

信息技术应用

双塔精馏回收环己醇工艺模拟与优化

杨 涛, 李 肖, 宁阳坤, 任保增, 李 涛*

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对双塔精馏回收环己醇工艺, 采用 Fenske-Underwood-Gilliland-Kirkbride 方程和 RadFrac 模块对双塔进行简捷设计和严格模拟, 保证预分离塔条件不变, 利用响应面优化法(RSM)对萃取精馏塔的设计参数进行实验设计, 得到最终优化的操作条件: 预分离塔板数 $N_1 = 28$, 环己醇进料流量 $F = 440$ kg/h, 操作压力 $P_1 = -0.0075$ MPa, 回流比 $R_1 = 6.5$; 萃取精馏塔塔板数 $N_2 = 22$, 操作压力 $P_2 = 96.401$ kPa, 回流比 $R_2 = 2.49$, 萃取剂水质量分数为 0.36。在最佳操作条件下, 塔顶环己醇质量分数为 95.9%, 环己醇回收率为 84.2%, 投资成本 5.34×10^6 元, 运行成本为 2.19×10^6 元, 为环己醇回收工艺提供模型和数据基础。

关键词: 环己醇回收; 萃取精馏; Aspen Plus 模拟; 响应面法

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0195-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.045

Simulation and optimization of cyclohexanol recovery by twin towers distillation

YANG Tao, LI Xiao, NING Yang-kun, REN Bao-zeng, LI Tao*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The Fenske-Underwood-Gilliland-Kirkbride equation and the RadFrac module are used to design and rigorously simulate the twin towers as for the cyclohexanol recovery process. Basing on the pre-separation tower conditions remaining unchanged, the design parameters of the extractive distillation tower are experimentally designed by using the response surface method (RSM). The final optimized operating conditions are obtained as follows: the number of pre-separation tower plates $N_1 = 28$, the feed flow rate of cyclohexanol $F = 440$ kg·h⁻¹, the operating pressure $P_1 = -0.0075$ MPa, the reflux ratio $R_1 = 6.5$; the number of extraction distillation tower plates $N_2 = 22$, the operating pressure $P_2 = 96.401$ kPa, reflux ratio $R_2 = 2.49$, water content in extractant is 0.36. Under the optimum operating conditions, the mass fraction of cyclohexanol at top of tower is 95.9%, the recovery rate of cyclohexanol is 84.2%, the investment cost is RMB 5.34 million, and the running cost is RMB 2.19 million. This paper provides models and data for cyclohexanol recovery process.

Key words: cyclohexanol recovery; extractive distillation; Aspen Plus simulation; response surface method

环己醇作为重要化工原料, 主要用于生产己二酸、己二胺等高价值化工产品, 同时还可作为醇酸树脂、精油、矿物油的溶剂^[1-2]。目前国内企业通常采用环己烷部分氧化法和环己烯水合法来制备环己醇, 同时生成二环己基醚、亚环己基环己烷和 1-环己基环己烯等副产物, 为达到环己醇 99.7% 的高纯度要求, 传统环己醇精馏塔塔底废液排放量剧增, 造成有效成分环己醇的损失和浪费^[3]。本文中采用 Aspen Plus 对回收处理环己醇废液的双塔精馏模型进行模拟和优化^[4-9], 为双塔模型回收环己醇工艺的工业化应用奠定基础。

1 工艺流程介绍

环己醇塔底废液由河南平顶山神马万里化工股

份有限公司提供, 分析测定废液组成^[10], 将各组分含量、沸点和水溶性数据列于表 1 中。

表 1 组分性质表

物质名称	分子式	密度/ (kg·m ⁻³)	沸点/ ℃	水溶性	质量分 数/%
环己醇	C ₆ H ₁₂ O	962.4	160.84	微溶于水	87.5113
二环己基醚	C ₁₂ H ₂₂ O	920.0	242.50	微溶于水	9.7224
其他	—	—	—	—	2.7663

由表 1 可知, 废液由环己醇、二环己基醚和其他高沸点物质 3 部分组成, 魏菁华和魏新军等^[10-11]通过单塔精馏可得到部分高纯度的环己醇, 但釜液中仍存在大量环己醇, 经测定质量分数高达 68%, 因此本文中通过萃取塔二次回收环己醇, 环己醇回收

收稿日期: 2017-04-06

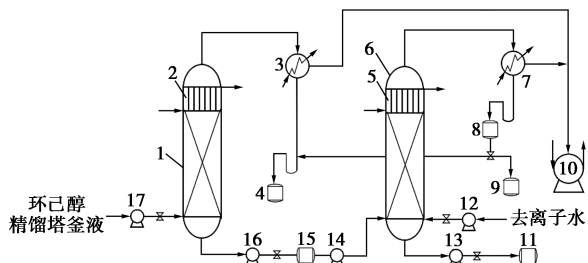
基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21506197); 国家自然科学基金项目(21646011)

