馏工艺完成分离,得到主产品异丙醇以及副产品醋酸甲酯。模拟得到最佳工艺参数,使新生产工艺达到规定要求。

1 工艺过程

1.1 物性方法

正确的物性方法影响模拟结果的准确性。综合反应过程可能出现的物质并对其之间的相互作用进行分析,发现该体系下存在3组共沸组成,体系存在强非理想性。NRTL物性方法作为一种基于基团贡献原理的活度系数模型,适合用于描述非理想性液体的液液平衡与气液平衡[8]。同时,在工艺过程中,考虑到气体在中高压条件下的非理想性,因此,对原有NRTL方程采用RK方程进行修正,将NRTL-RK方程作为该过程模拟的物性方法。该过程系统中存在着4个组分,因此,需要6对二元交互参数。详细模型参数如表1所示[9-10]。

表1 4种关键组分的二元交互参数

Table 1 Binary parameters of 4 key species

Component i	MeOAc	MeOAc	MeOH	IPA	MeOAc	MeOH
Component j	MeOH	IPA	IPA	IPAc	IPAc	IPAc
Aij	0	0	0	0	0.083	1.132
Aji	0	0	0	0	0	0.006
Bij	234.866	160.154	79.539	110.544	0	0
Bji	130.505	141.624	7.911	100.116	0	0

1.2 过程设计与优化分析

1.2.1 工艺全流程概述

酯交换法异丙醇合成工艺流程图如图1所示,项目设计为年产量5万吨异丙醇生产工艺设计,操作时长为8 000 h/年。根据物料平衡计算,醋酸异丙酯进料量为11.40 t/h,甲醇进料量为

5.52 t/h。反应原料醋酸异丙酯与甲醇进入反应精馏塔 T0101,考虑原料沸点存在差异,选择逆流接触的方式,重原料醋酸异丙酯物流 IPAC 从反应段的第一块塔板进入,轻原料甲醇物流 V0101OUT 从反应段最后一块塔板进入。原料在催化剂填料层接触混合并发生反应,产品物流 T0101L 塔釜采出高纯产品异丙醇(99.99 wt%),塔顶馏出物物流 T0101V 含有大量醋酸甲酯(80.91 wt%)和未反应的甲醇(18.80 wt%),进入变压精馏系统将其分离回收。变压精馏系统分为高压塔 T0201 与低压塔 T0202,反应精馏塔塔顶物流 T0101V 经加压后进入高压塔 T0201,副产品物流 T0201L 于塔釜采出工业纯醋酸甲酯(99.9 wt%),塔顶物流 T0201V 为该压力条件下的醋酸甲酯 - 甲醇的恒沸组成,该物流进入低压塔 T0202 对甲醇进行分离,塔釜物流 T0202L 采出质量分数为 98.5 wt% 甲醇循环至原料进口处,塔顶物流 T0202V 为该压力条件下的醋酸甲酯 - 甲醇的恒沸组成,循环至高压塔进口处,经加压后重新进入高压塔 T0201 分离醋酸甲酯。

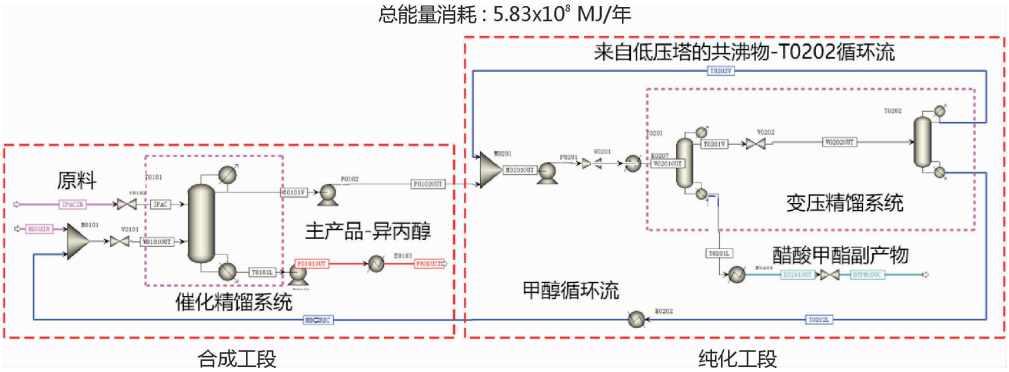


图 1　酯交换法异丙醇合成工艺流程图

Fig. 1　The diagram of transesterification method of isopropyl alcohol synthesis process

1.2.2　异丙醇合成工段设计与优化

(1)异丙醇合成反应动力学

异丙醇合成工段如图 1 左端所示,其主要任务是利用原料醋酸异丙酯和甲醇来合成异丙醇。根据 Qiu 等[7]所述,酯交换法异丙醇合成反应为可逆反应并且该反应过程逆反应的速率比正反应大。由于反应受浓度影响较大,因此,选择反应精馏技术作为合成技术路线,使得异丙醇产生后能迅速被精馏离开系统,降低逆反应对生产的影响。以线性回归方法可拟合得出反应动力学:

$$CH_3COOCH(CH_3)_2 + CH_COH \underset{k_1}{\overset{k_1}{\Leftarrow\Rightarrow}} CH_3CH(OH)CH_3 + CH_3COOCH_3,$$

$$k_1 = 1\ 264\ 236.121\ 4\exp\left(-\frac{5.404\ 4\times10^4}{RT}\right),$$

$$k_2 = 111\ 328\ 926\exp\left(-\frac{6.984\ 18\times10^4}{RT}\right),$$

$$r_1 = 1\ 264\ 236.121\ 4\exp\left(-\frac{5.404\ 4\times10^4}{RT}\right) c_{ipac}c_{MEOH},$$

$$r_2 = 111\ 328\ 926\exp\left(-\frac{6.984\ 18\times10^4}{RT}\right) c_{IPA}c_{MEOAC}。$$

