

丙酸甲酯和甲醇共沸物萃取精馏 分离工艺的研究

韩淑萃¹, 杨金杯^{2*}

(1. 福州大学至诚学院化学工程系, 福建 福州 350002;

2. 福建师范大学福清分校海洋与生化工程学院, 福建 福州 350300)

摘要: 采用萃取精馏工艺对甲醇和丙酸甲酯二元共沸物进行分离, 筛选出以苯酚为萃取剂, 借助 Aspen Plus 软件对该过程进行模拟研究, 通过单因素优化详细考察了两塔的理论板数、进料位置、回流比以及溶剂比等工艺参数对塔顶产品质量分数和再沸器能耗的影响, 确定了较优的工艺参数: 萃取精馏塔理论板数 32 块, 待分离原料进料位置第 16 块, 萃取剂进料位置第 6 块, 回流比为 1.4, 溶剂比为 1.3, 塔顶甲醇产品质量分数为 99.9%; 溶剂回收塔理论板数 24, 进料位置第 6 块, 回流比为 1.3, 塔顶丙酸甲酯产品质量分数为 99.9%。在上述模拟优化基础上, 进一步通过实验验证了萃取精馏工艺的可行性。最后对某公司 5 600 t/a 的丙酸甲酯和甲醇混合液进行工程设计, 为该二元共沸物的分离提供依据。

关键词: 萃取精馏; 甲醇; 丙酸甲酯; Aspen Plus

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0214-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.049

Separation of methyl propionate-methanol azeotrope by extractive distillation

HAN Shu-cui¹, YANG Jin-bei^{2*}

(1. Department of Chemical Engineering, Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. School of Ocean Science and Biochemistry Engineering, Fuqing Branch of Fujian Normal University, Fuzhou 350300, China)

Abstract: Methyl propionate-methanol binary azeotrope is separated by using extractive distillation process with phenol being screened as an extractant. The separation process is simulated through steady state Aspen Plus software. The effects of theoretical plate numbers, feed locations, reflux ratios and solvent ratios of both towers on the mass content of tower-top products and the energy consumption of reboilers are analyzed in detail through single factor optimization. The optimal parameters for the extractive distillation tower are obtained as follows: number of theoretical plate is 32, azeotrope is fed at the 16th plate, phenol is fed at the 6th plate, reflux ratio is 1.4, solvent ratio is 1.3 and the mass fraction of methanol at the top of tower can reach 99.9%. The optimal parameters for the solvent recovery tower are as follows: number of theoretical plate is 24, feed is at the 6th plate, reflux ratio is 1.3 and the mass fraction of methyl propionate at the top of tower can reach 99.9%. Moreover, this continuous extractive distillation process is verified to be feasible through experiments based on the simulation and optimization. Finally, the engineering design for a company's 5 600 ton/year methyl propionate-methanol mixture separation process is carried out, which can supply basis for separation of binary azeotrope.

Key words: extractive distillation; methanol; methyl propionate; Aspen Plus

丙酸甲酯 (methyl propanoate) 是一种具有多种用途的酯类原料, 常用作萃取剂、食品或化妆品的香料、增塑剂^[1], 也可作为中间体用于生产其他化学品, 如甲基丙烯酸甲酯、丙酸丙酯等^[2]。在丙酸甲酯和正丙醇酯交换生产丙酸丙酯的过程中, 应用反应精馏生产工艺, 副产甲醇, 反应精馏塔塔顶产生大量的丙酸甲酯和甲醇混合物, 该混合物需要分离使丙酸甲酯循环使用, 甲醇作为副产品, 但是常压下丙酸甲酯和甲醇会形成最低共沸物 (丙酸甲酯质量分数为 52%, 共沸点是 62.4℃)^[3], 因此普通精馏无法实现两者的分离。

