

乙酸甲酯-甲醇-水的热集成萃取精馏工艺

曹慧斌,王洪海,李春利,苏伟怡*

(河北工业大学化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室,天津300130)

摘要:首先在50 kPa下水萃取精馏分离乙酸甲酯、甲醇和水的混合物,得到了高质量分数的乙酸甲酯,之后利用普通精馏分离甲醇和水。使用热集成技术改造该工艺流程,将甲醇单塔精馏改造为并流双效精馏,两塔压力分别为101.325、500.000 kPa。同时采用高温水对萃取精馏塔两股进料预热,以降低萃取精馏塔塔釜的能耗。在操作参数单因素灵敏度分析的基础上,以系统塔釜总能耗及乙酸甲酯质量分数为目标函数,采用响应面方法优化操作参数。结果表明,热集成工艺较之前工艺节能23.43%。

关键词:萃取精馏;双效精馏;热集成;响应面优化;节能

中图分类号:TQ028.13

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0148-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.036

Heat integration extractive distillation process of methyl acetate-methanol-water

CAO Hui-bin, WANG Hong-hai, LI Chun-li, SU Wei-yi*

(National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical

Process Integration and Resources Utilization, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Methyl acetate, methanol and water are separated by vacuum extractive distillation at 50 kPa in Aspen plus with NRTL method. Methyl acetate is obtained at the top of the column, while the mixture of methanol and water are transported to another distillation column. The heat integrated technology is then used to improve the utilization of energy. Thus the traditional methanol column is replaced by two parallel columns with operating pressure at 101.325 kPa and 500 kPa. At the same time, the high temperature water from extractive distillation column is transported to preheat the feed and solvent streams to accomplish heat integration. Base on the results of single factor analysis, RSM (response surface methodology) is used to optimize the system with the purity of methyl acetate and the total reboiler duties as functions. The results show that the heat integration process can save 23.43% of reboiler duties.

Key words: extractive distillation; dual effect distillation; heat integration; RSM optimization; energy saving

乙酸甲酯是一种重要的化工原料,在制药行业中用作溶剂,因此产生的溶媒废水中含有乙酸甲酯和甲醇,直接排放不仅会污染环境,还会造成资源的浪费,所以对2种物质的回收再利用显得尤为重要。

学者们对于乙酸甲酯-甲醇的分离方案做了很多研究。Zheng等^[1]通过酯化反应把混合物中的甲醇转化为乙酸甲酯,但转化率低,且乙酸对设备有腐蚀;离子液体能够大幅度地增大二者的相对挥发度^[2],消除共沸,但离子液体比较昂贵,大规模应用于工业生产比较困难^[3];Genduso等^[4]使用PVDF膜对乙酸甲酯和甲醇的混合物进行渗透蒸发处理,但缺点是膜会造成二次污染。

化工行业中物系的精馏分离操作是一个高能耗的过程^[5]。近年来许多学者使用过程集成技术改造传统的精馏过程,提高了能量的有效利用率^[6-8]。本文中以水为萃取剂萃取精馏分离乙酸甲酯、甲醇

与水的混合物,得到高纯度的乙酸甲酯与甲醇。在此精馏方案的基础上对流程进行热集成改造,使用全局响应面优化,得到了较优的操作参数。该工艺流程在不加入其他物质的情况下能高效地分离该物系,且能耗相对较低,是一个高效节能的工艺流程。

1 流程的模拟及实验

1.1 流程的模拟

常压下,乙酸甲酯与甲醇共沸,乙酸甲酯与水共沸,如表1。

表1 乙酸甲酯与甲醇共沸组成

共沸温度/°C	乙酸甲酯	甲醇	水
53.62	0.8232	0.1768	0.0000
56.66	0.9779	0.0000	0.0221

所以在常压下不能通过萃取精馏得到高浓度的

收稿日期:2016-10-12;修回日期:2017-02-09

基金项目:国家自然科学基金(21406049);中国博士后科学基金面上资助项目(2015M581283);河北省重点基础研究项目(15964505D)