作者简介: 杨涛(1990-), 男, 硕士生; 李涛(1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为绿色化工, 通讯联系人, litao_0912@126.com。

率高达 88%，有效提高企业经济效益，并为合成在研新材料二环己基醚分离纯化做准备。

(1)将环己醇废液泵入精馏塔 1，调节压力和温度，混合液经过多层塔板逐步分离，大部分环己醇到达塔顶，经全凝器液化流入储液罐 4。

(2)将塔 1 釜液降温之后泵入萃取精馏塔 2，同时塔 2 中泵入萃取剂，选用去离子水，充分搅拌，调节压力和温度，使水与环己醇形成共沸物，经冷凝器液化进入分相罐，静置分液，环己醇流入储罐 4，下层水流入储罐 9。整个分离工艺流程如图 1 所示。



1—精馏塔 1;2,5—冷却器;3,7—全凝器;4—环己醇储罐;
6—萃取精馏塔 2;8—分相罐;9—萃取剂回收罐;10—真空泵;
11—精馏塔 2 釜液储罐;12,13,14,16,17—泵;
15—精馏塔 1 釜液冷却储罐

图 1 双塔精馏回收环己醇工艺流程

2 Aspen Plus 模拟与优化

2.1 热力学模型选择

在环己醇双塔回收体系中主要成分为环己醇和二环己基醚以及塔 2 中加入作为萃取剂的去离子水，三者极性较强，具有高度的非理想性，因此选择活度性系数法作为建模的热力学方法。其中，采用 NRTL 方程计算液相活度系数，采用 SRK 方程计算气相逸度系数。

2.2 双塔精馏的简捷计算

对于环己醇废液的双精馏塔回收工艺，指定环己醇和二环己基醚分别为轻重关键组分，规定环己醇废液进料流量 200 kg/h，精馏塔 1 塔顶馏出液中环己醇摩尔分数不低于 0.97，塔釜二环己基醚摩尔分数不低于 0.20，萃取精馏塔 2 塔顶产品环己醇摩尔分数不低于 0.95，釜液二环己基醚摩尔分数不低于 0.70，根据此分离要求，利用芬斯克方程、特伍德公式、吉利兰图-波耳朵关系式以及 Kirkbride 经验公式分别估算理论板数和组分分配、回流比和适宜的进料位置等基本参数，采用 Aspen Plus 中 DSTWU 模块完成简捷计算，结果见表 2。

表 2 简捷计算结果

塔	理论板数	进料位置	回流比	操作压力/kPa	加水量/(kg·kg ⁻¹)
预分离精馏塔	30	12	0.93	97.325	—
萃取精馏塔	20	—	2.17	94.325	0.31

2.3 双塔精馏的严格模拟

考虑到简捷计算中恒摩尔流假设会造成回流比和理论塔板数等参数具有一定偏差，采用平衡级稳态模型进行数学建模，对简捷计算所得初始结果进行 MESH 方程平衡级计算，用 Aspen Plus 软件中的 RadFrac 模块进行严格模拟。

采用 Aspen Plus 灵敏度分析优化双塔精馏回收环己醇实验参数，考察各参数对环己醇回收效果和工艺能耗的影响，优化结果见表 3。

表 3 严格模拟优化结果

塔	预分离精馏塔	萃取精馏塔
理论板数	30	20
进料位置	12	—
回流比	0.93	2.17
操作压力/kPa	97.325	94.325
加水量/(kg·kg ⁻¹)	—	0.31
回收率/%		82.8
质量分数/%		95.1
投资成本/元		5.48×10 ⁶
运行成本/元		2.24×10 ⁶

3 响应面法优化萃取精馏塔参数

3.1 RSM 设计实验方案

响应曲面设计优化方法^[12-13]包括实验设计、建立模型、检验模型合理性，最终通过对过程进行回归拟合、绘制等高线和响应曲面获得最佳组合操作条件。

将萃取精馏塔各操作参数按照 1 个上水平 1、1 个下水平-1 和 1 个零水平 0 设计水平如表 4 所示。

表 4 因素水平表

因素	因子水平设计		
	下水平(-1)	零水平(0)	上水平(+1)
萃取塔板数(A)	15	20	25
回流比(B)	1.00	3.00	5.00
压降(C)/kPa	88.00	95	102
萃取剂含量(D)/(kg·kg ⁻¹)	0.15	0.30	0.45

