

# 萃取精馏分离异丙醚-异丙醇-正丙醇三元物系模拟与优化

王桂英, 刘艳杰\*, 陈 丽

(吉林化工学院石油化工学院, 吉林 吉林 132022)

**摘要:**利用 Aspen 模拟软件, 采用 NRTL-RK 模型, 通过对体系气液相平衡特性分析, 确定了以二甲基乙酰胺为萃取剂萃取精馏分离异丙醚-异丙醇-正丙醇三元体系, 提出了三塔精馏和四塔精馏 2 种分离方案, 以总热负荷最小为目标函数, 优化了各精馏塔工艺参数, 并比较了 2 种方案的年度总费用, 结果表明四塔流程具有明显的经济优势。

**关键词:**异丙醚; 异丙醇; 正丙醇; 二甲基乙酰胺; 萃取精馏; 模拟; 优化

中图分类号: TQ028.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0233-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.052

## Simulation and optimization of extractive distillation for separation of di-isopropyl ether/isopropanol/*n*-propanol ternary system

WANG Gui-ying, LIU Yan-jie\*, CHEN Li

(Institute of Petrochemical Technology, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

**Abstract:** The vapor-liquid equilibrium properties of the related system are analyzed by means of Aspen Plus software using the thermodynamic model NRTL-RK. The extractive distillation using dimethyl acetamide as a solvent is select to separate di-isopropyl ether, isopropyl alcohol and *n*-propyl alcohol ternary mixture. Two separation schemes such as three-column and four-column are suggested. Using the minimum total heat load as a target variable, the best conditions for every distillation column are optimized. The capital investment, operating costs and the total annual costs are calculated for alternative two schemes. The results show that the four-column scheme exhibits significant economic advantages than the three-column scheme.

**Key words:** di-isopropyl ether; isopropyl alcohol; *n*-propyl alcohol; dimethyl acetamide; extractive distillation; simulation; optimization

异丙醇、异丙醚、正丙醇都是重要的化工原料、溶剂和汽油改性添加剂<sup>[1]</sup>。异丙醇生产中副产异丙醚和正丙醇<sup>[2]</sup>, 且组分间存在二元共沸<sup>[2-6]</sup>。对于多组分的分离, 尤其是含有共沸的复杂体系, 精馏流程设计对费用往往产生较大的影响, 是装置开发成功的关键<sup>[7-9]</sup>。

本文中拟采用萃取精馏对异丙醚-异丙醇-正丙醇三元物系进行分离, 通过对待分离组分与乙二醇单甲醚(EM)、乙二醇单甲醚(DEM)和二甲基乙酰胺(DMA) 3 个高沸点溶剂间气液平衡特性的分析, 筛选出适宜的萃取剂, 设计并优化了可行的分离方案, 力图从技术和经济角度为异丙醚-异丙醇-正丙醇三元物系的分离提供理论指导。

## 1 原料组成、分离要求及经济评价方法

### 1.1 原料组成

异丙醚-异丙醇-正丙醇三元混合物的摩尔组成为异丙醚 0.25、异丙醇 0.60、正丙醇 0.15, 处理量

为 100 kmol/h。

### 1.2 分离要求

质量分数异丙醇  $\geq 99.8\%$ , 正丙醇  $\geq 99.8\%$ 、异丙醚  $\geq 99.8\%$ 。

### 1.3 经济评价方法

按 Turton 等<sup>[8]</sup> 费用模型计算换热器和精馏塔的设备费、公用工程及年度总费用; 设备投资回收期为 3 a, 年操作时间 8 400 h。

## 2 热力学性质分析及流程设计

### 2.1 热力学模型的选择

模拟计算采用与实验数据<sup>[3-6]</sup> 吻合较好的 NRTL-RK 模型。

### 2.2 气液相平衡特性分析及流程设计

2.2.1 异丙醚-异丙醇-正丙醇三元物系的气液平衡特性

图 1 是 100 kPa 下异丙醚(1)-异丙醇(2)-正丙醇(3)三元物系的剩余曲线, 属于 1.0-1a 型三元

收稿日期: 2018-10-22; 修回日期: 2019-03-04

作者简介: 王桂英(1964-), 女, 博士, 教授, 研究方向为化工产品开发与过程模拟, wgy715@163.com; 刘艳杰(1969-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为化工产品开发与过程模拟, 通讯联系人, yangjieliu2009@163.com。

