

Aspen Plus 模拟甲醇-乙醇-水体系的 萃取精馏

梁朋,康伟,高瑞昶*
(天津大学化工学院,天津 300350)

摘要:利用 Aspen Plus 软件模拟技术,对甲醇-乙醇-水体系进行萃取精馏模拟计算,并用实验进行验证。考察了三塔萃取精馏过程中的 T1 塔、B1 塔和 B2 塔的塔板数、溶剂比(质量比)、进料位置以及回流比对分离产物纯度的影响,确定了萃取精馏塔 T1 的塔板数为 25,回流比为 0.4,原料进料位置在 19 块塔板,萃取剂进料位置在第 5 块塔板,B1 塔的塔板数为 38,回流比 12,进料位置在 18 块塔板,B2 塔的塔板数为 20,回流比 0.27,进料位置在 13 块塔板。在此条件下,99.511%的甲醇收率高达 99.754%,99.829%的乙醇收率高达 99.887%,模拟结果与实验结果数据吻合度较高,说明该萃取精馏过程能将甲醇-乙醇-水体系高效分开,该模型适用于分离甲醇-乙醇-水混合物。

关键词:甲醇-乙醇-水;萃取精馏;Aspen Plus;模拟

中图分类号:TQ028.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.048

Simulation of extractive distillation of methanol, ethanol and water by Aspen Plus

LIANG Peng, KANG Wei, GAO Rui-chang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The extractive distillation process for the methanol-ethanol-water system is simulated by using Aspen Plus software, then the simulation is verified by the experiment data. Effects of the number of plates in three columns, the mass ratio of extractant to feedstock, the feed positions of extractant and mixture and the reflux ratio on the purities of products are investigated. The optimal conditions for the column T1 are confirmed that the number of plates is 25, the reflux ratio is 0.4, the feed position of extractant is at the 5th plate and the feed position of feedstock is at the 19th plate; Those for the column B1 are as follows: the number of plates is 38, the reflux ratio is 12, and the feed position of materials is at the 18th plate; For the column B2, the number of plates is 20, the reflux ratio is 0.27, and the feed position of materials is at the 13th plate. Under these optimized conditions, the mass fraction of methanol reaches 99.511% and the recovery ratio for methanol is as high as 99.75%; the mass fraction of ethanol reaches 99.829% and the recovery ratio achieves 99.88%. The simulation results are in good agreement with the experiment data, indicating that the extractive distillation process can efficiently separate the methanol-ethanol-water system and the model is suitable for the separation of methanol-ethanol-water mixture.

Key words: methanol-ethanol-water system; extractive distillation; Aspen Plus; simulation

在制药工业中甲醇经常作为有机原料,乙醇作为一种生产中常用的溶剂,有着广泛的应用,从经济和环保的角度这就需要通过分离处理,使甲醇、乙醇、水以很高的纯度分开。目前醇水体系的分离主要有加盐萃取精馏、共沸精馏、减压精馏和膜分离法。加盐萃取精馏能够有效地破坏共沸体系的平衡,使分离更容易进行,但是含盐萃取剂很难回收^[1-2];共沸精馏是目前工业上常用的方法,乙醇收率甚至可达 99.3%,但是研究中的甲醇含量极低,且随着甲醇含量的增加,能量消耗增加^[3-4];膜分离法虽然能量损失少、能耗低,但是高昂的膜成本限制了膜分离法的大规模应用。

