

# 分壁式萃取精馏分离甲酸乙酯-乙醇体系模拟及优化

张棋茜<sup>1</sup>, 蒋文伟<sup>1\*</sup>, 张巧云<sup>1</sup>, 罗 琴<sup>2</sup>

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 成都惠恩精细化工有限责任公司, 四川 成都 610041)

**摘要:** 利用 Aspen Plus 软件, 以 DMSO 为萃取剂, 模拟研究了甲酸乙酯-乙醇体系的分壁式萃取精馏过程。以灵敏度分析工具对影响分离效果的参数进行优化分析。经过优化之后, 分壁式萃取精馏可以分别得到质量分数为 99.9% 的甲酸乙酯、质量分数为 99.4% 的乙醇。与传统双塔萃取精馏相比, 完成相同的分离任务, 分壁式萃取精馏工艺热负荷降低 6.7%, 而且减少了设备投资。

**关键词:** 甲酸乙酯; 乙醇; 分壁式萃取精馏; Aspen Plus

**中图分类号:** TQ028

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)11-0235-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.051

## Simulation and optimization on separation of ethyl formate-ethanol system by extractive distillation in dividing wall column

ZHANG Qi-xi<sup>1</sup>, JIANG Wen-wei<sup>1\*</sup>, ZHANG Qiao-yun<sup>1</sup>, LUO Qin<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chengdu Huien Fine Chemical Corporation Limited, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** The dividing wall extractive distillation process for separation of ethyl formate/ethanol system with DMSO as extractive agent is simulated by means of Aspen Plus software. The sensitivity analysis tool is used to optimize the parameters affecting the separation effect. After the optimization, the mass fractions of ethyl formate and ethanol reaches 99.9% and 99.4%, respectively by dividing wall extractive distillation process. Compared with the traditional dual-column extractive distillation process, the dividing wall extractive distillation process can save energy by 6.7% and reduce the equipment investment when completing the same separation task.

**Key words:** ethyl formate; ethanol; dividing wall extractive distillation; Aspen Plus

甲酸乙酯是一种重要的化工原料和有机溶剂, 广泛应用在香烟、食品、医药、农药、溶剂、表面活性剂等领域<sup>[1]</sup>。在合成表面活性剂 *N*-正辛基甲酰胺的过程中会生成甲酸乙酯和乙醇废液<sup>[2]</sup>, 如果不对其进行分离而直接排放, 会造成环境污染和资源浪费。但是甲酸乙酯和乙醇在常压下会形成共沸物, 普通精馏无法对其混合物进行有效分离<sup>[3-4]</sup>。工业上通常采用共沸精馏<sup>[5]</sup>、变压精馏<sup>[6]</sup>、萃取精馏进行共沸体系分离。但是关于甲酸乙酯-乙醇体系的分离报道并不多见, 王洪海等<sup>[7]</sup>的专利对甲酸乙酯-乙醇-水混合共沸体系进行了萃取精馏分离的研究, 但是得到的甲酸乙酯质量分数为 90%, 没有突破甲酸乙酯与乙醇的共沸组成, 没有达到市场的质量纯度标准。近年来, 分壁式萃取精馏成为了新型精馏分离的研究热点, 实现了在一个塔内完成共沸组分的分离。并且相比于传统的双塔萃取精馏, 具有降低能耗和设备投资费用的优点<sup>[8-10]</sup>。由于目前关于甲酸乙酯-乙醇体系分离报道不多见, 采用分壁式萃

取精馏分离甲酸乙酯-乙醇体系更未见报道。因此本文中采用 Aspen Plus 软件对甲酸乙酯-乙醇体系进行分壁式萃取精馏模拟及优化, 并与传统双塔萃取精馏工艺进行对比, 选出最优工艺路线, 为工业设计分离甲酸乙酯-乙醇体系提供可靠的参考依据。