醇酯共沸物的分离工艺主要有萃取精馏、共沸精馏、变压精馏、渗透气化和吸附法等^[4-7], 后 2 种方法仅处于实验研究阶段, 前 3 种已在工业中广泛应用, 萃取精馏是引入较高沸点的第三组分为萃取剂, 实现二元共沸物间相对挥发度的改变, 具有节能、污染少和萃取剂易回用等优点。当前, 还未见文献报道丙酸甲酯/甲醇共沸体系的分离, 鉴于此, 本文中经萃取剂筛选, 选择苯酚为萃取剂, 采用萃取精馏工艺, 借助 Aspen Plus 软件对某公司 5 600 t/a 的丙酸甲酯/甲醇共沸物料 (丙酸甲酯质量分数 52%, 甲醇质量分数 48%) 开展分离研究, 通过单因素优

收稿日期: 2017-12-23; 修回日期: 2018-05-06

基金项目: 福建省中青年骨干教师教育科研项目 (JAT170852); 福建省高校杰出青年科研人才培养计划 (闽教科[2017]52 号); 洁净煤气化技术福建省协同创新中心 (培育) 资助项目 (XK1705)

作者简介: 韩淑萃 (1984-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为化工传质与分离; 杨金杯 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化工传质与分离, 通讯联系人, yangjinbei@sina.com。

化详细考察了两塔的理论板数、进料位置、回流比以及溶剂比等工艺参数对塔顶产品纯度和再沸器能耗的影响,并获得了较优的操作方案,使丙酸甲酯产品质量分数 $\geq 99.9\%$,甲醇产品质量分数 $\geq 99.9\%$;在此基础上通过实验验证,证明工艺的可行性;最后,对该分离过程开展工程设计。

1 萃取精馏工艺建模

1.1 丙酸甲酯-甲醇共沸体系萃取剂的筛选

萃取剂的加入改变共沸物的相对挥发度,进而打破待分离体系的共沸^[8]。萃取剂筛选的标准之一是对比萃取剂存在下的待分离组分间的无限稀释相对挥发度,其定义见式(1),该值越大,共沸物则越易于分离。

$$\alpha_{i,j}^s = \gamma_{i,s}^\infty / \gamma_{j,s}^\infty \quad (1)$$

式中, i, j 为待分离的组分; $\alpha_{i,j}^s$ 为萃取剂存在下组分*i*与*j*的无限稀释相对挥发度; $\gamma_{i,s}^\infty$ 和 $\gamma_{j,s}^\infty$ 分别为组分*i*和*j*在萃取剂存在下的无限稀释活度系数。

本文中筛选了5种萃取剂,分别是*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、乙二醇(EG)和苯酚(Phenol)。丙酸甲酯、甲醇与萃取剂的无限稀释活度系数采用NRTL方程计算,先由NRTL方程分别计算70℃下丙酸甲酯和甲醇在上述萃取剂中的无限稀释活度系数,再由式(1)计算不同萃取剂环境中丙酸甲酯与甲醇的无限稀释相对挥发度,结果见表1。由表1可知,苯酚的加入消除了丙酸甲酯和甲醇的共沸,并且共沸物在该溶剂中的无限稀释相对挥发度最大,另外,苯酚具有沸点较高以及热稳定性好等优点,因此是一种较为适合丙酸甲酯-甲醇共沸体系分离的萃取剂。

表1 甲醇(1)-丙酸甲酯(2)共沸体系萃取剂的筛选

| 萃取剂 | 沸点/℃ | $\gamma_{1,s}^\infty$ | $\gamma_{2,s}^\infty$ | $\alpha_{1,2}^s$ |
|------|-------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| NMP | 190.8 | 0.92 | 1.29 | 0.71 |
| DMF | 152.0 | 0.65 | 1.43 | 0.46 |
| DMSO | 204.3 | 0.42 | 3.30 | 0.13 |
| EG | 197.3 | 1.49 | 4.87 | 0.31 |
| 苯酚 | 181.8 | 0.35 | 0.27 | 1.33 |