(2)反应操作条件及设备结构优化

反应精馏塔是异丙醇生产工艺中的关键设备,酯交换法合成异丙醇工艺属于液相催化反应,除催化剂的影响外,工艺操作条件也会对产品产量和反应选择性产生较大影响。

对于反应精馏各段塔板数确定,以及反应段填料,需要考虑催化剂填料层数对异丙醇生成总量的关系进行灵敏度分析。而精馏段与提馏段塔板数则需要对合成后物料进行普通精馏分析确定其各自塔段塔板数。因此,建立如图 2 所示工艺流程确定 3 段塔段各自塔板数。反应段填料层数的确定是利用 Aspen 灵敏度分析,将反应起始板定位第 9 块板,接着向下增加填料板数量,观察物流 15 中异丙醇的总质量流量(此处为估算填料塔理论板数量,并不代表最终填料起始板数为第 9 块板)。灵敏度分析结果如图 3 所示,随着填料理论板数的增加,产品异丙醇总产量迅速增加,当填料层数达到 21 块时所产出的异丙醇量是最大的,而往后变化不大。从节省材料成本和操作成本方面考虑,选定反应填料层数设定为 21。

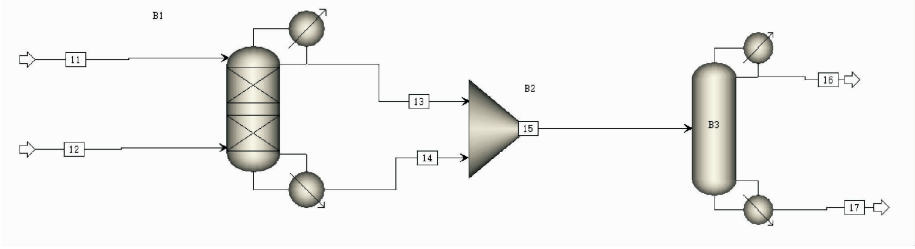


图 2 填料板数优化流程图

Fig. 2 The diagram of number optimization of packing stages

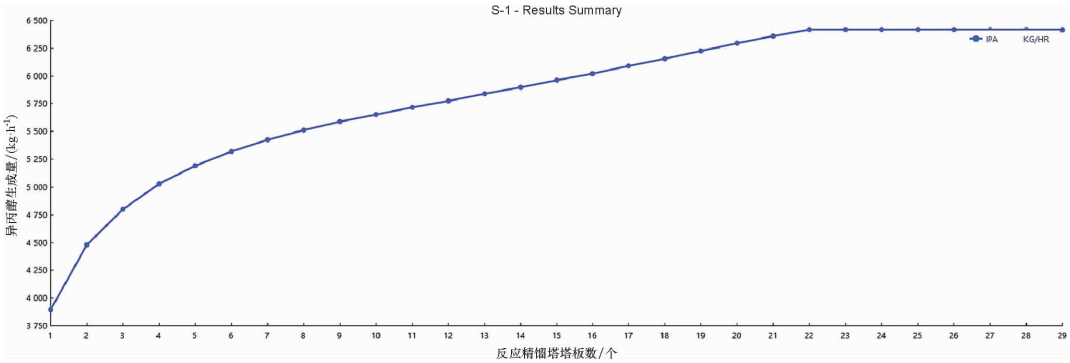


图 3 反应精馏塔填料层数与异丙醇生成总量关系

Fig. 3 The relationship between the number of packing stages and the amount of isopropanol

由于酯交换反应为可逆反应,反应物醋酸异丙酯与甲醇的相对进料量由各物质之间分离难度以及反应物摩尔成本决定。对于成本分析,根据市场价调研,醋酸异丙酯约 7 500 元/t,即 765 元/kmol;甲醇约 2 800 元/t,即 89.6 元/kmol,因此,从原料成本角度分析,甲醇需要过量。另外,从后续分离过程物质之间难度分析,设置两种场景:①醋酸异丙酯过量,纯副产品醋酸甲酯从反应精馏塔塔顶采出,塔釜采出醋酸异丙酯 - 异丙醇物流,进入后续分离过程;②甲醇过量,纯主产品异丙醇从反应精馏塔塔釜采出,塔顶采出甲醇 - 醋酸甲酯物流,进入后续分离过程。本文综合对比醋酸异丙酯 - 异丙醇与甲醇 - 醋酸甲酯等两组二元物系的相图,如图 4 所示,发现在同等压力条件下的两组 $y-x$ 相图中,甲醇 - 醋酸甲酯系统物质之间相对挥发度更大,即甲醇 - 醋酸甲酯分离耗能比醋酸异丙酯 - 异丙醇低。因此,从分离难度角度考虑,选择甲醇过量。综上所述,甲醇为过量物质,甲醇与醋酸异丙酯进料摩尔比大于 1。

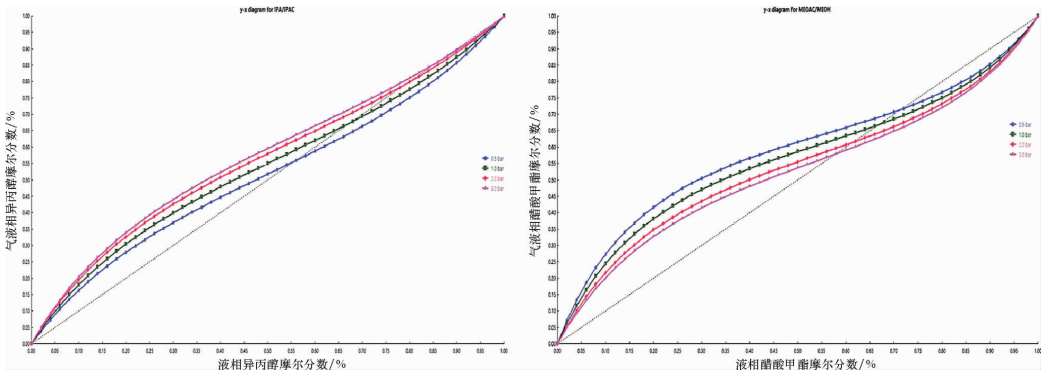


图 4 二元相图(a)醋酸异丙酯 - 异丙醇(b)甲醇 - 醋酸甲酯

Fig. 4 The binary diagrams (a) isopropyl acetate-isopropanol

对于进料摩尔比的确定,若甲醇进料过量不多,则无法充分消耗醋酸异丙酯,影响主产品异丙醇品质且需要后续增加分离过程对异丙醇纯化,若甲醇过量过多,则会导致后续分离能耗过大,因

