

丙酸脱水共沸精馏工艺流程模拟与优化

靳 权*, 王 聪, 刘新伟, 魏 杰

(中国天辰工程有限公司技术研发中心, 天津 300400)

摘要: 提出使用共沸精馏工艺脱除丙酸中的水分, 经过共沸剂比选, 选择环己烷作为共沸剂。利用 Aspen Plus 流程模拟软件建立共沸模拟模型, 对共沸精馏工艺进行模拟计算和优化, 并结合运行数据验证了 NRTL 物性方程的准确性; 经过灵敏度分析以及运行数据对比确定最优工艺参数, 确定操作压力是 43 kPa, 全塔理论板数 20 块, 气相进料位置第 14 块板, 液相进料位置第 18 块板, 共沸剂的循环流量 2 400 kg/h, 优化后的工艺参数能够满足关键流股的控制指标要求, 为丙酸脱水共沸精馏装置的优化升级提供了数据基础。

关键词: 丙酸脱水; 共沸精馏; 环己烷; Aspen Plus; 流程模拟

中图分类号: TQ9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0468-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.081

Simulation and optimization of propionic acid dehydration azeotropic distillation process

JIN Quan*, WANG Cong, LIU Xin-wei, WEI Jie

(Technology R&D Center, China Tianchen Engineering Corporation Ltd., Tianjin 300400, China)

Abstract: This article proposes to use azeotropic distillation process to remove water from propionic acid. After screening azeotropic agent, cyclohexane is chosen as the azeotropic agent. An azeotropic simulation model is established by means of Aspen Plus process simulation software to simulate and optimize the azeotropic distillation process. The accuracy of NRTL physical property equation is verified by combining operational data. The optimal process parameters are determined through sensitivity analysis and operation data comparison, including an operating pressure of 43 kPa, 20 theoretical plates in the entire tower, gas-phase feeding at the 14th plate, liquid-phase feeding at the 18th plate, and an azeotropic agent circulating flow rate of 2,400 kg/h. The optimized process parameters can meet the control index requirements of the key stream, providing a data basis for the optimization and upgrading of the propionic acid dehydration azeotropic distillation unit.

Key words: propionic acid dehydration; azeotropic distillation; cyclohexane; Aspen Plus; process simulation

丙酸(propionic acid)是一种常见的短链饱和脂肪酸,化学式为 $C_3H_6O_2$ 或 CH_3CH_2COOH ,常温下是无色透明液体,具有强烈刺激性的酸味^[1-2]。丙酸是一种弱电解质,水溶液呈弱酸性,但腐蚀性强,蒸气对皮肤和呼吸道有刺激性,能与水、乙醇、氯仿和乙醚混溶。丙酸具有低碳羧酸的典型化学性质,可以制备丙酸盐、酯、酰氯、酰胺和酸酐等。丙酸是一种精细化工产品 and 有机合成原料,可以用于合成饲料、食品防腐剂、香料中间体、医药中间体等化工产品,丙酸及其衍生物已被广泛应用于农药、轻纺、食品、医药等多个行业^[1-2]。

过氧丙酸是一种利用丙酸为原料合成的典型化工产品,丙酸与 50% 的双氧水反应可以制备过氧丙酸,过氧丙酸是无色透明液体,具有强氧化作用,是一种普遍应用的、杀菌能力较强的高效消毒剂,可以迅速杀灭各种微生物,包括病毒、细菌、真菌及芽孢。此外,过氧丙酸也用作纺织品、纸张、油脂、石蜡、淀粉的漂白剂,在有机合成中亦可作为氧化剂和环氧