王菊等^[9]测定了常压下甲醇-丙酸甲酯的气液相平衡,为该体系的分离提供重要的基础数据,通过Aspen中的Data Regression模块回归了甲醇-丙酸甲酯的NRTL方程二元相互作用参数。此外,萃取剂苯酚与甲醇、丙酸甲酯的二元相互作用参数直接采用Aspen软件中的数值,结果如表2所示。

表2 NRTL方程相互作用参数

| 组分1 | 组分2 | a_{12} | a_{21} | b_{12} | b_{21} | c_{21} |
|------|------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 甲醇 | 丙酸甲酯 | 0 | 0 | -9.304 | 433.94 | 0.3 |
| 甲醇 | 苯酚 | 0 | 0 | 1963.20 | -709.38 | 0.3 |
| 丙酸甲酯 | 苯酚 | 0 | 0 | -123.56 | -317.40 | 0.3 |

1.2 甲醇-丙酸甲酯-苯酚体系的剩余曲线图

剩余曲线图(RCM图)可简单快捷判断萃取精馏工艺可行与否,图1绘出了常压下甲醇-丙酸甲酯-苯酚体系的剩余曲线图。从图1可知,RCM图存在1个不稳定节点(即甲醇与丙酸甲酯的共沸点)、1个稳定节点(即萃取剂苯酚)以及2个鞍点(即甲醇和丙酸甲酯顶点)。图中标有箭头的曲线以及三角形的3个边组成剩余曲线,该曲线均为低沸点一端指向高沸点一端,即始于甲醇和丙酸甲酯形成的最低共沸点,止于萃取剂苯酚,由此可见,剩余曲线中不存在精馏边界线,塔釜萃取剂苯酚含量将逐渐增加,塔釜最终为纯的萃取剂,上述结果表明,在苯酚的存在下能够实现甲醇和丙酸甲酯的分离。

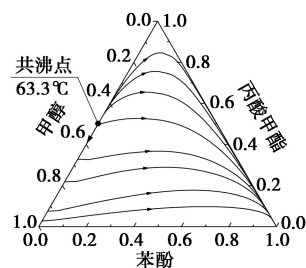


图1 常压下甲醇-丙酸甲酯-苯酚的剩余曲线图

1.3 萃取精馏工艺流程

萃取精馏工艺分离甲醇-丙酸甲酯的流程如图2所示,由萃取精馏塔(T101)与溶剂回收塔(T102)串联组成,前者常压操作,后者减压操作。待分离的甲醇和丙酸甲酯原料(T1-F1)与T102釜液物流(T2-B)进行热交换后进入T101进行萃取精馏,塔内丙酸甲酯被萃取剂苯酚萃取往下移动,塔顶获得高纯甲醇产品;塔釜为苯酚和丙酸甲酯混合物,

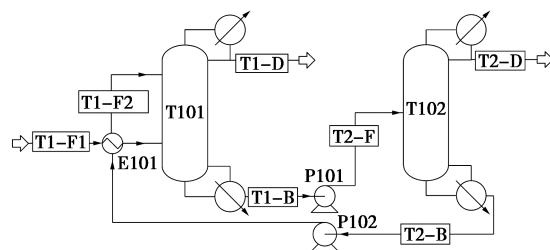


图2 萃取精馏分离工艺流程

经泵加压后进入 T102 回收萃取剂,经减压精馏,塔顶获得高纯丙酸甲酯产品,塔釜萃取剂苯酚经泵加压,通过 E101 冷却后循环使用。

1.4 操作参数设置

选用 Aspen Plus 软件中 Radfrac 严格精馏模型和 HeatX 换热模型,按照图 2 流程建立模拟文件,以塔顶甲醇和丙酸甲酯作为约束变量、能耗最低作为目标函数,建立流程模拟,再通过软件的灵敏度分析工具,优化两塔的工艺参数,包括理论板数、回流比、进料位置以及溶剂比。

