

Aspen Plus simulation and optimization of methyl acetate synthesis by catalytic reactive distillation

Symulacja i optymalizacja syntezy octanu metylu metodą katalitycznej destylacji reaktywnej w oprogramowaniu Aspen Plus

DOI: 10.15199/62.2024.1.1

Synteza octanu metylu metodą katalitycznej destylacji reaktywnej została zasymulowana przy użyciu oprogramowania Aspen Plus. Optymalne parametry to: liczba pól 43, podawanie kwasu octowego na 12. półkę, podawanie metanolu na 41. półkę, refluks 1,4, stosunek alkidów 1,1. Zastosowanie, w tych samych warunkach, jednowieżowego systemu destylacji reaktywnej umożliwiło znaczne zmniejszenie zużycia energii i inwestycji w sprzęt w porównaniu z systemem dwuwieżowym. Roczne średnie koszty produkcji były o 38,88% mniejsze niż w przypadku procesu dwuwieżowego.

Słowa kluczowe: octan metylu, destylacja reaktywna, koszt produkcji, oprogramowanie Aspen Plus

Catalytic reactive distn. of AcOMe was simulated by using Aspen Plus software. The optimum theor. plate number was 43, the optimum AcOH feeding position was the 12th plate, the optimum MeOH feeding position was the 41st plate, the optimum reflux ratio was 1.4, and the optimum alkyl ratio was 1.1. Under basically the same conditions, use of the single-tower reactive distn. system can greatly reduce energy consumption and equipment investment when compared with the 2-tower system. The annual av. costs prodn. were by 38.88% lower than that of the 2-tower process.

Keywords: methyl acetate, reactive distillation, production cost, Aspen Plus software

Destylacja reaktywna to szczególny rodzaj techniki destylacyjnej. Jest to proces przeprowadzany w jednym urządzeniu, łączący reakcję chemiczną i rozdzielanie jej produktów za pomocą destylacji¹⁾. Jego zastosowanie umożliwia uproszczenie procesu produkcji, zmniejszenie nakładów inwestycyjnych i zużycia energii, a także poprawę wydajności reakcji. Octan metylu (AcOMe) jest surowcem chemicznym dość trudnym do wydzielenia i oczyszczenia. AcOMe o czystości poniżej 98% ma ograniczone zastosowanie przemysłowe i niewielkie jest nań zapotrzebowanie rynkowe²⁾, ale jego skuteczny recykling jest ważnym tematem badawczym w produkcji bezwodnika octowego.

W ostatnich latach, wraz z pogłębianiem badań nad destylacją reaktywną, jej symulacja w stanie ustalonym poczyniła znaczne postępy. Zhu i współpr.³⁾ zaproponowali dwuetapową metodę zastąpienia w obliczeniach reaktywnej wieży podziałowej prostą wieżą destylacyjną, co znacznie zmniejszyło trudności projektowe systemu. Na podstawie pewnych założeń Fang i współpr.⁴⁾ przekształcili równanie projektowe zawierające człony związane z konwersją i uzyskali odpowiednią prostą zależność między współczyn-

Reactive distillation is a special field in distillation technology. It is a chemical unit process coupled with chemical reaction and a distillatory separation in the same equipment¹⁾. Its use results in simplifying the process, reducing investment and energy consumption, as well as improving the reaction yield. Methyl acetate (AcOMe) is a chemical raw material quite difficult to separate and purify. AcOMe of purity below 98% has a limited industrial use and small market demand²⁾, but its effective recycling is a meaningful research topic in the acetic anhydride production.

In recent years, with the deepening of the research on reactive distillation technology, the steady-state simulation technology of reactive distillation has made high progress. Zhu et al.³⁾ proposed a 2-step method to decompose the reactive partition tower into a simple distillation tower, what greatly reduced the design difficulty of the system. On the premise of some assumptions, Fang et al.⁴⁾ rewrote the design equation with conversion components and obtained a simple corresponding relationship between reflux ratio and conversion rate. Medeiros et al.⁵⁾ studied the esterification of AcOH with by reactive distillation by using the equilibrium stage model. The reaction phase was described by an equilibrium model equation with variable parameters. The variables were divided into inner, middle

* Address for correspondence/Adres do korespondencji:

Chemical Engineering Department 2, Shenghong Refining (Lianyungang) Co. Ltd, 222000, Lianyungang, China; e-mail: wangxiaoxuan990@hotmail.com

nikiem refluxu a współczynnikiem konwersji. Medeiros i współpr.⁵⁾ zbadali estyfikację AcOH za pomocą destylacji reaktywnej przy użyciu modelu etapu równowagi. Faza reakcji została opisana równaniem modelu równowagi ze zmiennymi parametrami. Podczas rozwiązywania modelu zmienne zostały podzielone na wewnętrzne, środkowe i zewnętrzne iteracje, co ułatwiło zbieżność algorytmu, pozwoliło na dużą dokładność obliczeń i łatwe podawanie wartości początkowych.

