

醋酸-水萃取精馏萃取剂的选择及过程模拟和优化

刘绪江,张雷*

(西南石油大学化学化工学院,四川成都610500)

摘要:基于 Aspen Plus 软件模拟,对醋酸-水体系进行萃取精馏的萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮、*N*-甲基乙酰胺、己二腈、 ϵ -己内酰胺 4 种萃取剂进行模拟比较,确定己二腈为最佳萃取剂并与文献一直采用 *N*-甲基乙酰胺作为萃取剂相比,产品质量分数更高,塔的再沸器总热负荷为 4 436.5 kW,再沸器总热负荷减少了 32.1%。同时对己二腈萃取精馏醋酸-水体系模拟优化,参数结果为,萃取精馏塔塔板数为 28,原料进料板为第 13 块,萃取剂的进料板为第 3 块,回流比为 2,溶剂回收塔进料板为第 3 块,回流比为 0.5。此参数下全流程模拟,产品冰醋酸的质量分数达到 99.97%,水的出口质量分数达到 99.9%。

关键词:萃取精馏;*N*-甲基乙酰胺;己二腈;能耗;优化

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0165-04

Extractant selection, process simulation and optimization of extractive distillation of acetic acid-water

LIU Xu-jiang, ZHANG Lei*

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

Abstract: Based on Aspen plus software simulation, four kinds of extractants in the extractive distillation of low concentrations of acetic acid-water system are compared, including *N*-methylpyrrolidone, *N*-dimethylacetamide, adiponitrile and ϵ -caprolactam. Adiponitrile is determined as the best extractant. Comparing with the commonly used *N*-dimethylacetamide extractant, higher mass fraction of product with adiponitrile as extractant can be achieved. The total columns reboiler heat duty is 4 436.5 kW and reboiler total heat duty is reduced by 32.1%. Meanwhile, the extractive distillation of acetic acid-water system using adiponitrile as extractant is simulated and optimized. The optimal conditions for extractive distillation column are shown as follows: 28 of stage number, 13 of the raw material feed stage, 3 of extractant feed stage and 2 of the reflux ratio. The parameters for extractant recovery column are shown as follows: 20 of stage number, 3 of feed stage and 0.5 of a reflux ratio. Based on whole process simulation parameters, the product of the mass fraction of acetic acid reaches 99.97% and mass fraction of water outlet reaches 99.9%.

Key words: extractive distillation; *N*-methylpyrrolidone; adiponitrile; heat duty; optimization

工业生产中产生的低浓度醋酸-水溶液,由于其溶液是高度非理想溶液,其二者的挥发度接近,采用普通精馏的能耗高,纯度低,故工业中一般采用萃取精馏^[1-3]。

萃取精馏是对不易分离的混合物中加入一种萃取溶剂,使难分离组分间的相对挥发度增大,从而达到设计的分离要求。然而选择一种合适的萃取剂对萃取精馏特别重要,文献中对 *N*-甲基吡咯烷酮、*N*-甲基乙酰胺、己二腈、 ϵ -己内酰胺 4 种类型的萃取剂在理论上进行了评价,但缺少实际生产中的数据^[4-7],本文中采用 Aspen Plus 进行实际生产模拟,选择出产品纯度高、能耗少的萃取剂,并对其生产工艺进行模拟优化,这对工业设计和实际生产都有很大的指导作用。

1 萃取精馏的模拟

1.1 Aspen Plus 模拟的工艺流程

如图 1 所示,醋酸与水的混合物加入萃取塔,补充的萃取剂和循环萃取剂混合后进入到萃取塔的中上部,分离出的水由萃取精馏塔(T1)的塔顶采出,醋酸和萃取剂由塔釜进溶剂回收塔(T2),然后 T2

