

乙酸异丙酯回收工艺模拟与优化

刘艳杰,王 犇,潘高峰*

(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:分析回收物系特性和实际生产任务要求,建立回收乙酸异丙酯的预精馏-萃取精馏-闪蒸工艺流程,采用 Aspen Plus 流程模拟软件对所建立流程进行过程模拟。以理论板数、回流比、原料进料位置、溶剂比、溶剂进料位置为操纵变量,以乙酸异丙酯和甲醇质量分数、回收率及萃取精馏塔再沸器热负荷为采集变量,采用 Design Specs 和 Sensitivity 工具,对预精馏塔、萃取精馏塔和闪蒸设备进行灵敏度分析。在满足生产工艺要求的优化工艺条件下,产品乙酸异丙酯质量分数为 99.6%,回收率为 99.7%,甲醇质量分数为 95.6%,回收率为 95.5%,实现了资源再利用,降低了生产成本。

关键词:乙酸异丙酯;预精馏-萃取精馏-闪蒸工艺;模拟;灵敏度分析;Aspen Plus

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0215-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.049

Simulation and optimization on isopropyl acetate recovery process

LIU Yan-jie, WANG Ben, PAN Gao-feng*

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

Abstract: A process consisting of pre-distillation, extractive distillation and flash is developed for recovering isopropyl acetate after analyzing the characteristics of targeting materials and the requirements of actual production task. It is simulated and optimized by using Aspen Plus software. By means of Design Specs and Sensitivity tools, the sensitivity of pre-distillation column, extractive distillation columns and flash facility is analyzed with the number of theoretical plates, reflux ratio, feed position for raw material, solvent ratio and feed position for solvent as manipulated variables, and with mass fractions and recovery rates of isopropyl acetate and methanol, as well as reboiler heat load of extractive distillation column as collection variables. Under the optimized conditions, mass fraction and recovery rate of isopropyl acetate is 99.6% and 99.7% respectively, that of methanol is 95.6% and 95.5% separately, meaning that re-use of resources is realized and the production cost is reduced.

Key words: isopropyl acetate; predistillation-extractive distillation-flash process; simulation; sensitivity analysis; Aspen Plus

传统有机溶剂在石油化工、精细化工和医药工业等生产中一直享有广泛的应用,与一些新型溶剂相比,传统有机溶剂在价格和对环境的影响方面,具有不可替代的优势^[1]。乙酸异丙酯和甲醇是常用的有机化工原料和溶剂,特别是在医药工业,如双氯芬酸类原料药的生产中,乙酸异丙酯和甲醇常作为复合溶剂被用于合成或中间产品后处理等过程中,因而会产生大量乙酸异丙酯和甲醇的混合废液。由于乙酸异丙酯与甲醇属于共沸体系^[2],采用传统分离技术达到有效地分离存在一定难度。目前,对于共沸体系的分离主要有萃取精馏^[3-4]、共沸精馏^[5-6]、变压精馏^[7-8]和膜分离^[9-10]等。其中,萃取精馏是处理共沸体系或近沸点等难分离物系有效的工业化方法^[11]。本文中结合某制药企业实际生产废液的特点和生产任务要求,建立回收乙酸异丙酯的预精馏-萃取精馏-闪蒸工艺流程,采用 Aspen Plus 软件对所建立的工艺流程进行过程模拟,考察过程操作的可行

性,并确定适宜的工艺操作参数,为乙酸异丙酯回收过程的工艺设计和工业化生产操作提供理论依据。

1 工艺流程建立

预处理物料来自某制药企业,经有效成分回收后,主要为质量分数 70%~80%的乙酸异丙酯的甲醇混合物,温度 80~90℃,年排放量为 6 000~9 000 t (年生产时间 7 000 h)。生产工艺要求,回收的乙酸异丙酯质量分数在 99.0%以上,甲醇质量分数在 95.0%以上,方可在原生产工艺中循环套用。

