

工业废液醋酸异丙酯-甲醇回收工艺模拟与优化

刘艳杰,张 昆,王丽敏,戴传波*

(吉林化工学院吉林省化工分离技术与节能工程实验室,吉林 吉林 132022)

摘要:基于醋酸异丙酯-甲醇共沸体系的特性分析,提出热集成变压精馏技术分离醋酸异丙酯-甲醇的工艺方法。利用 Aspen Plus 模拟软件,以醋酸异丙酯-甲醇的质量分数为约束变量,过程能耗最低为目标函数,采用优化分析工具,得到了模拟流程的理论塔板数、进料位置、回流比等优化工艺参数。在此条件下,得到质量分数不低于 0.998 的醋酸异丙酯和甲醇产品,回收率均达到 99.9% 以上。与传统变压精馏工艺相比,采用高压塔的塔顶气相潜热作为常压塔再沸器热源的热集成变压精馏工艺节能率达 41.05%。

关键词:醋酸异丙酯;甲醇;变压精馏;热集成;节能

中图分类号:TQ028.13

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0192-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.046

Simulation and optimization for recovery of isopropyl acetate and methanol from industrial waste liquid

LIU Yan-jie, ZHANG Kun, WANG Li-min, DAI Chuan-bo*

(Jilin Provincial Laboratory of Chemical Separation Technology and Energy-Saving Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: Based on the characteristics analysis on the isopropyl acetate-methanol azeotropic system, the heat integration pressure swing distillation technology is proposed to separate isopropyl acetate-methanol mixtures. The optimum simulation is performed by using the RadFrac pattern of Aspen Plus, aiming at minimizing the energy consumption at fixed purities of isopropyl acetate and methanol. The optimal process parameters such as the total number of theoretical plate, feeding position and reflux ratio are specified by using optimizing analysis tools. Under the optimal parameters, the isopropyl acetate and methanol products both with a mass fraction of more than 0.998 can be obtained, and the yields can exceed 99.9%. Compared with traditional pressure swing distillation process, the heat integration pressure swing distillation process can save energy by 41.05% via using the gas phase potential heat at the top of the high pressure tower as the heat source for the reboiler of the atmospheric pressure tower.

Key words: isopropyl acetate; methanol; pressure swing distillation; heat integration; energy-saving

醋酸异丙酯是一种重要的化工有机溶剂,由于具有低毒和环保等特性,被广泛应用于精细化工和医药等行业^[1-2]。甲醇是一种被广泛应用于精细化工、医药中间体等行业的重要基础原料。在药物中间体 2,6-二氯苯酚的生产中,醋酸异丙酯和甲醇常作为复合溶剂,经常被用于合成或后处理等生产过程中,因而会产生大量醋酸异丙酯和甲醇的混合废液。由于醋酸异丙酯与甲醇属于共沸物系^[3],采用常规精馏方法有效地分离存在一定难度。对于共沸物的分离常采用共沸精馏^[4-5]、萃取精馏^[6-9],加盐萃取精馏^[10-11]等方法,但这些方法都要引入第三组分,存在第三组分筛选难、回收提纯难、能耗大、产品纯度低等缺点。对于二元共沸混合物,当共沸组成随着压力变化比较敏感时,变压精馏是分离共沸物的有效方法^[12-13]。变压精馏是通过压力的改变引

起共沸组成发生明显的改变,而实现精馏分离过程。此外,在变压精馏过程中,由于操作压力的改变会使 2 个精馏塔间具有较大的温差,因此,可采用热量集成技术,达到节能降耗目的。本文中运用 Aspen Plus 软件,采用热集成变压精馏技术对醋酸异丙酯-甲醇分离过程进行模拟与优化,保证醋酸异丙酯和甲醇回收纯度的条件下,得到变压精馏流程中两塔的理论板数、进料位置和回流比等相关工艺操作参数,为醋酸异丙酯-甲醇共沸物系分离提出可行的分离工艺路线,研究结果对工业生产具有一定指导意义。