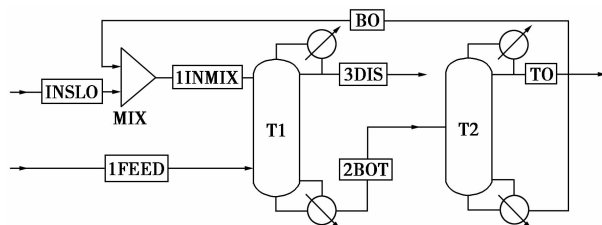


图 1 萃取精馏工艺流程图

将醋酸和萃取剂分离,醋酸由 T2 的塔顶采出,塔釜的溶剂和补充的萃取剂混合后加入 T1 循环使用。这样即实现醋酸-水体系的分离,同时萃取剂也形成回流,减少了萃取剂的用量。

1.2 物性方法的选择

在 Aspen Plus 中有许多种物性方法,其中 NRTL 模型能模拟极性和非极性化合物的混合物,甚至很强的非理想体系,故本设计醋酸-水体系的活度系数选择 NRTL 模型。据文献[8]采用 Aspen Plus 推荐选择 Hayden-O'Connell 方程来计算中压以下的气相缔合现象,该方程预测极性组分的溶和作用和气相中的二聚现象,包括含有羧酸系统,如本模拟中的醋酸-水体系所发生的现象非常可靠^[8-9]。

Aspen Plus 软件中包含活度系数方程 NRTL 和逸度系数 Hayden-O'Connell 方程的热力学模型为 NRTL-HOC^[10],故在 Properties 模块中选用 NRTL-HOC 方程。

1.3 进料组成及模拟条件

模拟中进料组成为醋酸-水溶液,醋酸的质量分数为 55%,质量流率为 5 000 kg/h,泡点进料。Aspen Plus 模拟时,T1 和 T2 都采用精馏核算和设计的严格模型 (RedFRac),此模型可用于多股进料与侧线采出的模拟^[9]。根据文献资料及精馏简捷计算模块 (DSTWU) 确定 T2 塔 RedFRac 模块所需的理论塔板数和回流比等基本参数。根据文献资料及经验值对 T1 塔的理论塔板数和回流比进行初步确定。

2 不同萃取剂萃取精馏操作参数及结果的比较

通过 Sensitivity 工具对流出物进料比 (distillate to feed ratio)、萃取精馏塔原料及萃取剂进料塔板、溶剂回收塔进料塔板,补充萃取剂的加入量进行优化得到相应参数,最后调整回流比使醋酸产品达到国标 (GB/T 1628—2008) 工业用冰醋酸优等品规定的质量分数 $\geq 99.8\%$ 所需的回流比,因为回流比对能耗的影响很大,故采用最后调整回流比可使得所需的能耗都相对较小。所得结果如表 1 所示。

表 1 不同萃取剂优化后的萃取精馏操作参数及精馏结果

操作参数	N-N-二甲 基乙酰胺	N-甲基 乙酰胺	己二腈	ϵ -己内 酰胺
塔板数(T1)	25	30	30	30
萃取剂加入量/(kmol·h ⁻¹)	0.01	0.08	0.01	0.03
T1 塔流出物进料比	0.58	0.5	0.572	0.405

T1 回流比	3	3	1.8	3.5
T1 塔物料进料塔板	15	11	14	8
T1 塔萃取剂进料塔板	8	3	3	3
塔板数(T2)	15	20	20	15
T2 塔物料进料塔板	8	6	3	8
T2 回流比	1.5	1.8	0.5	1.8
T2 塔流出物进料比	0.49	0.365	0.49	0.25
T1 塔底热负荷/kW	5707.2	5587.3	3563.0	5539.0
T2 塔底热负荷/kW	755.1	947.8	873.5	1755.1
T2 塔顶采出速率/(kmol·h ⁻¹)	44.71	45.66	45.79	45.86
T1 水出口质量分数/%	0.970	0.994	0.998	0.994
T2 醋酸出口质量分数/%	0.9994	0.9993	0.9996	0.9969