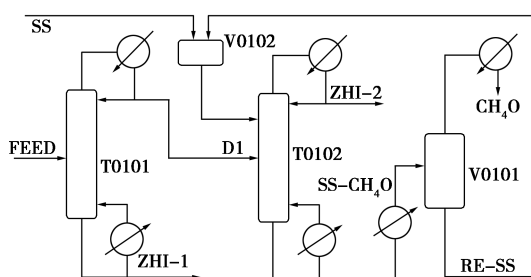
分析预处理物料特性和实际生产任务要求,建立图 1 所示回收乙酸异丙酯的预精馏-萃取精馏-闪蒸工艺流程。由于预处理物料中乙酸异丙酯组成范围与常压下乙酸异丙酯-甲醇共沸组成的偏差较大^[2],为减轻后续萃取精馏和溶剂回收的生产负荷,降低运行能耗,在传统双塔萃取精馏工艺的萃取精馏塔(T0102)前设置预精馏塔(T0101),在常压下

收稿日期:2018-02-26;修回日期:2018-07-04

基金项目:吉林省重点科技攻关项目(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;潘高峰(1968-),男,博士,教授,研究方向为化工过程开发,通讯联系人,1400365141@qq.com。

完成非共沸组成物料 (FEED), 即预处理物料的预分离, 塔釜回收高纯度的乙酸异丙酯 (ZHI-1), 塔顶为乙酸异丙酯-甲醇的共沸物 (D1), 此共沸物在 T0102 中经萃取精馏, 塔顶回收高纯度的乙酸异丙酯 (ZHI-2), 塔釜为萃取剂和甲醇 (SS-CH₄O) 的混合物。由于所选用萃取剂沸点与甲醇沸点相差很大, 且生产工艺对循环甲醇质量分数要求不是很高, 所以设置闪蒸罐 (V0101) 代替传统双塔萃取精馏工艺的溶剂回收塔, 完成萃取剂与甲醇的回收, 回收高纯度萃取剂 (RE-SS) 循环至 T0102, 回收的甲醇 (CH₄O) 返回实际生产工艺循环套用。



T0101—预精馏塔; T0102—萃取精馏塔; V0101—闪蒸罐;
V0102—溶剂混合罐

图 1 乙酸异丙酯回收工艺流程

2 模拟过程

采用 Aspen Plus 软件的 DSTWU、RadFrac 模型和 Design Specs、Sensitivity 工具, 选用 UNIQUAC 热力学方程, 根据生产分离要求, 首先, 完成普通精馏塔 T0101 达到预分离要求的工艺参数的模拟优化。然后, 在优化条件下的计算结果基础上, 以乙酸异丙酯的质量分数和回收率为约束变量, 以再沸器热负荷最低为目标函数, 完成 T0102 工艺参数的详细优化与分析。最后, 完成闪蒸过程的模拟优化计算。

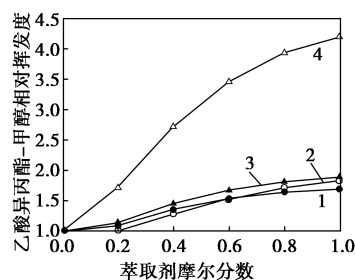
在图 1 所建立的乙酸异丙酯回收工艺中, T0101 属于普通精馏过程, 模拟优化计算较为简单, 该塔的优化工艺参数经计算为理论板数 38 块, 原料进料位置第 20 块板, 回流比 1.08。而 T0102 属于复杂精馏过程, 且操作效果既影响产品乙酸异丙酯的质量和回收率, 又影响萃取剂和甲醇回收效果, 是本工艺中的关键塔, 所以本文中重点对萃取精馏过程萃取剂的选择和萃取精馏塔 T0102 的工艺操作参数及闪蒸压力进行详细模拟优化与分析。

3 结果与讨论

3.1 T0201 萃取剂的选择

在萃取精馏中, 选择良好的萃取剂是提高萃取

精馏塔生产能力和降低能耗的有效途径^[12]。在沸点、溶解性、热稳定性等理化性质满足萃取剂选择要求的同时, 所选萃取剂必须能有效改变被分离组分间相对挥发度, 且不与被分离组分形成新共沸物, 方可达到良好分离效果^[11]。根据相似相溶原理, 本研究拟选用乙二醇、2,3-丁二醇、二甘醇和丙三醇 4 种萃取剂, 采用 Aspen Plus 软件, 选用 UNIQUAC 热力学方程, 在不同萃取剂摩尔分数条件下, 考察 4 种萃取剂对乙酸异丙酯-甲醇相对挥发度的影响, 结果见图 2。