1 分离任务

拟分离物料来自某企业生产中的废液,经有效成分回收后,物料主要为含 0.485~0.545(质量分

收稿日期:2017-06-22

基金项目:吉林省重点科技攻关资助项目(20170204009GX)

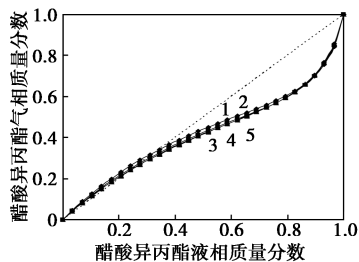
作者简介:刘艳杰(1969-),女,硕士,教授,研究方向为化工过程产品开发与化工过程模拟,yanjieliu2009@126.com;戴传波(1972-),博士,教授,研究方向为化工过程开发,通讯联系人,daichb@163.com。

数,下同)醋酸异丙酯的甲醇混合物,温度 25~40℃,排放量为 800~1 200 kg/h。企业生产工艺规定,回收醋酸异丙酯和甲醇质量分数均为 0.998 以上,方可在原生产工艺中循环利用。

2 变压精馏可行性分析和工艺流程建立

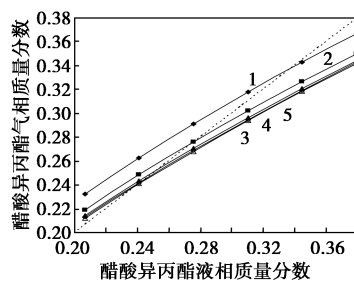
2.1 可行性分析及操作压力选择

醋酸异丙酯-甲醇物系属于非理想体系,根据物系特点和相似物系实验和模拟研究^[7,9],选择 UNIFAC 方程计算醋酸异丙酯-甲醇物系的物性参数。采用 Aspen Plus 软件,分析不同压力下醋酸异丙酯-甲醇物系气液平衡数据,图 1 和图 2 为其 $x-y$ 相图和局部放大图,由图 1 和图 2 可见,常压下醋酸异丙酯-甲醇的共沸组成计算值与实验值能较好地吻合,说明选择 UNIFAC 方程作为热力学计算模型是可靠的。不同压力下共沸组成计算值见表 1。由图 2 和表 1 可见,随操作压力增大,共沸物中醋酸异丙酯含量减少,且偏离常压下的共沸点,形成新的共沸组成。当压力增大至 506.5 kPa 时,共沸组成变化为 8.63%,利用共沸组成的这一变化特性,采用变压精馏分离醋酸异丙酯与甲醇共沸物,可以实现二者的高效分离^[12-14]。在继续增大操作压力时,共沸物中醋酸异丙酯含量虽然继续呈下降趋势,但下



1—101.3 kPa; 2—303.9 kPa; 3—506.5 kPa;
4—607.8 kPa; 5—709.1 kPa

图 1 不同压力下醋酸异丙酯-甲醇 $x-y$ 相图



1—101.3 kPa; 2—303.9 kPa; 3—506.5 kPa;
4—607.8 kPa; 5—709.1 kPa

图 2 不同压力下醋酸异丙酯-甲醇 $x-y$ 相图 (局部)

表 1 不同压力下醋酸异丙酯-甲醇共沸组成计算值

压力/kPa	温度/℃	共沸组成(质量分数)	
		醋酸异丙酯	甲醇
101.3	63.95	0.3381	0.6619
303.9	94.92	0.2762	0.7238
506.5	111.57	0.2518	0.7482
607.8	117.92	0.2448	0.7552
709.1	123.46	0.2398	0.7602

降幅度不是很大。结合工艺设计要求,为降低设备投资,应尽可能采用常压或较低的操作压力,因此在醋酸异丙酯-甲醇共沸物系变压精馏流程中,高压塔操作压力选择 506.5 kPa,低压塔操作压力选择常压。

2.2 工艺流程建立

在 101.3 kPa 和 506.5 kPa 压力下,醋酸异丙酯-甲醇 $x-y$ 相图见图 3,针对给定组成的醋酸异丙酯-甲醇混合物,分析图 3 所示相图的特性,可建立高压-常压变压精馏工艺流程,见图 4。