化剂,如用于环氧丙烷、甘油、己内酰胺、甘油、环氧增塑剂等的合成,因此过氧丙酸被广泛应用在过氧化反应、羟基化反应、合成内酯、合成苯酚等反应中。过氧丙酸合成工艺在反应过程中产生丙酸和水的共沸物,为了降低原料成本需要将共沸物中的丙酸回收利用,常规的精馏工艺难以实现丙酸和水的分离,因此需要使用特殊精馏工艺实现丙酸和水分离,共沸精馏是一种常规、工艺成熟的分离方法,但是共沸剂的选择和共沸精馏工艺参数优化是共沸精馏工艺的关键参数。本文中提出一种共沸精馏工艺分离丙酸和水,选择环己烷作为共沸剂,建立了 Aspen Plus 模拟模型,并结合运行数据验证模型准确性,确定了共沸精馏操作压力,并优化理论板数、进料位置、循环量等各项工艺参数,为丙酸脱水共沸精馏装置的优化升级提供了数据基础。

1 进料组成及共沸物分析

某万吨级的工艺装置以过氧丙酸作为氧化剂,

收稿日期:2025-04-28;修回日期:2025-07-17

作者简介:靳权(1988-),男,硕士,高级工程师,从事化工工艺研究及设计工作,通讯联系人,jinquan@entcc.cn。

在丙酸与双氧水反应过程中会产生含水和丙酸的气相物料和液相物料,组成详见表 1。这 2 股物料需要进入脱水塔去除其中的水分,然后丙酸循环回反应器再利用,由于丙酸与水产生低沸点共沸物,常规的精馏难以实现分离,因此需要通过特殊精馏方式进行精馏提纯,本文中提出使用共沸精馏脱除丙酸物料中的水分,由文献调研可知,常用的共沸剂有环己烷、苯、甲基环己烷、甲苯等有机溶剂,常见的共沸剂与水的共沸组成见表 2。

表 1 气相和液相进料组成(质量分数)

组成	气相进料/%	液相进料/%	标准沸点/℃
丙酸	31.21	97	141.14
水	68.79	3	100.00

表 2 共沸物的共沸点和共沸类型

组分	共沸温度/℃	共沸组分质量组成/%	共沸类型
丙酸-水	99.56	丙酸 24.42 水 75.58	二元均相共沸
环己烷-水	69.39	环己烷 91.61 水 8.39	二元非均相共沸
苯-水	69.35	苯 91.04 水 8.96	二元非均相共沸
甲基环己烷-水	80.04	甲基环己烷 86.09 水 13.91	二元非均相共沸
甲苯-水	84.39	甲苯 80.28 水 19.72	二元非均相共沸
甲苯-丙酸	109.28	甲苯 87.88 丙酸 12.12	均相共沸

由表 2 可以看出甲苯和丙酸共沸,因此不能选择甲苯作为共沸剂;环己烷、苯、甲基环己烷都可以作为共沸剂,但是苯在《压力容器化学介质毒性危害和爆炸危险程度分类标准》中属于常见的极度危害介质,而环己烷和甲基环己烷是中度危害介质,极度危害介质会增加工艺的设备投资,因此不选苯作为共沸剂;环己烷与水的共沸温度与丙酸和水的共沸温度差是 30.17℃,甲基环己烷与水的共沸温度与丙酸和水的共沸温度差是 19.52℃,因此选择共沸点温差较大的环己烷作为共沸剂,温差越大越有利于分离。综上所述,丙酸脱水共沸精馏工艺选择环己烷作为共沸剂,具有精馏分离效果好、原料成本低、毒性低、环境友好等优势^[3-7]。