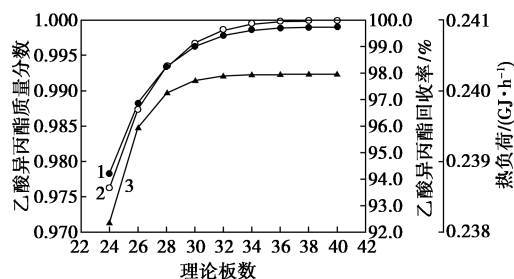
1—乙二醇; 2—2,3-丁二醇; 3—二甘醇; 4—丙三醇

图 2 不同萃取剂对乙酸异丙酯-甲醇
相对挥发度影响

由图 2 可见, 4 种萃取剂的加入均不同程度地改变了乙酸异丙酯-甲醇的相对挥发度, 且共沸点消失。此外, 随着萃取剂摩尔分数的增加, 乙酸异丙酯-甲醇体系的相对挥发度都有明显的增加趋势, 但在相同的萃取剂摩尔分数下, 乙二醇、2,3-丁二醇、二甘醇作用效果相当, 而丙三醇的作用效果明显大于其他 3 种萃取剂。因此, 本研究选用丙三醇作为 T0102 分离乙酸异丙酯-甲醇共沸体系的萃取剂。

3.2 T0102 理论板数的确定

考察理论板数对回收乙酸异丙酯效果和再沸器热负荷的影响, 结果见图 3。由图 3 可见, 随着理论板数的增加, 塔顶乙酸异丙酯质量分数、回收率及热负荷均呈增大趋势。当理论板数由 30 增加至 40 时, 再沸器热负荷几乎不受理论板数增加的影响,



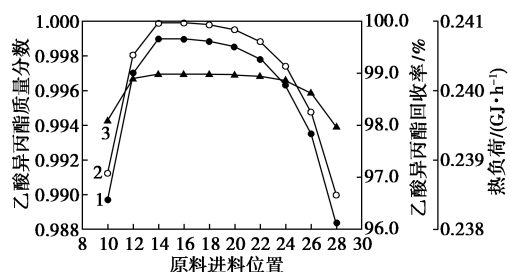
1—乙酸异丙酯质量分数; 2—乙酸异丙酯回收率;
3—再沸器热负荷

图 3 理论板数对回收效果的影响

而乙酸异丙酯质量分数和回收率增加幅度很小。综合考虑,适宜理论板数选择在32~36。

3.3 T0102 原料进料位置的确定

考察原料进料位置对回收乙酸异丙酯效果和再沸器热负荷的影响,结果见图4。由图4可见,原料进料位置在距塔顶第11板内,对乙酸异丙酯-甲醇的分离是不利的,主要是精馏段塔板数过少,导致萃取剂不能充分发挥作用。但随着进料位置的下移,乙酸异丙酯-甲醇分离效果得到明显改善,且再沸器热负荷变化不大。当进料位置继续下移至第20块板以下时,产品乙酸异丙酯质量分数和回收率明显下降,且未达到工艺要求。综合考虑,适宜原料进料位置选择在第14~20板之间。

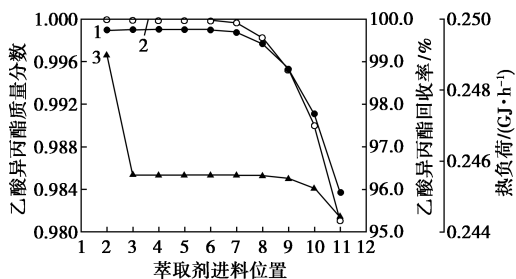


1—乙酸异丙酯质量分数;2—乙酸异丙酯回收率;3—再沸器热负荷

图4 原料进料位置对回收效果的影响

3.4 T0201 萃取剂进料位置的确定

考察萃取剂进料位置对回收乙酸异丙酯效果和再沸器热负荷的影响,结果见图5。由图5可见,随着萃取剂进料位置自塔顶向下移动过程中,塔顶乙酸异丙酯质量分数和回收率呈先增大后减小趋势。萃取剂进料位置在第2板时,虽然产品乙酸异丙酯的质量分数已达到工艺要求,但此时再沸器热负荷较高;继续下移至第6板以下时,产品乙酸异丙酯质量分数和回收率呈下降趋势,主要是由于精馏段塔板数过少,导致萃取剂难于发挥改变组分间相对挥发度的作用。综合考虑,适宜萃取剂进料位置选择在第3~5板之间。

