

萃取精馏分离乙酸乙酯和丁酮的研究

李朋广, 刘欣然, 高瑞昶*
(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要:采用萃取精馏的方法分离乙酸乙酯和丁酮共沸物系。选取乙二醇作为萃取剂,利用流程模拟软件 Aspen Plus 对流程进行模拟,分析不同萃取剂进料量、塔板数、回流比、进料位置等参数对产品质量分数及热负荷的影响。通过模拟发现,当乙二醇进料量为 500 kg/h、萃取精馏塔塔板数为 30、质量回流比为 0.45、原料进料位置为 17 块板、萃取剂进料位置为 5 块板,溶剂回收塔塔板数为 10、质量回流比为 0.5、进料位置为第 4 块板时,可得到质量分数为 99.91% 的乙酸乙酯及质量分数为 99.60% 的丁酮。通过间歇萃取精馏实验对萃取精馏过程进行验证,发现萃取精馏塔塔顶可得到高达质量分数为 98% 的乙酸乙酯,证明了模拟结果的可靠性。

关键词:乙酸乙酯;丁酮;萃取精馏;乙二醇;Aspen Plus

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0219-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.047

Separation of ethyl acetate and butanone by extractive distillation

LI Peng-guang, LIU Xin-ran, GAO Rui-chang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Ethyl acetate and butanone azeotrope system is separated by extractive distillation. Ethylene glycol is selected as the solvent and Aspen Plus software is used to simulate the process. The effects of the feed amount of solvent, the number of column plates, reflux ratio, feed position and other parameters on product purity and heat load are analyzed. It is found from simulation that ethyl acetate with a purity of 99.91% and butanone with a purity of 99.60% can be obtained when the feed amount of ethylene glycol is 500 kg·h⁻¹, the number of plates is 30, the mass reflux ratio is 0.45, raw materials are fed at the 17th plate and solvent is fed at the 5th plate for extractive distillation column; the number of plates is 10, the mass reflux ratio is 0.5 and the feed position is at the 4th plate for the solvent recovery tower. The extractive distillation process is verified by a batch extractive distillation experiment. It is found that 98% ethyl acetate can be obtained at the top of the extractive distillation column, proving the reliability of the simulation results.

Key words: ethyl acetate; butanone; extractive distillation; ethylene glycol; Aspen Plus

乙酸乙酯(ethyl acetate, EA)是工业上常见的溶剂和有机原料,具有溶解性和快干性,广泛用于医药生产、香料、农用化学品和其他工程应用,是重要的工业溶剂、提取剂^[1]。丁酮(butanone)作为常用的有机溶剂广泛用于染料、涂料、洗涤剂等制造行业,也用作硫化促进剂和反应中间体等,是重要的化工与制药原料。

乙酸乙酯与丁酮由于良好的溶解性和普遍的适用性,常作为溶剂使用。但二者混合后因为沸点十分接近且发生共沸而难以分离。常压下乙酸乙酯沸点 77℃, 2-丁酮 79℃, 共沸温度 76.7℃, 共沸质量组成为乙酸乙酯 78%, 丁酮 22%^[1]。

实验研究以及工业生产中丁酮和乙酸乙酯混合溶剂回收再利用成为一个问题,关于二者分离的研究较少,黄旭等^[2]研究了采用变压精馏的方法分离

乙醇、乙酸乙酯和丁酮三元混合物系,取得了较好的效果。工业上分离带共沸物混合物的方法众多,如萃取精馏、共沸精馏以及变压精馏等^[3-6]。萃取精馏具有技术成熟、环保绿色、设备通用等优点,同时处理量大,如果可以找到合适的萃取剂,是一种经济有效分离共沸物系的方法,具有很强的工业应用价值,而且萃取精馏技术也已相当成熟,曾有多人研究了采用萃取精馏技术分离不同共沸物的过程^[7-9],同时对于萃取精馏中萃取剂的选择也进行了深入研究^[10-12],

