

新型萃取剂回收 DMF 的模拟研究 及经济分析

张锐标, 朱志华*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 萃取-精馏方法可以有效降低回收 DMF 所需要的能耗。考察了不同高沸点萃取剂正辛醇、正癸醇、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯对 DMF 的萃取能力, 应用 Aspen Plus 软件获得液液平衡数据并得到三元相图, 根据已知 DMF 质量分数的废水确定合适的萃取剂为邻苯二甲酸二乙酯。通过模拟详细分析了过程中各个因素对 DMF 回收率的影响, 并确定最佳的操作条件。与传统精馏工艺相比, 萃取-精馏法所需能量更少。最后运用 MATLAB 对精馏工艺进行经济核算, 发现能耗为该工艺的主要成本原因。

关键词: *N,N*-二甲基甲酰胺; Aspen Plus 模拟; 高沸点溶剂; 萃取; 精馏

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0218-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.046

Simulation study and economic analysis on recycling DMF from wastewater by new extractant

ZHANG Rui-biao, ZHU Zhi-hua*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Extraction-rectification method can effectively reduce the energy consumption needed for recycling DMF from wastewater. Extraction abilities of high boiling point extractants to DMF from wastewater are investigated, including *n*-octanol, *n*-nonanol, diethyl phthalate and dibutyl phthalate. Aspen Plus software is used to obtain their liquid-liquid equilibrium data and ternary phase diagrams. Diethyl phthalate is determined as the appropriate extractant according to wastewater with known DMF concentration. The influences of various factors in the process on the recovery rate of DMF are analyzed in detail, and the optimal operating conditions are determined. Extraction-rectification process requires less energy than conventional rectification processes. Finally, the economic accounting is performed for the rectification process by using MATLAB. It is found that energy consumption is the main cost of the process.

Key words: *N,N*-dimethylformamide; Aspen Plus simulation; high boiling point solvent; extraction; rectification

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为一种重要的有机化工原料和有机溶剂,广泛应用于制革、纺丝、医药、农药、石油化工等行业^[1],其溶解能力强,能够以任意比例与水、醚、醇、酯、酮、不饱和烃和芳香烃等有机溶剂互溶,故具有“万能溶剂”之称^[2-3]。故在制革生产中使用了大量的有机溶剂 DMF,排放的废水中含有大量的 DMF,研究如何更有效、更节能、更经济地从制革废水中回收 DMF,对降低生产成本、节约 DMF 回收能耗、保护环境具有十分重要的意义。

国内外已有报道的从废水回收 DMF 的方法,如双塔精馏、三塔精馏等^[4-5],由于 DMF 的浓度较低,水的气化潜热较大,在实际回收过程中能源仍然消耗很大,成本高,节能效果并不如想象中那么明显。而最近又提出一种新的节能回收工艺,萃取-精馏

回收工艺。选择一个气化潜热较小、水溶性小的有机溶剂作萃取剂,将废水中的 DMF 萃取出来,再通过减压精馏实现萃取相中与萃取剂分离。在过去,有报道指出氯仿是一种良好的 DMF 萃取剂^[6],然而在实际操作过程中遇到一些问题,比如氯仿沸点低、精馏过程中损耗大,循环损耗量大约在 10%,大量挥发到空气中,而氯仿本身对人体和环境毒性大,目前国家已对其使用进行严格管控^[7];同时塔釜 DMF 中含有大量杂质,难以清除,黏度大,不能连续操作,需要不间断清洗塔釜,并且在温度 153℃ 时,DMF 会发生反应,产生不明物体;此外,过程中可能存在酸性物质,DMF 在塔釜中易分解,生成的二甲胺沸点又低,进一步促进 DMF 分解,导致过程 DMF 的损耗^[8]。为此,本文中研究采用高沸点溶剂作为 DMF 的萃取剂,通过 Aspen Plus 模拟液液萃取过程,获得

收稿日期:2019-06-24;修回日期:2020-02-11

作者简介:张锐标(1994-),男,硕士生;朱志华(1966-),男,硕士,副教授,研究方向为化学工程与工艺,通讯联系人, zhhzhi@ecust.edu.cn。

它们的液液萃取平衡数据和三元相图,并结合溶剂的物性参数,对某一 DMF 浓度的萃取剂做初步判断,并模拟获得萃取和精馏过程的最佳初始实验条件,从而减少萃取精馏烦琐的实验操作,并对该工艺进行能耗比较和经济核算。