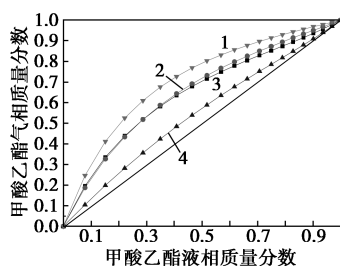
## 1 萃取剂的选择

萃取精馏能否实现产物分离和高效节能地进行与萃取剂有极大的关系。从甲酸乙酯-乙醇体系极性来看, 分子均为强极性, 萃取剂也应选择强极性的溶剂。从形成氢键的角度来看<sup>[11]</sup>, 对于甲酸乙酯-乙醇体系, 乙醇既是电子供体又是电子受体, 甲酸乙酯仅是电子供体, 混合之后形成正偏差溶液, 有最低共沸点。因此需选择具有供电原子的溶剂, 使其与原有组分生成氢键或者破坏原有氢键, 加大溶剂的相对挥发度, 实现原有组分分离。因此, 综合甲酸乙酯-乙醇体系的氢键形成能力与极性, 预选出乙二醇、DMSO、NMP、DMF 为备选溶剂。

收稿日期: 2018-04-17; 修回日期: 2018-09-09

作者简介: 张棋茜(1994-), 男, 硕士生; 蒋文伟(1968-), 男, 教授, 研究方向为精细化学品开发, 通讯联系人, 941487158@qq.com。

利用 ChemCAD 软件,采用 NRTL 模型对萃取剂摩尔分数为 0.5 时的甲酸乙酯-乙醇体系进行模拟计算,绘制出扣除萃取剂组成的甲酸乙酯-乙醇气液平衡相图,具体结果如图 1 所示。可以看出,DMSO 对于甲酸乙酯-乙醇体系的相对挥发度增大程度最大、分离效果最好、能够突破甲酸乙酯-乙醇体系的共沸组成,因此选用 DMSO 作为萃取剂。



1—DMF;2—NMP;3—乙二醇;4—DMSO

图 1 不同萃取剂作用下甲酸乙酯-乙醇气液相平衡图

## 2 工艺流程简介

分壁式萃取精馏塔将传统萃取精馏塔和溶剂回收塔合并于 1 个塔,结构如图 2 所示<sup>[12-13]</sup>。由中间的隔板将全塔分为 3 个区域:区域 I 为萃取精馏段,萃取剂与原料在区域 I 进料并进行萃取精馏,塔顶馏出的物流 D1 为高纯度的甲酸乙酯;区域 II 为侧线精馏段,塔顶馏出的物流 D2 为高纯度的乙醇;区域 III 为公共提馏段,进行溶剂回收,塔底物流 S 为高纯度的萃取剂 DMSO,可循环使用。区域 I 和区域 III 被称为主塔,区域 II 被称为副塔。在 Aspen Plus 软件中的等效热力学模拟流程如图 3 所示,使用 Aspen Plus 软件中的 RADFARC 模块来表示主塔和

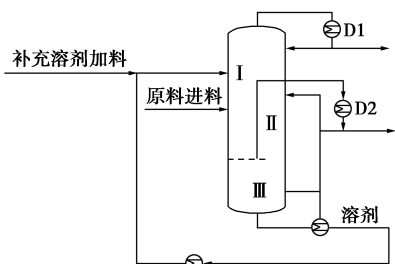


图 2 分壁式萃取精馏塔结构示意图

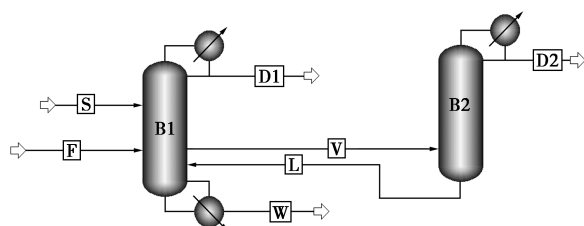


图 3 分壁式萃取精馏塔热力学等效流程图

副塔。原料和萃取剂从主塔 B1 进料,在塔顶 D1 物流得到高纯度的甲酸乙酯,在塔釜 W 物流得到高纯度萃取剂 DMSO;在副塔 B2 塔顶 D2 物流得到高纯度的乙醇。主塔 B1 的侧线物流 V 以气相形式进入副塔 B2 底部作为加热蒸汽,进行萃取剂回收,以液相形式返回主塔 B1。相比于传统双塔萃取精馏,分壁式萃取精馏节省了 1 个再沸器,DMSO 和乙醇只需要加热 1 次,减小了能耗,避免了返混现象。