选择萃取剂的基本原则有:①萃取剂自身挥发度要低;②萃取剂能明显改变各组分的相对挥发度;③无毒性、无腐蚀性、性质稳定、来源方便。本文中通过极性、溶解性、氢键间相互作用以及 UNIFAC 基团贡献法,初步筛选萃取剂,筛选出乙二醇、丙二

收稿日期:2018-11-05;修回日期:2019-04-01

作者简介:李朋广(1994-),男,硕士生;高瑞昶(1965-),男,副教授,研究方向为化工传质与分离,通讯联系人,gaoruichang@tju.edu.cn。

醇、乙腈、DMF、DMSO、NMP, 并利用 Aspen Plus 软件得到乙二醇作为萃取剂效果最好, 探究了萃取精馏分离乙酸乙酯和丁酮的最佳分离条件, 最后通过间歇精馏萃取实验进行了进一步验证。

1 Aspen 模拟

1.1 萃取剂的筛选

萃取剂的选择是萃取精馏的重要一步, 好的萃取剂能有效打破共沸。气液平衡相图能很好地反映平衡时气液两相组成, 且能发现溶液是否容易分离。图 1 是未加萃取剂时的乙酸乙酯和丁酮的气液平衡相图, x 轴和 y 轴分别代表液相和气相中乙酸乙酯的质量分数, 由图可以看出二者存在共沸, 极难分离。

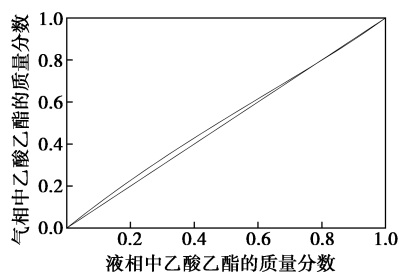
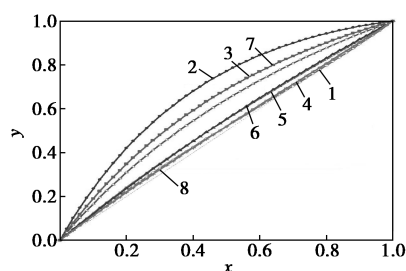


图 1 乙酸乙酯和丁酮的气液平衡相图

图 2 是加入各种萃取剂后溶剂比同为 1 时的乙酸乙酯和丁酮的气液平衡相图, 可以看出乙二醇能有效打破二者共沸, 平衡线偏离对角线最远, 萃取效果最好。且乙二醇沸点高达 197℃, 与丁酮沸点差大, 容易进行后续的回收工作, 因此选定乙二醇作为最终的萃取剂。



1—无萃取剂; 2—乙二醇; 3—1,2-丙二醇; 4—1,3-丙二醇;
5—乙腈; 6—DMF; 7—DMSO; 8—NMP

图 2 加入不同萃取剂后的乙酸乙酯和丁酮气液平衡相图

选定乙二醇作为萃取剂, 用 aspen 模拟得到的剩余曲线图如图 3, 可以看到该三元物系的剩余曲线都始于丁酮和乙酸乙酯的共沸物, 剩余曲线很好地指导了精馏过程。

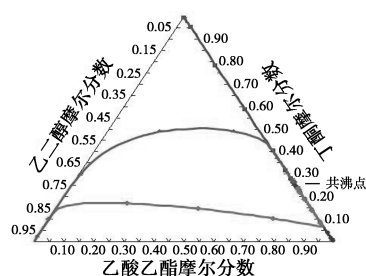


图 3 常压下乙酸乙酯-丁酮-乙二醇剩余曲线

1.2 萃取精馏流程的建立

丁酮和乙酸乙酯萃取精馏流程如图 4 所示, 丁酮和乙酸乙酯属于液相高度非理想体系, 所以选用活度系数模型 NRTL 方程。

(上接第 218 页)

方便某些特殊情形, 可以向实验记录人发出申请查看没有权限查看的实验记录, 而实验记录人可以自行控制同意或拒绝他人查看; 为方便审计追踪, 管理员可以查看系统的操作记录。