3.2 RSM 实验结果与讨论

本文中以环己醇回收率 η 、塔顶采出物中环己醇质量分数 y 、投资成本 C_1 (即塔设备材料等费用)、运行成本 C_2 (即操作、能耗费用) 为响应值, 进行 29 组模拟实验, 其中包括 5 组零点实验, 其余为析因实验。

利用 Design-Expert 8.0 软件对模拟实验数据进行拟合方差分析 (ANOVA) 等统计分析, 获得相应的曲面方程, 预测实验优化值, 并对拟合的效果和有效性进行检验评价。各响应值的方差结果如表 5~表 8 所示。

表 5 以环己醇回收率 η 为响应值的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	402.77	14	28.77	26.02	<0.0001	**
A	0.046	1	0.046	0.041	0.8419	
B	32.80	1	32.8	29.67	<0.0001	**
C	201.06	1	201.06	181.85	<0.0001	**
D	0.32	1	0.32	0.29	0.5990	
AB	4.60	1	4.60	4.16	0.0607	
AC	0.020	1	0.020	0.018	0.8960	
AD	0.13	1	0.13	0.11	0.7407	
BC	9.025×10 ⁻³	1	9.025×10 ⁻³	8.163×10 ⁻³	0.9293	
BD	1.10	1	1.10	1.00	0.3350	
CD	5.18	1	5.18	4.68	0.0483	*
A ²	69.15	1	69.15	62.55	<0.0001	**
B ²	1.00	1	1.00	0.90	0.3581	
C ²	0.025	1	0.025	0.023	0.8821	
D ²	91.22	1	91.22	82.51	<0.0001	**
残差	15.48	14	1.11			
失拟项	15.40	10	1.54			
纯误差	0.079	4	0.020			
总离差	418.25	28				

注: * 为显著 ($P < 0.05$); ** 为高度显著 ($P < 0.0001$); $P > 0.1$ 为不显著。

表 6 以环己醇纯度 y 为响应值的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	77.34	14	5.52	8.59	0.0001	**
A	12.81	1	12.81	19.93	0.0005	**
B	21.44	1	21.44	33.35	<0.0001	**
C	0.078	1	0.078	0.12	0.7321	
D	4.53	1	4.53	7.04	0.0189	*

AB	1.76	1	1.76	2.73	0.1207	
AC	0.56	1	0.56	0.86	0.3686	
AD	0.44	1	0.44	0.68	0.04243	*
BC	0.073	1	0.073	0.11	0.7413	
BD	0.19	1	0.19	0.29	0.5960	
CD	0.12	1	0.12	0.19	0.6691	
A ²	0.13	1	0.13	0.21	0.6553	
B ²	0.53	1	0.53	0.83	0.3784	
C ²	0.20	1	0.20	0.32	0.5822	
D ²	31.47	1	31.47	48.95	<0.0001	**
残差	9.00	14	0.64			
失拟项	8.86	10	0.89			
纯误差	0.15	4	0.037			
总离差	86.34	28				

表 7 以投资成本 C_1 为响应值的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.30	14	0.021	4.61	0.0417	*
A	3.675×10 ⁻³	1	3.675×10 ⁻³	0.45	0.5125	
B	8.533×10 ⁻³	1	8.533×10 ⁻³	1.05	0.3232	
C	0.11	1	0.11	13.54	0.0025	**
D	0.023	1	0.023	2.77	0.1183	
AB	1.665×10 ⁻³	1	1.665×10 ⁻³	2.046	1.00	
AC	9×10 ⁻⁴	1	9×10 ⁻⁴	0.11	0.7444	
AD	0.027	1	0.027	3.35	0.0488	*
BC	0.018	1	0.018	2.24	0.1567	
BD	7.225×10 ⁻³	1	7.225×10 ⁻³	0.89	0.3620	
CD	0.017	1	0.017	2.08	0.1715	
A ²	2.595×10 ⁻³	1	2.595×10 ⁻³	0.32	0.5812	
B ²	0.021	1	0.021	2.52	0.1346	
C ²	0.059	1	0.059	7.19	0.0179	*
D ²	2.929×10 ⁻³	1	2.929×10 ⁻³	0.36	0.5581	
残差	0.11	14	8.138×10 ⁻³			
失拟项	0.11	10	0.011			
纯误差	1.600×10 ⁻³	4	4×10 ⁻⁴			
总离差	0.41	28				

表 8 以运行成本 C_2 为响应值的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	1.53	14	0.11	4.52	0.0124	*
A	0.030	1	0.030	0.96	0.3427	
B	0.48	1	0.48	15.56	0.0015	**
C	0.11	1	0.11	3.67	0.0461	*