1 萃取剂的确定

1.1 三元相图

采用 Aspen Plus 的 Decanter 模型来完成液液平衡计算。初步筛选后,对正癸醇-DMF-水、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)-DMF-水、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)-DMF-水、正辛醇-DMF-水等三元体系进行模拟以获得液液平衡数据,模拟过程中物性方法选择 UNIQUAC 模型,由于 Aspen Plus 数据库中缺失 DMF 和萃取剂的二元相互作用参数,通过 Aspen 的基团贡献法 UNIFAC 自动获得二元相互作用参数,并在 25℃、常压的条件下模拟获得液液平衡数据。如图 1~图 4 所示。

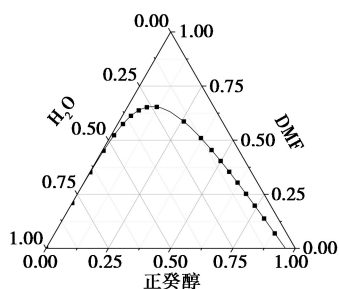


图 1 正癸醇-DMF-水体系三元相图

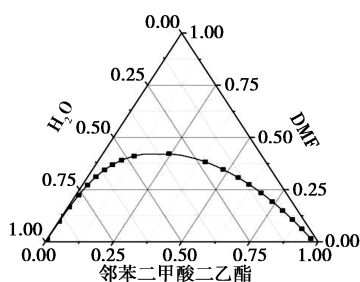


图 2 DEP-DMF 水体系三元相图

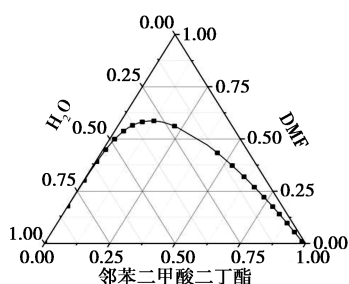


图 3 DBP-DMF-水体系三元相图

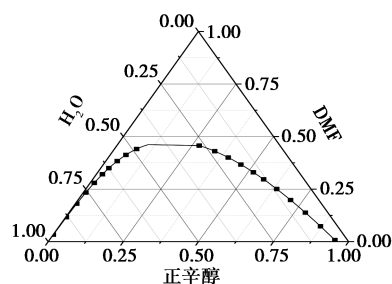


图 4 正辛醇-DMF-水体系三元相图

由图 1~图 4 中可以看到,在常温常压下,各种萃取剂和原料液都很容易分层,并且萃余液中基本不含萃取剂,可以减少萃取剂的损耗。

1.2 萃取效果比较

适宜的萃取剂应该具有高的溶解度和选择性,且沸点与 DMF 相差越大越好;同时萃取剂应该具有小的黏度和表面张力,与原料液具有大的密度差,因为这样可以加速水相与有机相分层;毒性小、价格低廉也是考虑的一部分。

不同萃取剂物性参数见表 1。

表 1 各物质的物性参数

萃取剂	沸点/℃	相对密度	闪点/℃
正辛醇	195.15	0.827	81
DEP	298.00	1.118	153
DBP	340.00	1.045	171
正癸醇	232.90	0.832	82

由于液液萃取过程中分配系数随浓度的变化而变化,应该在具体的 DMF 浓度范围内获得所需的分配系数和选择性系数,根据上面获得的三元相图并结合物性参数确定适宜的萃取剂。

采用 Decanter 模型,在常压和 25℃ 下,溶剂比(溶剂比均指萃取剂与原料液的质量比)为 1 时,不同溶剂对 DMF 质量分数为 20%、流量为 1 000 kg/h 的 DMF 废水进行单级萃取模拟,获得分配系数、选择性系数等参数,如表 2 所示。

表 2 单级萃取结果

萃取剂	萃取相(质量分数)			萃余相(质量分数)			分配系数	选择性系数
	水	DMF	萃取剂	水	DMF	萃取剂		
正辛醇	0.060	0.088	0.8520	0.880	0.118	0.0020	0.746	10.758
正癸醇	0.047	0.060	0.0893	0.849	0.151	0.0002	0.397	7.177
DEP	0.032	0.074	0.8940	0.864	0.132	0.0040	0.561	15.136
DBP	0.013	0.042	0.9450	0.834	0.165	0.0010	0.254	16.330

由表 1、表 2 可知,正辛醇和 DEP 的分配系数和选择性系数均比较理想,同时它们的密度均与原料液的相差较大,能够有效地快速分层;分层后的萃取相经过精馏分离 DMF 和萃取剂,由于萃取剂的沸点比 DMF 和水的沸点大,故塔顶回收 DMF 和水混合物,从上述可知,DEP 的选择性系数 15.136 比正辛醇的选择性系数 10.57 大得多,萃取相中含有更少的水,在塔顶精馏出的水更少,DMF 的纯度更高,此外 DEP 的沸点比正辛醇的高,过程损耗较少。综上所述,DEP 是 DMF 废水萃取回收的适宜溶剂。