## 3 分壁式萃取精馏模拟及优化

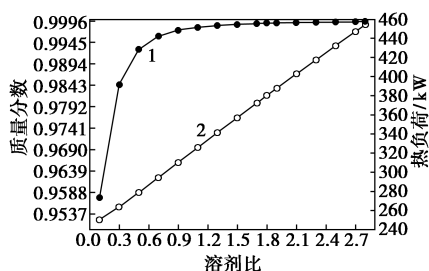
Aspen Plus 软件模拟结果的准确与否与物性方法的选择有着极大的关系,一个合适的物性方法是计算热力学性质的基础。Aspen 中的 NRTL 方程在计算多元互溶体系有着极大的精确度,可以准确地计算非理想混合溶液的气液相平衡数据<sup>[14-15]</sup>。采用 NRTL 方程对实验测定的甲酸乙酯-乙醇相平衡数据进行关联,平均气相质量分数绝对偏差为 0.010 7,表明 NRTL 方程能够准确进行甲酸乙酯-乙醇萃取精馏模拟,因此本文中选用 NRTL 方程作为模拟的热力学模型。

原料进料为甲酸乙酯和乙醇的混合液,其中甲酸乙酯的质量分数为 66.13%,乙醇质量分数为 33.87%,进料温度为 57.3℃,进料流量为 1 000 kg/h;萃取剂为质量分数 100% 的 DMSO,进料流量为 1 800 kg/h,进料温度为 57℃。萃取剂进料位置为第 3 块板,原料进料位置为第 15 块板。主塔理论板数为 26,回流比为 1.1,塔顶馏出量为 660 kg/h,侧线采出量为 350 kg/h,采出位置为 22;副塔理论板数为 14,回流比为 0.35,塔顶采出率为 336 kg/h。利用灵敏度分析工具,以产品质量分数 99.0% 以上、能耗最低为目标变量,对溶剂比、主塔回流比、原料进料位置、萃取剂进料位置、副塔理论塔板数、副塔回流比等参数对精馏效果的影响进行分析,找出能达到分离要求的最优参数。

### 3.1 溶剂比的影响

萃取剂的进料量对萃取精馏有着至关重要的影响,溶剂比太小,萃取剂进料量太小,萃取剂对组分相对挥发度改变不大;溶剂比过大,增大了回收塔的负荷。溶剂比大小对甲酸乙酯质量分数和塔釜热负荷的影响如图 4 所示。随着溶剂比的增大,甲酸乙酯的质量分数先增大后保持稳定,而塔釜热负荷一直线性增大。因为,溶剂比增大,使得萃取精馏效果增强,但是当溶剂比超过 1.7 之后,塔板的萃取剂含量达到恒定,对于萃取精馏效果的强化达到了极限。

而溶剂比的增加会使得塔内持液量增大,加大了再沸器热负荷。因此,最适宜溶剂比为 1.7。

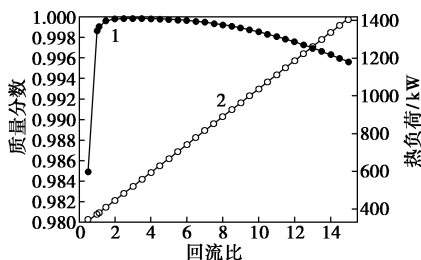


1—甲酸乙酯;2—塔釜热负荷

图4 溶剂比对甲酸乙酯质量分数和热负荷的影响

### 3.2 主塔回流比的影响

回流比对整个精馏过程影响重大,关系产品的纯度和能耗。主塔回流比对甲酸乙酯质量分数和塔釜热负荷的影响如图 5 所示。与普通精馏不同,萃取精馏的回流比增加不会让产品纯度一直增大,过大的回流比会稀释萃取剂,使得萃取精馏效果变弱。塔釜热负荷随着回流比的增大而线性增大。因此,根据图 5,选择萃取塔最佳回流比为 1.1。