2 工艺流程及物性模型

2.1 共沸精馏工艺流程

丙酸脱水共沸精馏工艺流程详见图 1,气相和

液相进料进入共沸精馏塔,塔顶气相是共沸剂和水的共沸物,经过冷凝器冷凝后的液相进入分相器,经过液液分离后,油相主要是环己烷,油相返回共沸精馏塔塔顶作为夹带剂继续脱水,水相是含有少量丙酸和环己烷的废水,废水经过预处理以后重复利用,塔釜是回收的丙酸,丙酸循环回反应装置重复利用。此工艺的主要设备是共沸精馏塔、冷凝器、分相器、再沸器,塔顶分相器的水相送至废水处理,油相主要是共沸剂环己烷,塔釜得到脱水后的丙酸回反应循环利用,本工艺关键流股的控制指标详见表 3。由表 3 可知,回收丙酸的质量分数达到 99.5%以上,丙酸中的水质量分数 $\leq 500 \times 10^{-6}$,丙酸中的环己烷会降低反应的收率,因此环己烷含量 $\leq 100 \times 10^{-6}$;塔顶分相器的水相中丙酸和环己烷含量需满足表 3 的要求,否则污水处理无法接收超标的废水;共沸剂中的环己烷含量要高于 99.5%,否则会影响共沸精馏的除水效果;综上所述共沸精馏工艺必须满足上述关键流股的控制指标要求才能达到工艺目的。

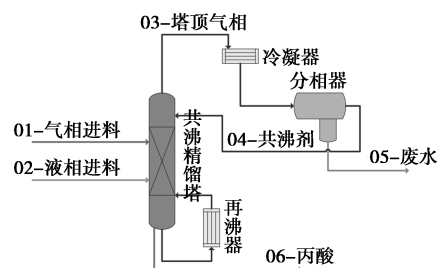


图 1 丙酸-水-环己烷共沸精馏工艺流程

表 3 共沸精馏主要流股的控制指标(质量分数) %

组分	04-共沸剂	05-废水	06-丙酸
水	≤ 0.1	≥ 99	$\leq 500 \times 10^{-6}$
丙酸	≤ 0.15	≤ 0.5	≥ 99.5
环己烷	≥ 99.5	$\leq 500 \times 10^{-6}$	$\leq 100 \times 10^{-6}$

2.2 物性模型验证

为了实现上述工艺效果,利用 Aspen Plus V11 软件搭建模拟流程,由于共沸精馏塔是丙酸-水-环己烷体系中非理想性比较强,而且操作压力较低,所以选择活度系数法的 NRTL 模型,NRTL 模型不仅适用于非理想性比较强的极性体系,而且对于含水体系的预测准确度较高。其中共沸精馏塔模块选择 Radfrac 模块,分相器选择 Decanter 模块,对模拟结果与现场实际运行的数据进行了对比,详见图 2,其中横坐标是温度点自塔顶到塔釜的分布,纵坐标是温度值,曲线 1 趋势线是模拟值,曲线 2 趋势线是运行值,由图 2 可以看出模拟值和运行值吻合良好,最

大数据偏差仅为 2.2%,说明 NRTL 模型能够有效模拟丙酸-水-环己烷的物系,虽然存在一定的偏差,但是偏差较小,在工程设计中可以接受一定的偏差^[8-10]。

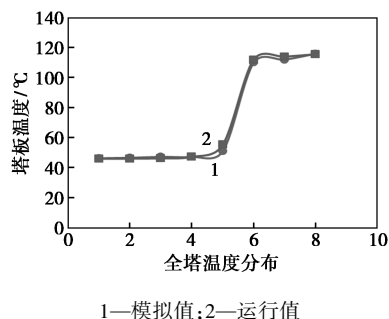


图 2 共沸精馏塔温度分布

3 工艺参数优化

3.1 共沸精馏的压力

共沸精馏塔的压力是实现工艺分离效果的最关键因素,由表 4 可以看出从 10~100 kPa 塔顶和塔釜对应的温度,查询腐蚀手册可知 80℃ 以上丙酸对 304L 和 316L 都存在一定的腐蚀,温度越高腐蚀越严重,因此尽量降低操作压力以便降低操作温度,以减缓丙酸对设备的腐蚀;同时操作压力越低塔顶温度越低,当操作压力小于 30 kPa 时,塔顶需要使用冷冻水作为冷媒,无法使用更加经济的循环水,因此综合考虑腐蚀和操作能耗,选择操作压力在 40 kPa 附近,同时结合装置实际运行情况操作压力选择 43 kPa,此时对应的塔釜温度是 116℃,塔顶温度是 47.04℃,既可以降低操作温度缓解设备腐蚀,又可以使用循环水作为塔顶冷媒,降低操作能耗。