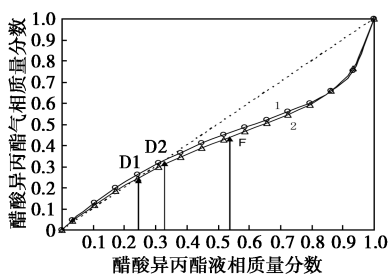
分离流程由 2 个操作压力不同的精馏塔组成,即高压塔(T0101)和常压塔(T0102)。原料 F 首先

(上接第 191 页)

- [7] Dowling N I, Hyne J B, Brown D M. Kinetics of the reaction between hydrogen and sulfur under high-temperature Claus furnace conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(12): 2327-2332.
- [8] 王学谦. 硫化氢废气的燃烧——吸收法净化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2001.
- [9] Woiki D, Roth P. Kinetics of the high-temperature H_2S decomposition[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(49): 12958-12963.
- [10] Echigo R. Effective conversion method between gas enthalpy and thermal radiation and its application to industrial furnaces[J].

Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu B Hen/transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Part B, 1982, 48(435): 2315-2322.

- [11] 宋增红, 刘剑利, 刘爱华, 等. 硫化氢制氢气和硫磺间接电解技术研究进展[J]. *齐鲁石油化工*, 2015, 43(3): 232-239.
- [12] 张谊华, 滕玉美, 曾宪康, 等. 光催化分解硫化氢制取氢气的研究[J]. *影像科学与光化学*, 1994, 12(2): 120-125.
- [13] 凌忠钱, 周昊, 钱欣平, 等. 硫化氢高温裂解制氢的动力学研究[J]. *热能动力工程*, 2008, 23(5): 547-550.
- [14] 张学模. N-甲基二乙醇胺溶液选择性脱除硫化氢[J]. *化肥工业*, 1983, (1): 16-22. ■



1—101.3 kPa; 2—506.5 kPa

图 3 醋酸异丙酯-甲醇 x-y 相图

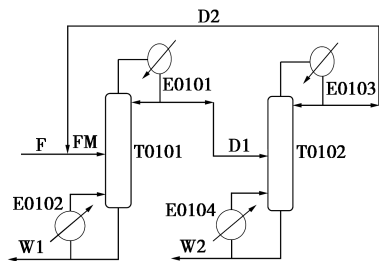


图 4 变压精馏工艺流程

进入 T0101, 塔顶物流 D1 为高压条件下醋酸异丙酯-甲醇共沸物, 塔底物流 W1 为高纯度醋酸异丙酯产品。来自 T0101 塔顶物流 D1 进入 T0102 继续精馏, 塔顶物流 D2 为常压条件下醋酸异丙酯-甲醇的共沸物, 该共沸物返回 T0101 与原料 F 混合后进入 T0101 继续精馏, 通过调节 D2 流量、操作参数和塔釜采出量等参数, 塔底获得高纯度甲醇产品。此外, 分析图 3 可知, 物流 F 与 D2 混合物流 FM 的组成始终位于 D1 组成右侧, 由此进一步证实建立高压-常压变压精馏工艺分离给定组成的醋酸异丙酯-甲醇混合物是可行的。根据初步模拟计算结果可知, T0101 塔顶蒸汽约为 111.6℃, T0102 塔釜温度约为 65.8℃, 温差为 45.8℃, 因此, 从节能降耗角度考虑, 建立图 5 所示热集成变压精馏工艺流程。

