

隔壁塔萃取精馏分离丙酸甲酯-甲醇的模拟与优化

张伟静, 张雷*

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:利用 Aspen Plus 软件,以乙二醇作为萃取剂,对隔壁塔萃取精馏工艺分离丙酸甲酯-甲醇共沸物进行了研究。以年总费用最小为目标函数对工艺流程进行优化,确定最佳工艺条件为:主塔与整流塔板数分别为 43 块与 9 块,萃取剂用量为 2 000 kg/h,原料进料位置为 28,萃取剂进料位置为 4,回流比 0.66,所得产品纯度均达到 99.9%。与常规双塔流程相比,隔壁塔萃取精馏可以节约 7.48% 的总能耗,并且年总费用下降了 2%。

关键词:萃取精馏;丙酸甲酯-甲醇;隔壁塔;年总费用;节能

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0315-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.065

Simulation and optimization of separation of methyl propionate-methanol by extractive distillation in dividing wall column

ZHANG Wei-jing, ZHANG Lei*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract:Based on Aspen Plus software, the separation of methyl propionate-methanol azeotrope system by dividing wall column extractive distillation process with using ethylene glycol as extractant is simulated and studied. The minimum annual total cost is taken as the objective function to optimize the process, and the optimal process parameters are determined as follows: the theoretical plate numbers of main column is 43, the flow rate of solvent is 2,000 kg·h⁻¹, methyl propionate-methanol azeotrope is fed at the 28th plate, ethylene glycol is fed at the 4th plate, the reflux ratio is 0.66, and the theoretical plate numbers of the sub column is 9. Compared with conventional process, dividing wall column extractive distillation process can save 7.48% of total energy consumption and reduce total annual cost by 2%.

Key words: extractive distillation; methyl propionate-methanol; dividing wall column; total annual cost; energy saving

丙酸甲酯作为重要的化工添加剂常用于香料、涂料工业,并在丙酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯合成中作为中间体,有广泛的应用^[1-2]。在生产过程中,产物丙酸甲酯与原料甲醇会形成最低共沸物^[3](丙酸甲酯质量分数为 52%,共沸温度为 62.4℃)。常压下,普通分离方法无法实现两者的有效分离。目前分离该混合物的方法主要有变压精馏^[4]、多级萃取^[5]等。

萃取精馏通过加入高沸点组分,改变共沸物之间的相对挥发度从而进行分离,具有节能、污染少和萃取剂易回收等优点^[6]。韩淑萃等^[7]以苯酚为溶剂对丙酸甲酯-甲醇体系进行萃取精馏,验证了其在节能方面的潜力。但是萃取精馏依旧是一种能量密集型的分离技术。隔壁塔精馏技术因为具有高效节能、投资少及占地面积少等优点成为了近几年的研究热点^[8]。Kiss 等^[9]在乙醇-水物系萃取精馏工艺中使用隔壁塔技术,模拟结果表明,隔壁塔工艺可

以减少设备投资并且降低 17.0% 的能耗。Li 等^[10]以 DMSO 为萃取剂对 2-甲氧基乙醇-甲苯进行分离,结果表明,隔壁塔萃取精馏相对于常规工艺可以节省 5% 的年总费用(TAC)。值得注意的是,有不少学者对隔壁塔萃取精馏进行研究发现,由于主塔塔底使用高品位热源会使得蒸汽费用大幅增加,从而增加 TAC^[11-12]。在丙酸甲酯-甲醇共沸物系的分离中并未有对隔壁塔精馏技术的报道。

本文针对丙酸甲酯-甲醇体系先进行萃取剂的筛选,用 Aspen Plus V11 模拟软件,以 TAC 最小为约束条件进行常规萃取精馏与隔壁塔萃取精馏工艺的全局优化,得到最优参数,并对两种工艺进行对比。

1 流程模拟

1.1 热力学模型与溶剂的选择

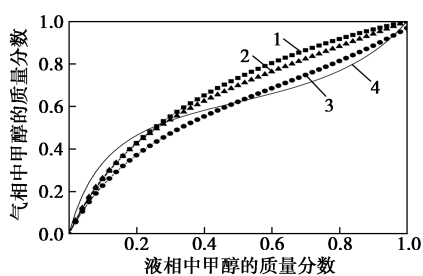
热力学物性方法的选择对化工过程模拟具有关键作用,影响模拟结果的准确性。王菊等^[13]测定了