作者简介:曹慧斌(1991-),男,硕士生;苏伟怡(1985-),女,博士,副教授,主要从事分离技术集成研究,通讯联系人,022-60204303,ctstswy@163.com。

乙酸甲酯与甲醇^[9]。而在 85 kPa 时,乙酸甲酯与水没有共沸。随着压力的降低,乙酸甲酯与甲醇的共沸物中乙酸甲酯的含量逐渐上升。

选择 NRTL 物性方法^[10],使用 Aspen Plus 模拟该流程,精馏过程在均相区操作。如图 1,ET 为减压萃取精馏塔,塔顶得到乙酸甲酯产品,塔底的甲醇和水混合物在溶剂回收塔(MT)进行精馏分离。甲醇塔塔顶得到甲醇,塔底得到水,乙酸甲酯与甲醇产品质量分数均大于 99.5%,符合工业分离的要求。

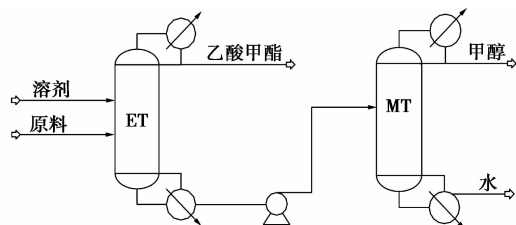
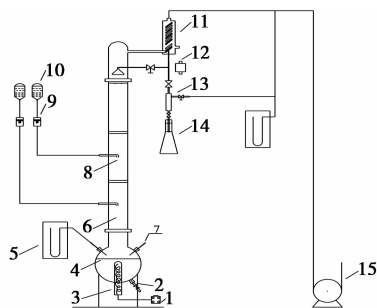


图 1 减压萃取精馏流程图

1.2 减压萃取精馏实验

对乙酸甲酯的减压萃取精馏过程进行实验验证。原料中含 74% (质量分数,下同)的乙酸甲酯,19%的甲醇,其余为水。采用内径 30 mm,高 1.5 m 的玻璃精馏塔,内装 3×3 的金属 θ 环填料,如图 2。在 50 kPa 条件下使用甲基环己烷和正庚烷理想物系测得理论塔板数为 21 块。



1—调压器;2—塔釜采出阀门;3—电热丝;4—塔釜;
5—水银 U 形压差计;6—主塔段;7—温度计;8—进料口;
9—流量计;10—溶剂储罐;11—冷凝器;12—回流比控制器;
13—真空取样器;14—塔顶产品储罐;15—水循环真空泵

图 2 萃取精馏实验装置图

表 2 为 25℃、50 kPa、溶剂比为 0.8 时不同回流比下的实验结果。实验结果中乙酸甲酯质量分数均高于 90%,实验值与模拟值相对偏差小于 10%,随着回流比的增加,实验值和模拟值均相应增加,表明该条件下通过萃取精馏可以得到高纯度的乙酸甲酯。

表 2 实验结果与模拟结果的比较

	回流比 R		
	1.0	1.5	2.0
模拟值(质量分数)/%	99.51	99.85	99.93
实验值(质量分数)/%	91.87	93.87	94.86
相对误差/%	7.68	5.99	5.07

2 热集成改造

甲醇双效精馏较单塔精馏节省能耗,在甲醇含量较低时,选择节能效果较好的并流双效精馏^[11],两塔操作压力分别为 101.325、500.000 kPa。如图 3 所示,MT2 为高压塔,两塔之间的换热器 H1 作为 MT2 的冷凝器和 MT1 (常压塔)的再沸器,即塔顶高压气体对常压塔 MT1 进行加热,物流被冷凝后部分回流,部分采出。高压塔塔顶的温度为 111.6℃,常压塔塔釜的温度为 99.6℃,满足换热温差条件。