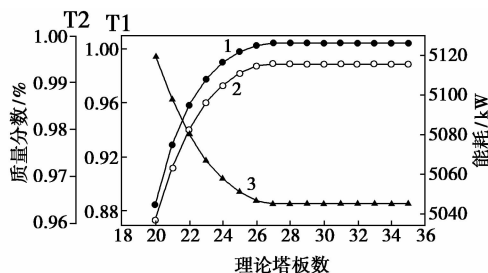
由表 1 可以看出,从能耗和分离效果综合来看,己二腈的结果是最理想的,故进一步对采用己二腈为萃取剂的萃取精馏进行优化。

3 过程模拟及优化

根据表 1 所示的结果可看出,采用己二腈为萃取剂效果较好,故进一步对己二腈为萃取剂的萃取精馏过程优化。根据原始的优化结果,萃取剂的加入量为 0.01 kmol/h,T1 塔理论塔板数为 30,原料进料塔板为 14,萃取剂进料塔板为 3,回流比为 1.8,流出物进料比为 0.572。T2 塔理论塔板数为 20,进料塔板为 3,回流比为 0.5,流出物进料比为 0.49,两塔都采用常压,压降为 10 kPa。在此数据下得到 T1 塔塔顶馏出物水的质量分数为 0.998,T2 塔塔顶馏出物醋酸的质量分数为 0.999 6。在上述的数据中,利用 Aspen Plus 中 Sensitivity 工具探究不同参数对 T1 塔顶采出水的质量分数(%),T2 塔顶采出醋酸的质量分数及 T1-T2 总的热负荷(kW)的影响。

3.1 萃取精馏塔的优化

3.1.1 理论板数的影响



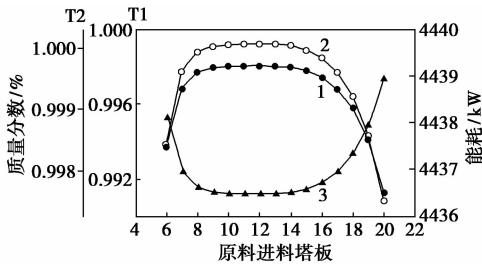
1—T2 醋酸出口质量分数;2—T1 水出口质量分数;3—总能耗

图 2 理论塔板数对分离效果及能耗的影响

由图2可以看出,在28块塔板以后,两塔塔顶产物的质量分数和塔釜总热负荷基本不变,再增加塔板数增大了制造成本,对精馏结果影响不大,故T1塔塔板数确定为28块。

3.1.2 原料进料塔板的影响

原料进料位置对分离效果及能耗的影响结果如图3所示,其进料位置10~13块结果都相差不大,从数据来看第13块板有略微的优势,故第13块板进料最佳。



1—T2醋酸出口质量分数;2—T1水出口质量分数;3—总能耗

图3 进料塔板对分离效果及能耗的影响

3.1.3 萃取剂进料位置的影响

萃取剂进料位置对分离效果及能耗的影响结果如表3所示,可以看出,萃取剂从第2块板到第3块板后,虽能耗有较小增加,但分离效果却有相当大的提高,第3块板后,T1塔顶水的出口质量分数在第4块板达最大,T2塔顶醋酸质量分数在第3块板达到最大,而且第3块板后出口质量分数变化都很小,都在小数点后第4位变化,其分离效果都很理想,虽然第4块板T1塔顶水的质量分数比第3块板略高,但是T2的塔顶醋酸质量分数却比第3块板低,能耗也比第3块板高。综合来看,选取萃取剂进料位置为第3块板为最佳。

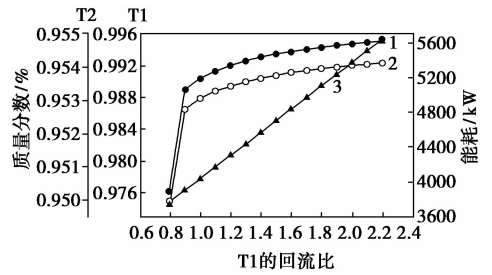
表2 萃取剂进料位置对分离效果及能耗的影响

	2	3	4	5
T1(ω_{H_2O})	0.6570	0.9992	0.99948	0.99944
T2(ω_{HAC})	0.8500	0.9997	0.99954	0.99953
总能耗/kW	4416.0	4436.5	4447.6	4449.5
	6	7	8	
T1(ω_{H_2O})	0.99937	0.99926	0.99925	
T2(ω_{HAC})	0.99949	0.99948	0.99947	
总能耗/kW	4450.3	4450.3	4450.4	