物系<sup>[10]</sup>。共沸点 Azeo 是不稳定节点,正丙醇(3)是稳定节点,异丙醚(1)和异丙醇(2)是鞍型点。待分离的三元混合物位于 F 点,可以采用 2 种分离方案对异丙醚(1)-异丙醇(2)-正丙醇(3)进行初步分离<sup>[11]</sup>。

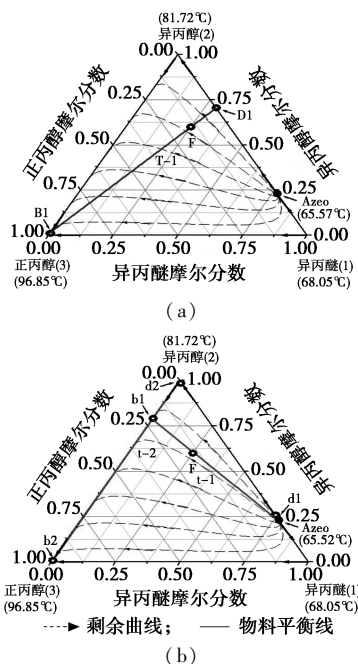


图 1 100 kPa 异丙醚(1)-异丙醇(2)-正丙醇(3)三元气液平衡相图

方案 1: 混合物 F 首先进入正丙醇回收塔(T-1),塔底得到沸点最高的正丙醇产品 B1,塔顶采出异丙醚和异丙醇的混合物 D1,T-1 塔物料平衡线为 D1-F-B1,见图 1(a)。因异丙醚-异丙醇存在共沸,拟采用萃取精馏进一步分离 D1。

方案 2: 混合物 F 首先进入异丙醚回收塔(t-1),塔顶得到异丙醚和异丙醇的混合物 d1(组成接近共沸组成 Azeo),d1 拟采取萃取精馏进一步分离;t-1 塔底采出异丙醇和正丙醇的混合物 b1,b1 进入异丙醇/正丙醇分离塔(t-2)进行普通精馏,t-2 塔顶得到异丙醇产品 d2,塔底得到正丙醇产品 b2;t-1 塔和 t-2 塔物料平衡线分别为 d1-F-b1 和 d2-b1-b2,见图 1(b)。

### 2.2.2 异丙醚-异丙醇-萃取剂气液平衡特性及萃取剂的筛选

图 2 是 100 kPa 下异丙醚(1)-异丙醇(2)-萃取剂(3)三元气液平衡相图,也属于 1.0-1a 型三元物系<sup>[10]</sup>。由图 2 可见,乙二醇单甲醚(EM)、二乙二醇单甲醚(DEM)和二甲基乙酰胺(DMA)3 种溶剂与异丙醚或异丙醇均未形成新的共沸物,满足萃取剂的基本条件。

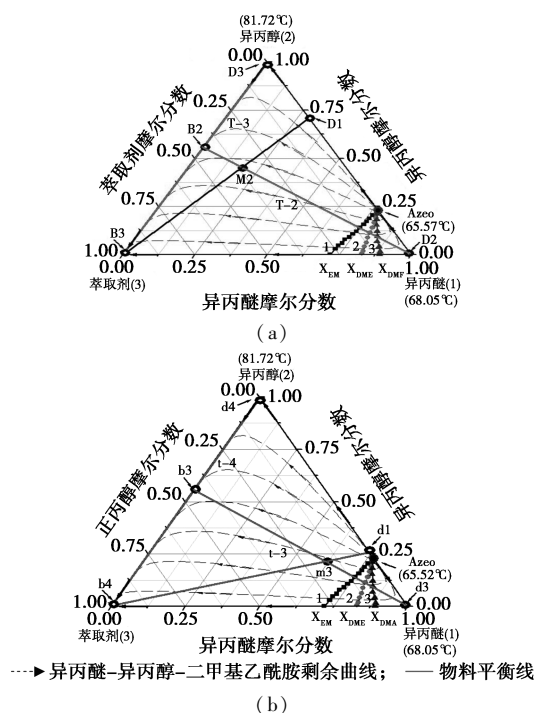


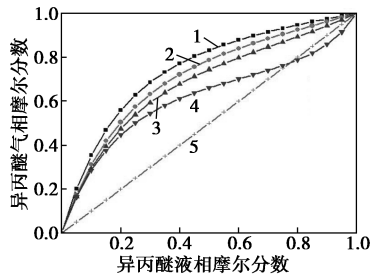
图 2 100 kPa 异丙醚(1)-异丙醇(2)-萃取剂(3)三元气液平衡相图