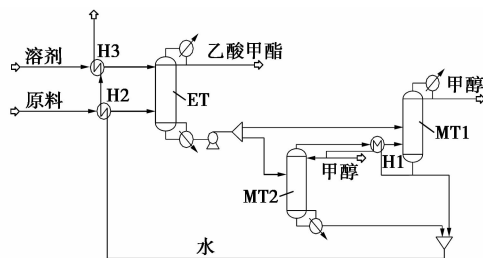


图 3 热集成工艺流程图

乙酸甲酯的精馏流程简单,对设备要求不高,但存在着能耗较大的缺点^[12]。两塔塔釜产物水混合后的温度为 99.6℃,通入换热器 H2 与 H3 分别预热原料和溶剂,以降低萃取精馏塔的热负荷。

3 热集成工艺优化

3.1 单因素优化

使用 Aspen Plus 对改造后工艺中各个操作参数进行单因素分析,得到表 3 的结果。

表 3 单因素分析结果

操作参数	ET	MT1	MT2
理论塔板数	21	27	25
原料进料位置	16	12	16
回流比	1.5	2.0	2.1
溶剂进料位置	11	—	—
溶剂比	0.8	—	—

3.2 响应面优化

通过拟合关系式,可找出变量与目标函数之间的响应关系,达到全局优化的效果^[13]。

以表 3 中 11 个操作参数为操作变量,乙酸甲酯质量分数(Y1)与系统总能耗(Y2)为目标函数进行优化。使用 Design-Expert 软件,通过中心组合设计 CCD,每个因素选择 5 水平,共得到 161 组数据组合。中心组合设计的因素及水平如表 4 所示。

表 4 中心组合设计

操作变量	符号	编码值				
		-1.68	-1	0	1	1.68
ET 理论塔板数	A	19	20	21	22	23
ET 溶剂进料位置	B	9	10	11	12	13
ET 原料进料位置	C	14	15	16	17	18
ET 回流比	D	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
ET 溶剂比	E	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
MT1 理论塔板数	F	25	26	27	28	29
MT1 进料位置	G	10	11	12	13	14
MT1 回流比	H	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
MT2 理论塔板数	J	23	24	25	26	27
MT2 进料位置	K	14	15	16	17	18
MT2 回流比	L	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3

3.2.1 乙酸甲酯质量分数响应面分析

表 5 为回归分析结果,模型的 F 值为 57.62, $P < 0.0001$ 表明该二次模型具有极高显著性与可靠性。二次模型中 A、B、C、D、E、AB、BC、BE 的 $P < 0.0001$, AC、AE、CE、DJ、 A^2 、 B^2 、 C^2 的 $P < 0.05$, 表明它们对乙酸甲酯纯度有显著影响, J、AD 的 $P > 0.05$, 表明其为非显著项。

表 5 Y1 的回归结果

变量	系数	F 值	P 值
Model	—	57.62	<0.0001
A	1.25266	65.60	<0.0001
B	-1.02337	306.41	<0.0001
C	0.53888	175.16	<0.0001
D	6.43484	17.70	<0.0001
E	4.41189	142.54	<0.0001
J	0.22172	0.71	0.4006
AB	0.034063	24.61	<0.0001
AC	0.021719	10.00	0.0019
AD	-0.12187	3.15	0.0781
AE	-0.26719	15.14	0.0002
BC	0.062969	84.09	<0.0001
BE	0.49531	52.03	<0.0001
CE	-0.21562	9.86	0.0021
DJ	-0.14375	4.38	0.0381
A^2	-0.036287	6.17	0.0141
B^2	-0.055131	14.25	0.0002
C^2	-0.044579	9.32	0.0027

(a)和图 4(b)有最高点,表明萃取精馏塔的理论板数与溶剂进料位置、原料进料位置有较强交互作用,它们对乙酸甲酯质量分数具有高度显著的影响^[14]。图 4(c)和图 4(d)中没有极值点,但是从等高线明显地看出目标函数有最高的区域,并且随回流比与溶剂比的增大而增加。