收稿日期:2021-03-10;修回日期:2021-04-29

作者简介:张伟静(1996-),男,硕士生;张雷(1967-),男,博士,教授,研究方向为化工过程模拟,通讯联系人,zgc166929@sohu.com。

丙酸甲酯-甲醇的相平衡数据,并且采用 NRTL 方程对实验测定的相平衡数据进行关联,实验结果与模拟结果误差很小。这表明,NRTL 热力学模型可以准确地表征丙酸甲酯-甲醇的相平衡行为。

适宜的萃取剂会增大共沸物系的相对挥发度,针对醇酯共沸物系的萃取剂有乙二醇、甘油与糠醛等。在热力学 NRTL 方法下,比较了 3 种萃取剂对丙酸甲酯-甲醇气液平衡的影响(图 1)。由图 1 可以看出,乙二醇的加入打破了丙酸甲酯和甲醇的共沸,并且共沸物在该溶剂中的相对挥发度最大。另外,乙二醇具有沸点较高以及热稳定性好等优点,因此选用乙二醇作为萃取剂。



1—乙二醇;2—甘油;3—糠醛;4—原料

图 1 萃取剂对丙酸甲酯-甲醇体系气液平衡的影响

1.2 隔壁塔萃取精馏流程

隔壁塔萃取精馏将传统两塔合并于一个塔,热力学等价模型见图 2。隔壁塔分为 3 个部分,区域 I 为萃取精馏段,塔顶得到高纯度甲醇;区域 II 为侧线精馏部分,塔顶馏出高纯度丙酸甲酯;区域 III 为公共提馏部分,进行溶剂回收。区域 I 和区域 III 为主塔,区域 II 为整流塔。相比于传统双塔结构,隔壁塔工艺节省了一个再沸器。

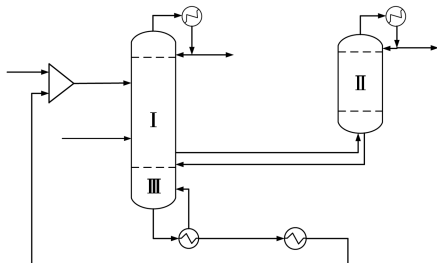


图 2 隔壁塔萃取精馏流程图

初始模拟条件:共沸物进料量 2 000 kg/h,温度为 30℃,萃取剂进料量 1 700 kg/h,主塔塔板 45,原料与萃取剂进料位置为 31 与 4,回流比为 1.2,塔顶采出量 960 kg/h,整流塔塔板 15,回流比 0.8。

1.3 优化方法与评价指标

TAC 包括年总资本成本与总运营成本,其模型

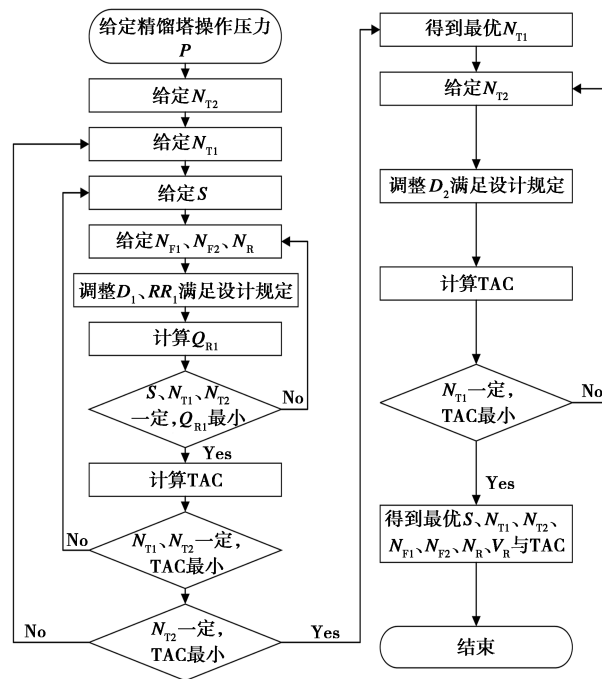
为:TAC=(总运营成本+总资本成本)/投资期。总资本成本包括塔、冷凝器和再沸器的设备成本,水泵、阀门等小型设备的成本可以忽略不计;总运营成本包括了供热蒸汽、冷却水等公用工程费用,每年运行时间按 8 000 h/a 计算。TAC 计算依据见表 1。