续表

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
D	0.10	1	0.10	3.26	0.0881	
AB	1.225×10^{-3}	1	1.225×10^{-3}	0.039	0.8455	
AC	0.048	1	0.048	1.56	0.2327	
AD	0.042	1	0.042	1.35	0.2645	
BC	0.14	1	0.14	4.40	0.0345	*
BD	4×10^{-4}	1	4×10^{-4}	0.013	0.9113	
CD	9.025×10^{-3}	1	9.025×10^{-3}	0.29	0.5986	
A ²	7.683×10^{-3}	1	7.683×10^{-3}	0.25	0.6269	
B ²	3.841×10^{-3}	1	3.841×10^{-3}	0.12	0.7305	
C ²	0.052	1	0.052	1.66	0.2179	
D ²	0.49	1	0.49	15.84	0.0014	**
残差	0.44	14	0.031			
失拟项	0.43	10	0.043			
纯误差	8.800×10^{-4}	4	2.200×10^{-4}			
总离差	1.97	28				

表 5 ~ 表 8 中 $F = 26.02、8.59、4.61、4.52 > F_{0.1}(14,4) = 3.89$, 可知模型有效, 回归方程有意义, 在误差允许的范围该模型预测得到的响应最优值是可靠的。

以环己醇回收率 η 为例, 利用 Design-Expert 手动去掉不显著项拟合回归方程, 得到其回归方程:

$$\eta = 81.67 - 1.65 * B - 4.09 * C + 0.16 * D - 0.18 * A * D + 0.52 * B * D - 1.14 * C * D - 3.27 * A^2 - 3.75 * D^2$$

由回归方程可以看出, 对萃取精馏塔中环己醇回收率 η 影响较大的因素是回流比 R 、压降 P 和萃取剂水含量 W 以及它们之间的交互作用, 对上述数据和回归方程进行检验诊断得到图 2 ~ 图 4, 残差正态概率分布图、残差与方程预测值的对应关系图和预测值与实验值对比图。图 2 正态分布图中数据点

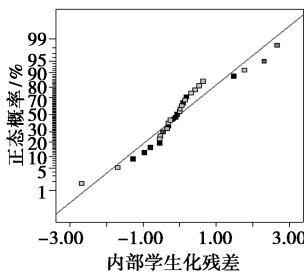


图 2 以环己醇回收率 η 为响应值的残差正态分布

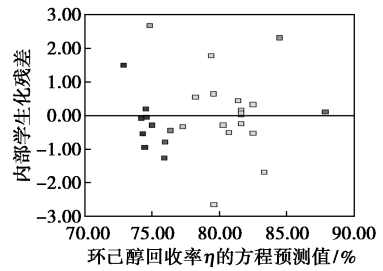


图 3 以环己醇回收率 η 为响应值的残差与方程预测值的对应关系图

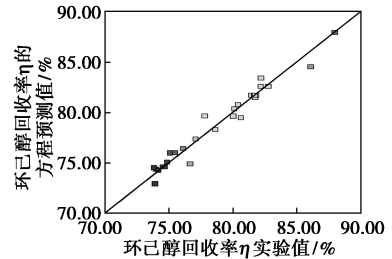


图 4 以环己醇回收率 η 为响应值的预测值与实验值对比图

均接近一条直线, 图 3 中残差与预测值分布分散且无规律, 图 4 中预测值和实验值都靠近同一条直线, 3 种诊断结果均表示拟合得到的回归方程对响应值的预测和假设是合理的。

各显著交互作用环己醇回收率 η 影响的 3D 响应曲面图如图 5 ~ 图 7, 从图中可以明显看出各参数对环己醇回收率 η 的影响趋势, 萃取精馏塔塔板数越多, 环己醇回收率 η 先增大后减小, 当塔板数少于某临界值时, 环己醇不能与其他重组分充分分离, 塔板数多于某临界值时, 单位时间内回收效果降低; 环己醇回收率 η 随着回流比的增大而增加; 压强增大, 环己醇回收率 η 增大; 环己醇回收率 η 随萃取剂水含量的不断增加先增大后减小, 当处于使水-环己醇达到共沸的最佳配比时, 环己醇回收率 η 达到极大值。