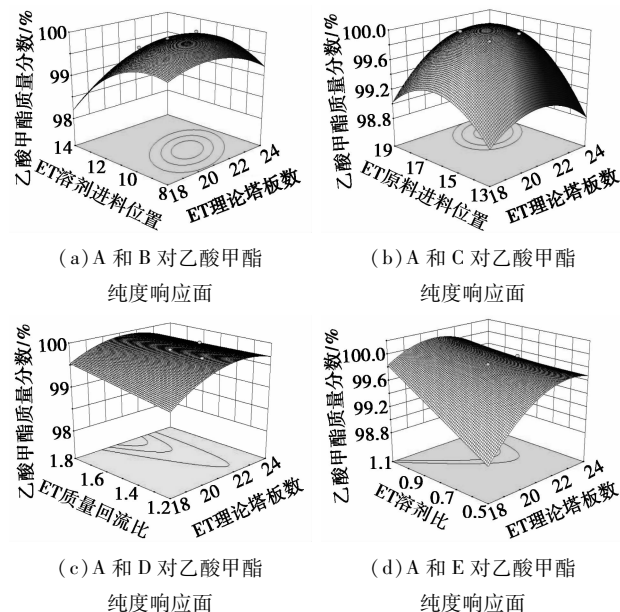


图 4 乙酸甲酯纯度响应面

3.2.2 系统总塔釜能耗响应面分析

表 6 为回归分析结果,模型的 F 值为 3028.35, $P < 0.0001$ 表明该二次模型具有极高显著性与可靠性,同上, B、D、E、G、J、K、L、EJ、EK、JK、 D^2 对系统的塔釜总能耗具有高度显著的影响, C、H、AB、EH、GH、KL 对系统的塔釜总能耗有显著影响, A、EL、JL、 G^2 为非显著项。

表 6 Y2 的回归结果

变量	系数	F 值	P 值
Model	—	3028.35	<0.0001
A	144.71544	3.86	0.0513
B	269.71836	23.19	<0.0001
C	-18.68843	9.18	0.0029
D	-23170.47469	18346.76	<0.0001
E	23744.85795	43938.96	<0.0001
G	-280.82976	5.28	<0.0001
H	4502.50132	636.25	0.0231
J	929.93361	154.33	<0.0001
K	1737.44600	120.47	<0.0001
L	1543.35932	77.76	<0.0001
AB	-14.25859	5.08	0.0258
EH	-1799.76563	8.09	0.0051
EJ	-386.82031	37.37	<0.0001
EK	303.77344	23.05	<0.0001

图 4 为乙酸甲酯质量分数的响应结果。图 4

续表

变量	系数	F 值	P 值
EL	-1144.14062	3.27	0.0728
GH	-125.53906	3.94	0.0492
JK	-59.81953	89.38	<0.0001
JL	123.80469	3.83	0.0524
KL	-198.69531	9.86	0.0021
D ²	10509.07349	66.41	<0.0001
G ²	21.57209	2.80	0.0966

图5为部分操作参数对系统能耗的响应面,图5(a)与(c)响应面变化幅度不大,呈现凸面但并不是最大值点,说明在研究范围内具有最大最小值但是并不在一个点,而是存在多种组合使响应值达到最大值或最小值,图5(b)为甲醇塔进料位置与回流比交互作用影响图,存在较优的进料位置。