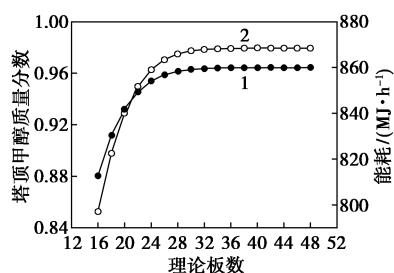
待处理料液工况:处理量 700 kg/h,进料温度 30℃,甲醇质量分数 48%,丙酸甲酯质量分数 52%。经分离,甲醇产品质量分数 $\geq 99.9\%$,丙酸甲酯产品质量分数 $\geq 99.9\%$ 。初始工艺模拟参数:萃取精馏塔 T101 压力为 101 kPa,待分离料液第 12 块进料,萃取剂苯酚第 5 块进料,回流比 1.2,溶剂比(萃取剂与待分离物料质量比)为 1.0,塔顶采出 336.0 kg/h;溶剂回收塔 T102 操作压力 30 kPa,回流比 1.0,第 10 块进料,塔顶采出 364.0 kg/h。

2 结果与讨论

2.1 萃取精馏塔工艺参数优化

2.1.1 理论板数的影响

采用灵敏度分析工具,改变萃取精馏塔 T101 的理论板数,其他参数不变,考察理论板数对塔分离能力和再沸器能耗的影响,结果见图 3。理论板数是精馏过程对分离有重要影响的一个因素,由图 3 可知,塔顶甲醇的质量分数随着 T101 理论板数的逐渐上升而呈现增大趋势,分离能力提高,再沸器的能耗也逐渐增大。当理论板数升至 28 块后,塔顶甲醇质量分数和再沸器能耗均变化缓慢,而当理论板数大于 32 块之后,两者已基本不再变化。统筹能耗和设备投资等因素,在后续单因素工艺参数优化过程中将理论板数设为 32 块。

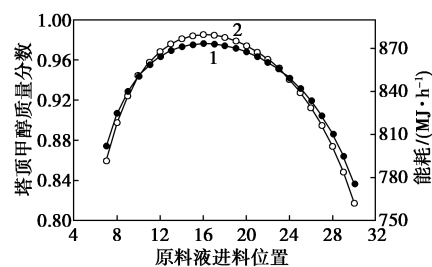


1—甲醇质量分数;2—能耗

图 3 理论板数对分离的影响

2.1.2 原料液进料位置的影响

原料液进料位置对塔的分选能力以及再沸器能耗的影响见图 4。原料液进料位置由上而下移动过程中,塔顶甲醇质量分数和再沸器的能耗均呈现先增大后减小的变化趋势,说明该塔的分选效果随原料液进料位置的下移先提高后降低,当原料液进料位置为第 16 块时萃取效果最佳,此时塔顶甲醇质量分数达到最大值。因此,在后续单因素工艺参数优化过程中将原料液进料位置设为第 16 块板。

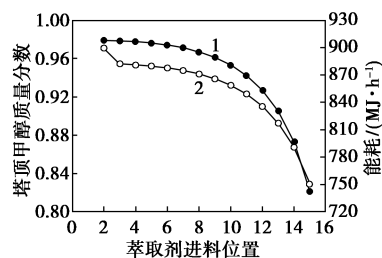


1—甲醇质量分数;2—能耗

图 4 待分离原料液进料位置对分离的影响

2.1.3 萃取剂进料位置的影响

萃取剂进料位置对塔的分选能力和再沸器能耗的影响见图 5。萃取剂进料位置由上而下移动过程中,塔顶甲醇质量分数和再沸器能耗先呈现缓慢降低趋势,而第 10 块板之后则急剧下降;另外,萃取剂进料位置从第 2 块移至第 6 块过程中,塔顶萃取剂苯酚质量分数从 1.35% 降至 0.4×10^{-6} ,因此,萃取剂适宜的进料位于第 6 块板,这是由于萃取剂在塔内应维持较高的浓度,保证分离效果,但也需位于顶部之下的若干板块以保证萃取剂的回收,防止塔顶萃取剂含量超标。在后续单因素工艺参数优化过程中将萃取剂进料位置设为第 6 块板。