由图 2 还可看出,EM、DEM 和 DMA 3 种溶剂存在时,异丙醚(1)和异丙醇(2)的等相对挥发度线  $\alpha_{12}=1$  均从 Azeo 出发与异丙醚(1)-萃取剂(3)轴相交;但溶剂不同,交点位置不同,因距异丙醚(1)点越近,萃取剂的选择性越高<sup>[11]</sup>,初步判断 DMA 的选择性最佳。

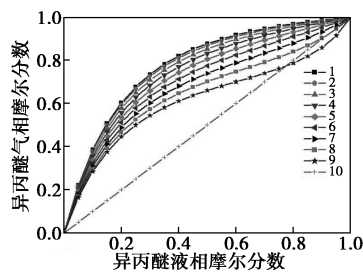
图 3(a)考察了不同萃取剂对异丙醚(1)-异丙醇(2)拟二元气液平衡特性的影响,在 EM、DEM 与 DMA 存在时(液相摩尔分数为 0.5),异丙醚的气液平衡线在对角线( $y=x$ )上方,不与对角线相交,表明三者均能有效打破异丙醚(1)-异丙醇(2)的共沸现象,且 DMA 存在时,气液平衡线与对角线的偏离程度最大,说明 DMA 对异丙醚(1)-异丙醇(2)相对挥发度的增加效应最明显,进一步证明在 EM、DEM 和 DMA 3 种溶剂中 DMA 是最适宜的萃取剂。

图 3(b)是 DMA 用量对异丙醚(1)-异丙醇(2)拟二元气液平衡特性的影响,当液相中 DMA 摩尔分数为 0.1 时,异丙醚-异丙醇的共沸点就会消失,且随液相中 DMA 含量增加,气液平衡线与对角线的偏离程度逐渐增大,说明 DMA 可有效增加异丙醚(1)-异丙醇(2)之间的相对挥发度;但当液相中 DMA 含量超过 0.6 后(即溶剂比  $S/F=1.5$  时),增

强效应趋缓,此值可作为 DMA 适宜用量的参考值。



1—二甲基乙酰胺;2—乙二醇单甲醚;3—乙二醇单甲醚;  
4—无萃取剂;5— $y=x$   
(a) 萃取剂种类的影响



1—DMA 0.8;2—DMA 0.7;3—DMA 0.6;4—DMA 0.5;  
5—DMA 0.4;6—DMA 0.3;7—DMA 0.2;8—DMA 0.1;  
9—DMA 0.0;10— $y=x$   
(b) 液相二甲基乙酰胺摩尔含量的影响

图 3 100 kPa 下异丙醚(1)-异丙醇(2)-萃取剂(3)拟二元气液平衡相图

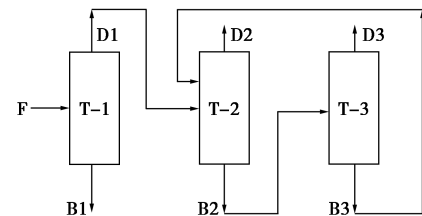
### 2.2.3 原则流程的设计

结合 2.2.1 和 2.2.2 的分析,进一步讨论以 DMA 为萃取剂分离异丙醚-异丙醇二元混合物的萃取精馏塔和萃取剂回收塔物料平衡原理,以确定三元物系的原则分离流程。