Opisano opracowaną nową metodę poprawy efektywności destylacji reaktywnej, obejmującą zwiększenie współczynnika konwersji i selektywności reakcji oraz znaczne zmniejszenie zużycia energii w procesie i kosztów inwestycji w sprzęt. Katalityczną destylację AcOMe symulowano numerycznie metodą Aspen Plus, a syntezę AcOMe symulowano numerycznie w wieży reaktora o dzielonych ściankach w tych samych warunkach procesowych, co stworzyło podstawy teoretyczne i dało wytyczne techniczne dla syntezy AcOMe.

Część badawcza

Metodyka badań

Charakterystyka procesu destylacji reaktywnej

Proces destylacji reaktywnej przedstawiono na rys. 1. W przypadku reakcji egzotermicznej ciepło uwalniane w wyniku reakcji może być wykorzystane jako ciepło odparowania konieczne do przeprowadzenia rektyfikacji, zmniejszając zużycie energii i koszty operacyjne⁶⁾. W ten sposób reakcja wzmacnia proces separacji. Dlatego też współczynnik konwersji surowców jest wysoki, zużycie

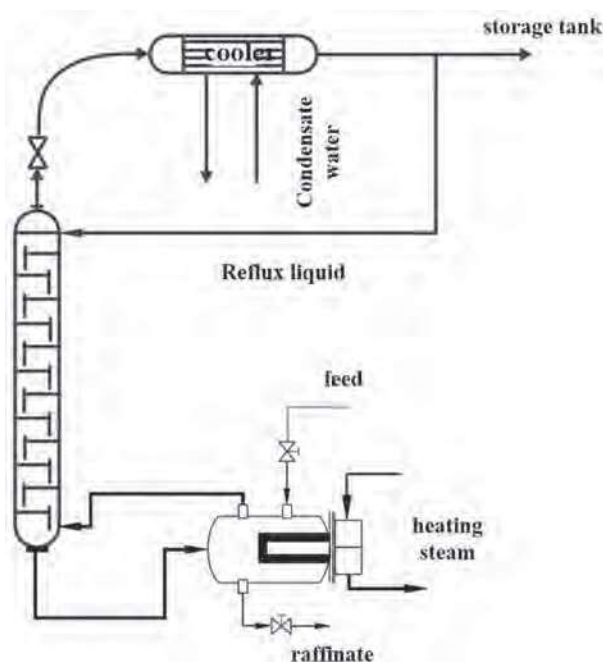


Fig. 1. Reactive distillation process

Rys. 1. Wynik symulacji procesu destylacji reaktywnej

and outer iterations when solving the model, which made the algorithm easy to converge, high in accuracy and easy to give initial values.

In the study, a new method for secondary strengthening of reactive distillation as the core was developed to improve the conversion rate and selectivity of the reaction and greatly reduce the process energy consumption and equipment investment costs. The catalytic distillation of AcOMe was numerically simulated by Aspen Plus method, and the synthesis of AcOMe was numerically simulated in a split-wall reactor tower under the same process conditions, which provided some theoretical basis and technical guidance for the synthesis of AcOMe.

Experimental

Research methodology

Process characteristics of reactive distillation

The reactive distillation process is shown in Fig. 1. For exothermic reaction, the heat released by the reaction can be used as gasification heat required for rectification, thus reducing energy consumption and operating costs⁶⁾. This way, the reaction strengthens the separation process. Therefore, the reaction conversion rate is high, the energy consumption is low, the reaction temperature is easy to control, the process is stable, and the solid catalyst can be fully utilized to enhance the vapor-liquid mass transfer and heat transfer.

Kinetics and thermodynamics of catalytic reaction

Catalytic reactive distillation column is the key equipment in the hydrolysis process of AcOMe catalytic reactive distillation. According to the different coupling modes of reaction and distillation, it can be divided into two structural forms⁷⁾. In the distillation section, tray was generally used, and packing could also be used for vapor-liquid two-phase distillation separation. The assembly process of catalytic reaction distillation column is shown in Fig. 2.

AcOMe was prepared by esterification of acetic acid (AcOH) with methanol (MeOH) in presence of an ion-exchange resin. The reaction is described with equation (1)⁸⁾:



If the solid acid center was equal to the hydrogen ion of the liquid acid, and it was assumed that the solid acid center and the reactant could be evenly mixed in the experiment, the experimental data could be approximately fitted by the homogeneous model of liquid acid catalysis. The reaction rate equation could be deduced from the reaction mechanism as follows (2):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_c C_A C_B - k_c C_C C_D \quad (2)$$

energii małe, temperatura reakcji łatwa do kontrolowania, proces jest stabilny, a stały katalizator może być w pełni wykorzystany do zwiększenia transferu masy w układzie para-ciecz i wymiany ciepła.