此外, 为了拓展移动应用, 打破办公室、实验室界限, 借助 windows 移动平板, 实现了多个功能在移动端的应用, 比如 LIMS 实现了流程审批、手动接收样品、查看项目进度、查看试验概要信息等多个功能的应用, 之后还将继续不断地研究推广移动应用。

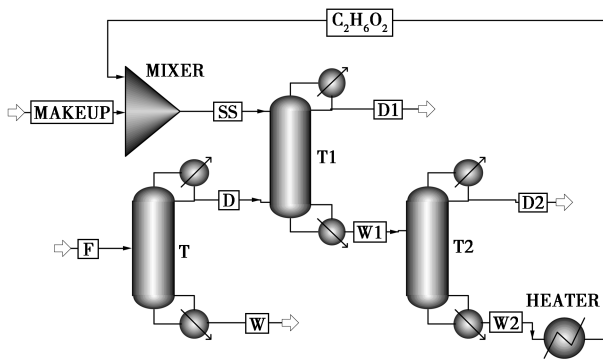
5 结语

截至目前, 研究院 LIMS-ELN 系统已正式上线

运行数月, 系统的应用有效提高了炼化研究院科研工作的效率和准确性, 沉淀了科研数据和知识。同时, 也规范科研工作地开展, 推进了科研管理制度的落地, 还为管理层提供了科研决策支持。LIMS-ELN 系统不再仅仅是科研的工具或平台, 更重要的是带来了工作模式的转变, 让科研插上“数字化”的“翅膀”, 推动了炼化科研领域的数字化转型。

参考文献

- [1] 蒋曼芳, 李映忠, 赖欣. LabWare LIMS 系统在兰州石化的应用研究[J]. 数字石油和化工, 2008, (5): 16-19.
- [2] 陈超, 李阳, 李文乐, 等. 电子实验记录软件在炼化科研领域的应用与展望[J]. 当代石油化工, 2016, (9): 35-38. ■



MAKEUP—补充萃取剂;MIXER—混合器;T—粗蒸塔;T1—萃取精馏塔;T2—溶剂回收塔;HEATER—换热器;F—原料;SS—萃取剂;D—粗蒸塔塔顶物流;W—粗蒸塔塔釜物流;D1—萃取精馏塔塔顶产品;W1—萃取精馏塔塔釜物流;D2—溶剂回收塔塔顶产品;W2—溶剂回收塔塔釜物流

图4 丁酮和乙酸乙酯萃取精馏模拟流程

首先原料经过粗蒸塔 T 粗蒸,塔顶得到与共沸组成比较接近的丁酮和乙酸乙酯,进入萃取塔 T1 经过萃取精馏塔顶得到纯度达到要求的乙酸乙酯 D1,塔釜得到丁酮和萃取剂 W1,塔釜产品 W1 进入溶剂回收塔 T2,塔顶得到纯度较高的丁酮 D2,塔釜得到乙二醇萃取剂循环利用,因为 D1 和 D2 会带走一小部分萃取剂,因此需要加上 MAKEUP 补充萃取剂。

1.3 初始模拟

初始模拟采取的策略为:由于粗蒸塔条件比较简单不再进行模拟,对 T1 和 T2 进行单独模拟,然后将二者连起来并加上循环物流。T1、T2 初始参数设置如表 1。粗蒸后塔顶产品 D 质量组成为丁酮 20%,乙酸乙酯 80%,进料量 1 000 kg/h, 20℃, 0.1 MPa 进料。

表 1 T1、T2 初始参数设置

参数	数值	参数	数值
萃取精馏塔		溶剂回收塔	
萃取剂进料量/(kg·h ⁻¹)	500	塔板数	10
塔板数	30	进料板数	5
馏出比	0.8	质量回流比	0.5
质量回流比	0.5		
原料进料板数	20		
萃取剂进料板数	10		