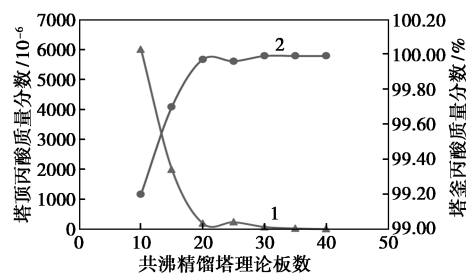
表 4 不同操作压力对应的塔顶和塔釜温度

操作压力/kPa	塔顶温度/℃		塔釜温度/℃	
	模拟值	运行值	模拟值	运行值
10	15.21	15.21	79.84	79.84
20	29.48	29.48	95.93	95.93
30	38.52	38.52	106.15	106.15
40	45.29	45.29	113.80	113.80
60	55.36	55.36	125.20	125.20
80	62.91	62.91	133.77	133.77
100	69.39	69.39	140.73	140.73

3.2 理论板数确定

共沸精馏塔理论板数对塔顶和塔釜丙酸含量的影响见图 3,图中考察了理论板数 10~40 区间内部 7 个点的数,从图中可以看出随着理论板数的增多塔釜的丙酸含量逐渐升高,塔顶的丙酸含量逐渐降低,由于塔顶的丙酸含量控制指标是 $\geq 99.5\%$,塔

顶的丙酸含量控制指标是 $\leq 0.5\%$,当理论板数是 15 块理论板时,能够满足塔顶和塔釜对于丙酸含量的控制要求。因此理论板数选择 15 块理论板数,气相和液相进料位置都选择第 9 块板,精馏段理论板数 8 块,提馏段理论板数 7 块,精馏段设计 4 m 250Y 填料,提馏段设计 3 m 250Y 填料^[11]。



1—塔顶丙酸质量分数;2—塔釜丙酸质量分数

图 3 共沸精馏塔理论板数对塔顶和塔釜丙酸含量的影响

装置开车以后的实际运行数据与模拟值的对比见表 5,从表中可以看出共沸剂和丙酸的运行结果与模拟值基本对应,但是废水中的丙酸含量在 0.8%~1.5% 之间波动,明显高于模拟值并超过控制指标 $\leq 0.5\%$,废水中的丙酸含量高导致丙酸的消耗增加,提高了装置的运行成本,分析产生此种现象的原因是共沸塔的精馏段填料高度不足,因此装置后续技改建议增加总理论板数至 20 块,由于塔顶组分不合格,考虑将增加的 5 块理论板设置在精馏段,因此精馏段设置 13 块理论板,提馏段设置 7 块理论板,以降低塔顶废水中的丙酸含量,减小丙酸的消耗,降低操作成本。

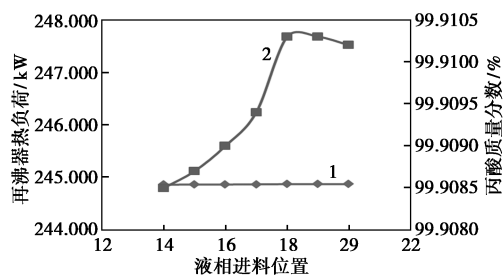
表 5 全塔模拟值和运行值数据对比

组分	04-共沸剂		05-废水		06-丙酸	
	模拟值	运行值	模拟值	运行值	模拟值	运行值
水/wt%	0.04	0.01	99.8	98.5~99.2	0.3	0.04
丙酸/wt%	0.06	0.003	0.2	0.8~1.5	99.7	99.96
环己烷/wt%	99.9	99.92	40×10^{-6}	$\leq 300 \times 10^{-6}$	—	—