此,需要对甲醇摩尔量进行确定,根据产能目标确定醋酸异丙酯用量为 11 400 kg/h(111.619 kmol/h)后,对甲醇摩尔进料量与醋酸异丙酯残留量、异丙醇总生成量、反应精馏塔再沸器能耗与塔釜甲醇残留量进行灵敏度分析,灵敏度分析如图 5 所示。发现当甲醇摩尔进料量达到 171.65 kmol/h 时,各指标分析在权衡产出与能耗之间取得最优值,因此,将甲醇摩尔进料选定为 171.65 kmol/h。

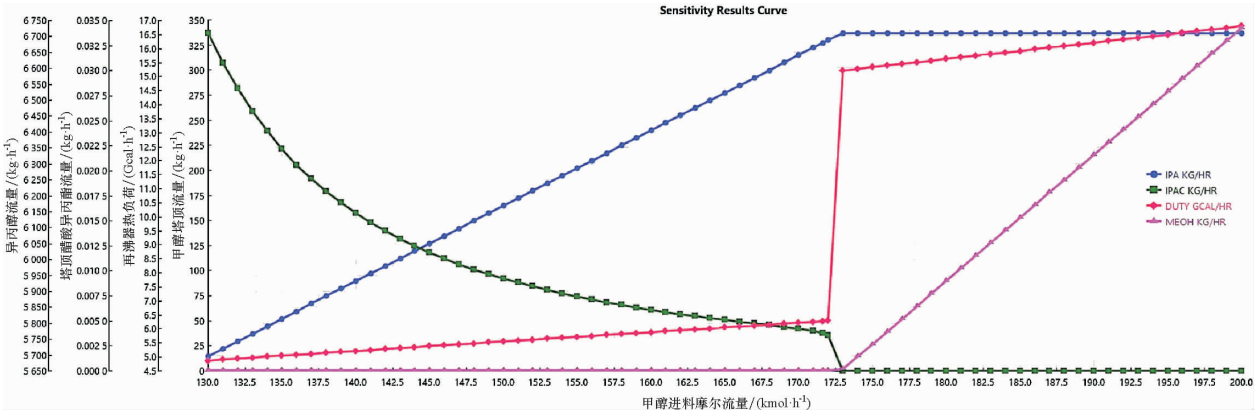


图 5　甲醇进料摩尔量为基础的灵敏度分析图

Fig. 5　The analysis diagram of sensitivity of molar feed of methanol

反应精馏塔是将反应器和精馏塔结合起来的一个系统,在同一套设备中完成反应和分离两大过程,这大大节约了设备投资和操作费用。图 2 可知,B3 单元计算出来的普通精馏塔塔板数可快速嵌入反应精馏塔内部,后续调试反应精馏塔回流比等操作参数即可达到最优结果。等效模拟得出的精馏塔总板数为 30,进料板为第 13 和 14 块板之间。因此,可近似得出反应精馏塔的精馏段有 13 块板,提馏段有 17 块板。再结合上述计算得到的填料塔板数为 21 块板,因此,反应精馏塔共 51 块塔板。

酯交换法异丙醇合成过程为液相反应,压力变化对反应速率与反应平衡影响不大,而该反应对温度变化较为敏感。但由于在反应精馏塔内部,操作压力会影响塔内温度,因此,此处以反应精馏塔塔顶压力为变量,分析其对再沸器能耗、异丙醇产量以及塔釜出料异丙醇纯度的影响。对反应精馏塔塔顶压力 – 再沸器能耗与异丙醇产出量进行灵敏度分析,如图 6 所示,当塔顶压力为 0.48 bar 时,塔釜再沸器能耗最低且异丙醇产出量达到最大。此时,对应最佳回流比为 3.5。

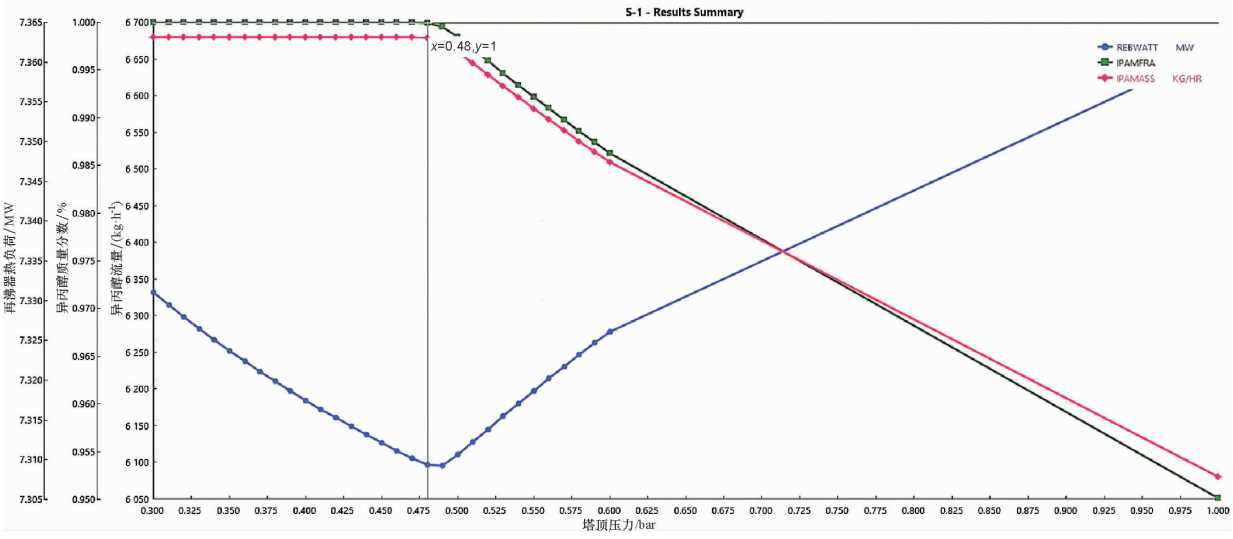


图 6　塔顶压力 – 再沸器能耗与异丙醇产出量灵敏度分析

Fig. 6　The sensitivity analysis of column pressure to reboiler duty and isopropyl alcohol production