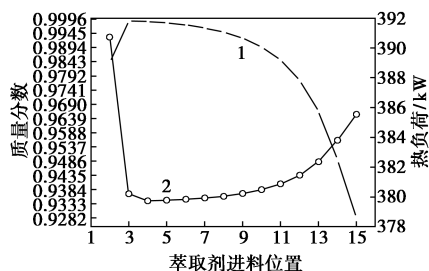


1—甲酸乙酯;2—塔釜热负荷

图5 主塔回流比对甲酸乙酯质量分数和热负荷的影响

### 3.3 萃取剂进料位置的影响

萃取剂进料位置对甲酸乙酯质量分数和塔釜热负荷的影响如图 6 所示。随着萃取剂进料位置的



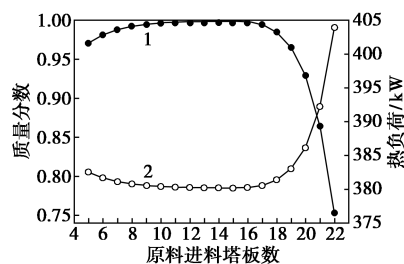
1—甲酸乙酯;2—塔釜热负荷

图6 萃取剂进料位置对甲酸乙酯质量分数和热负荷的影响

下移,甲酸乙酯的质量分数先增大后减小,在第 3 块板位置,甲酸乙酯的质量分数最大,分离效果最好。塔釜热负荷是先减小后缓慢增大。因此,萃取剂进料位置太靠近塔顶时,萃取剂会从塔顶馏出,使得塔顶甲酸乙酯被稀释,而且塔顶馏出萃取剂使得回流量也增大,使得塔釜热负荷增大。而萃取剂进料位置太低,会使得萃取段位置变小,使得萃取精馏效果变弱。因此,选择萃取剂最佳进料位置为第 3 块板。

### 3.4 原料进料位置的影响

原料进料位置对甲酸乙酯质量分数和塔釜热负荷的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,甲酸乙酯质量分数先增加后下降,塔釜热负荷先下降后上升。第 14 块板时,甲酸乙酯质量分数最大,塔釜热负荷最小。因此,萃取剂进料位置和原料进料位置需要有足够的距离以保证充分的萃取精馏段来进行产物分离。而原料位置在靠近隔壁板位置后,一部分原料会通过隔板进入到副塔,使得分离效果变弱。因此,选择原料进料位置为第 14 块板。

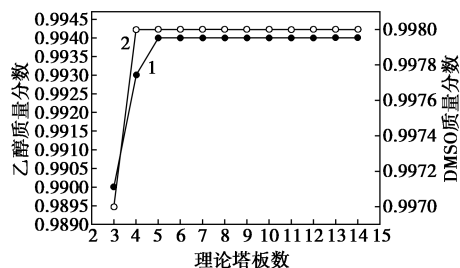


1—甲酸乙酯;2—塔釜热负荷

图7 原料进料位置对甲酸乙酯质量分数和热负荷的影响

### 3.5 副塔理论板数的影响

在选定了主塔的参数之后,对副塔进行工艺优化。由于副塔的进料物流为主塔的侧线物流 V,进料位置为副塔的最后一块理论板。每次计算需要固定侧线物流 V 的进料位置,无法通过灵敏度分析工具进行单一变量分析。因此,通过同时统一改变副



1—乙醇;2—DMSO

图8 副塔理论塔板数对乙醇、DMSO 质量分数的影响

塔理论板数和侧线物流 V 进料位置,分析副塔理论板数对乙醇和萃取剂 DMSO 质量分数的影响,如图 8 所示。副塔的理论板数增大,乙醇、DMSO 的质量分数先增大后保持稳定。在满足分离要求的前提下,选择副塔最佳理论板数为 5。

### 3.6 副塔回流比的影响

副塔回流比对乙醇、DMSO 的质量分数的影响如图 9 所示,可以得出,随着副塔回流比的增大,乙醇、DMSO 的质量分数先增大后保持稳定。在回流比大于 0.3 之后,乙醇和 DMSO 的质量分数基本不变。因此,在满足分离要求的前提下,选择副塔回流比为 0.3。

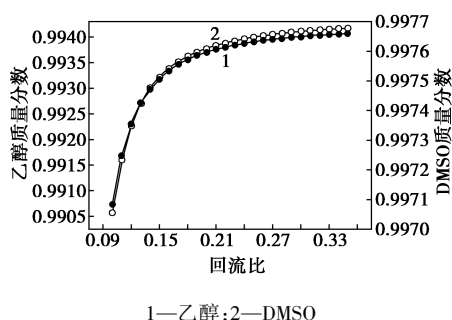


图 9 副塔回流比对乙醇、DMSO 质量分数的影响

## 4 优化参数下的模拟结果

在满足产品分离质量分数高于 99.0% 的前提下,对甲酸乙酯-乙醇体系的传统双塔萃取精馏和分壁式萃取精馏进行模拟及优化,结果如表 1 所示。2 种工艺流程均能实现产物的有效分离,但是分壁式萃取精馏比传统双塔萃取精馏节约了 9 块理论塔板,而且也节省了 1 个再沸器设备。传统双塔萃取精馏的热负荷为 676.3 kW,而分壁式萃取精馏的热负荷为 631.1 kW。相比于传统双塔萃取精馏工艺,分壁式萃取精馏工艺节能 6.8%。