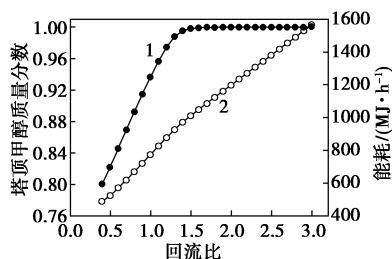
1—甲醇质量分数;2—能耗

图 5 萃取剂进料位置对分离的影响

2.1.4 回流比的影响

固定其他模拟参数,考察回流比在 0.4~3.0 之间变化时对塔顶甲醇质量分数和再沸器能耗的影响,结果见图 6。从图 6 可知,随着回流比的增大,塔顶甲醇质量分数先急剧上升而后趋于平稳,再沸

器热负荷则呈线性上升趋势。当回流比为 1.4 时,塔顶甲醇质量分数为 99.52%,此后继续增大回流比,塔顶甲醇质量分数基本维持不变但能耗却不断增大。因此,统筹塔的分离能力和能耗等因素,选择回流比 1.4 进行后续单因素工艺参数优化。

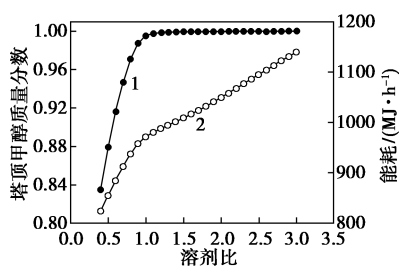


1—甲醇质量分数;2—能耗

图6 回流比对分离的影响

2.1.5 溶剂比的影响

固定其他模拟参数,考察萃取剂进料量对塔顶甲醇质量分数和再沸器能耗的影响,结果见图7。从图7可知,塔顶甲醇质量分数随着溶剂比(萃取剂与原料液的流量之比)的增大先急剧上升而后趋于平稳,再沸器能耗呈现直线增大。当溶剂比为 1.3,即萃取剂用量为 910 kg/h 时,塔顶甲醇质量分数达到极大值 99.9%。此后继续增大溶剂比,塔顶甲醇质量分数变化很小,而再沸器的能耗逐渐升高,因此,适宜的溶剂比为 1.3。



1—甲醇质量分数;2—能耗

图7 溶剂比对分离的影响

2.2 萃取精馏工艺的优化条件

在完成萃取精馏塔工艺优化后,再对溶剂回收塔进行优化模拟,溶剂回收塔较优参数:理论塔板数 24,第 6 块板进料,回流比为 1.3。在上述较优条件下:①甲醇产品质量分数 99.9%,丙酸甲酯产品质量分数 99.9%;②每处理 1 t 原料能耗为 1 801 MJ,即消耗蒸汽 1.07 t。

2.3 萃取精馏实验验证

为了验证萃取精馏工艺可行性及上述模拟结果可靠性,对萃取精馏塔开展实验验证。该萃取精馏塔是内径 25 mm 的玻璃塔,有 4 个塔节,每节装有

0.3 m 玻璃弹簧填料。待分离原料从第三节下部进料(由上而下),萃取剂从第一节下部进料,原料进料量 2 g/min,萃取剂进料量 2.6 g/min,通过蠕动泵进料。苯酚凝固点 43℃,对萃取剂进料管路电伴热,回流比 1.5,塔顶采出量 0.96 g/min,产品纯度用气相色谱仪分析。

在上述的操作条件下开展萃取精馏实验,连续运行 10 h,实验结果表明,塔顶甲醇质量分数达到 99.46%,验证了以苯酚为萃取剂的萃取精馏工艺的可行性,但其质量分数未达到模拟值,主要是受到小试塔高限制以及塔顶采出未能精确控制等原因。