由 Aspen 的灵敏度分析选择填料反应温度 55 ℃~59 ℃,塔釜压力选择 0.5~0.6 bar。反应精馏塔塔釜出料为异丙醇,流量为 6 683.1 kg/h,塔顶出料为大量醋酸甲酯和较多甲醇流入纯化工段,流量为 10 237.7 kg/h,其中,醋酸甲酯、甲醇、异丙醇和醋酸异丙酯质量分数分别为 80.914 wt%、18.801 wt%、0.233 2 wt%、0.051 85 wt%。

1.2.3 分离工段设计与优化

分离工段的设计需要基于主要轻重组分的热力学性质而确定。待分离物流为反应精馏塔塔顶出料,流量为 10 237.7 kg/h,其中,醋酸甲酯、甲醇、异丙醇和醋酸异丙酯质量分数分别为 80.91 wt、18.80 wt、0.233 wt、0.051 9 wt,其摩尔分率分别为 64.88%、34.86%、0.23%、0.03%。该物流中主要物质为醋酸甲酯与甲醇,对多个压力下(0.5~11 bar)该体系主要轻重组分的二元性质进行分析,其 $y-x$ 相图,如图 1~图 7 所示。从图中可看出,醋酸甲酯-甲醇物系为共沸体系,并且共沸组成受压力变化影响大,因此,此处采用变压精馏工艺更为合适,在不引入有毒共沸剂的同时,不需要为蒸发额外引入的共沸剂而增加能耗。根据进料组成,考虑精馏过程稳定,可确定变压精馏系统前塔为高压塔(11 bar),后塔为低压塔(1 bar)。

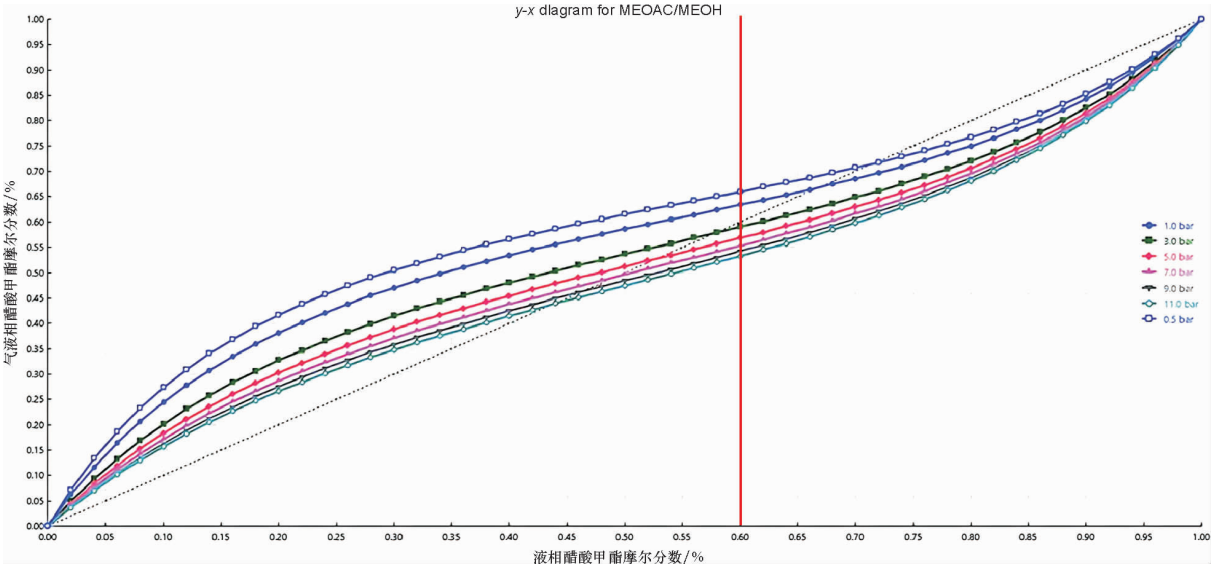


图 7 醋酸甲酯-甲醇 $y-x$ 相图(0.5~11 bar)

Fig. 7 The $y-x$ phase diagram of methyl acetate-methanol with pressure 0.5~11 bar

变压精馏工艺过程如图 1 右端所示,反应精馏塔塔顶出料进入变压精馏系统,物流经加压后进入高压塔,塔釜分离出副产品醋酸甲酯,塔顶采出物料为该压力下(11 bar)醋酸甲酯-甲醇的共沸组成(醋酸甲酯、甲醇、异丙醇和醋酸异丙酯质量分数分别为 63.91 wt%、36.07 wt%、0.021 wt%、0 wt%)。该物流流过减压阀后进入低压塔,塔釜采出纯度达 99 wt% 的甲醇,泵送至原料入口处,而塔顶出料为该压力下醋酸甲酯-甲醇的共沸组成(醋酸甲酯、甲醇、异丙醇和醋酸异丙酯质量分数分别为 81.67 wt%、18.33 wt%、0 wt%、0 wt%),该部分物流循环至高压塔入口处,与反应精馏塔塔顶物料混合并加压后-进入高压塔分离醋酸甲酯。

为高效率低能耗地分离回收副产品,对该系统操作条件及设备结构进行优化分析,在已确定变压精馏系统的两座塔的操作压力后,高压塔总塔板数为 50,进料塔板数为 30,回流比为 1.82。低压塔总塔板数为 50,进料塔板数为 25,回流比为 3。在此操作条件下总费用最低。

2 能量集成分析及节能过程设计

2.1 工艺物流节能分析

根据本项目生产分离工艺过程的特点,对于过程的清洁循环进行控制,对过程的资源消耗和能源消耗进行综合集成。原工艺过程如图 1 所示,该过程综合能耗如表 2 所示。表 2 中,节能前

项目年综合能耗为 5.83×10^{14} J,折算当量标准煤为 22 196.8 t/年。本项目年消耗醋酸异丙酯 91 200 t 与甲醇 28 750 t,年产异丙醇 53 464.9 t,醋酸甲酯 66 451.6 t。节能前过程各项公用工程能耗占比如表 2 所示,所用公用工程分别为电(380 V 工业用电)、中压蒸汽(175 ℃饱和蒸汽)、低压蒸汽(125 ℃饱和蒸汽)和冷却水(进水 20 ℃,出水 30 ℃)。结合表 2 分析,可看出低压蒸汽总能耗最大,达 59.7%,其为反应精馏塔再沸器(11.995 t/h)、变压精馏系统低压塔再沸器(5.854 t/h)以及变压精馏装置预热器(1.045 t/h)提供热量,而中压蒸汽总能耗次之,达 36.8%,其为变压精馏系统高压塔再沸器(7.579 t/h)提供热量。冷却水主要为产品降温与冷凝器提供冷量,消耗量达 1 354.374 t/h。而电主要为离心泵等流体输送机械提供动力,液体输送消耗电能相对较少,仅占不到 0.05%,可忽略不计。