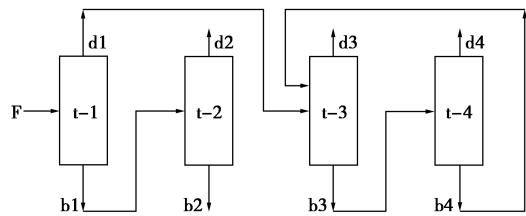
方案 1:由图 2(a)可见,由 T-1 塔顶采出的异丙醚-异丙醇混合物 D1 和萃取剂 DMA 进入萃取精馏塔(T-2),物料平衡线为 D1-M2-萃取剂(3),M2 为混合点;因 M2 在等相对挥发度线  $\alpha_{12} = 1$  的左上侧,所以 T-2 塔顶馏出物为异丙醚产品 D2,塔底为异丙醇和 DMA 的混合物 B2<sup>[10]</sup>,T-2 塔分离的物料平衡线为 D2-M2-B2。B2 进入萃取剂回收塔(T-3),T-3 塔顶得到异丙醇产品 D3,塔底得到萃取剂

(DMA)B3 循环使用,T-3 塔分离的物料平衡线为 D3-B2-B3。方案 1 的原则流程见图 4(a),利用 3 个精馏塔可完成异丙醚-异丙醇-正丙醇三元物系的分离。

方案 2:由图 2(b)可见,t-1 塔顶采出的异丙醚-异丙醇混合物 d1 与萃取剂进入萃取精馏塔(t-3),混合点 m3 也位于等相对挥发度线  $\alpha_{12} = 1$  的左上侧,因此 t-3 塔顶得到异丙醚产品 d3,塔底为异丙醇和 DMA 的混合物 b3,b3 进入萃取剂回收塔 t-4,t-4 塔顶得到异丙醇产品 d4,塔底得到萃取剂 b4 循环使用,t-3 塔和 t-4 塔分离的物料平衡线分别为 b3-m3-d3 和 b4-b3-d4,原则流程见图 4(b)。由图 4(b)可见,方案 2 需 4 个精馏塔可将异丙醚-异丙醇-正丙醇三元混合物分离。



(a) 方案 1—三塔流程 T-1 正丙醇回收塔;T-2 萃取精馏塔;T-3 溶剂回收塔



(b) 方案 2—四塔流程 t-1 异丙醚回收塔;t-2 异丙醇/正丙醇分离塔;t-3 萃取精馏塔;t-4 溶剂回收塔

图 4 异丙醚-异丙醇-正丙醇三元混合物萃取精馏原则流程图

## 3 结果与讨论

### 3.1 工艺参数优化

以总热负荷 (Total Duty =  $|Q_c| + Q_R$ ) 为目标函数,优化进料位置 ( $N_s/N_f$ )、回流比 ( $R$ )、溶剂比 ( $S/F$ ) 等工艺参数,结果见表 1。

表 1 优化工艺参数

	方案 1			方案 2			
	T-1	T-2	T-3	t-1	t-2	t-3	t-4
理论板数 ( $N$ )	48	25	15	38	48	26	24
进料板数 ( $N_f$ )	25	14	8	21	28	15	9
溶剂进料板数 ( $N_s$ )		7				7	
摩尔回流比 ( $R$ )	1.42	1.05	0.3	1.3	1.82	0.5	0.6
溶剂比 ( $S/F$ )		0.6				0.5	

续表

	方案 1			方案 2			
	T-1	T-2	T-3	t-1	t-2	t-3	t-4
塔顶压力/kPa	105	105	25	105	105	105	25
塔顶温度/℃	70.83	69.44	50.90	66.91	82.97	69.47	50.86
塔顶冷凝器热负荷( $Q_c$ )/kW	-2191.92	-422.52	-948.56	-674.39	-1653.49	-309.50	-152.32
塔底温度/℃	101.49	105.37	124.50	88.40	101.50	125.19	127.17
再沸器热负荷( $Q_R$ )/kW	2199.63	654.99	839.06	704.32	1652.81	396.01	125.05

### 3.2 经济评价

表 2 是 2 种分离方案的设备尺寸、设备费和操作费,由表 2 可见,方案 1 的年度总费用(TAC)明显高于方案 2 的总费用,二者相差 16.5%。其中 2 个

方案的设备费相近,仅相差 3.15%,操作费用相差较大,为 22%。设备是一次性投入,操作费是影响后续产品成本的主要因素,因此从经济角度分析,方案 2 的四塔流程更有优势。