在初始参数下,得到质量分数分别高达 99.7% 和 99.57% 的乙酸乙酯和丁酮,而且经溶剂回收塔

后萃取剂乙二醇的质量分数高达 99.98%,说明乙二醇作为萃取剂来萃取精馏乙酸乙酯和丁酮的办法可行。

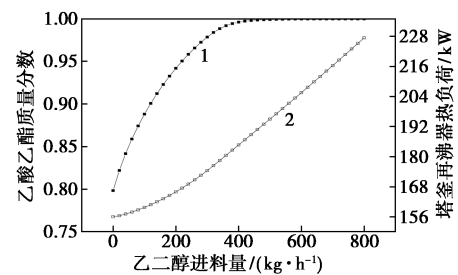
1.4 过程优化

运用 Aspen Plus 软件对整个工艺流程进行模拟优化,通过单因素变量分析来得到最佳工艺参数,使在节省能耗的情况下得到符合纯度要求的产品。

1.4.1 萃取剂乙二醇进料量的优化

萃取精馏中溶剂比是影响产品纯度的最大因素,较高的溶剂比一般可得到高的产品纯度,即乙二醇进料量多有利于得到高纯度的乙酸乙酯,但同时乙二醇进料量大也会增加再沸器的热负荷,不利于生产。

图 5 为萃取精馏塔塔顶产品中乙酸乙酯的质量分数及塔釜再沸器热负荷随乙二醇进料量的变化曲线,可以看出,随着乙二醇加入量的增加,乙酸乙酯的质量分数不断增加,在乙二醇加入量较少时增加较快,当乙二醇加入量为 500 kg/h 时,乙酸乙酯的质量分数达到 99.7%,且之后变化非常缓慢;而塔釜再沸器的热负荷在乙二醇加入量较少时增加较慢,在乙二醇加入量大于 250 kg/h 时,塔釜再沸器的热负荷急剧增加,所以综合考虑乙酸乙酯的质量分数与热负荷,初步确定乙二醇加入量为 500 kg/h。



1—乙酸乙酯质量分数随乙二醇进料量的变化曲线; 2—再沸器热负荷随乙二醇进料量的变化曲线

图5 乙二醇进料量对产品纯度及再沸器热负荷影响

1.4.2 萃取精馏塔塔板数的优化

图 6 为萃取精馏塔产品乙酸乙酯质量分数随塔板数的变化,可以看出,乙酸乙酯的质量分数随塔板数的增加而增加,在 20~30 块塔板数时增加尤其快速,之后趋于平稳,在塔板数为 30 时,乙酸乙酯的质量分数为 99.71%,达到纯度要求,考虑到增加塔板数造价也会增加,而且生产时各种消耗也会相应增

加,所以最终选定塔板数为 30 块。

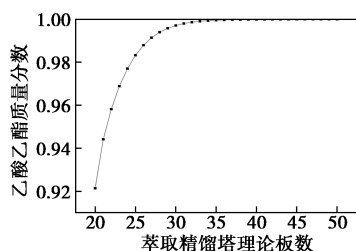
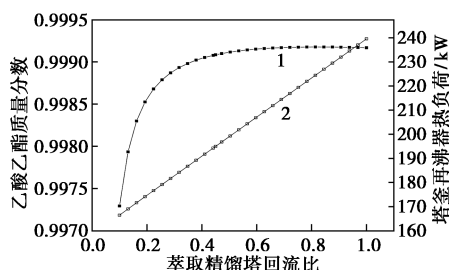


图 6 萃取精馏塔理论板数对产品纯度影响

1.4.3 萃取精馏塔回流比的优化

回流比的大小影响着塔顶产品的纯度,同时回流比是影响精馏设备操作费用和投资费用的重要因素,因此选择一个适宜的回流比至关重要。图 7 为萃取精馏塔产品乙酸乙酯的质量分数及塔釜再沸器热负荷随回流比的变化曲线,可以看出,随着回流比的增加乙酸乙酯的质量分数增加,但是再沸器热负荷也近似线性增加。回流比在大于 0.4 后乙酸乙酯的质量分数增加变缓,回流比在 0.45 时乙酸乙酯质量分数达到 99.7%,综合考虑纯度及热负荷选择回流比为 0.45。