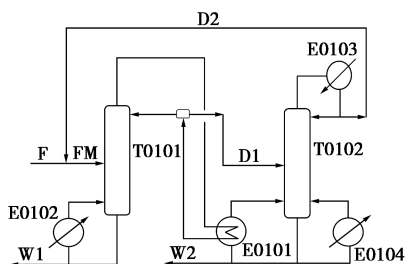


图 5 热集成变压精馏工艺流程

3 模拟计算

采用 Aspen Plus 软件的 DSTWU 模型完成给定分离任务下 T0101 和 T0102 的简捷计算。然后, 以

简捷计算得到的理论板数、最小回流比和适宜进料位置等参数为基础数据, 采用 RadFrac 模型和 Design Specs 完成 T0101 和 T0102 核算, 以保证产品达到工艺要求。最后, 采用 Sensitivity 工具进行灵敏度分析, 以醋酸异丙酯-甲醇的纯度为约束变量, 过程能耗最低为目标函数, 完成两塔工艺参数的优化。

4 结果与讨论

4.1 优化结果

采用表 2 所示优化工艺参数, 对图 5 所示热集成变压精馏流程进行模拟优化, 得到各物流参数, 见表 3。由表 3 可见, 将来自实际生产中的醋酸异丙酯-甲醇混合物通过高压-常压变压精馏分离后, 可得到质量分数不低于 0.998 的醋酸异丙酯和甲醇产品, 符合企业生产规定的分离要求, 且二者回收率均达到 99.8% 以上, 实现了醋酸异丙酯和甲醇共沸物的有效分离。

表 2 优化工艺参数

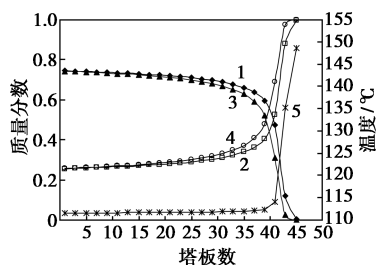
参数	理论板数	进料位置	回流比	操作压力/kPa
T0101	45	40	3.9	506.5
T0102	40	14	8.0	101.3

表 3 变压精馏优化条件下物流结果

物流名称	温度/℃	压力/kPa	流率/(kg·h ⁻¹)	质量分数	
				醋酸异丙酯	甲醇
F	30.0	600.0	1000.00	0.515	0.485
D1	111.6	506.5	2117.75	0.257	0.743
W1	148.6	511.5	515.01	0.999	0.001
MF	51.9	600.0	2632.76	0.402	0.598
D2	63.9	101.3	1632.76	0.333	0.667
W2	65.8	106.3	484.99	0.001	0.999

4.2 T0101 塔内气液组成及温度分布

图 6 为优化工艺条件下 T0101 塔内气液相组成及温度分布曲线图。



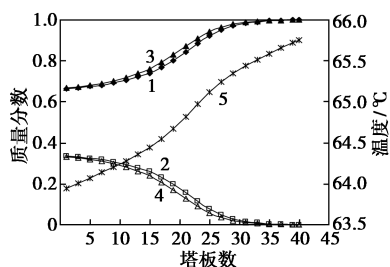
1—气相甲醇; 2—气相醋酸异丙酯; 3—液相甲醇; 4—液相醋酸异丙酯; 5—温度

图 6 塔内气液相组成及温度分布

由图6可见,从塔顶到塔底醋酸异丙酯气液相组成呈逐渐升高趋势,而甲醇气液相组成呈逐渐降低趋势。在1~35块板间醋酸异丙酯和甲醇气液相组成变化缓慢,而在35块板以下至塔釜醋酸异丙酯组成迅速升至0.999,甲醇组成近似降至0。组成分布特征也充分反映了塔内温度分布变化情况。同时,由图6可见,醋酸异丙酯和甲醇气液相组成差异,沿塔向上到塔顶逐渐减小至基本重合,塔顶组成近似为此压力下二者共沸组成,温度近似为共沸温度。这一组成与温度分布说明T0101已实现了506.5 kPa下醋酸异丙酯-甲醇共沸物与醋酸异丙酯的有效分离。