白润生等^[5]通过模拟和实验的方法证实增大甲醇的含量能够破坏乙醇和水之间的共沸现象,但是此种方法对甲醇含量少的混合物很难使用,而且

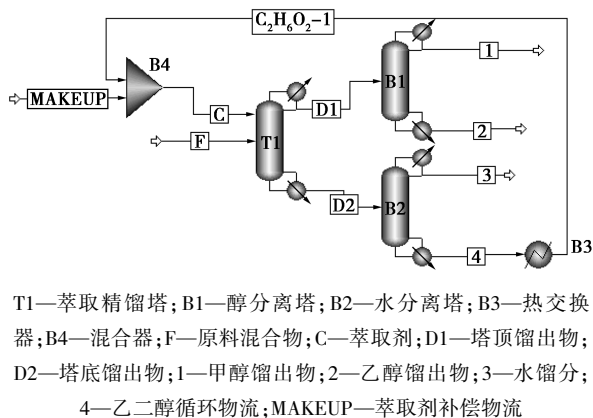
得到的乙醇的纯度相对较低^[2];张志刚^[6]和张学岗^[7]用乙二醇分离醇水混合物具有一定的效果,但也存在很大的提升空间。据作者了解,还没有相关文献对甲醇-乙醇-水体系进行萃取精馏研究,本文中用 Aspen Plus 模拟软件对甲醇-乙醇-水体系进行萃取精馏模拟,萃取剂为乙二醇,采用三塔萃取精馏,并通过实验室小试进行验证,希望能为工业化应用提供指导。

1 Aspen Plus 模拟实验

1.1 建立模型

为了将从某工厂获得特定组成的甲醇-乙醇-水体系 $[m(\text{水}):m(\text{甲醇}):m(\text{乙醇})=1:2.3:10]$ 分离,通过萃取精馏工艺方法需要至少 3 个塔:1 个萃取精馏塔 T1 用来压水,2 个普通精馏塔 B1、B2 用来

分离甲醇-乙醇混合物和水-乙二醇混合物。因为乙二醇在循环的过程中会有少量的损失,为了维持平衡,需要及时补偿损失量,B3 是将循环的乙二醇与补偿的乙二醇进行混合的混合器。用 Aspen Plus 建立如图 1 所示的萃取精馏流程,通过对过程参数的优化,达到满意的分离要求。



T1—萃取精馏塔; B1—醇分离塔; B2—水分离塔; B3—热交换器; B4—混合器; F—原料混合物; C—萃取剂; D1—塔顶馏出物; D2—塔底馏出物; 1—甲醇馏出物; 2—乙醇馏出物; 3—水馏分; 4—乙二醇循环物流; MAKEUP—萃取剂补偿物流

图 1 萃取精馏分离甲醇-乙醇-水流程

1.2 模拟计算

1.2.1 物料方法选择

物性方法的选择是 Aspen Plus 用来计算热力学性质和传递性质的基础,选择合适的物性方法是模拟的重要组成部分。NRTL 方程在表示二元和多元的气液平衡方面能够适用于完全互溶体系,而且能够准确地模拟非理想溶液与气液和液液相平衡。因此本文中 Aspen Plus 模拟选用 NRTL 方程。

1.2.2 初始条件

原料进料为甲醇-乙醇-水混合物 1 000 kg/h,乙二醇的进料为 1 000 kg/h,进料温度 25℃,在常压下操作。各塔初设条件如表 1 所示,运行结果如表 2 所示,甲醇质量分数为 92.9%,乙醇质量分数为 90.67%,表明乙二醇对甲醇-乙醇-水混合物能达到很好的分离效果。在此基础上对工艺流程中的参数进行模拟优化,确定最优的工艺参数,达到最大的分离效果。

表 1 精馏塔初始参数

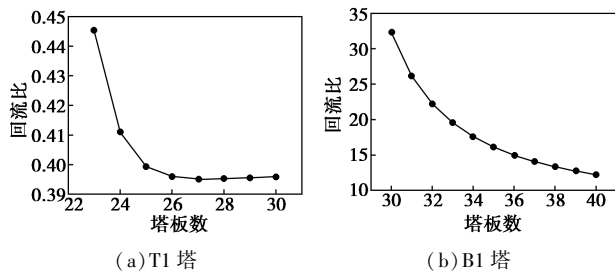
分离塔	塔板数	进料位置	回流比	操作压力/MPa
T1	34	26	0.8	0.1
B1	30	12	14.0	0.1
B2	30	25	0.5	0.1