节能前过程温焓曲线图如图 8 所示,发现该过程耗能主要位置发生在 3 座精馏塔再沸器及冷凝器处,在传热温差为 10 ℃情况下,仅使用流股间换热情况下,节能潜力理论上可达 28.0%,即节能潜力为 19 462.548 MJ/h。本文对各塔的节能潜力进行挖掘,发现反应精馏塔耗能是 3 座塔之间最大的设备,另外,其塔顶塔釜之间的温差(约 36 ℃)满足实施热泵精馏节能措施改造的条件,因此对其进行热泵精馏改造。在变压精馏系统中,高压塔塔顶冷凝器温度为 134.62 ℃,热负荷为 -13 152.7 MJ/h;低压塔塔釜再沸器温度为 99.12 ℃,热负荷为 12 831.7 MJ/h。上述两座塔的再沸器与冷凝器温差足够且热负荷接近,在同一分离系统内符合双效精馏节能措施改造条件,因此,对其进行双效蒸馏节能改造。

表 2　节能前过程综合能耗表

Table 2　The table of integrated process energy consumption without energy saving measures

项目	消耗量				能耗低热值/能耗指标		单位能耗 /(MJ·h^{-1})	总能耗 $\times10^4$ /(MJ·a^{-1})
	单位耗量		年耗量		单位	数量		
	单位	数量	单位	数量				
电	kW·h	9.822	10^4 kW·h	7.858	MJ·(kW·h)$^{-1}$	3.60	35.360	28.288
中压蒸汽	t·h^{-1}	7.579	104 t	6.063	MJ·t^{-1}	3 122.06	23 661.531	18 929.225
低压蒸汽	t·h^{-1}	18.903	104 t	15.122	MJ·t^{-1}	2302.65	43 526.993	34 821.594
冷却水	t·h^{-1}	1 354.374	104 t	1 083.499	MJ·t^{-1}	4.19	5 674.825	4 539.860
			合计				72 898.709	58 318.967

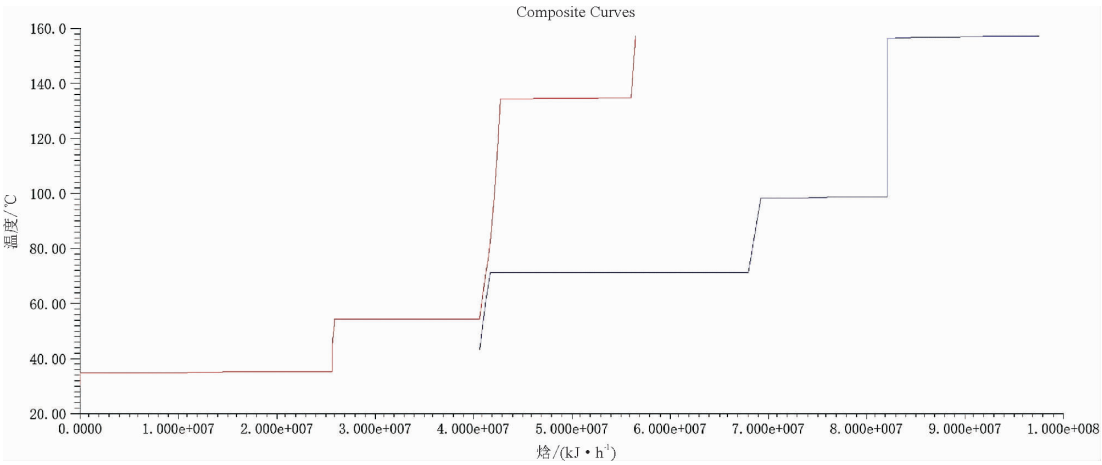


图 8　节能前温焓曲线图

Fig. 8　Temperature-enthalpy diagram without energy saving measures

2.2　热泵精馏改造方案

对 T0101 反应精馏塔进行热泵精馏改造。改造前工艺流程图如图 1 所示。从 Aspen Utility 导出数据并制表,如表 3 所示,改造前,塔顶冷凝器

以冷却水作为换热介质,每小时消耗量为 350.858 t;塔釜再沸器以低压蒸汽作为换热介质,每小时耗量为 5.854 t。

使用热泵精馏技术后,工艺流程如图 9 所示,反应精馏塔塔顶出气经压缩机 C0101 从 0.48 bar 压缩至 2 bar 后升温至高温高压气体,以此作为热源给再沸器供热,再沸器热端出料经过减压阀后部分冷凝,并进入冷凝器完全冷凝,部分回流至反应精馏塔,经压缩后塔顶物流并不能为塔釜再沸器物料蒸发提供全部热量,因此,为保证系统稳定性,此系统的热量缺口由低压蒸汽提供[11-14]。由表 3 可知,改造后所冷却水小时耗量为 114.693 吨,压缩机电能每小时耗量为 1.07 MW,另外所需补充的热量缺口的低压蒸汽每小时能耗 0.71 t。经过节能改造后,年总能耗从 119 602 517.6 MJ 下降至 47 615 874.16 MJ,节能幅度达 60.2%。

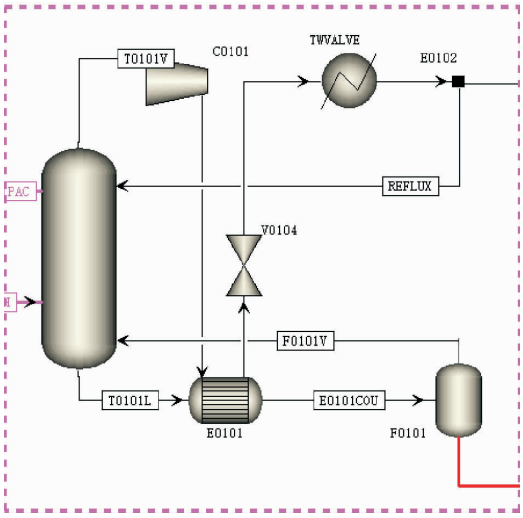


图 9 热泵精馏节能改造后反应精馏塔工艺流程图

Fig. 9 The process diagram of reactive distillation column with heat pump transformation