Kinetyka i termodynamika reakcji katalitycznej

Kluczowym urządzeniem w procesie hydrolizy AcOMe metodą katalitycznej destylacji reaktywnej była kolumna do katalitycznej destylacji reaktywnej. Zgodnie z różnymi trybami łączenia reakcji chemicznej i destylacji, kolumnę taką można podzielić na dwie formy strukturalne⁷. W sekcji destylacji zwykle stosuje się półki, a kolumny pakowane mogą być stosowane do dwufazowej separacji destylacyjnej para-ciecz. Montaż kolumny destylacyjnej z reakcją katalityczną pokazano na rys. 2.

AcOMe przygotowano przez estyfikację kwasu octowego (AcOH) metanolem (MeOH) w obecności żywicy jonowymiennej. Reakcję opisuje równanie (1)⁸:



Przy założeniu, że centrum kwasowe żywicy odpowiada jonowi wodorowemu pochodzącemu od rozpuszczalnego kwasu oraz że centra kwasowe i reagent były równomiernie wymieszane, dane doświadczalne można było w przybliżeniu dopasować do jednorodnego modelu katalizy za pomocą ciekłego kwasu. Z mechanizmu reakcji można było wyprowadzić równanie na szybkość reakcji (2):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad (2)$$

w którym k_1 i k_2 oznaczają stałe szybkości reakcji tworzenia i rozpadu, C_A i C_B oznaczają stężenia surowców, a C_C i C_D stężenia produktów reakcji. Stałe szybkości reakcji są funkcjami stężenia jonów wodorowych. Ich wartości zależą od ilości katalizatora.

Do opisu procesu hydrolizy AcOMe wybrano *quasi*-homogeniczny model kinetyczny. Zgodnie z modelem, żywica jonowymienna była rozproszona w roztworze i traktowana jako solwatowane protony, z pominięciem selektywnej szybkości adsorpcji katalizatora na substratach. Równanie szybkości, r , można było wyrazić za pomocą wzoru (3):

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{\text{cat}} (k_1 \alpha_{\text{HOAc}} \alpha_{\text{MeOH}} - k_2 \alpha_{\text{MeOAc}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \\ k_1 &= k_1^0 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \\ k_2 &= k_2^0 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

w których E_1 i E_2 oznaczają energię aktywacji reakcji odpowiednio tworzenia i rozpadu, a α jest aktywnością składnika.

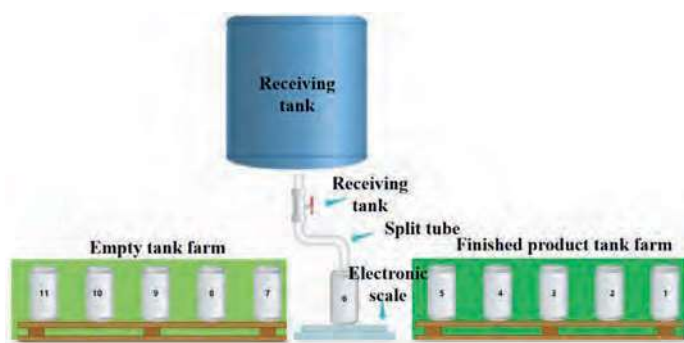


Fig. 2. Assembly process of catalytic reactive distillation column

Rys. 2. Proces montażu katalitycznej reaktywnej kolumny destylacyjnej

where k_+ and k_- are rate constants of forward and reverse reactions, C_A and C_B are concentrations of raw materials, while C_C and C_D are concentrations of reaction products. The reaction rate constants are functions of hydrogen ion concentration. Their values are dependent on the catalyst dosage.

The *quasi*-homogeneous kinetic model was selected to describe the hydrolysis process of AcOMe. According to the model, the ion exchange resin was dispersed in the solution as solvated protons, ignoring the selective adsorption rate of the catalyst to the components. The rate equation, r , could be expressed with reaction (3):

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{\text{cat}} (k_1 \alpha_{\text{HOAc}} \alpha_{\text{MeOH}} - k_2 \alpha_{\text{MeOAc}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \\ k_1 &= k_1^0 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \\ k_2 &= k_2^0 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

where E_1 and E_2 represent activation energies of positive and negative reaction, respectively, and α is the component activity.