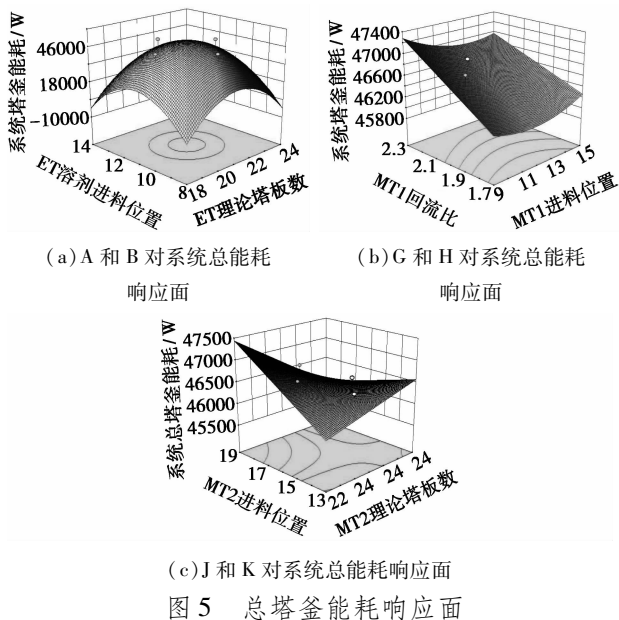


图5 总塔釜能耗响应面

响应面优化结果与单因素优化结果比较如表7所示。

表7 单因素分析与响应面优化结果比较

操作变量	单因素	响应面
ET 理论塔板数	21	22
ET 溶剂进料位置	11	10
ET 原料进料位置	16	17
ET 回流比	1.5	1.4
ET 溶剂比	0.8	0.7
MT1 理论塔板数	27	27
MT1 进料位置	12	12
MT1 回流比	2.0	1.9
MT2 理论塔板数	25	26
MT2 进料位置	16	16
MT2 回流比	2.1	2.0
乙酸甲酯质量分数/%	99.85	99.85
系统总能耗/W	46440	44195

2种优化的操作条件下均能获得质量分数为99.85%的乙酸甲酯,甲醇质量分数均能达到99.5%以上,通过全局响应面优化后塔釜能耗节约4.8%。

3.3 进料温度优化

在上述优化的操作条件下对萃取精馏塔2个进料热状况进行灵敏度分析。预热后溶剂及原料进料温度选为55、57℃,2换热器换热量分别为4446、2440W,萃取精馏塔塔釜能耗降低22.89%。

表8为改造前精馏流程与热集成改造后工艺流程结果比较。

表8 热集成改造前后结果比较

	初始流程	热集成工艺
乙酸甲酯质量分数/%	99.85	99.85
甲醇纯度质量分数/%	99.64	99.50
总塔釜能耗/W	52293.6	39565

对比可知,热集成改造前后均能得到质量分数达99.85%乙酸甲酯,以及99.5%以上的甲醇产品,改造后系统节能24.34%。

4 结论

(1)萃取精馏实验结果与模拟结果较吻合,表明该工艺可以高效分离该物系,得到高质量分数的乙酸甲酯。

(2)对整个系统进行全局响应面优化。与单因素优化结果相比,响应面优化后的工艺在保证乙酸甲酯质量分数达到99.85%,甲醇质量分数达到99.5%的情况下,塔釜能耗降低4.8%,表明响应面方法可应用于复杂精馏系统的优化。

(3)改造后的热集成工艺流程节能24.34%,有效地降低了系统再沸器热负荷,达到了节能减排的目的。

参考文献

- [1] Zheng H, Xie L, Cai L, et al. Recovery of PVA by-product methyl acetate via reactive and extractive distillation[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2015, 95: 214-221.
- [2] Zhang Z, Hu A, Zhang T, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methyl acetate + methanol system containing different ionic liquids at 101.3 kPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 408: 20-26.
- [3] Zhang Z, Hu A, Zhang T, et al. Separation of methyl acetate + methanol azeotropic mixture using ionic liquids as entrainers[J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 401: 1-8.

(下转第153页)

物滤池联合处理工艺对炼油废水的处理进行了研究,考察了臭氧投加量、pH 等对工艺去除 COD 和氨氮的影响,以期为该技术在炼油废水处理领域的应用和发展提供技术支持。

1 实验部分

1.1 进水水质及来源

进水原水为某石化企业污水处理厂二沉池出水,经深度处理系统处理后的出水,须达到污水综合排放标准,设计进出水水质如表 1 所示,本试验设计水量为 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

表 1 进出水水质指标

指标	pH	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	油/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
进水	6~9	≤ 250	≤ 15	≤ 50	≤ 3
出水	6~9	≤ 50	≤ 5	≤ 5	≤ 1

1.2 实验流程与装置

实验装置见图 1。炼油废水的二沉池出水进入到中间水池,通过潜水泵提升至臭氧接触塔,臭氧的最大发生量为 50 g/h ,臭氧发生器以空气为气源制备臭氧,控制一定流量的臭氧经过臭氧接触塔底部的曝气头进入反应器内与废水以及固定在载体上的催化剂混合参与反应,催化剂为复合型贵金属化合物,由活性组分和载体组成,活性组分为铜、钴、镍中 1 种或几种的氧化物,载体为膨胀石墨;反应后的废水自流到缓冲池,在缓冲池中去除残留于水中的臭