2.4 年处理量 5 600 t 的工业设计

基于上述模拟优化和实验验证基础上,对某公司 5 600 t/a 的丙酸甲酯和甲醇混合液工业设计。戴典^[10]分析了苯酚丙酮装置设备腐蚀的原因及防治措施,提出了将原装置材质由 316L 升级为 2205 双相钢,解决设备腐蚀问题,据此本工艺的塔器及内件均选用 2205,填料选用板波纹 500Y 型号,工艺流程(PFD)见图 8,设备一览表见表 3。待分离物料由 P101 加压后泵入萃取精馏塔(T101)下部进料口,萃取剂苯酚从上进料口进入,进行连续萃取精馏,塔顶上升的蒸汽经冷凝器(E102)和盐冷器(E103)冷凝后,经回流泵 P102 加压后部分回流,部分采出甲醇产品;塔釜釜液经 P103 加压后送至溶剂回收塔(T102),进行萃取剂回收,塔顶上升的蒸汽经冷凝器(E106)和盐冷器(E107)冷凝后,经回流泵 P104 加压后部分回流,部分采出丙酸甲酯产品;塔釜的萃取剂经进料预热器(E101)与原料换热后循环使用,定期往 T102 塔釜补充萃取剂。

3 结论

(1)基于萃取剂的筛选计算,在苯酚溶剂中,甲醇和丙酸甲酯共沸物的无限稀释相对挥发度最大,是一种较为适合甲醇和丙酸甲酯共沸体系分离的萃取剂,可采用萃取精馏进行分离,该体系的剩余曲线图也验证了萃取精馏工艺的可行性。

(2)采用 Aspen Plus 软件对甲醇和丙酸甲酯共沸物萃取精馏工艺进行模拟研究,通过单因素优化详细考察了两塔的理论板数、进料位置、回流比以及溶剂比等工艺参数对塔顶产品质量分数和再沸器能耗的影响,获得了较优的分离工艺参数:萃取精馏塔理论板数为 32 块,待分离原料第 16 块板进料,萃取剂第 6 块板进料,回流比为 1.4,溶剂比为 1.3,塔顶甲醇产品质量分数为 99.9%;溶剂回收塔理论塔板