表 2 方案 1 和方案 2 的经济性对比

	方案 1			方案 2			
	T-1	T-2	T-3	t-1	t-2	t-3	t-4
冷凝器换热面积( $A_c$ )/m <sup>2</sup>	77.11	17.47	70.05	27.47	46.01	12.77	11.30
冷凝器设备费/10 <sup>5</sup> 美元	1.2294	0.4684	1.1550	0.62854	0.8258	0.3527	0.3575
冷却水费用/(10 <sup>4</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	2.3464	0.4523	1.0154	0.7219	1.7700	0.3313	0.1630
再沸器换热面积( $A_R$ )/m <sup>2</sup>	92.62	26.83	41.40	22.30	69.63	15.25	6.66
再沸器设备费/10 <sup>5</sup> 美元	1.3850	0.6190	0.8205	0.6285	0.87889	0.3821	0.3528
蒸汽费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )	5.1351	1.5291	1.9588	1.6442	3.8585	0.9251	0.2913
精馏塔直径( $ID$ )/m	1.2	0.7	1	0.8	1	0.4	0.6
板间距( $L_D$ )/m	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
精馏塔高( $L$ )/m	33.7	16.8	9.5	26.4	33.7	17.6	16.1
精馏塔设备费/10 <sup>5</sup> 美元	3.5956	1.1610	1.0745	1.9172	2.9605	6.6155	0.9505
固定资产总值/10 <sup>5</sup> 美元		11.5086			11.1108		
冷凝器总热负荷/kW		-3563.00			-2789.69		
再沸器总热负荷/kW		3693.68			2878.19		
年操作费/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )		9.0044			7.0178		
年度总费用/(10 <sup>5</sup> 美元·a <sup>-1</sup> )		12.8406			10.7214		

## 4 结论

二甲基乙酰胺为萃取剂的萃取精馏可有效分离异丙醚-异丙醇-正丙醇三元混合物,并提出了 2 个原则流程;在处理量为 100 kmol/h 的生产规模下,四塔精馏工艺的年运营成本要远低于三塔精馏流程,尤其是总公用工程的消耗明显降低,该结果可为实际装置的设计提供参考。

### 参考文献

- [1] 程能林.溶剂手册[M].北京:化学工业出版社,1994.
- [2] 刘银川.丙烯水合制异丙醇工艺的全流程模拟[D].北京:北京化工大学,2011.
- [3] Lladosa E, Monton J B, Burguet M, *et al.* Effect of pressure and the capability of 2-methoxyethanol as a solvent in the behavior of a diisopropyl ether isopropyl alcohol azeotropic mixture[J]. Fluid Phase Equilib, 2007, 262(1/2): 271-279.
- [4] Luo Haotao, Liang Kai, Li Weisong, *et al.* Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation methods for isopropyl alcohol/diisopropyl ether separation[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(39): 15167-15182.
- [5] Gabaldon C, Marzal P, Monton J B, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems composed of water, 1-propanol, and 2-propanol at 100 kPa[J]. J Chem Eng Data, 1996, 41: 1379-1382.
- [6] You Xinqiang, Ivonne Rodriguez-Donis, Vincent Gerbaud. Low pressure design for reducing energy cost of extractive distillation for separating diisopropyl ether and isopropyl alcohol[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016, 109: 540-552.
- [7] Wilam L, Luyben, I-Lung Chien. Design and control distillation systems for separating azeotropes[M]. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc Hoboken, 2010.
- [8] Turton R, Bailie R C, Whiting W B, *et al.* Analysis, synthesis and design of chemical processes[M]. Pearson Education, 2008.
- [9] 李春利, 伍武辉, 王志彦, 等. 环丁砜萃取精馏工艺模拟及优化[J]. 现代化工, 2014, 34(4): 147-151.
- [10] Serafimov L. Thermodynamic and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multi-component mixtures[M]. Mathematical Methods in Contemporary Chemistry, 1996.
- [11] Zainuddin A, Manan, Rene' Banares-Alca'ntara. A new catalog of the most promising separation sequences for homogeneous azeotropic mixtures I. Systems without boundary crossing[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 5795-5809. ■