2 萃取过程工艺参数优化

2.1 理论板数的影响

当模拟条件为常压, 25℃, 含质量分数 20% DMF 的进料液流量 1 000 kg/h, 溶剂比取 2, 通过 Aspen 的灵敏度分析, 改变理论板数, 来考察 DMF 和水的萃取率变化情况, 如图 5 所示。

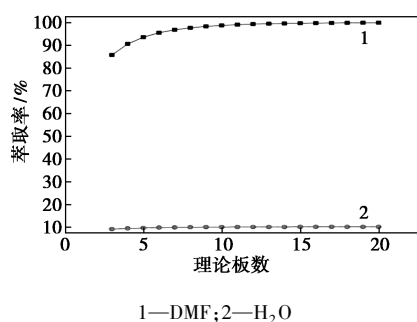


图 5 理论板数对萃取率的影响

由图 5 可知,随着理论板数的增加,有机相中的水和 DMF 也随着增加,但 DMF 的萃取量先增加,后趋于平缓,而水的萃取量几乎不变,理论板数为 12 时最佳。

2.2 溶剂比的影响

同样模拟条件为常压常温, 含质量分数 20% DMF 的进料液流量 1 000 kg/h, 理论板数为 12。结果如图 6 所示。

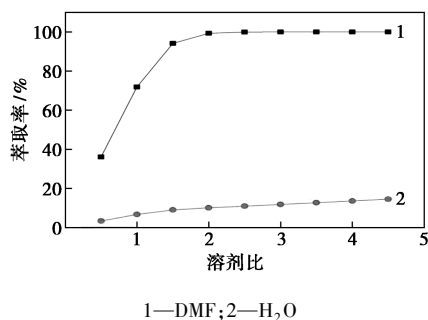


图 6 溶剂比对萃取率的影响

由图 6 可知,在理论板数为 12 时,DMF 和水的萃取量随着溶剂的增加而增加;在溶剂比大于 2 时,DMF 的萃取量几乎不变,而水的萃取量在整个过程中呈线性增长,故溶剂比取 2 较为合理。然而在溶剂比为 2 时,由图 5 可知,DMF 萃取率达到 99.9%,所需的理论板数需要 19,由图 6 知,在溶剂比为 2.5 时,理论板数只需 12;综上所述,萃取条件为理论板数 12,溶剂比 2.5,萃取过程较为经济。

2.3 精馏过程工艺参数优化

如图 7 所示,由于 DEP 密度比废水大,故 DMF 废水由塔底进入萃取塔,萃取剂 DEP 由塔顶进入,两相充分混合进行逆流萃取。分层后,萃取相进入减压精馏塔 C1 回收 DMF 和萃取剂 DEP,塔顶产品为高纯度的水,与萃余相的 DMF 混合之后进入吸附柱进行吸附,使其达到直接排放标准;塔底产品为 DEP 和 DMF 混合物,引入第二个减压精馏塔 C2 继续分离,塔顶采出产品 DMF,塔底为高纯度的 DEP,可作为溶剂再次引入工业生产。

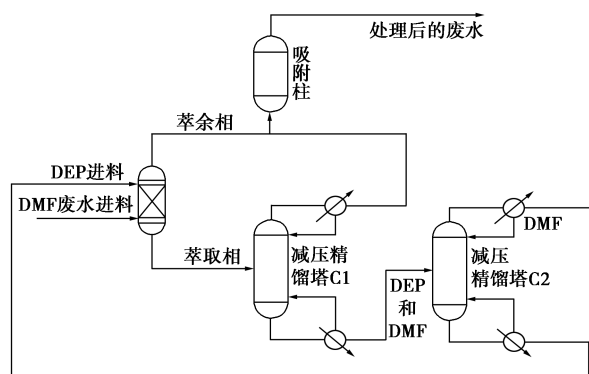


图 7 处理 DMF 的工艺流程

以产品组成和全塔热负荷为目标函数,对精馏塔的操作参数进行模拟优化,优化后的工艺参数如表 3 所示。此时 DMF 回收的质量分数为 99.9%,萃取剂 DEP 回收的质量分数为 99.9%。

表 3 Aspen Plus 模拟优化后的工艺参数

参数	减压精馏塔 1	减压精馏塔 2
塔顶压力/kPa	15	5
理论板数	13	6
进料位置	9	4
回流比	0.92	0.6
采出比	0.258	0.194
塔顶温度/℃	54	60.8
塔釜温度/℃	164	204
塔径/m	1.52	1.30