1—乙酸乙酯质量分数随回流比变化曲线;
2—再沸器热负荷随回流比变化曲线

图 7 萃取精馏塔回流比对产品纯度及再沸器热负荷影响

1.4.4 萃取精馏塔原料进料位置及萃取剂进料位置的优化

在确定乙二醇进料量为 500 kg/h,原料进料量为 1 000 kg/h,塔板数为 30,回流比为 0.45 后,分别考察原料及萃取剂最佳进料位置。

图 8 和图 9 分别为乙酸乙酯的质量分数随原料进料位置及萃取剂进料位置的变化曲线,由图 8 和图 9 可以看出,乙酸乙酯的质量分数随原料进料板数和萃取剂进料板数增加都是先增大后减小,分别在塔板数为 17 和 5 时达到最大,因此确定原料进料板数和萃取剂进料板数分别为 17 和 5,此时,塔顶乙酸乙酯质量分数高达 99.91%。

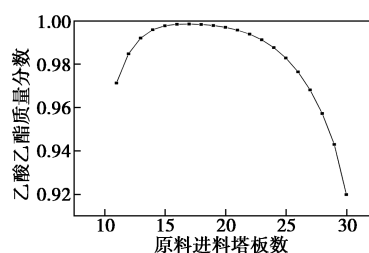


图 8 原料进料塔板数对产品纯度影响

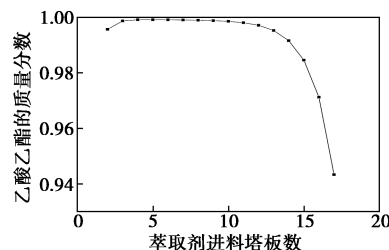


图 9 萃取剂进料塔板数对产品纯度影响

1.4.5 溶剂回收塔的优化

溶剂回收塔需将丁酮和乙二醇分离,因为二者沸点差极大,所以极易分离,在初始模拟条件下即塔板数为 10,进料板数为 5,回流比为 0.5 时得到的丁酮质量分数便高达 99.57%,因此塔板数和回流比分别确定为 10 和 0.5,不再优化,而对进料板数进行优化。图 10 为塔顶丁酮质量分数随进料板数变化趋势图,可以看到,丁酮质量分数随进料板数增加先增大后减小,在进料板数为 4 时最大,为 99.60%,因此最终确定进料板数为 4。

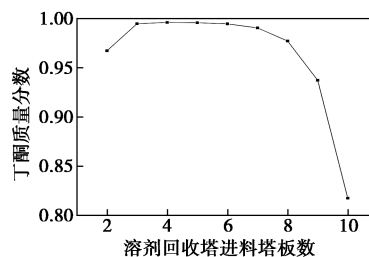


图 10 溶剂回收塔进料位置对丁酮纯度影响

1.5 优化结果

将整个流程连起来,加上换热器与冷凝器,同时运用 Aspen Plus 的计算器模块计算萃取剂的补充量 MAKEUP。通过对萃取剂进料量、塔板数、进料位置、回流比的分析与讨论,得到最终的操作条件及此条件下的操作结果,分别如表 2、表 3 所示。

2 间歇萃取精馏实验

通过 Aspen Plus 模拟得到了最优萃取剂及参

表2 优化后操作参数

参数	数值	参数	数值
萃取剂补充量/(kg·h ⁻¹)	0.179	溶剂回收塔	
萃取精馏塔		塔板数	10
萃取剂进料量/(kg·h ⁻¹)	500	进料板数	4
塔板数	30	质量回流比	0.5
馏出比	0.8		
质量回流比	0.45		
原料进料板数	17		
萃取剂进料板数	5		

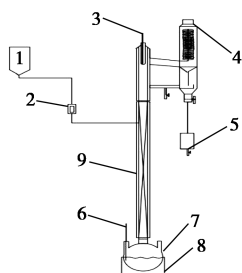
表3 优化后的结果(质量分数) %

	D1	D2	W1	W2
乙酸乙酯	99.91	0.37	0.10	3.53×10 ⁻¹¹
丁酮	0.07	99.62	28.50	0.01
乙二醇	0.02	8.60×10 ⁻³	71.40	99.99