3.3 进料位置的优化

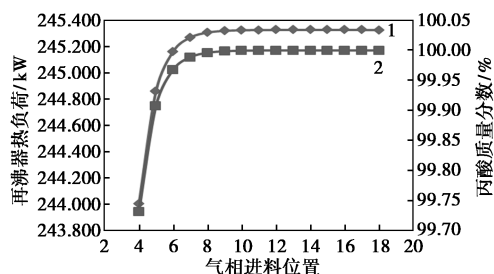
由上节可知全塔的理论板数选择 20 块理论板,精馏段设置 13 块理论板,液相和气相进料均设置在 14 块理论板进料,经过灵敏度分析结果作图详见图 4 和图 5。由图可知,气相进料位置固定在 14 块理论板,液相进料位置在 14~20 块理论板之间变化,当液相进料位置在第 18 块理论板时塔釜的丙酸纯度最高,并且热负荷几乎无变化;气相进料位置在 4~18 块理论板之间变化,当气相进料位置在第 14 块

板进料时,塔釜丙酸的含量最高,因此气相进料位置选择第 14 块板,液相进料位置选择第 18 块理论板。



1—再沸器热负荷;2—丙酸质量分数

图 4 液相进料位置对再沸器热负荷和丙酸含量的影响

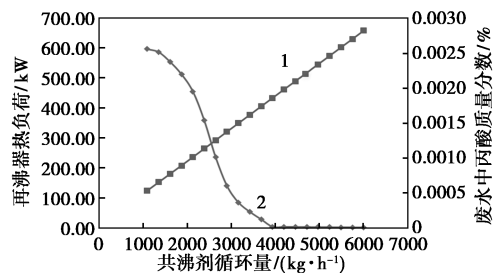


1—再沸器热负荷;2—丙酸质量分数

图 5 气相进料位置对再沸器热负荷和丙酸含量的影响

3.4 共沸剂循环量

由上文可知共沸剂选择环己烷,环己烷将水带至共沸精馏塔塔顶,冷凝后经过分相器,油相中环己烷含量 99.5% 以上,循环回共沸精馏塔塔顶第 1 块塔板继续作为共沸剂脱水,水相送去污水预处理。共沸剂循环量变化对再沸器负荷和废水中的丙酸含量的影响见图 6,由图可知,随着循环量的增加再沸器负荷逐渐增加,同时废水中的丙酸含量逐渐减小,当废水的流量选择 2 200 kg/h 时,废水中的丙酸含量满足控制指标,但是装置实际运行废水中的丙酸含量超标,因此循环量需要增加至 2 400 kg/h,废水中的丙酸含量才能满足控制值 $\leq 0.5\%$ 。



1—再沸器热负荷;2—废水中丙酸质量分数

图 6 共沸剂循环量对再沸器热负荷和沸水中丙酸含量的影响

在装置实际运行过程中,共沸剂的循环量需要随着水处理量的增加而同步增加,否则会导致塔器操作不稳定,共沸剂的循环流量取水处理量的 12~14 倍,按照这个经验值调整装置负荷,能够满足塔顶和塔釜控制指标合格。

4 结论

提出了一种共沸精馏工艺流程用于分离气相和液相 2 股含有水分的丙酸,塔顶得到丙酸含量合格的废水,塔釜得到纯度合格的丙酸,回收的丙酸可以循环回反应系统复用。并且利用 Aspen Plus V11 软件建立了模拟模型,经过模拟验证、数据分析等得到如下结论。

(1) 经过多种共沸剂的比选,选择环己烷作为脱除水的共沸剂,既能降低设备投资又能降低操作能耗。

(2) 经过将运行数据和模拟数据对比,验证了 NRTL 模型适用于模拟丙酸-水-环己烷体系的流程模拟,为后续工艺参数优化提供了数据基础。

(3) 经过对比不同压力下的温度参数,综合考虑能耗和丙酸腐蚀等因素,确定了最佳的共沸精馏操作压力。

(4) 经过数据分析,并结合运行参数,确定了共沸精馏塔的理论板数,并对气相和液相的进料位置进行了优化,确定了全塔理论板数 20 块,气相进料位置第 14 块板,液相进料位置第 18 块板。