表 1 传统双塔萃取精馏和分壁式萃取精馏模拟结果

参数	传统双塔萃取精馏		分壁式萃取精馏	
	萃取塔	回收塔	主塔	副塔
理论塔板数/块	26	14	26	5
萃取剂进料位置/块	3	—	3	—
原料进料位置/块	15	7	14	5
回流比	1.1	0.35	1.1	0.3
溶剂比	1.8	—	1.7	—
隔板位置/块	—	—	22	—
甲酸乙酯质量分数	0.999	—	0.999	—
乙醇质量分数	—	0.995	—	0.994
DMSO 质量分数	—	0.999	—	0.998
热负荷/kW	676.3		631.1	

## 5 结论

(1) 采用 Aspen Plus 软件对甲酸乙酯-乙醇体系进行了分壁式萃取精馏模拟和优化,优化后分壁式萃取精馏的工艺参数为:主塔理论板数 26,萃取剂进料位置第 3 块板,原料进料位置第 14 块板,隔板位置第 22 块板,回流比为 1.1,溶剂比为 1.7。副塔理论板数 5,回流比 0.3。分离出的甲酸乙酯质量分数为 99.9%,乙醇质量分数为 99.4%,满足了分离要求。

(2) 与传统双塔萃取精馏工艺相比,分壁式萃取精馏工艺热负荷降低了 6.7%,在设备投资上,副塔减少了 9 块理论板,节约了 1 个再沸器。利用分壁式萃取精馏分离甲酸乙酯-乙醇共沸体系更有经济优势。本工艺为工业分离甲酸乙酯-乙醇体系提供了可靠的理论依据和设计参考。

## 参考文献

- [1] 王延吉. 化工产品手册. 有机化工原料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 173.
- [2] 李晶晶, 罗琴, 杨琴. 一种镜面涂层液体防雾剂: CN, 106566702A[P]. 2017-04-19.
- [3] Nagata I, Ohta T, Ogura M, et al. Excess gibbs free energies and heats of mixing for binary systems: Ethyl formate with methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1975, 20(3): 271-275.
- [4] 张士旭, 胡丹云, 房颖. 甲酸乙酯和乙醇汽液相平衡的估算[J]. 山东理工大学学报: 自然科学版, 2006, 20(1): 88-91.
- [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] 杨德明, 王新兵. 采用双效变压精馏工艺分离甲苯-正丁醇的模拟[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1081-1084.
- [7] 王洪海, 李春利, 郭佳佳, 等. 一种萃取精馏分离甲酸乙酯-乙醇-水的工艺: CN, 102627556A[P]. 2012-08-08.
- [8] 马春蕾, 唐建可. 萃取精馏分离四氢呋喃-水共沸物的模拟研究[J]. 现代化工, 2016, 36(9): 182-185.
- [9] Wu Y C, Hsu H C, Chien I. Critical assessment of the energy-saving potential of an extractive dividing-wall column[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(15): 5384-5399.
- [10] 刘树丽. 分壁式精馏塔萃取精馏的模拟与实验研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [11] Ewell R H, Harrison J M, Berg L. Azeotropic distillation[J]. Aiche Journal, 1999, 42(1): 96-130.
- [12] 翟建, 刘育良, 李鲁闽, 等. 萃取精馏分离苯/环己烷共沸体系模拟与优化[J]. 化工学报, 2015, 66(9): 3570-3579.
- [13] 赵云鹏, 张健, 白金, 等. 萃取精馏隔壁塔精制含水乙腈流程模拟与优化[J]. 现代化工, 2017, 37(12): 186-189.
- [14] 黄动昊, 张志刚, 郑立娇, 等. 萃取精馏分离四氢呋喃/水共沸物系的 Aspen 模拟[J]. 沈阳化工大学学报, 2015, 29(3): 211-215.
- [15] 刘绪江, 张雷. 醋酸-水萃取精馏萃取剂的选择及过程模拟和优化[J]. 现代化工, 2015, 35(8): 165-168. ■