2 结果与讨论

2.1 塔板数影响

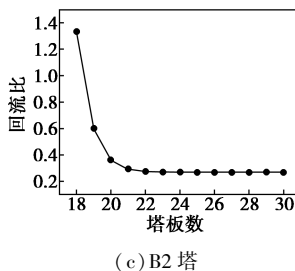
精馏塔的塔板数越大,造价越高,相对应的可以

降低回流比,因此选择低回流比的相对适中的塔板数是非常必要的。如图 2 所示,采用 Sensitivity 分析,萃取精馏塔 T1 的塔板数为 25 时,相对应的回流比为 0.399 即可达到分离要求。由于甲醇和乙醇的挥发度相近,用于分离的 B1 塔所需的塔板数和回流比相对较高,在塔板数小于 36 时,随着塔板数的增大,回流比下降较快,塔板数大于 36,回流比下降变慢,综合塔板数和回流比,塔板数选取 38,相对应的回流比为 13.4。由于乙二醇和水不形成共沸,而且沸点差异较大,因此用 1 个精馏塔就可完成高度分离,当塔板数为 20 时,回流比为 0.361。



(a) T1 塔

(b) B1 塔

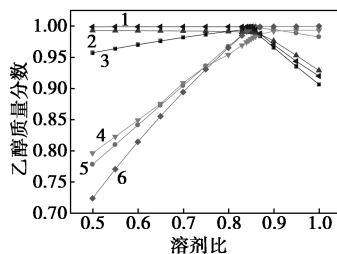


(c) B2 塔

图 2 塔板数的影响

2.2 萃取剂加入量的影响

萃取的加入量严重影响产品的纯度和回收率,过大或过小都不能达到理想的状态。如图 3 所示,萃取剂用量过小,甲醇和乙醇的回收率没有达到最大值,易造成甲醇和乙醇的极大浪费;萃取剂用量过大,较多的甲醇和乙醇会随着萃取剂循环,既增大了循环负荷,又造成甲醇和乙醇纯度的下降。当溶剂比为 0.86 时,即萃取剂加入量为 860 kg/h 时为最优。



1—萃取剂回收率; 2—甲醇质量分数; 3—乙醇质量分数; 4—甲醇回收率; 5—乙醇回收率; 6—萃取剂质量分数

图 3 溶剂比的影响

2.3 回流比的影响

回流比是影响精馏操作的重要因素之一,通过调节回流比能够很好地调节塔顶和塔底产物的纯度。如图4所示,T1塔的回流比为0.4,乙醇质量分数为99.804%,当回流比大于3,塔顶馏出物减少,可能因为回流比增大后,造成液相中的萃取剂的浓度减小,萃取的效果就会下降。B1塔的作用是将T1塔顶馏出的甲醇和乙醇混合物分离开,塔顶馏出甲醇,塔底馏出乙醇,当回流比为12时,塔底乙醇质量分数达99.817%。B2塔的作用是将T1塔底馏出的乙二醇和水混合物分开,塔顶馏出水,塔底馏出乙二醇,当回流比大于0.3时,塔顶水的质量分数达98.86%,此时塔底乙二醇的质量分数达99.9936%。

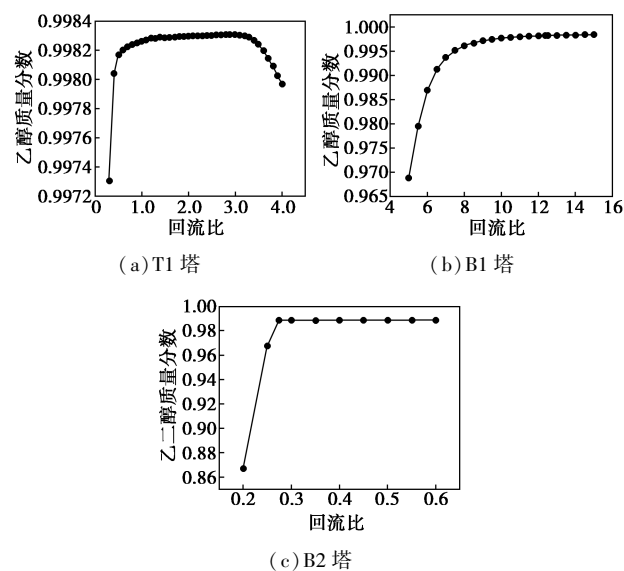
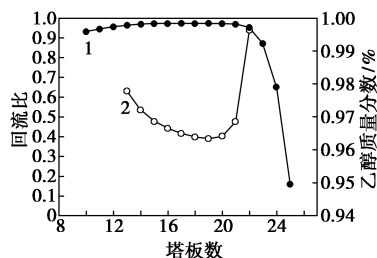