3.1.4 回流比的影响

T1塔回流比对分离效果及能耗的影响结果如图4所示,在回流比达到2以后,塔顶采出物的质量

分数基本不变,而能耗却不断增加,故回流比确定为2最佳。



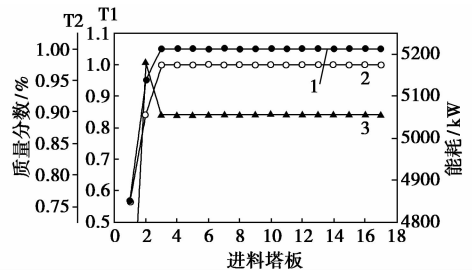
1—T2醋酸出口质量分数;2—T1水出口质量分数;3—总能耗

图4 回流比对分离效果和能耗的影响

3.2 溶剂回收塔

3.2.1 进料位置的影响

T2塔进料位置对分离效果及能耗的影响结果如图5所示,可以看出在第3块板后直到17块板,塔顶采出物的质量分数及能耗仅有很小的增大趋势,故确定第3块板为最佳进料板。

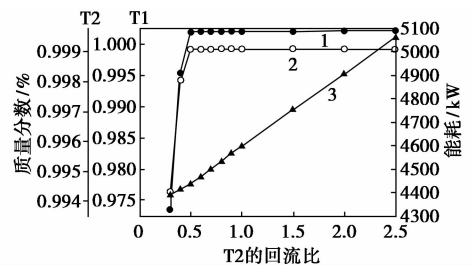


1—T2醋酸出口质量分数;2—T1水出口质量分数;3—总能耗

图5 进料塔板对分离效果及能耗的影响

3.2.2 回流比的影响

T1塔回流比对分离效果及能耗的影响结果如图6所示,在回流比在0.5以后,塔顶采出物的质量分数基本不变,而能耗却不断增加,故回流比确定为0.5最佳。



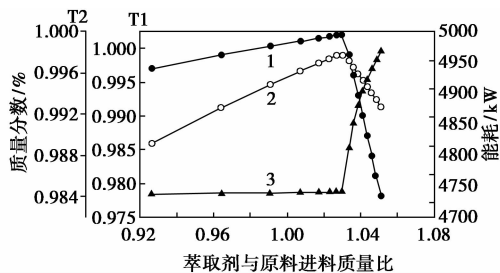
1—T2醋酸出口质量分数;2—T1水出口质量分数;3—总能耗

图6 回流比对分离效果和能耗的影响

3.2.3 进料比的影响

补充萃取剂和循环萃取剂的质量之和与原料进

料质量比对分离效果影响如图 7 所示。当进料比 < 1.03 时,随着进料比的增大塔顶中水、醋酸的质量分数不断增大,当进料比 > 1.03 时,增加进料比塔顶醋酸、水的质量分数开始降低,原因是萃取剂的流量增加到一定程度之后,水分开始被萃取剂液相携带入塔底,由质量守恒可得,在塔顶采出变化很小时,补充萃取剂增多后醋酸、水的质量分数将降低,使得分离效果降低^[8-9]。因此,最佳进料质量比为 1.03 及补充萃取剂加入量为 0.01 kmol/h。



1—T2 醋酸出口质量分数;2—T1 水出口质量分数;3—总能耗

图 7 萃取剂与原料质量比对分离效果及能耗的影响

4 结果与讨论

利用 Aspen Plus 软件模拟己二腈为萃取剂萃取精馏醋酸和水溶液分离醋酸和水,优化结果为 T1 塔理论塔板数为 28,萃取剂进料量为 0.01 kmol/h,原料进料塔板为 13,萃取剂进料塔板为 3,回流比为 2,流出物进料比为 0.572。T2 塔理论塔板数为 20,进料塔板为 3,回流比为 0.5,流出物进料比为 0.49。在此数据下得到各流股结果如表 3。