The process of synthesizing AcOMe by reactive distillation is mainly a highly non-ideal system formed by MeOH, AcOH, AcOMe and water, so the most critical difficulty in accurately simulating the esterification process was to choose the appropriate physical method to meet this highly non-ideal system, which was also the key step to determine the accuracy of this simulation result⁹. The commonly used activity coefficient models were Wilson, NRTL, UNIQUAC and UNIFAC models.

The process for esterification of AcOH with MeOH could be expressed as a basic reaction of the formula (4):



where A , B , C , and D were AcOH, MeOH, AcOMe and water, respectively.

Proces syntezy AcOMe poprzez destylację reaktywną przebiegał w wysoce nieidealnym układzie utworzonym przez MeOH, AcOH, AcOMe i wodę, więc największą trudnością w dokładnej symulacji procesu estryfikacji był wybór odpowiedniej fizycznej metody symulacji, co było również kluczowym krokiem do określenia dokładności wyniku symulacji⁹⁾. Powszechnie stosowanymi modelami w badaniu współczynnika aktywności są w analizie porównawczej modele Wilsona, NRTL, UNIQUAC i UNIFAC.

Proces estryfikacji AcOH za pomocą MeOH można było wyrazić równaniem (4):



w którym A, B, C i D to odpowiednio AcOH, MeOH, AcOMe i woda.

Stosunek stężeń w stanie równowagi reakcji estryfikacji można było obliczyć za pomocą wzoru (5):

$$K_x = \frac{X_c^2}{(1 - X_c)(\theta_{B0} - X_c)} \quad (5)$$

Chang¹⁰⁾ wykazał, że wyniki symulacji uzyskane metodą NRTL (*non-random two-liquid model*) były bardzo zbliżone do wyników doświadczalnych, a bezwzględne błędy dotyczące stężenia kluczowych składników (MeOH i AcOMe) na górze i na dole wieży wynosiły zazwyczaj tylko 2–3%. Dlatego do obliczeń wybrano termodynamiczny model NRTL.

Optymalizacja symulacji za pomocą Aspen Plus

W katalitycznej syntezie AcOMe badano ekonomię procesu reaktywnej destylacji w stanie ustalonym i prowadzono kontrolę jego dynamiki. W przypadku procesu z pojedynczą wieżą oba reagenty były podawane zgodnie ze stosunkiem stechiometrycznym. Na etapie projektowania założono, że w stanie ustalonym występuje całkowita konwersja AcOH i jednocześnie całkowita konwersja MeOH. Może to stanowić pewne wyzwanie dla kontroli procesu. Ustalono, że w procesie destylacji reaktywnej z pojedynczą wieżą (*i*) zawartość AcOMe na szczycie wieży osiągnęła 98% mas. poprzez zmianę współczynnika odzysku produktu D na szczycie wieży, (*ii*) stężenie wody na dole nie powinno być mniejsze niż 99% mas., co osiąga się poprzez dopasowanie współczynnika refluksu (*RR*) na szczycie wieży, oraz (*iii*) z wyliczenia teoretycznej liczby pól kolumny destylacji reaktywnej zgodnie z metodą Aspen wynikało, że skraplacz jest pierwszą półką, a reboiler ostatnią. Zmienne procesu do optymalizacji przedstawiono w tabeli 1.

Ciśnienie w kolumnie destylacji reaktywnej ustalono na 100 kPa. Wymogi dotyczące reakcji musiały spełniać zmienna N_{RX} , a wymogi dotyczące separacji musiały spełniać zmienne N_R i N_S . Początkowymi reagentami były AcOH i MeOH (N_{AcOH} i N_{MeOH}). Aby osiągnąć zaprojektowaną czystość produktów na górze i na dole reaktywnej wieży destylacyjnej, wartości D i *RR* należało zmienić na górze wieży. W drugim kroku czynnik N_{RX} musiał być zmieniany dotąd, aż roczny całkowity koszt *TAC* osiągnął minimum, a itera-

The reaction equilibrium concentration ratio of esterification reaction could be calculated by using the formula (5):

$$K_x = \frac{X_c^2}{(1 - X_c)(\theta_{B0} - X_c)} \quad (5)$$

Chang¹⁰⁾ has shown that the simulation results obtained by NRTL method were very close to the experimental results, and the absolute errors of the key components (MeOH and AcOMe) at the top and bottom of the tower were generally only 2–3%. Therefore, NRTL thermodynamic model was chosen for calculations.