氧。经臭氧催化氧化后的废水经提升泵进入 BAF 池,该 BAF 采用球形轻质陶粒,陶粒的主要性能参数见表 2。

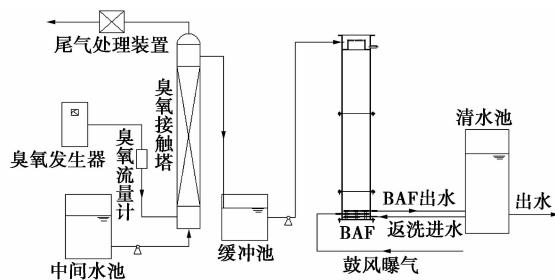


图 1 实验装置工艺流程图

表 2 球形轻质陶粒的主要性能参数

项目	粒径/ mm	堆积密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	内部 孔隙率	外部 孔隙率
	数值	3~6	0.89	1.56	4.11	0.09

1.3 分析指标与方法

采用五日生化培养法测定 $\text{BOD}^{[9]}$,采用重铬酸钾法测定 $\text{COD}^{[10]}$,采用纳氏试剂光度法测定氨氮^[11],采用雷磁 PHS-3C 型 pH 计测定温度和 pH。

1.4 运行与调试

对水量进行调节,将水量逐步调至设计水量,在设计工艺条件下,将臭氧调节到合适数值,随后调整 pH、温度等,以确定最佳设计值。培养微生物最适宜温度为 $25 \sim 35^\circ\text{C}$,当温度高于或低于此温度时,对其进行保温和降温措施。pH 控制在 $6 \sim 9$,臭氧在碱性条件下有利于催化氧化的进行,BAF 池氨氮

(上接第 151 页)

- [4] Genduso G, Farrokhzad H, Latré Y, *et al.* Polyvinylidene fluoride dense membrane for the pervaporation of methyl acetate-methanol mixtures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 482: 128 - 136.
- [5] Chen Y C, Yu B Y, Hsu C C, *et al.* Comparison of heteroazeotropic and extractive distillation for the dehydration of propylene glycol methyl ether[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2016, 111: 184 - 195.
- [6] Luyben W L. Control comparison of conventional extractive distillation with a new split-feed configuration[J]. *Chemical Engineering & Processing Intensification*, 2016, 107: 29 - 41.
- [7] Li L, Tu Y, Sun L, *et al.* Enhanced efficient extractive distillation by combining heat-integrated technology and intermediate heating[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (32): 8837 - 8847.
- [8] Aniya V, De D, Satyavathi B. A comprehensive approach towards dehydration of tert-butyl alcohol by extractive distillation; Entrainer selection, thermodynamic modeling and process optimization[J].

Industrial Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (25): 6982 - 6995.

- [9] 胡琳娜,李春利,杨振生,等. 萃取精馏分离甲醇与醋酸甲酯的实验研究[J]. *河北工业大学报*, 2000, 29 (6): 27 - 31.
- [10] Navarro-Espinosa I R, Cardona C A, López J A. Experimental measurements of vapor-liquid equilibria at low pressure; Systems containing alcohols, esters and organic acids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 287 (287): 141 - 145.
- [11] Sun J, Wang P, Gao H, *et al.* 293964 Paralleled double-effect distillation; Simulative case studies[C]. *Aiche Spring National Meeting*, 2013.
- [12] 陆恩锡, 罗明辉. 蒸馏过程进料状态优化[J]. *化学工程*, 2008, 36 (6): 75 - 78.
- [13] Wang H H, Cui X Y, Zhong H W, *et al.* Optimization of operating parameters for a complex column combined with response surface methodology and process simulation[J]. *Energy Procedia*, 2012, 16 (A): 571 - 578.
- [14] Wang H, Li C, Li C. RSM optimization of the operating parameters for a butanol distillation column[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012, 7 (1): 117 - 123. ■