3 萃取-精馏工艺与传统工艺能耗比较

文献[4]报道了多种回收 DMF 的精馏方法,如双效精馏、传统三塔精馏工艺和节能型三塔精馏工艺。初始进料的 DMF 质量分数均为 20%,其中双塔精馏的进料流量为 9 000 kg/h,传统和节能型三塔精馏进料流量为 13 800 kg/h,进料温度为 65℃。萃取-精馏法进料温度为常温,进料量为 9 000 kg/h,DMF 废液质量分数为 20%。文献中回收的 DMF 质量分数均为 99.97%,而萃取-精馏回收的 DMF 质量分数达到 99.9%,DEP 回收的质量分数达到 99.9%,主能耗对比结果如表 4 所示。

表 4 各工艺再沸器能耗对比 MJ/h

分离工艺	双塔精馏	传统三塔精馏	节能型三塔精馏	萃取-精馏
再沸器所需能量	19373	18208	18548	12234

由表 4 可知,采用精馏方法回收 DMF 时,由于需要在塔顶蒸出大量的废水,需要消耗大量的能量。而萃取-精馏回收工艺,由于 DEP 几乎不溶于水,经萃取后,可除去大量的水,减少了后续过程中需要蒸出水的能耗,大大节省了能量的消耗。

4 精馏工艺经济核算

精馏工艺最主要的设备是塔器(高度为 L ,直径为 D ,单位均为 m)以及再沸器和冷凝器(面积为 A ,单位为 m^2);表 5^[9]给出经济核算参数值以及确定尺寸所用的关系式和参数。以全年总费用(TAC)为目标函数来进行经济核算, $TAC = \text{设备费用}/\text{回收期} + \text{能耗费用}$,回收期=3,单位为美元/a。

表 5 经济核算依据

冷凝器	再沸器	塔设备费用和能耗费用
传热系数=	传热系数=	设备费用=
$0.852 \text{ kW}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$	$0.852 \text{ kW}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$	$17640D^{1.099}L^{0.802}$
典型温差=13.9 K	典型温差=34.8 K	高压蒸汽=9.88 美元/GJ
设备费用=7296A ^{0.65}	设备费用=7296A ^{0.65}	

用 MATLAB 语言编写程序,对精馏系统进行经济评价。结果表明,设备费用为 674 350 美元,能耗费用为 1 065 600 美元/a,TAC 为 1 290 400 美元/a,其中大部分成本为能耗成本。

5 结论

(1)根据模拟相图和物性参数结果可知,新型萃取剂为邻苯二甲酸二乙酯,与水互溶度小,能够萃取 DMF,在精馏过程中损失小。

(2)通过模拟可以验证 DEP 能够符合分离要求,并且得出萃取过程的最佳的操作条件,当理论板数为 12,溶剂比为 2.5,萃取效果达到 99.9%。

(3)确定精馏过程的操作参数并优化,与传统精馏方法相比较,萃取-精馏法所需的能量更少,能够实现废水资源回收,并能够降低能量成本。

(4)使用 MATLAB 软件对精馏过程进行经济评价,发现能耗为该工艺主要的消耗成本。

参考文献

- [1] 卢焕章.石油化工基础数据手册[M].北京:化学工业出版社,1982:830-831.
- [2] 李殿卿,刘大壮,王福安.对羧基苯甲醛、对甲基苯甲酸、苯甲酸、对苯二甲酸和苯二甲酸在 N,N -二甲基甲酰胺中的溶解度[J].高校化学工程学报,2001,15(3):258-261.
- [3] 丁立,周荣琪,段占庭.制药废液中回收乙腈与 DMF[J].精细化工,2002,17(3):140-142.
- [4] 赵舜华,宋锡瑾,张景铸,等.合成革生产废水中 DMF 的节能回收新工艺[J].化工进展,2007,26(9):1347-1350.
- [5] 施小妹,廖祖维,王靖岱,等.节能型三塔 N,N -二甲基甲酰胺回收工艺的用能分析及优化[J].化工进展,2009,28(6):1086-1090.
- [6] 程能林.溶剂手册[M].3版.北京:化学工业出版社,2002.
- [7] 王亚其,周志茂.高沸点溶剂萃取回收废水中低浓度 DMF 的研究[J].煤炭与化工,2016,9,39(9):88-91.
- [8] 侍霞.工业废水中回收 DMF 的研究[J].内蒙古石油化工,2009,(23):16-18.
- [9] Luyben, William L. Distillation design and control using Aspen simulation[M]. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2013. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。