表 1 TAC 计算依据

参数	计算依据
精馏塔	设备费用 = $17640D^{1.066}L^{0.802}$
再沸器	设备费用 = $7296A^{0.65}$
冷凝器	设备费用 = $7296A^{0.65}$
公用工程费用	中压蒸汽(184℃) = 8.22 美元/GJ 高压蒸汽(254℃) = 9.88 美元/GJ 冷却水(25℃) = 0.354 美元/GJ

注:D 为塔直径,m;L 为塔高,m;A 为换热器面积,m²。

其中需要优化的变量包括溶剂用量 S,主塔 T1 的塔板数 N_{T1} 及整流塔 T2 的塔板数 N_{T2} ,原料进料位置 N_{F1} ,溶剂进料位置 N_{F2} ,侧流塔板位置 N_R 与侧流流量 V_R ,优化流程如图 3 所示。



Q_{R1} 为主塔再沸器负荷

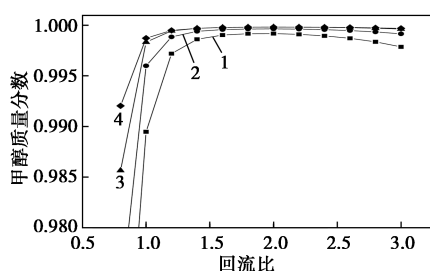
图 3 隔壁塔萃取精馏优化迭代过程

在优化过程中,对萃取精馏塔 T1 设置两个设计规定:塔顶乙醇的质量分数为 99.9%,通过改变回流比 RR_1 实现;塔底循环溶剂的质量分数为 99.99%,通过改变塔顶采出量 D_1 实现。对溶剂整流塔 T2 也设置一个设计规定:塔顶丙酸甲酯质量分数为 99.9%,基于改变塔顶采出量 D_2 实现。

2 隔壁塔萃取精馏工艺的优化

2.1 最小萃取剂用量的确定

萃取剂的用量对改变混合物的相对挥发度有重要增效,并在序贯迭代过程中作为外部循环。为减少循环次数,在严格优化之前,需优先确定最小萃取剂用量。由图4可知,甲醇的纯度随着萃取剂乙二醇用量的增加而提高;同时,甲醇的纯度随着回流比的增加先升高后降低,这表明存在最佳回流比。为使甲醇的纯度达到99.9%,乙二醇用量需高于1 200 kg/h。



乙二醇用量:1—1 200 kg/h;2—1 300 kg/h;3—1 400 kg/h;
4—1 500 kg/h

图4 萃取剂乙二醇用量对产品纯度的影响

2.2 隔壁塔塔板数优化

增加萃取精馏塔的理论塔板数会使蒸汽费用降低,但会带来额外的投资费用,因此,需要平衡二者使得TAC最低。如图5所示,随着主塔塔板数的增加,TAC呈现先降低后增加的趋势,在43块时最优。整流塔塔板数的优化如图6所示,优化后选择9块塔板。

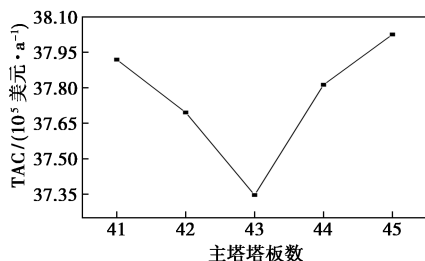


图5 主塔塔板数对TAC的影响

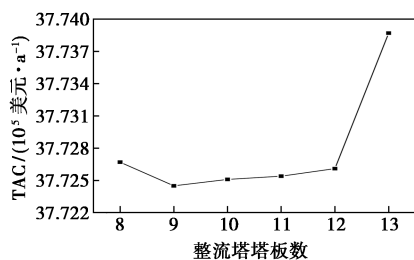


图6 整流塔塔板数对TAC的影响

2.3 萃取剂用量的优化

优化塔板数为43块,考察萃取剂用量在1 800~2 200 kg/h时对TAC的影响,见图7。随着萃取剂用量的增大,TAC先降低后增加,在2 000 kg/h时TAC最优。