Aspen Plus simulation optimization

The steady-state reactive distillation process economics and its dynamic control were study topics in catalytic synthesis of AcOMe. In the case of single tower process operation, both reactants were fed according to stoichiometric ratio. The complete AcOH conversion was connected with the complete MeOH conversion in the steady-state design stage. It might bring some challenges to the process control. In the single-tower reactive distillation process, (*i*) the content of AcOMe at the top of the tower reached 98% by mass by changing the product recovery rate D at the top of the tower, (*ii*) the concentration of water at the bottom should be not less than 99% by mass by adjusting the reflux ratio (*RR*) at the top of the tower, and (*iii*) the theoretical plate number of reactive distillation column followed by method of Aspen showed the condenser as the first plate and the reboiler as the last one. The variables of the process to be optimized are shown in Table 1.

The reactive distillation column pressure was fixed as 100 kPa. The reaction requirement has to meet N_{RX} and the separation requirements have to meet N_R and N_S . The initial reactant feeding were N_{AcOH} and N_{MeOH} . The D and RR values should be changed at the top of the tower to reach the designed values of the purity of products at the top and bottom of the reactive distillation tower. In the second step, N_{RX} has to be changed until the annual total cost TAC will reach the minimum and the outer loop iteration will stop. Then the next step will be entered up to end the optimization process.

Table 1. Variables used in the process optimization

Tabela 1. Zmienne użyte w optymalizacji procesu

Variable/ Zmienna	Meaning/Znaczenie
N_{RX}	number of plates in reaction section/liczba pól w sekcji reakcyjnej
N_R	number of plates in rectification section/liczba pól w sekcji rektyfikacji
N_S	number of plates in stripping section/liczba pól w sekcji usuwania
N_{AcOH}	acetic acid feed/podanie kwasu octowego
N_{MeOH}	methanol feed/podanie metanolu

cja pętli zewnętrznej została zatrzymana. Następnie został uruchomiony kolejny krok kończący proces optymalizacji.

Biorąc pod uwagę model kolumny destylacyjnej występującej w oprogramowaniu Aspen Plus do symulacji procesu, opisany model kolumny destylacyjnej z pionową przegrodą DWC (*dividing wall column*) tworzony na podstawie modelu zwykłej kolumny destylacyjnej musiał zostać zastąpiony modelem kolumny DWC do prowadzenia destylacji reaktywnej. Proces symulacji syntezy AcOMe w ulepszonej reaktywnej wieży destylacyjnej DWC pokazano na rys. 3. Strumień fazy gazowej o wyższym stężeniu MeOH w dolnej części głównej wieży wpływał od dołu do wieży odzysku MeOH w celu rektyfikacji i separacji, i MeOH o wysokiej czystości uzyskiwano w górnej części wieży, a zmieszana faza ciekła z dolnej części wieży powracała do głównej reaktywnej wieży destylacyjnej. Szybkość podawania AcOH wynosiła 100 kmol/h, pozycja podawania to 6. półka, szybkość podawania MeOH wynosiła 120 kmol/h, a pozycja podawania to 41. półka. Reakcja zachodziła między 10. a 41. półką, wszystkie wsady były w stanie ciekłym nasyconym, a ciśnienie robocze było ciśnieniem normalnym.

Wyniki badań i ich omówienie

Skład fazy ciekłej na półce kolumny destylacji reaktywnej

Skład fazy ciekłej na półce kolumny destylacji reaktywnej pokazano na rys. 4. Sekcja destylacyjna kolumny służyła głównie do oddzielania AcOH i AcOMe, a sekcja usuwania głównie do oddzielania AcOMe i H₂O. W sekcji reakcyjnej AcOMe i H₂O były stopniowo gromadzone na obu końcach kolumny.

Wyniki optymalizacji symulacji z użyciem Aspen Plus

Przyjęto dobrze przebadany model etapu równowagi procesu, który odznaczał się dobrą zbieżnością i był odpowied-