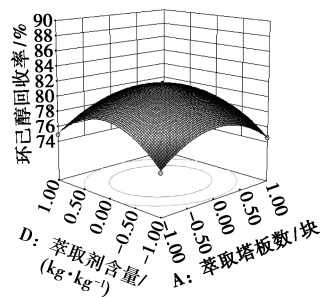


图 5 塔板数和萃取剂水含量对环己醇回收率 η 影响的 3D 响应面

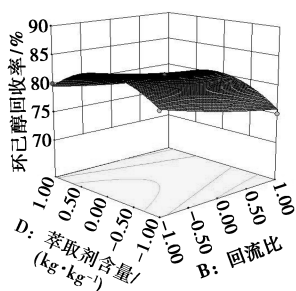


图6 回流比和萃取剂水含量对环己醇回收率 η 影响的3D响应面

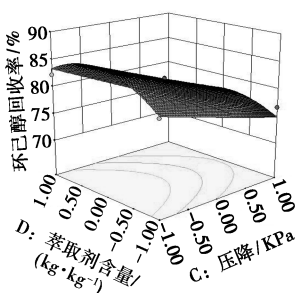


图7 压强和萃取剂水含量对环己醇回收率 η 影响的3D响应面

最终由 Design-Expert 预测出最优操作参数,并对实验结果进行验证,将结果与严格模拟结果进行对比见表9。对比结果显示,响应面优化法得到的优化结果与灵敏度分析的单因素优化结果相比,不仅增加了环己醇回收率,提高了环己醇纯度,而且一定程度上减少了成本投入。

表9 RSM 优化结果和严格模拟优化结果对比

优化方法	RSM	严格模拟优化
理论板数	22	20
回流比	2.49	2.17
操作压力/kPa	96.401	94.325
加水量/($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.36	0.31
回收率/%	84.2	82.7
质量分数/%	95.9	95.1
投资成本/元	5.34×10^6	5.48×10^6
运行成本/元	2.19×10^6	2.24×10^6

4 结论

分析了环己醇精馏塔塔底废液各成分含量和物性,开发了双塔精馏模型回收环己醇工艺;结合

Aspen Plus 软件对该工艺进行简捷设计和严格模拟,获得满足环己醇回收要求的基本操作条件和设备参数;同时利用 Design-Expert 软件结合 Aspen Plus 模拟实验结果,采用 RSM 中的 BBD 实验设计方法对萃取精馏塔的操作参数进行全局式优化,最终预测出最优操作参数,与 Aspen Plus 严格模拟优化结果相比,前期投资成本和后期运行成本都有所降低,环己醇产品回收率和纯度也都高于严格模拟优化结果。

参考文献

- [1] 孔祥文,邱锦锋.环己醇合成工艺的改进[J].实验技术与管理,2013,30(5):17-21.
- [2] Chen Bor-Chang, Yu Bor-Yih, Lin Yuan-Lin, *et al.* Reactive-distillation process for direct hydration of cyclohexene to produce cyclohexanol[J].Industrial and Engineering Chemistry Research,2014,53(17):7079-7086.
- [3] 魏新军,吕洋,魏菁华,等.环己醇精馏塔塔底液回收利用衡算及经济分析[J].河南化工,2015,32(4):41-42.
- [4] 汪俊锋,王红星,杨金杯,等.费托合成水相副产物混合醇分离脱水工艺模拟及优化[J].计算机与应用化学,2015,32(5):567-571.
- [5] 汪丹峰,梁珊珊,季伟,等.分壁式精馏塔分离醇类三元物系的模拟研究[J].上海化工,2010,35(10):18-22.
- [6] 马爱华,云志.费托合成水相副产物中具有共沸组成的低碳混合醇-水体系分离方法的研究进展[J].石油学报:石油化工,2013,29(4):738-743.
- [7] Hou Weifeng, Su Hongye, Hu Yongyou, *et al.* Modeling, simulation and optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on Aspen Plus platform[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2006,14(5):584-591.
- [8] 陈琦,顾正桂.基于 Aspen 的正丁醇-异丁醇萃取精馏工艺设计及优化[J].现代化工,2014,34(1):145-148.
- [9] 梁剑斌,王红林,严宗诚,等.酒精蒸馏中杂醇油的分离过程模拟与优化[J].现代化工,2010,30(8):70-74,76.
- [10] 魏菁华,陈天天,张志岩,等.环己醇精馏塔塔底废液的组分分析[J].河南化工,2016,33(1):61-63.
- [11] 魏新军,魏菁华,李佳珂,等.环己醇精馏塔塔底液中环己醇的回收[J].河南化工,2015,32(7):42-43.
- [12] 黄国强,靳权.隔壁精馏塔的设计、模拟与优化[J].天津大学学报:自然科学与工程技术版,2014,47(12):1057-1064.
- [13] Sangal V K, Kumar V, Mishra I M. Optimization of structural and operational variables for the energy efficiency of a divided wall distillation column[J].Computers & Chemical Engineering,2012,40(20):33-40. ■