表 3 热泵精馏改造前后公用工程消耗量

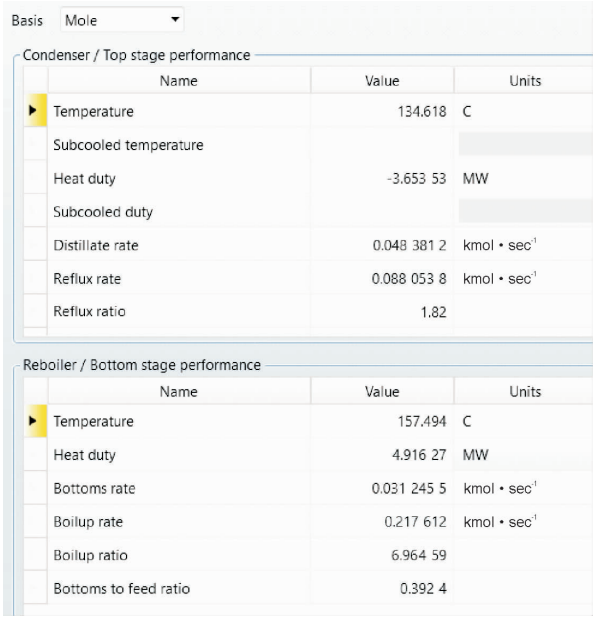
Table 3 The utility consumption with and without transformation of heat pump distillation

公用工程规格	未改造				热泵精馏			
	单位	小时耗量	年耗量	年耗能/MJ	单位	小时耗量	年耗量	年耗能/MJ
电(380 V)	kW·h	–	–	0	kW·h	1 067.25	8 538 000	30 736 800
低压蒸汽(125℃饱和蒸汽)	t	5.85	46 833.76	107 841 757.5	t	0.71	5 660.68	13 034 564.8
冷却水	t	350.86	2 806 864	11 760 760.16	t	114.69	917 544	3 844 509.36
总花费				119 602 517.6				47 615 874.16

2.3 变压双效精馏改造方案

对变压精馏系统中的 T0201 与 T0202 进行双效精馏改造。双效精馏系统由不同操作压强的塔组成。利用较高压力的塔顶蒸汽作为压力较低的精馏塔再沸器的热源。此较低压力精馏塔的再沸器即为较高压力精馏塔的冷凝器。塔顶蒸汽的汽化潜热被系统本身回收利用。因此,较大程度节约了精馏装置的能耗[15-21]。分别对比 T0201 与 T0202 的工况,从而确定如何合理设计使用双效精馏。工况如图 10 和图 11 所示。

从图 10 和图 11 可看出,T0201 塔顶温度为 134.62 ℃,热负荷为 -3.654 MW;塔釜温度为 157.49 ℃,热负荷为 4.916 MW。T0202 塔顶温度为 53.27 ℃,热负荷为 -4.068 MW;塔釜温度为 99.12 ℃,热负荷为 3.564 MW。可得出结论,T0201 的冷凝器温度及其热负荷与 T0202 的再沸器及其热负荷较为接近,因此,对该换热器进行流股间换热改造,T0201 塔顶蒸汽出料作为 T0202 再


Basis Mole

Condenser / Top stage performance

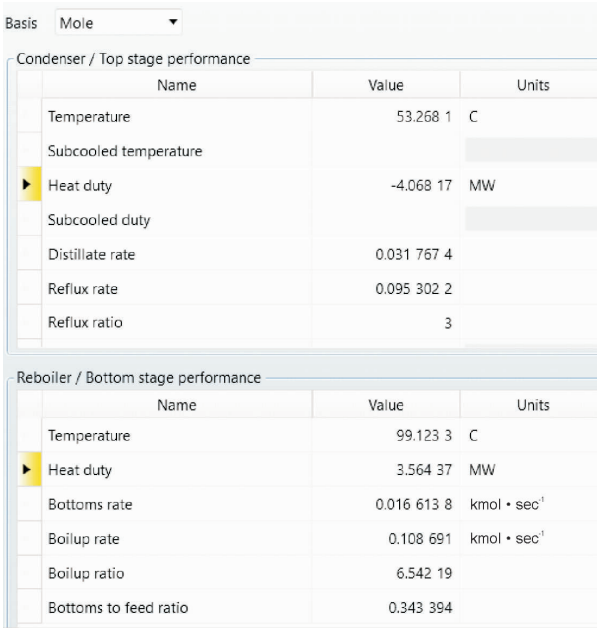
Name	Value	Units
Temperature	134.618	C
Subcooled temperature		
Heat duty	-3.653 53	MW
Subcooled duty		
Distillate rate	0.048 381 2	kmol • sec^{-1}
Reflux rate	0.088 053 8	kmol • sec^{-1}
Reflux ratio	1.82	

Reboiler / Bottom stage performance

Name	Value	Units
Temperature	157.494	C
Heat duty	4.916 27	MW
Bottoms rate	0.031 245 5	kmol • sec^{-1}
Boilup rate	0.217 612	kmol • sec^{-1}
Boilup ratio	6.964 59	
Bottoms to feed ratio	0.392 4	

图 10 T0201 参数图

Fig. 10 The detailed parameters of T0201


Basis　Mole

Condenser / Top stage performance

Name	Value	Units
Temperature	53.268 1	C
Subcooled temperature		
Heat duty	-4.068 17	MW
Subcooled duty		
Distillate rate	0.031 767 4	
Reflux rate	0.095 302 2	
Reflux ratio	3	

Reboiler / Bottom stage performance

Name	Value	Units
Temperature	99.123 3	C
Heat duty	3.564 37	MW
Bottoms rate	0.016 613 8	kmol • sec^{-1}
Boilup rate	0.108 691	kmol • sec^{-1}
Boilup ratio	6.542 19	
Bottoms to feed ratio	0.343 394	