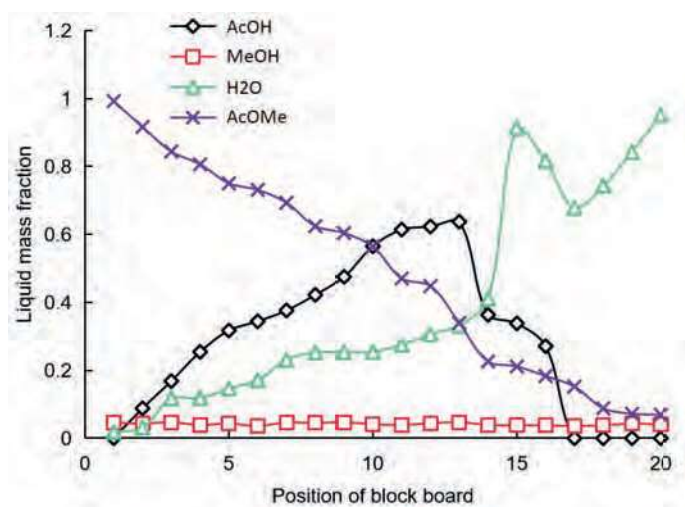


Fig. 4. Liquid phase composition side line of reactive distillation column

Rys. 4. Skład fazy ciekłej w linii bocznej reaktywnej kolumny destylacyjnej

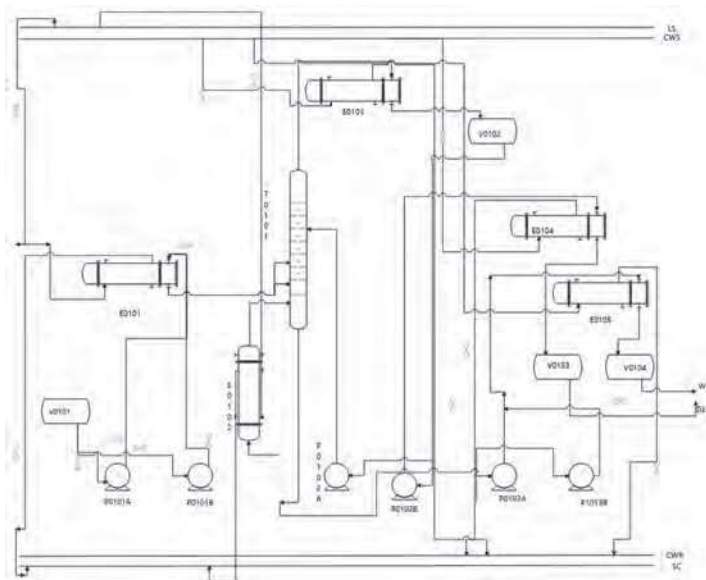


Fig. 3. Aspen Plus simulation optimization process of catalytic reactive distillation for methyl acetate production

Rys. 3. Proces optymalizacji symulacji metodą Aspen Plus katalitycznej destylacji reaktywnej do produkcji octanu metylu

Aiming at the distillation column model existing in Aspen Plus simulation process software, the described dividing wall column model on the basis of ordinary distillation column model had to be improved by establishing the reactive distillation dividing wall column process. The simulation process of AcOMe synthesis by improved reactive distillation dividing wall tower was shown in Fig. 3. The gas phase stream with higher MeOH concentration in the lower part of the main tower entered from the bottom of the MeOH recovery tower for rectification and separation, and high-purity MeOH was obtained at the top of the tower, and the mixed liquid phase at the bottom of the tower returned to the main reactive distillation tower for circular rectification. The feed rate of AcOH was 100 kmol/h, the feed position was the sixth plate, the feed rate of MeOH was 120 kmol/h, and the feed position was on the 41st plate. The reaction took place between the 10th to 41st plates, the feeds were all in saturated liquid state, and the operating pressure was a normal one.

Results and discussion

Liquid phase composition of tray in reactive distillation column

The liquid phase composition of the tray of the reactive distillation column was shown on Fig. 4. The distillation section of the column was mainly the separation of AcOH and AcOMe, and the stripping section is mainly the separation of AcOMe and H₂O. In the reaction section, AcOMe and H₂O were gradually accumulated at both ends of the column.

Table 2. Aspen Plus simulation optimization results

Tabela 2. Wyniki optymalizacji symulacji z użyciem Aspen Plus

Optimum theoretical plate number/ Optymalna teoretyczna liczba póltek	Number of optimum tray for AcOH feeding/ Optymalna półka do podawania AcOH	Number of optimum tray for MeOH feeding/ Optymalna półka do podawania MeOH	Optimum reflux ratio/ Optymalny współczynnik refluksu	Feed ratio/ Współczynnik podawania	Final conversion rate of AcOH/ Końcowy współczynnik konwersji AcOH	Composition of AcOMe discharged from the tower top/ Czystość AcOMe odprowadzanego ze szczytu wieży
43	12	41	1,4	1,1	≥99,6%	≥99%