(5) 共沸剂的循环量是共沸精馏的关键参数,经过能耗分析和工艺指标要求,确定了共沸剂的最佳流量,并结合运行参数确定运行流量 2 400 kg/h,废水中的丙酸含量才能满足控制值 $\leq 0.5\%$ 。

经过对共沸精馏除水工艺的模拟优化和数据分析,确定了共沸精馏系统全部的工艺参数,并结合运行数据提出了对现有装置工艺参数的优化,优化后的计算结果能够满足关键流股的关键控制指标要求,为丙酸脱水共沸精馏装置的优化升级提供了数据基础。

参考文献

- [1] 张新杰,赵维君.丙酸合成工艺进展[J].精细石油化工,1992,(5):45-48.
- [2] 邵海涛,张剑波.丙酸分离工艺过程模拟设计[J].维纶通讯,2017,37(4):34-36.
- [3] 杨海敬.新型共沸精馏分水技术分离乙醇-水体系的研究[D].南宁:广西大学,2006.

(下转第 475 页)

T1 部分的塔板数为 8 块, T2 部分的板数在 6 块, T3 部分的板数为 5 块时就能满足产品的纯度要求, 同时隔板需保证从 T3 进 T1 部分的气量占比在 0.75 左右。此时塔顶精馏产品 D2 中 NMP 的含量为 99.989%, 超过锂离子电池对 NMP 纯度的要求, 同时塔顶馏出物 D1 的组成中水分为 99.97%, 也满足 NMP 的控制指标。但由于隔壁塔的自由变量较多, 各个参数之间影响较敏感, 实际工况应预留较大的冗余。

3 结论

经过对 NMP 溶液的回收装置进行模拟分析研究, 发现对于 NMP 双塔精馏工艺, 一级精馏塔的塔板数为 12 块, 二级精馏塔塔板数为 10 块; 一级精馏塔回流比为 0.12 时塔顶水组分达到 99.96%, 此时 NMP 含量已在控制指标之下; 二级精馏塔在回流比为 0.1 时塔顶 NMP 纯度达到 99.98%, 此时水含量 99.96% 亦在 NMP 控制指标之下; 随着进料混合液中 NMP 含量的增加, 二级精馏塔塔顶产品纯度斜线增加, 纯度从 84.40% 迅速增加到 99.98%, 然后基本保持稳定; 当隔壁塔 T1 的塔板数为 8 块, T2 的塔板为 6 块, T3 部分的板数为 5 块时, 同时隔板把从 T3 往塔顶去的气相量分成进 T1 的部分与进 T2 部分的气量比在 1:3 左右。此时塔顶精馏产品 D2 中 NMP 的含量为 99.989%, 超过锂离子电池对 NMP 纯度的要求, 同时塔顶馏出物 D1 的组成中水分为 99.97%, 也满足 NMP 的控制指标。由于实际操作时受影响的因素较多, 实际工况应预留更大的冗余, 以便在产品不满足生产要求时有调整空间。

参考文献

- [1] 沈众, 付益伟, 何卿, 等. 锂电池回收液 NMP 精馏小试研究[J]. 环境科技, 2014, 27(5): 32-36.
 [2] 康炎平. 锂电池极片涂布机 NMP 回收系统的设计与研究[D].

天津: 河北工业大学, 2019.