数,为了验证模拟的可行性,进行间歇萃取精馏实验。

2.1 实验装置与步骤

实验装置如图11所示,为填料精馏塔,塔高2.5 m,塔径0.05 m。按质量比 m (乙酸乙酯): m (丁酮)=4:1将乙酸乙酯(分析纯)和丁酮(分析纯)配制混合液,取500 mL加入塔釜,进行全回流操作,用气相色谱仪分析塔顶组成,待塔顶组成稳定0.5 h后,从距塔顶0.5 m左右位置加入乙二醇,流速为15 mL/min,继续全回流操作20 min后以回流比5:1采出,实时监测塔顶组成,当塔顶组成中乙酸乙酯的质量分数低于95%时,停止加入萃取剂,更换收集罐,继续进行普通精馏,塔顶得到过渡馏分和丁酮,塔釜得到乙二醇萃取剂回收利用。



1—萃取剂加入罐;2—流量控制器;3—温度计;4—精馏塔头;
5—产品收集罐;6—温度计;7—塔釜;8—加热带;9—填料塔

图11 萃取精馏实验装置

2.2 实验结果与讨论

萃取精馏实验塔顶得到的乙酸乙酯初始质量分

数高达98%,实验证实了以乙二醇作为萃取剂来萃取精馏分离乙酸乙酯和丁酮可以得到高纯度的乙酸乙酯,并且回收率高,方法具有可行性。

3 结论

通过 Aspen Plus 模拟筛选出了分离乙酸乙酯和丁酮物系的萃取剂,并模拟了乙二醇作为萃取剂的整个流程,通过对各个操作参数的分析得到了最优操作参数,在此操作参数下分别得到质量分数高达99.61%和99.60%的乙酸乙酯和丁酮。最后,通过间歇萃取精馏实验进一步验证了模拟的可靠性,可得质量分数为98%的乙酸乙酯,为工业应用提供了参考。

参考文献

- [1] 程能林.溶剂手册[M].北京:化学工业出版社,2015.
- [2] 黄旭,罗祎青,袁希钢.带共沸的乙醇/乙酸乙酯/2-丁酮三元物系变压精馏分离过程及其参数优化[J].化工学报,2018,69(5):2089-2099.
- [3] Brüggemann S, Marquardt W. Shortcut methods for nonideal multi-component distillation:3. Extractive distillation columns[J]. Aiche Journal, 2004, 50(6):1129-1149.
- [4] And S A, Chien I. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(3):790-803.
- [5] Cao J, He L, Yang W. Research on separating azeotropes of methanol/ethyl acetate/methyl acetate with extractive distillation method[J]. Computers & Applied Chemistry, 2014, 31(7):812-816.
- [6] Lelkes Z, Lang P, Benadda B, et al. Feasibility of extractive distillation in a batch rectifier[J]. Aiche Journal, 1998, 44(4):810-822.
- [7] 雷志刚,周荣琪,段启庭.加盐DMF萃取精馏分离C4[J].化工学报,1999,50(3):407-410.
- [8] 张志刚,徐世民,李鑫钢,等.间歇萃取精馏技术的研究进展[J].化工进展,2004,23(9):933-937.
- [9] 崔现宝,李杨,冯天扬,等.加盐萃取精馏分离乙腈-水物系[J].石油化工,2007,36(12):1229-1233.
- [10] 宋海华,孙伟,王秀丽,等.萃取精馏溶剂选择的研究进展[J].化学工业与工程,2002,19(1):83-88.
- [11] Seiler M, Jork C, Kavarnou A, et al. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids[J]. Aiche Journal, 2010, 50(10):2439-2454.
- [12] Cai J, Cui X, Zhang Y, et al. Vapor-liquid equilibrium and liquid-liquid equilibrium of methyl acetate+methanol+1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(2):282-287. ■