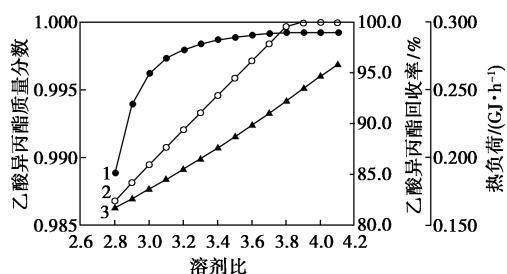


1—乙酸异丙酯质量分数;2—乙酸异丙酯回收率;3—再沸器热负荷

图5 萃取剂进料位置对回收效果的影响

3.5 T0201 溶剂比的确定

考察溶剂比(萃取剂用量与原料量质量比)对回收乙酸异丙酯效果和再沸器热负荷的影响,结果见图6。由图6可见,随溶剂比的增加塔顶乙酸异丙酯质量分数、回收率及热负荷均呈逐渐增大趋势,这主要是随溶剂比的增大,塔内各塔板上萃取剂的浓度增大,加强了萃取剂与乙酸异丙酯-甲醇的相互作用,有效地增大了乙酸异丙酯-甲醇的相对挥发度,从而提高二者的分离效果。虽然溶剂比在2.8~3.6时产品乙酸异丙酯质量分数已达到工艺要求,但回收率较低。综合考虑,适宜溶剂比选择在3.7~4.1。

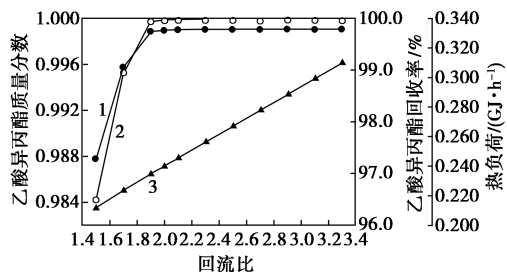


1—乙酸异丙酯质量分数;2—乙酸异丙酯回收率;3—再沸器热负荷

图6 溶剂比对回收效果的影响

3.6 T0201 回流比的确定

考察回流比对回收乙酸异丙酯效果和再沸器热负荷的影响,结果见图7。由图7可见,随着回流比的增加,塔顶乙酸异丙酯质量分数、回收率及热负荷呈增大趋势。在回流比为1.9~3.2,产品乙酸异丙酯质量分数均已达到工艺要求,但在较大回流比时,塔底再沸器热负荷较大。综合考虑,适宜回流比选择在2.0~2.5。



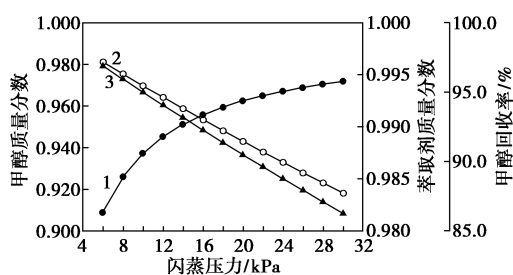
1—乙酸异丙酯质量分数;2—乙酸异丙酯回收率;3—再沸器热负荷

图7 回流比对回收效果的影响

3.7 V0101 操作压力的确定

在T0102适宜的操作参数范围内,取工艺模拟计算条件,即理论板数34、萃取剂进料位置第4块板、原进料位置第16块板、溶剂比3.8、回流比2.2。在此工艺条件下,考察V0101闪蒸压力对甲醇和萃

剂回收效果的影响,结果见图 8。由图 8 可见,随闪蒸压力增加甲醇的质量分数呈逐渐增大趋势,但萃取剂的质量分数和甲醇的回收率呈现减小的趋势,这是符合绝热闪蒸过程规律的。工艺要求回收甲醇质量分数 95% 以上,萃取剂质量分数 99% 以上,甲醇回收率 90% 以上,分析图 8 可见,闪蒸压力在 14~18 kPa 时,回收甲醇质量分数为 95.11%~95.94%,萃取剂质量分数为 99.06%~99.17%,甲醇回收率为 93.14%~91.36%,可见,在此压力范围内各指标是完全满足工艺要求的。综合考虑,适宜闪蒸压力选择在 14~18 kPa。