- [3] 侯长建, 张卿源. 锂电池生产过程中 NMP 有机液回收提纯方法[J]. 大氮肥, 2023, 46(6): 393-395.
 [4] 孟祥龙. 一种新型新能源工程 NMP 系统[J]. 安装, 2024, 45(12): 64-67.
 [5] Zhai J, Liu Y, Li L, *et al.* Applications of dividing wall column technology to industrial-scale cumene production[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 102: 138-149.
 [6] 张佳怡, 何佳莉. 渗透汽化技术用于锂电池生产中 NMP 回收的研究进展[J]. *化工学报*, 2023, 35(9): 34-37.
 [7] 李雅萱, 徐先华. 储能锂离子电池制造用 NMP 溶剂回收工艺对比[J]. *蓄电池*, 2023, 60(5): 245-250.
 [8] 郑晓舟, 刘建楠, 迪建东, 等. 由一条工艺路线浅谈 NMP 的回收[J]. *广东化工*, 2020, 47(2): 89-91.
 [9] 郭晓俊, 马立津, 王荷芳, 等. 隔壁塔(DWC)在 NMP 精制过程中的应用[J]. *河北工业大学学报*, 2023, 52(2): 35-42.
 [10] 郑世富, 黄佩佩, 黄子威, 等. *N*-甲基吡咯烷酮回收液提纯工艺模拟研究[J]. *浙江化工*, 2022, 53(3): 36-39.
 [11] 欧玉静, 王晓梅, 李春雷, 等. *N*-甲基吡咯烷酮的应用进展[J]. *化工新型材料*, 2016, 45(8): 270-272.
 [12] 马晓冬, 黄卫, 李聚魁, 等. 锂电池生产中 NMP 溶剂回收工艺的模拟与优化[J]. *电池工业*, 2022, 26(3): 141-144.
 [13] 秦振宝. 电渗析法对 NMP 溶剂脱盐回收的分析[J]. *广州化工*, 2023, 51(20): 83-86.
 [14] 寇晨辉, 彭雷, 杜增智, 等. 电池级 NMP 回收工艺的模拟与优化研究[J]. *计算机与应用化学*, 2020, 37(2): 117-122.
 [15] 李璟, 张井峰, 邓国平. 三塔精馏从废溶剂中回收高纯度 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的模拟分析[J]. *精细石油化工进展*, 2024, 25(3): 47-51.
 [16] 何西涛, 干爱华. 分壁精馏塔分离苯/甲苯/二甲苯的模拟工艺研究[J]. *化学工业与工程*, 2012, 29(2): 51-57.
 [17] Halvorsen I J, Skogestad S. Shortcut analysis of optimal operation of Petlyuk distillation[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(14): 3994-3999.
 [18] 齐乐丹. 锂电池废液中 *N*-甲基吡咯烷酮回收工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
 [19] Enriquez-Gutierrez V M, Jobson M, Ochoa-Estopier L M, *et al.* Retrofit of heat-integrated crude oil distillation columns[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 99: 185-198. ■

(上接第 471 页)

- [4] 范永梅. 环己烷-叔丁醇-水共沸精馏模拟研究[J]. *天津化工*, 2015, 29(4): 20-23.
 [5] 夏清, 陈常贵. *化工原理*[M]. 天津: 天津大学出版社, 2007.
 [6] Toth A J, Szilagyi B, Haaz E, *et al.* Enhanced separation of maximum boiling azeotropic mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 147: 55-62.
 [7] 朱振峰, 郭海燕, 种道皇, 等. 基于 Aspen Plus 的异丙醇脱水共

沸精馏模拟与优化[J]. *化工与医药工程*, 2024, 45(3): 1-9.

- [8] 叶启亮, 赵成辉, 孙浩, 等. 乙腈法抽提丁二烯流程模拟与优化[J]. *现代化工*, 2023, 43(12): 204-212.
 [9] 李海涛, 刘学宽, 许长春, 等. 环己酮的提纯分离与模拟[J]. *现代化工*, 2022, 42(5): 246-248.
 [10] 杨光, 靳权, 张冰. 分子筛合成 MTBE 反应精馏工艺的模拟和优化[J]. *现代化工*, 2017, 37(6): 189-192.
 [11] 王树楹. *现代填料塔技术指南*[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998. ■