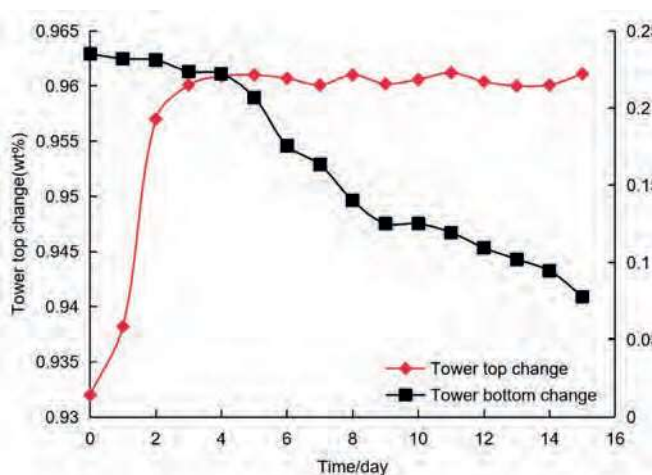


Fig. 5. Operation data of reactive distillation column

Rys. 5. Dane operacyjne reaktywnej kolumny destylacyjnej

ni do opisu estryfikacji AcOH za pomocą MeOH. Parametry i wyniki obliczeń uzyskane w symulacji procesu i optymalizacji podano w tabeli 2. Ze względu na kinetykę syntezy AcOMe wyniki symulacji były zadowalające. Zgodnie z teoretyczną liczbą póltek, pozycją zasilania kolumny i współczynnikiem refluksu, obliczonymi na podstawie symulacji, w laboratorium ustawiono reaktywną kolumnę destylacyjną i od momentu uruchomienia aparatury regularnie pobierano próbki i prowadzono pomiary. Wyniki doświadczenia pokazano na rys. 5.

Piątego dnia ciągłej pracy kolumna destylacji reaktywnej zaczęła się stabilizować. Stężenie octanu metylu w górnej części wieży wynosiło ok. 96%, a stężenie resztkowego kwasu octowego w dolnej części wieży wynosiło ok. 0,0946%, co zasadniczo spełniało wymagania projektu.

Aby zrekompensować wzrost kosztów budowy, zastosowano funkcję kary. Optymalizacja ekonomiczna reaktywnej wieży podziałowej została opisana wzorem (6):

$$TAC = 10^3 \text{ USD/r} = C_r + 0. + FCI \quad (6)$$

w którym FCI to suma kosztów zainstalowanego płaszczu wieży, póltek i wymiennika ciepła (koszty płaszczu i póltek pomnożono przez współczynnik 1,2).

Dane ekonomiczne procesu destylacji reaktywnej z pojedynczą wieżą zestawiono w tabeli 3. W tych samych warunkach produkcyjnych zużycie energii i koszty inwestycji w sprzęt można znacznie zmniejszyć, stosując destylację w reaktorze jednowieżowym. Wartość TAC została obniżona o 38,88% w porównaniu z destylacją dwuwieżową.

Aspen Plus simulation optimization results

The equilibrium stage model with relatively mature research and easy convergence was adopted, which was more suitable for esterification of AcOH with MeOH. The parameters and results obtained in the process simulation of calculation and optimization were given in Table 2. Aiming at the synthesis kinetics of AcOMe, the results of simulation were satisfactory. According to the theoretical plate number, feed position and reflux ratio calculated by simulation, a reactive distillation column was set up in the laboratory, and it was timed and sampled regularly from the start-up. The experimental results were shown on Fig. 5.

On the 5th day of continuous operation, the reactive distillation column began to stabilize, and the concentration of methyl acetate at the top of the tower was about 96%, and the residual acetic acid at the bottom of the tower was about 0.0946%, which basically met the project requirements.

A penalty function was used to compensate the increase of construction costs. The economic optimization of reactive partition tower was described by formula (6):

$$TAC = 10^3 \text{ USD/year} = C_r + 0. + FCI \quad (6)$$

where FCI was the sum of installed tower shell, trays and heat exchanger costs (the shell and trays costs were multiplied by factor 1.2).

The economic data of single tower reactive distillation process were listed in Table 3. Under the same production conditions, the energy consumption and equipment investment can be substantially reduced by using single-tower reactor distillation. TAC was reduced by 38.88% compared with double-tower distillation.

Table 3. Economic data of single tower reactive distillation process

Tabela 3. Dane ekonomiczne procesu destylacji reaktywnej z pojedynczą wieżą

Index/Indeks	Single tower, 10 ³ USD/year/ Pojedyncza wieża, 10 ³ USD/r	Twin towers, 10 ³ USD/year/ Podwójna wieża, 10 ³ USD/r
FCI	634.48	825.15
C_v	500.77	797.99
TAC	783.19	1281.42

Wnioski

Do symulacji procesu syntezy AcOMe metodą katalitycznej destylacji reaktywnej wykorzystano oprogramowanie Aspen Plus. Proces produkcji AcOMe został numerycznie zasymulowany i przeanalizowany poprzez dobór katalizatora, termodynamiki i kinetyki układu reakcyjnego oraz zaprojektowanie i symulację reaktywnej kolumny destylacyjnej. Jakość produktu na szczycie wieży była najlepsza przy niskim współczynniku refluksu, mieszczącym się w granicach 2,0–2,7. Wraz ze wzrostem współczynnika dystrybucji fazy gazowej stężenie MeOH w strumieniu bocznym początkowo nie zmieniało się wyraźnie, a następnie spadało, podczas gdy współczynnik konwersji AcOH pozostał zasadniczo niezmienny. Stwierdzono, że optymalna teoretyczna liczba półek wynosi 43, optymalne miejsce podawania AcOH to 12. półka, optymalne miejsce podawania MeOH to 41. półka, optymalny refluks wynosi 1,4, a optymalny stosunek alkidów 1,1. W zasadniczo tych samych warunkach produkcyjnych proces reaktywnej destylacji z jedną wieżą mógł znacznie zmniejszyć zużycie energii i inwestycję w sprzęt, a jego średni roczny koszt TAC był o 38,88% niższy niż w przypadku procesu z dwiema wieżami.