表 3 采用己二腈为萃取剂的模拟优化结果

	塔顶			塔底			总能耗/ kW
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	
T1	0.9990	0.0009	0.0003	—	0.3489	0.6511	3841.8
T2	0.0002	0.9997	0.02	—	0.0015	0.9985	878.3

注: ω_1 为水的质量分数, ω_2 为醋酸的质量分数, ω_3 为己二腈的质量分数。

从所得的模拟结果与文献值(文献值中的进料组成、进料状态和生产工艺与本模拟一样)相比较结果如表 4。

由表 4 可以看出,采用 N-甲基乙酰胺为萃取剂进行模拟结果中 T2 塔顶采出醋酸质量分数及 T1-T2 总的热负荷文献值与模拟值基本一致。同时采

用己二腈为萃取剂无论是从分离效果还是能耗高低都比采用 N-甲基乙酰胺为萃取剂的效果理想,采用己二腈为萃取剂两塔的总能耗比采用 N-甲基乙酰胺为萃取剂可节约 32.1% 的能耗,有非常明显的节能作用,同时弥补了一直以来对于醋酸-水体系萃取剂的选择只是理论上评价的不足,采用 Aspen Plus 模拟为工业设计及生产提供了工程上的指导数据。

表 4 以 N-甲基乙酰胺为萃取剂的模拟值和文献值与己二腈为萃取剂的精馏结果比较

	塔板数		回流比		进料塔板		T1 塔	T1 塔	T2 塔	总的 热负 荷/ kW
	T1	T2	T1	T2	T1	T2	萃取 剂进 料塔 板	顶水 质量 分数/ %	顶醋 酸质 量分 数/%	
N-甲基乙酰胺文献值 ^[8]	30	20	3	2	8	3	7	0.997	0.9992	6545
N-甲基乙酰胺模拟值	30	20	3	1.8	11	3	6	0.994	0.9993	6536
己二腈	28	20	2	0.5	14	3	3	0.999	0.9997	4437

参考文献

[1] 胡兴兰,周荣琪. 醋酸/水分离研究进展[J]. 科技通报,2004,20(3):247-251.

[2] 胡兴兰. 醋酸/水萃取精馏的研究[D]. 北京:清华大学,2003.

[3] Sartorius R,Stapf H. Process for preparing technically pure acetic acid by extractive distillation;US,3951755[P]. 1976-04-20.

[4] 胡兴兰,周荣琪. 醋酸-水萃取精馏溶剂的筛选[J]. 化学试剂,2009,31(8):643-645.

[5] 李新利,唐聪明. 萃取精馏分离醋酸/水溶液溶剂研究进展及机理分析[J]. 天然气化工,2005,30(6):63-66.

[6] 李新利,唐聪明. N-甲基乙酰胺萃取精馏醋酸脱水过程模拟计算[J]. 四川化工,2006,9(2):40-43.

[7] 胡兴兰,周荣琪. 含氮类络合剂对水-醋酸气液平衡的影响[J]. 精细化工,2002,19(10):612-614.

[8] 唐聪明,李新利. 醋酸-H₂O 精馏中萃取剂的计算机辅助筛选[J]. 应用化学,2006,23(9):1066-1068.

[9] 朱登磊,谭超,任根宽. 基于萃取精馏的概念设计及优化[J]. 计算机与应用化学,2010,27(6):791-794.

[9] 余美琼,杨金杯,陈秀宇,等. 醋酸-水萃取精馏过程的模拟[J]. 福建师大福清分校学报,2013,9(5):53-58.

[10] ASPEN PLUS Physical property methods and model (version7.3) [Z]. Aspen Technology, Inc. ■