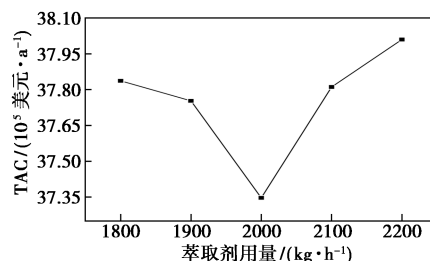


图7 萃取剂用量对TAC的影响

2.4 主塔进料位置优化

适宜的进料位置可以保证混合物的高效分离,进料位置过低会导致物料进入整流塔,使得分离效果变差。在保证产品纯度的前提下,对溶剂与原料进料位置进行优化,结果见图8、图9。随着原料进料位置的塔板数值增大TAC呈现先下降再上升的趋势,原料进料位置在28时,TAC最小;同理,萃取剂进料位置在4时,TAC最小。

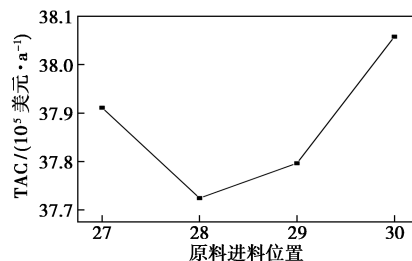


图8 主塔进料位置对TAC的影响

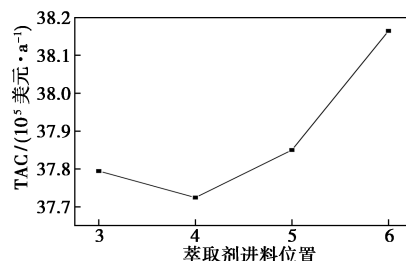
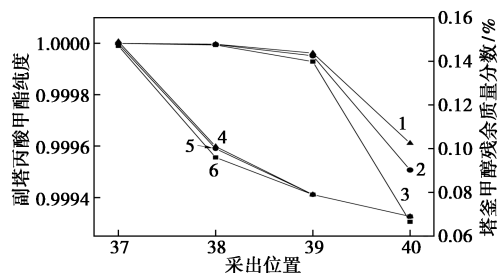


图9 萃取剂进料位置对TAC的影响

2.5 侧流流率与采出位置的优化

侧流流率关系到产品的纯度以及主塔再沸器的热负荷。侧流流率过低,会导致整流塔产品纯度达不到分离要求;流率过高,主塔再沸器会产生更多的气体,导致再沸器热负荷增大。采出位置过高或是过低会使得甲醇或乙二醇进入整流塔从而影响产品

纯度。在满足分离要求的条件下,考察了采出位置与侧流流率对产品纯度的影响。从图 10 可以看出,侧流流率为 1 080 kg/h 时满足设计规定。随着采出位置的下移,丙酸甲酯纯度和主塔塔釜甲醇质量分数都逐渐降低,综合考虑两者变化趋势,选择第 39 块塔板作为采出位置。



侧流流率:1、4—1 120 kg/h;2、5—1 100 kg/h;3、6—1 080 kg/h;
1、2、3—丙酸甲酯纯度变化趋势;4、5、6—甲醇纯度变化趋势

图 10 气相进料量对产品纯度的影响

3 不同工艺比较

采用相同的方式对常规萃取精馏工艺进行优化得到:萃取主塔塔板数为 40,溶剂用量 2 100 kg/h,原料进料位置为 30,溶剂进料位置为 4,回流比为 0.66;回收塔塔板数为 11,进料位置为 4,回流比为 0.76,该优化条件下 TAC 最小。