图 11　T0202 参数图

Fig. 11　The detailed parameters of T0202

沸器的热源,而 T0202 塔釜出料则作为 T0201 冷凝器的冷源。在换热接通后,T0201 冷凝器仍有 -0.0895 MW 的冷量缺口,因此,此部分需要以公用工程冷却水作为冷源补充换热。改造前后能耗对比分析如表 4 所示,改造前,塔顶冷凝能耗为 27 798.1 MJ/h,塔釜再沸能耗为30 530.3 MJ/h。改造后,塔顶冷凝能耗为 15 006.0 MJ/h,塔釜再沸能耗为17 729.5 MJ/h。总共节能幅度达43.9%。改造后的工艺流程,见图 12。

表 4　普通精馏与双效精馏的能耗区别

Table 4　The energy consumption difference between original and double effect distillation　　MJ · h^{-1}

项目	普通精馏	双效精馏
塔顶冷凝能耗	27 798.1	15 006.0
塔釜再沸能耗	30 530.3	17 729.5
总能耗	58 328.4	32 735.5

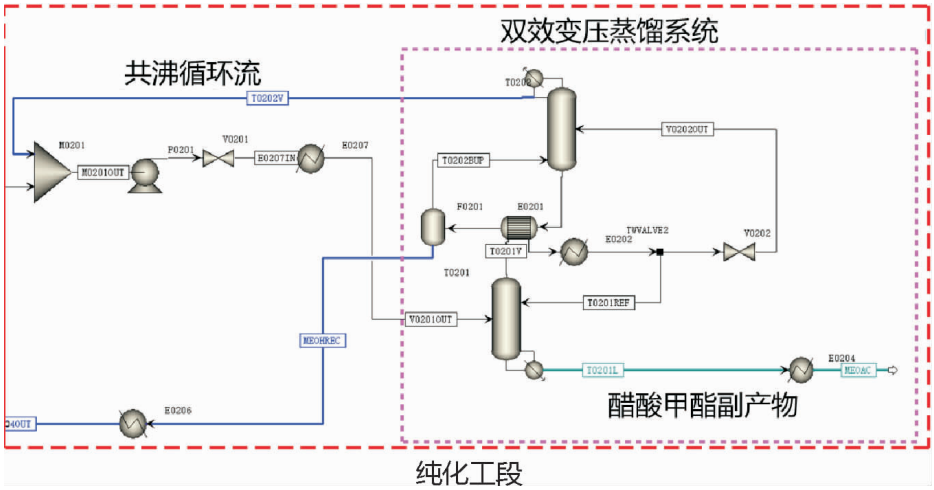


图 12　变压双效精馏工艺流程图

Fig. 12　The process diagram of double effect pressure swing distillation system

2.4　能量热集成改造方案

为进一步降低公用工程使用量,在原有流程处理效果的条件之下提出相应的能量集成方案,对已经进行热泵精馏以及双效精馏节能改造的工艺过程进一步分析其节能潜力,该过程温焓曲线如图 13 所示。根据冷热组合曲线可匹配出较大的重叠区域,该区域存在足够传热温差可作为流股间换热以达到减少公用工程使用的目的。变压精馏装置塔顶出料与反应精馏塔塔顶出料两股物流混合后需要预热后进入高压塔分离,该操作能减少高压塔再沸器中压蒸汽消耗量 0.51 t/h,同时降低了冷却水耗量 112.57 t/h。经流股间换热后由于物流之间换热温差比原使用公用工程小,增大了所需换热器换热总面积,同时由于从 3 股热物流中回用热量,需要额外增加 3 台换热器,如图 14 所示,分别需增加 E0203、E0204 与 E0205 等 3 台换热器,操作费用下降的同时增加设备费投资。经节能改造后,最终工艺过程如图 14 所示。最终综合能耗表如表 5 所示。

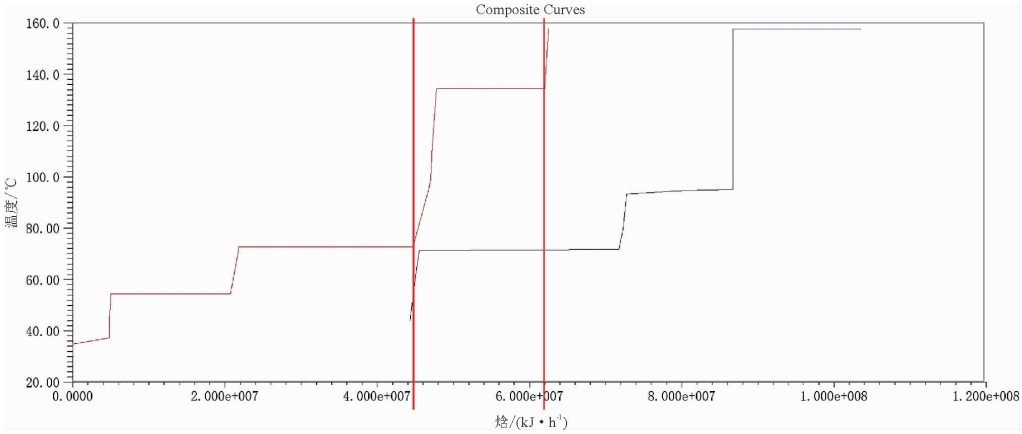


图 13 经热泵精馏与双效精馏改造后温焓曲线

Fig. 13 Temperature-enthalpy diagram with energy saving measures

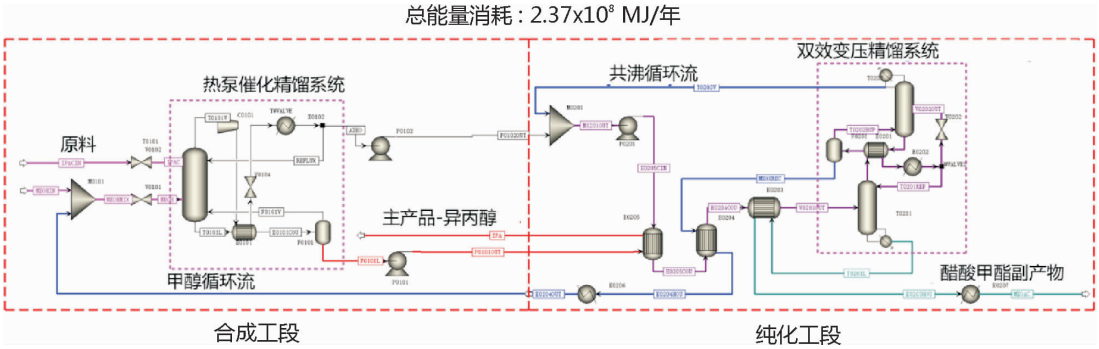


图 14 节能改造最终方案

Fig. 14 The final scheme of energy saving transformation

表 5 节能后过程综合能耗表

Table 5 The table of integrated process energy consumption with energy saving measures