1—甲醇质量分数;2—萃取剂质量分数;3—甲醇回收率

图 8 闪蒸罐压力对回收效果的影响

3.8 全流程优化结果

在 T0101 的优化工艺条件下及 T0102 和 V0101 的工艺参数优化分析结果中取适宜的优化条件进行全流程的模拟优化计算,计算结果见表 1。

表 1 全流程优化计算结果

项目	T0101	T0102	V0101
总理论板数	38	34	—
原料进料位置	20	16	—
萃取剂进料位置	—	4	—
回流比	1.08	2.2	—
溶剂比	—	3.9	—
原料进料温度/℃	85.0	64.5	150.0
冷凝器热负荷/(GJ·h ⁻¹)	-0.608	-0.205	-0.331
再沸器热负荷/(GJ·h ⁻¹)	0.639	0.251	—
操作压力/kPa	101.3	101.3	16
冷凝器温度/℃	64.5	74.5	—
再沸器温度/℃	89.8	109.4	—
闪蒸温度/℃	—	—	135.8
主要物流组成参数			
主要组分	塔顶(D1):近似常	塔顶(ZHI-2):	罐顶(CH ₄ O):
质量分数/%	压下乙酸异丙酯-甲	99.6%的乙酸异	95.6%甲醇
醇共沸组成	丙酯		
	塔底(ZHI-1):	塔底(SS-CH ₄ O):	罐底(RE-SS):
	99.99%乙酸异	86.7%萃取剂和	99.2%萃取剂
	丙酯	13.3%甲醇	

由表 1 可见,在全流程优化的工艺操作条件下,回收乙酸异丙酯质量分数为 99.6%,甲醇质量分数 95.6%,萃取剂质量分数 99.2%,且乙酸异丙酯回收率为 99.7%,甲醇回收率为 95.5%,均达到生产工艺规定要求。

4 结论

(1) 根据实际生产任务和预处理物料特性,建立了回收乙酸异丙酯的预精馏-萃取精馏-闪蒸工艺流程。设置预精馏过程完成非共沸组成物料的初步分离,降低后续分离负荷;选择丙三醇为萃取剂,采用萃取精馏实现共沸组成下乙酸异丙酯-甲醇混合的有效分离;通过闪蒸操作实现了萃取剂的有效回收。

(2) 对所建立乙酸异丙酯回收工艺流程进行模拟,结果表明,该工艺过程是可行的。采用流程模拟软件 Aspen Plus 中的 Design Specs 和 Sensitivity 工具对全流程进行工艺参数的模拟与优化分析,在优化工艺条件下,回收的乙酸异丙酯和甲醇均可在生产工艺内循环套用,实现了资源的再利用,降低了生产成本。

参考文献

- [1] Brennecke J F, Maginn E. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing[J]. *AIChE J*, 2001, 47: 2384-2389.
- [2] 程能林. 溶剂手册[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [3] 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.
- [4] 秦丽, 王克良, 蒲兴云, 等. 乙二醇萃取精馏分离二异丙醚-异丙醇共沸物[J]. *山东化工*, 2017, 46(10): 105-106.
- [5] 熊帅, 华超, 宁国庆, 等. 共沸精馏分离烯丙醇-水的工艺模拟及优化[J]. *计算机与应用化学*, 2016, 33(7): 735-740.
- [6] 陈勇攀, 于洋, 白鹏. 共沸精馏分离丙炔醇-丁炔二醇-水的模拟及优化[J]. *现代化工*, 2014, 34(3): 139-142.
- [7] 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.
- [8] 凌乾, 高文斌, 吴廷凯. 变压精馏分离醚后 C₄ 中甲醇组分模拟研究[J]. *现代化工*, 2015, 35(12): 147-150.
- [9] 钟世安, 李宇萍, 李勃, 等. 减压膜蒸馏处理茶多酚-乙醇-水溶液[J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(1): 21-24.
- [10] 陆超, 张薇. 渗透汽化膜分离法制备含水 0.1% 的无水乙醇[J]. *石油和化工设备*, 2009, (8): 23-25.
- [11] 刘家棋. 分离过程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [12] 秦海洋, 黄雪莉, 李永霞. 萃取精馏过程中溶剂选择及萃取条件研究[J]. *化学工业与工程*, 2009, 26(4): 342-346. ■