通过两种优化后的工艺对丙酸甲酯-甲醇进行分离,最优操作参数及经济费用列于表 2。

表 2 不同萃取精馏工艺操作参数比较

参数	常规萃取精馏工艺		隔壁塔萃取精馏工艺	
	萃取精馏塔	溶剂回收塔	主塔	整流塔
塔板数	40	11	43	9
萃取剂用量/ (kg·h ⁻¹)	2100	—	2000	—
回流比	0.66	0.76	0.67	0.22
原料进料位置	30	4	28	—
萃取剂进料位置	4	—	4	—
冷凝器负荷/kW	492.27	187.89	489.97	-129.95
再沸器负荷/kW	705.37	287.26	929.51	0
节能率/%	—	—	7.48	—
TAC 节约率/%	—	—	2	—

与常规萃取精馏过程相比,隔壁塔精馏工艺可节约 7.48% 的总能耗,并且 TAC 节约 2%。这说明隔壁塔工艺在丙酸甲酯-甲醇萃取精馏中具有较好的分离与节能效果。

4 结论

采用乙二醇为萃取剂,以 TAC 最小为目标函数,对两种工艺进行模拟与优化,优化后隔壁塔工艺最佳参数为:主塔塔板数为 43 块,原料与萃取剂进料位置为 28 和 4,回流比为 0.67;整流塔塔板数 9。常规工艺最佳参数为:萃取塔塔板数为 40,溶剂为 2 100 kg/h,原料与溶剂进料位置为 30 和 4,回流比为 0.66;回收塔板数为 11 块,进料位置为 4,回流比为 0.76。

比较两种精馏工艺结果表明,以乙二醇为萃取剂对丙酸甲酯-甲醇体系进行隔壁塔分离可节省 7.48% 的能耗和 2% 的 TAC,为工业上分离该共沸物提供了一定的理论支持。

参考文献

- [1] 冯裕发,周维友,刘洋,等.K/γ-Al₂O₃ 催化丙酸甲酯合成甲基丙烯酸甲酯[J].化工进展,2015,34(3):797-801.
- [2] 程能林.溶剂手册[M].北京:化学工业出版社,2015.
- [3] Shariati A, Florusse L J, Kroon M C, et al. Bubble point pressures of binary system of methanol and methyl propionate[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 417: 166-170.
- [4] 郑明石,宋泽,李群生,等.耦合变压精馏分离甲醇-丙酸甲酯共沸体系的工艺模拟和优化[J].北京化工大学学报(自然科学版),2019,46(3):28-34.
- [5] 吴增辉,曹宇锋,李建华,等.多级错流萃取分离丙酸甲酯-甲醇-水体系的模拟及实验研究[J].化学世界,2014,55(6):321-324.
- [6] Ma Y, Cui P, Wang Y, et al. A review of extractive distillation from an azeotropic phenomenon for dynamic control[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(7): 1510-1522.
- [7] 韩淑琴,杨金杯.丙酸甲酯和甲醇共沸物萃取精馏分离工艺的研究[J].现代化工,2018,38(7):214-218.
- [8] 刘诗尧,李凭力,赵雅静,等.隔壁塔应用于萃取精馏技术的研究进展[J].现代化工,2019,39(6):65-69,71.
- [9] Kiss A A, Ignat R M. Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column [J]. Separation And Purification Technology, 2012, 98: 290-297.
- [10] Li L, Guo L, Tu Y, et al. Comparison of different extractive distillation processes for 2-methoxyethanol/toluene separation: Design and control[J]. Computers & Chemical Engineering, 2017, 99: 117-134.
- [11] Brito K D, Cordeiro G M, Figueirêdo M F, et al. Economic evaluation of energy saving alternatives in extractive distillation process[J]. Computers & Chemical Engineering, 2016, 93: 185-196.
- [12] Cordeiro G M, De Figueirêdo M F, Ramos W B, et al. Systematic strategy for obtaining a dividing-wall column applied to an extractive distillation process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 4083-4094.
- [13] 王菊,谭平华,宋吉英.甲醇-丙酸甲酯二元体系汽液平衡数据的测定与关联[J].天然气化工(C1 化学与化工),2017,42(2):65-69. ■