图4 回流比的影响

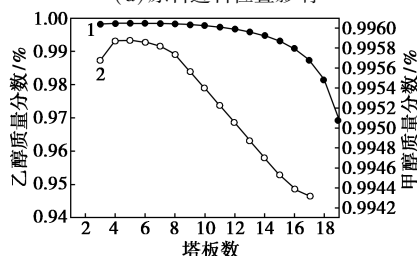
2.4 进料位置的影响

原料进料位置对萃取精馏的影响如图5(a)所示,随着进料塔板数从10增大到22,得到的乙醇质量分数变动很小,当进料塔板数大于22,乙醇质量分数迅速下降;在进料塔板数为18~20时,对应的回流比最小,因此优化后原料进料位置为19。萃取剂进料位置的影响如图5(b)所示,当进料位置为第5块塔板时,产物甲醇和乙醇的质量分数达到最高,分别是99.5871%、99.8351%。D1进料位置的影响如图5(c)所示,当进料塔板数在16~20时,可达到乙醇的质量分数极大和回流比极小,尤其是在塔板数为18时,乙醇质量分数为99.8476%。D2进料位置的影响如图5(d)所示,当进料塔板数为13时,水的质量分数为98.369%。



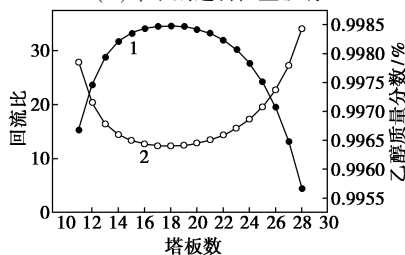
1—乙醇质量分数;2—进料位置与回流比的关系

(a) 原料进料位置影响



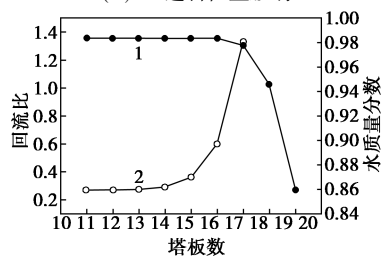
1—乙醇质量分数;2—甲醇质量分数

(b) 萃取剂进料位置影响



1—乙醇质量分数;2—进料位置与回流比的关系

(c) D1 进料位置影响



1—水质量分数;2—进料位置与回流比的关系

(d) D2 进料位置影响

图5 进料位置影响

2.5 模拟结果

由上面优化过程得到优化后的参数,如表2所示。运行结果如表3所示,所得乙醇质量分数达99.829%,含有0.1%的 H_2O 和微量的甲醇和乙二醇;甲醇质量分数达99.5112%,含有0.4888%的乙醇和痕量的水和乙二醇;乙二醇在经B2塔分离后,质量分数为99.9912%,在循环过程中仅有少量的损失,通过运用Calculator计算可得,在循环过程中仅需要以1.306 kg/h的速率补充萃取剂就能维持系统的平衡。表4所示为各组分的产品质量分数和收率:99.5112%的甲醇收率高达99.754%,99.829%的乙醇收率高达99.887%,98.3737%的水

的收率高达 98.96%。

表 2 优化后精馏塔参数

精馏塔	塔板数	进料位置	回流比
T1	25	19	0.399
B1	38	18	12
B2	20	13	0.27

表 3 优化后运行结果

	乙醇	甲醇	水	乙二醇
CH ₄ O	0.000555	0.995112	0.000102	4.41×10 ⁻¹²
C ₂ H ₆ O	0.998290	0.004888	5.82×10 ⁻⁵	2.19×10 ⁻¹⁴
H ₂ O	0.001034	8.87×10 ⁻⁸	0.983737	8.82×10 ⁻⁵
C ₂ H ₆ O ₂	0.000121	6.34×10 ⁻³⁰	0.016103	0.999912

表 4 优化后各产物质量分数与收率

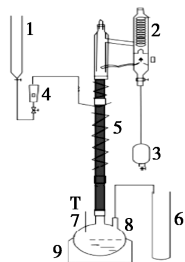
	甲醇	乙醇	水
质量分数/%	99.5112	99.829	98.3737
收率/%	99.754	99.887	98.96