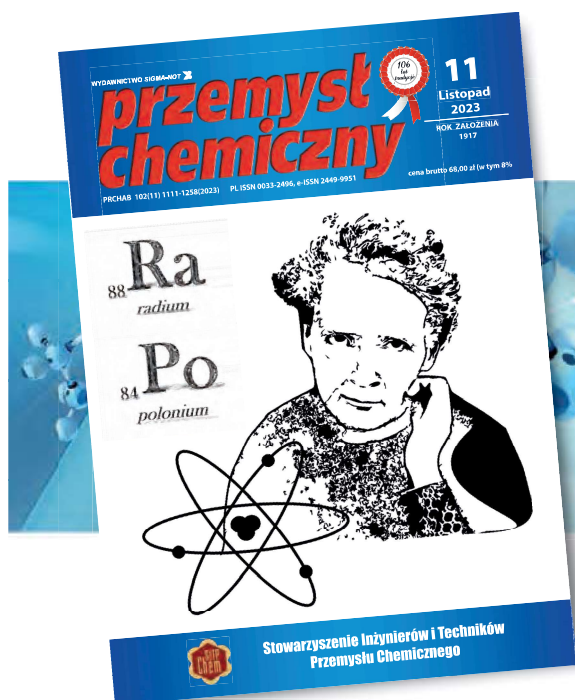
Conclusion

Aspen Plus software was used to simulate the process of catalytic reactive distillation of methyl acetate. On this basis, through the selection of catalyst, thermodynamics and kinetics of reaction system, and the design and simulation of reactive distillation column, the production process of AcOMe was numerically simulated and analyzed. The product quality at the top of the tower was the best at a low reflux ratio of 2.0–2.7. With the increase of gas phase distribution ratio, the concentration of MeOH in the side stream did not change obviously at first, and then it continued to decrease, while the conversion rate of AcOH remained basically unchanged. It was found that the optimal theoretical plate number is 43 plates, the optimal feeding position of AcOH was the 12th plate, the optimal feeding position of MeOH was 41st plate, the optimal reflux ratio was 1.4, and the optimal alkyd ratio was 1.1. Under basically the same production conditions, the single-tower reactive distillation process could greatly reduce energy consumption and equipment investment, and its annual average cost TAC was by 38.88% lower than that of the 2-tower process.

Received/Otrzymano: 19-08-2023

REFERENCES/LITERATURA

- [1] F.J. Novita, B.Y. Zou, H.Y. Lee, *J. Clean. Prod.* 2019, **239**, No. 1, 21.
- [2] J. Li, H. Zhou, X. Huang, T. Zhao, L. Sun, *China Pet. Process. Petrochem. Technol.* 2018, **20**, No. 3, 85.
- [3] Zhaoyou Zhu, Xueli Geng, He We et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, No. 29, 96564.
- [4] H. Li, T. Li, C. Li, J. Fang, L. Dong, *Chin. J. Chem. Eng.* 2018, **27**, No. 01, 144.
- [5] A.M. Medeiros, N.R.M. Santos, S.H.G. Azevedo, A.A. Jesus, E.M.B.D. Sousa, *Braz. J. Chem. Eng.* 2018, **35**, No. 3, 1005.
- [6] F. Joda, F. Ahmadi, *Renew. Energy* 2019, **132**, No. 93, 898
- [7] M.A. Santaella, M.F. Gutierrez, A. Orjuela, *Chem. Eng. J.* 2022, **33**, 432.
- [8] J.L. Diaz de Tuesta, Asunción Quintanilla, D. Moreno, V.R. Ferro, J.A. Casas, *Catalysts* 2020, **10**, No. 5, 548.
- [9] P. Desai, J. Abou-Rjeily, J.M. Tarascon, S. Mariyappan, *Electrochim. Acta* 2022, **416**, 416.
- [10] C.W. Chang, Y.Y. Jen, S.C. Tang, P. Zhang, C. Chen, C.H. Peng, *Polym. Chem.* 2021, **36**, 12.



Polub nas na Facebooku
facebook.com/przemyslchemiczny/