项目	消耗量				能耗低热值/能耗指标		单位能耗 /(MJ·h^{-1})	总能耗 ×10^4 /(MJ·a^{-1})
	单位耗量		年耗量					
	单位	数量	单位	数量	单位	数量		
电	kW·h	1 077.393	10^4 kW·h	861.914 4	MJ·(kW·h)$^{-1}$	3.6	3 878.615	3 102.892
中压蒸汽	t·h^{-1}	7.06	10^4 t	5.648	MJ·t^{-1}	3 122.06	22 041.744	17 633.395
低压蒸汽	t·h^{-1}	0.708	10^4 t	0.566	MJ·t^{-1}	2 302.65	1 629.321	1 303.457
冷却水	t·h^{-1}	523.443	10^4 t	418.755	MJ·t^{-1}	4.19	2 193.228	1 754.583
			合计				29 742.907	23 794.326

从表 5 中可看出，经节能改造后该过程装置年消耗能量约 2.37 × 10^8 MJ，对比节能改造前下降幅度达 59.2%，其中，热公用工程下降 3.48 × 10^8 MJ，冷公用工程下降 2.79 × 10^7 MJ，而电耗量则增加 3.07 × 10^7 MJ。

3 结 论

(1)综合考虑酯交换法异丙醇合成反应、原料成本以及分离难度等因素，设计反应精馏系统完成异丙醇(99.99 wt%)一步分离，并设计变压精馏系统回收副产品醋酸甲酯(99.9 wt%)。该工艺具有能耗低、产品纯度高且经济性较强等特点。

(2)基于 NRTL-RK 物性方法，利用 Aspen Plus 模拟该非理想物系，所得工艺参数为工业实施提供指导。

(3)采用热泵精馏技术与双效精馏技术分别对反应精馏塔与变压精馏系统进行节能改造，分

别节能60.2%与43.9%。采用流股间换热技术对　　能耗下降59.2%。
该过程系统进一步节能,在满足产品纯度的同时,

参考文献:

[1] Inokuma K, Liao J C, Okamoto M, et al. Improvement of isopropanol production by metabolically engineered *Escherichia coli* using gas strip[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2010, 110(6): 696-701.

[2] Walter V, Pfeuffer B, Hoffmann U, et al. Heterogeneous reactive extraction for isopropyl alcohol liquid phase synthesis: Microkinetics and equilibria[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 155: 175-185.

[3] Niu M W, Rangaiah G P. Retrofitting an isopropanol process based on reactive distillation and propylene-propane separation [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 108: 164-173.

[4] Wang S J, Wong D S H, Yu S W. Effect of entrainer loss on plant-wide design and control of an isopropanol dehydration process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(17): 6672-6684.

[5] Xu Y, Chuang K T, Sanger A R. Design of a process for production of isopropyl alcohol by hydration of propylene in a catalytic distillation column[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2002, 80(6): 686-694.

[6] 徐家浩. 异丙醇合成工艺的优化与控制研究[D]. 福州:福州大学,2018.

[7] Qiu T, Zhang P, Yang J, et al. Novel procedure for production of isopropanol by transesterification of isopropyl acetate with reactive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(36): 13881-13891.

[8] 杜建钢. 响应曲面法在变压反应精馏生产异丙醇中的应用[D]. 成都:西南石油大学,2018.

[9] Xiao L, Wang Q, Wang H, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the binary system methyl acetate + isopropyl acetate and the quaternary system methyl acetate + methanol + isopropanol + isopropyl acetate at 101.3 kPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 344: 79-83.

[10] Resa J M, González C, Ortiz de Landaluce S, et al. Vapor? liquid equilibrium of binary mixtures containing methanol + propyl acetate, methanol + isopropyl acetate, vinyl acetate + propyl acetate, and vinyl acetate + isopropyl acetate at 101.3 kPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46(5): 1338-1343.

[11] 陈楠. 热泵精馏工艺在化工节能中的运用[J]. 化学工程与装备, 2024(2): 26-29.

[12] 周云秋,冯泽民,吴嘉,等. 闭式热泵技术辅助汽提精馏脱氨工艺优化与分析[J]. 化学工程,2023,51(7):1-6.

[13] 安娜. 热泵精馏系统仿真及其热力学研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2023.

[14] 刘艳,杜翔,李和杰,等. 甲醇-水体系中间重沸式热泵精馏控制研究[J]. 广州化工,2022,50(16):166-169.

[15] 王以清. 双效精馏流程的节能分析[J]. 化学工程师, 2002(5): 47-49.

[16] 姜爱国,张建文,辛亚男,等. 异丙醇-异丙醚-水三元物系分离的模拟与研究[J]. 现代化工, 2017, 37(3): 187-190, 192.

[17] 吴德荣,堵祖荫,王江义,等. 化工工艺设计手册(下册)[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.

[18] 马岩龙. 双效精馏在丁烯-1 装置中的应用[J]. 山东化工, 2023, 52(15): 176-179,183.

[19] 卓易城,陈晶晶,揭会民. DMF 溶液双效精馏脱水过程模拟分析[J]. 广东化工,2022,49(9):10-12,7.

[20] 李瑞鹏,张博博. 氨肟化装置叔丁醇回收系统双效精馏的节能改造[J]. 化工技术与开发,2022,51(4):68-70,74.

[21] 尹喆,申涛,宋云华,等. 双效汽提精馏在高氨氮废水处理中的应用研究[J]. 当代化工研究,2023(21):95-97.

【责任编辑:陈　钢】