3 实验验证

为说明模拟结果的可行性,采用间歇精馏塔验证萃取精馏^[8]。

3.1 实验装置与方法

如图 6 所示组装实验装置,按质量比 $m(\text{水}):m(\text{甲醇}):m(\text{乙醇})=1:2.3:10$ 将蒸馏水、无水甲醇(天津元立,分析纯)和无水乙醇(天津元立,分析纯)混合,500 g 作原料加入塔釜,进行全回流操作一定时间,处于稳定状态后将分析纯级乙二醇(天津元立,分析纯)作为萃取剂从第 5 块塔板位置加入,调节回流比至 0.4,每隔 10 min 取样,用 GC9570 气相色谱仪进行分析。待水分质量分数低于 0.5% 开始收集馏出物入产品收集罐。当甲醇乙醇总和和质量分数高于 0.5%,停止加入萃取剂,变为普通精馏,收集过渡馏分,当水分质量分数超过 25%,停止精馏。



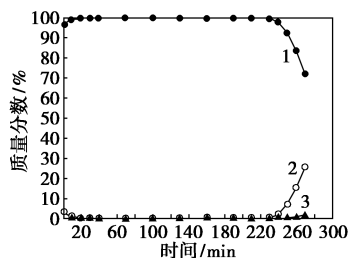
1—萃取剂加料管;2—冷凝器;3—产品收集罐;4—调速器;
5—填料塔;6—U 型气压计;7—温度计;8—反应釜;9—加热套

图 6 萃取精馏实验装置

3.2 结果分析

间歇萃取精馏实验是对萃取精馏塔分离效果的

验证,塔顶馏分中水的质量分数越小,萃取精馏塔的分离效果越好。如图 7 所示,20 min 塔顶采出总醇的摩尔分数为 99.712 1%,20 min 之后采出总醇的摩尔分数平稳地维持在 99.50% 之上;230 min 塔顶采出总醇的质量分数为 99.554 6%,230 min 之后采出总醇的质量分数迅速下降,水的质量分数迅速上升,塔顶萃取剂的质量分数升高。用气相色谱测得产品收集罐中组分质量分数为:甲醇 18.653 2%、乙醇 81.213 3%、水 0.133 5%,收集罐中质量为 392.7 g。经计算产品回收率为 84.908 1%。在实际间歇精馏实验中,由于取样消耗、过渡馏分的质量分数比较高等因素存在,实际收率低于模拟值。



1—醇的质量分数;2—水的质量分数;3—乙二醇质量分数

图 7 塔顶组成随时间变化曲线

4 结论

通过优化模拟条件,确定三塔萃取精馏分离甲醇-乙醇-水体系能达到很高分离纯度的同时获得极高的产品回收率:甲醇质量分数 99.511 2%,甲醇收率 99.754%,乙醇质量分数 99.829%,乙醇收率 99.887%。通过实验验证,甲醇和乙醇总和的收率约 85%,说明此方法是可行的。

参考文献

[1] Llano-Restrepo M, Aguilar-Arias J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol [J]. Computers and Chemical Engineering, 2003, 27(4): 527-549.
 [2] 谈霖芝. 萃取抽提醋酸甲酯-甲醇-乙醇-苯-水溶液中醋酸甲酯、甲醇的研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2014.
 [3] 韩振为, 刘彤, 范永梅. 乙醇、二氧六环、甲醇和水的共沸精馏模拟[J]. 化学工业与工程, 2015, 32(2): 69-73.
 [4] 刘彤. 含有甲醇的乙醇脱水共沸精馏研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
 [5] 白润生, 杨慧文, 胡熙恩, 等. 甲醇-乙醇-水三元系精馏分离流程研究[J]. 化学工程, 2001, (3): 8-10.
 [6] 张志刚. 一种利用萃取精馏分离醇水混合物的方法: CN, 103044194A[P]. 2013-04-17.
 [7] 张学岗. 一种分离甲醇-乙醇-异丙醇-水混合物的方法及生产装置: CN, 103449969A[P]. 2013-12-18.
 [8] 曾春元, 袁旭宏. 单乙醇胺(MEA)间歇萃取精馏甲醇-丙酮研究[J]. 当代化工, 2014, 43(11): 2222-2223. ■