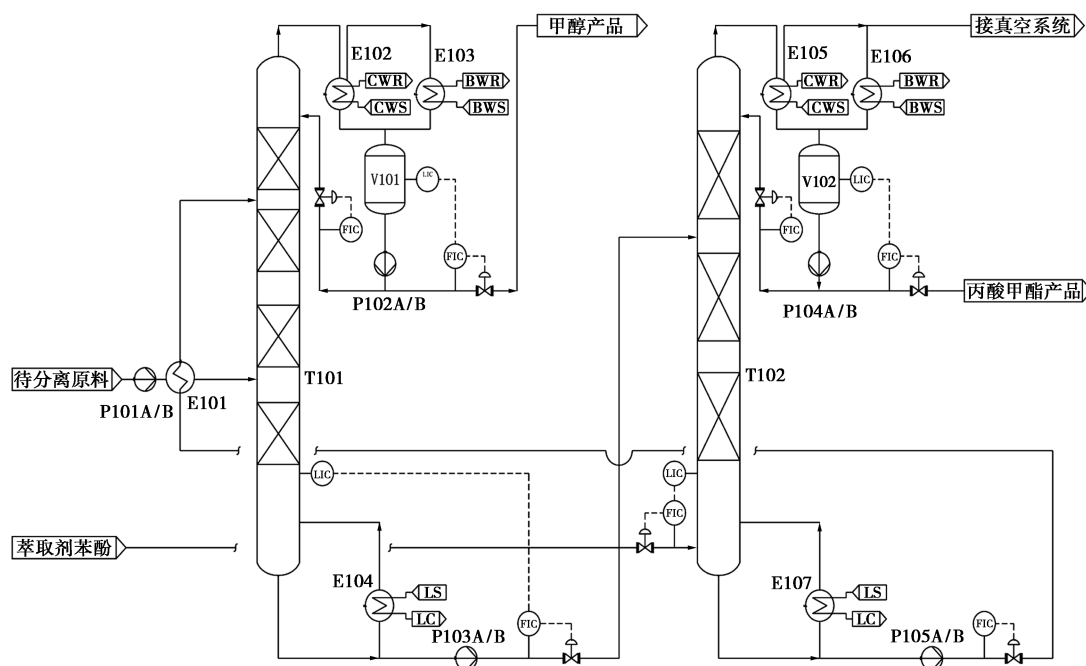


图 8 丙酸甲酯与甲醇分离工艺流程图

表 3 丙酸甲酯和甲醇分离工艺设备一览表

| 位号 | 设备名称 | 设备规格 | 材质 | 数量 |
|---------|----------|-----------------------------------|---------|----|
| T101 | 萃取精馏塔 | DN600, 填料 12 m, 总高 20 m | 2205/CS | 1 |
| T102 | 溶剂回收塔 | DN500, 填料 9 m, 总高 17 m | 2205/CS | 1 |
| V101 | T101 回流罐 | 0.3 m ³ | 316L | 1 |
| V102 | T102 回流罐 | 0.2 m ³ | 316L | 1 |
| E101 | 原料预热器 | 10.8 m ² | 2205/CS | 1 |
| E102 | T101 冷凝器 | 28.7 m ² | 2205/CS | 1 |
| E103 | T101 盐冷器 | 10.3 m ² | 316L/CS | 1 |
| E104 | T101 再沸器 | 52.8 m ² | 2205/CS | 1 |
| E105 | T102 冷凝器 | 28.7 m ² | 2205/CS | 1 |
| E106 | T102 盐冷器 | 6.2 m ² | 316L/CS | 1 |
| E107 | T102 再沸器 | 19.0 m ² | 2205/CS | 1 |
| P101A/B | T101 进料泵 | 流量 1.0 m ³ /h, 扬程 22 m | 2205 | 2 |
| P102A/B | T101 回流泵 | 流量 1.4 m ³ /h, 扬程 34 m | 2205 | 2 |
| P103A/B | T101 塔釜泵 | 流量 1.7 m ³ /h, 扬程 22 m | 2205 | 2 |
| P104A/B | T102 回流泵 | 流量 1.1 m ³ /h, 扬程 34 m | 2205 | 2 |
| P105A/B | T102 塔釜泵 | 流量 1.2 m ³ /h, 扬程 26 m | 2205 | 2 |

数 24, 第 6 块板进料, 回流比为 1.3, 塔顶丙酸甲酯产品质量分数为 99.9%。

(3) 在上述模拟优化基础上, 通过实验进一步验证了萃取精馏工艺的可行性。最后对某公司 5 600 t/a 的丙酸甲酯和甲醇混合液开展工程设计, 本研究为甲醇和丙酸甲酯共沸体系的分离提供了依据。

参考文献

- [1] Shariati A, Florusse L J, Kroon M C, *et al.* Bubble point pressures of binary system of methanol and methyl propionate[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 417: 166-170.
- [2] Clegg W, Elsegood M R J, Eastham G R, *et al.* Highly active and selective catalysts for the production of methyl propanoate via the methoxycarbonylation of ethane[J]. *Chemical Communications*, 1999, (18): 1877-1878.
- [3] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [4] Munoz R, Monton J B, Burguet M C, *et al.* Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 50(2): 175-183.
- [5] 张治山, 姜爱国, 李桂杰, 等. 含醇酯废水恒沸精馏分离工艺的模拟研究[J]. *现代化工*, 2015, 35(11): 168-171.
- [6] Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, *et al.* Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—a review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1): 1-21.
- [7] 关昶, 丁斌, 郝凤岭, 等. 酯交换-吸附脱甲醇工艺制备碳酸异辛酯的研究[J]. *化学世界*, 2016, 57(2): 113-117.
- [8] Wang Q, Yu B, Xu C. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 1: Extractive distillation using DMF as an entrainer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(3): 1281-1292.
- [9] 王菊, 谭平华, 宋吉英. 甲醇-丙酸甲酯二元体系汽液平衡数据的测定与关联[J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2017, 42(2): 65-69.
- [10] 戴典. 苯酚丙酮装置设备腐蚀分析及解决措施[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2009, 26(B05): 101-104. ■