4.3 T0102塔内气液组成及温度分布

图7为优化工艺条件下T0102塔内气液相组成及温度分布曲线图。



1—气相甲醇;2—气相醋酸异丙酯;3—液相甲醇;
4—液相醋酸异丙酯;5—温度

图7 塔内气液相组成及温度分布

由图7可见,在T0102塔内,甲醇气液相组成从塔顶至塔底呈现增大趋势,而醋酸异丙酯气液相组成则呈现明显下降趋势,至塔釜醋酸异丙酯组成近似为0,而甲醇组成达到0.999以上。此外,塔釜温度近似为常压下甲醇沸点,而塔顶温度为常压下醋酸异丙酯和甲醇的共沸温度,对应塔顶组成为醋酸异丙酯和甲醇的共沸组成。这一组成与温度分布说明T0102已实现了常压下醋酸异丙酯-甲醇共沸物与甲醇的有效分离。

4.4 节能效果

完成给定分离任务,传统变压精馏工艺需要消耗外界能量为40 398.81 MJ/h,而热集成变压精馏需要消耗外界能量为23 816.28 MJ/h,可节约能耗41.05%。

5 结论

(1)由醋酸异丙酯和甲醇共沸物系与压力的特性关系,建立有效分离醋酸异丙酯和甲醇共沸物的

热集变压精馏工艺流程。

(2)应用Aspen Plus模拟软件,对分离醋酸异丙酯和甲醇共沸物的热集成变压精馏流程进行模拟与优化,得到优化的操作参数:高压塔操作压力506.5 kPa,理论板数45,进料位置40,回流比3.9;低压塔操作压力101.3 kPa,理论板数40,进料位置14,回流比8.0。在此条件下,可得到质量分数不低于0.998的醋酸异丙酯和甲醇产品,符合企业生产规定产品分离要求,且二者的回收率均达到99.9%以上,实现了醋酸异丙酯和甲醇在原生产工艺中的有效循环利用。

(3)与传统变压精馏工艺相比,以高压塔塔顶气相潜热作为常压塔再沸器热源的热集成变压精馏工艺节能率达41.05%,实现节能降耗的目的。

参考文献

- [1] 章思规. 精细有机化学品技术手册[M]. 北京: 科学技术出版社, 1993: 1521.
- [2] 文彬, 伍小驹. 乙酸异丙酯合成研究进展[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(3): 7-8.
- [3] 程能林. 溶剂手册[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [4] 胡鸿宾, 宋红荣, 叶庆国. 共沸精馏回收正丁醇的模拟与优化[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2011, 12(6): 614-616.
- [5] 叶青, 肖国栋. 共沸精馏分离正己烷和乙酸乙酯的模拟研究[J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2010, 22(2): 31-33.
- [6] Inav D Gill, Diana C Botia, Pablo Ortiz. Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(10): 4858-4865.
- [7] 胡琳娜, 李春利, 杨振生, 等. 萃取精馏分离甲醇与醋酸甲酯的实验研究[J]. 河北工业大学学报, 2000, 29(7): 27-31.
- [8] 杨畅, 刘其松, 宋航, 等. 萃取精馏分离2-甲基-1-丁醇与乙酸2-甲基-1-丁酯的过程模拟与工艺优化[J]. 应用化工, 2013, 42(3): 470-474.
- [9] 刘艳杰, 潘高峰, 王桂英, 等. 萃取精馏分离乙酸甲酯-甲醇共沸物的模拟研究[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2015, 36(6): 635-639.
- [10] 王洪海, 李春利, 方静, 等. 加盐萃取精馏制取无水乙醇过程的模拟[J]. 石油化工, 2008, 37(3): 258-261.
- [11] 赵林秀, 王小燕, 崔建兰, 等. 加盐萃取精馏分离醋酸甲酯-甲醇二元恒沸物[J]. 石油化工, 2005, 34(2): 144-147.
- [12] Luyben W L. Comparison of extractive distillation and pressure swing distillation for acetone-methanol separation[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(8): 2696-2707.
- [13] Lee Jihwan, Cho Jungho, Kim Dong Min, et al. Separation of tetrahydrofuran and water using pressure swing distillation: Modeling and optimization[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(2): 591-596.
- [14] 刘家祺. 分离过程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. ■