

引用格式:安永胜,谢小强,胡南,等. 甲醇-丁酮共沸物萃取精馏的模拟与优化[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(5):11-16.

AN YongSheng, XIE XiaoQiang, HU Nan, et al. Simulation and optimization of methanol-methyl ethyl ketone separation via extractive distillation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(5):11-16.

甲醇-丁酮共沸物萃取精馏的模拟与优化

安永胜¹ 谢小强¹ 胡南² 张鑫海¹ 孙雪飞¹ 冯凯¹ 刘亮¹ 李群生^{2*}

(1. 中国石油天然气管道工程有限公司, 廊坊 065099; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 针对甲醇-丁酮二元共沸物难以分离的问题,以氯苯为溶剂,采用萃取精馏技术进行了流程设计和模拟计算。分别计算比较了苯甲醚、甲苯、氯苯3种萃取剂存在下甲醇-丁酮的无限稀释相对挥发度,结果表明氯苯的分离效果最优,并从剩余曲线角度分析了萃取精馏工艺的可行性。以全年总费用(TAC)为目标函数,对萃取剂用量、原料进料位置、萃取剂进料位置、总理论板数等参数进行了优化,模拟结果表明,氯苯的加入可以实现甲醇-丁酮体系的有效分离,产品纯度可达99.9%以上。从节能角度对萃取精馏工艺进行了优化,与节能前的工艺相比,设备费用增加3.28万元,能耗降低43.86万元,TAC降低42.77万元。

关键词: 甲醇; 丁酮; 萃取精馏; 模拟优化; 全年总费用(TAC)

中图分类号: TQ325.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.05.002

引言

甲醇(MeOH)是一种重要的工业原料,常用于合成甲酸甲酯、氯甲烷、甲胺、硫酸二甲酯、甲醛等化合物,还可以作为燃料和溶剂使用^[1]。而丁酮(MEK)是一种重要的有机合成原料^[2-3],常用于制取醋酸纤维素、醇酸树脂、油墨等化工产品。在木醋液生产加工过程中,会形成MeOH和MEK混合物。常压下,MeOH与MEK会形成二元最低共沸物,MeOH的共沸摩尔分数为0.84,因此采用普通精馏工艺无法得到高纯度的MeOH和MEK产品。对共沸物系的分离有变压精馏、萃取精馏及膜分离等工艺技术^[4-6],工业上一般采用萃取精馏工艺进行分离回收,因而萃取剂的选择非常重要。针对MeOH-MEK共沸物系萃取剂的选择问题,有很多学者进行过研究。张亲亲等^[7]合成了3种离子液体(IONIC)用于分离MeOH-MEK体系,实验结果表明,[EPy][Br]可以提高甲醇和丁酮的相对挥发度,增大溶剂

比能够显著提高离子液体的选择性;孙雪婷^[8]选用[EMIM]BF₄、[BMIM]BF₄、[OMIM]PF₆及[MMIM]DMP这4种离子液体作为萃取剂,测定了MeOH-MEK-IONIC三元物系的等压气液平衡数据,实验结果表明,[MMIM]DMP的分离效果最好。李卓^[9]选择[HMIM][NTF₂]₂、[BMIM][NTF₂]₂及[EMIM][NTF₂]₂这3种离子液体作为萃取剂测定了MeOH-MEK-IONIC三元体系的等压气液平衡数据,结果表明[HMIM][NTF₂]₂的分离效果最优。姜占坤等^[10]选用苯甲醚(MPE)、甲苯(MP)及氯苯(CB)为萃取剂,采用间歇精馏的方式对MeOH-MEK体系进行了实验研究,结果表明3种物质都可以破坏MeOH-MEK共沸体系,分离出高纯度的产品,且操作灵活、设备费用低。尽管离子液体是一种很好的溶剂,具有蒸汽压低、稳定、无毒等优点,还可以降低设备投资,但目前以离子液体作为萃取剂的工艺还没有实现工业化,其操作性、控制性及安全性都未知,需要进一步的实验分析。而阻碍离子液体替代传统有机溶剂最重要的因素是离子液体的价格昂贵,从而导致操作费用增加。

本文针对MeOH-MEK共沸物系,以苯甲醚、甲苯、氯苯这3种化合物为萃取剂,利用Aspen Plus进行模拟计算。以全年总费用(TAC)为目标函数,对

收稿日期: 2021-03-25

第一作者: 男,1989年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

萃取剂用量 S 、理论板数 N_T 、原料进料位置 N_F 以及萃取剂进料位置 N_{EF} 等工艺参数进行了优化,得到的 MeOH 和 MEK 的纯度可达 99.9% 以上。此外,还针对普通的精馏工艺进行了热量集成,并从经济角度开展了分析讨论。

1 萃取剂的选择

本文通过比较无限稀释相对挥发度的大小来确定适宜的萃取剂,无限稀释相对挥发度越大则分离越容易。无限稀释相对挥发度的计算公式为

$$\alpha_{ij}^S = \frac{k_{i,S}^\infty}{k_{j,S}^\infty} \quad (1)$$

式中, α_{ij}^S 表示 i 组分和 j 组分在萃取剂 S 中的无限稀释相对挥发度; $k_{i,S}^\infty$ 表示极少量的 i 组分在萃取剂 S 中的无限稀释 k 值; $k_{j,S}^\infty$ 表示极少量的 j 组分在萃取剂 S 中的无限稀释 k 值。利用 Aspen Plus 的物性计算功能得到不同浓度下不同萃取剂的两组分的 k^∞ 值,用式(1)即可计算出 α_{ij}^S 值。在查阅众多文献资料的基础上,从分离效果、经济性、稳定性角度出发,筛选出了苯甲醚、甲苯及氯苯这 3 种物质,计算得到它们的无限稀释相对挥发度值,如图 1 所示。从图 1 可以看出,与苯甲醚和甲苯相比,氯苯在 MeOH-MEK 体系中的 α_{ij}^S 值最大。图 2 为不同浓度氯苯对平衡体系的影响,可以看出随着 CB 摩尔分数 x_C 的增大,分离效果越来越明显。综合考虑,本文选用 CB 作为 MeOH-MEK 二元共沸物系的萃取剂。

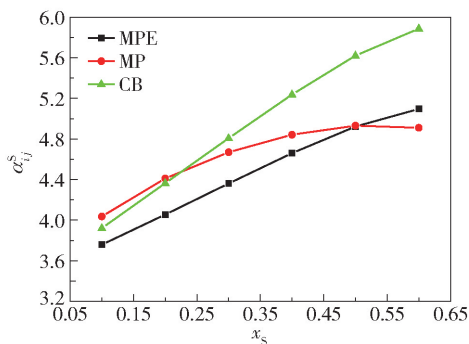


图 1 不同萃取剂的摩尔分数对无限稀释相对挥发度的影响

Fig. 1 The value of α_{ij}^S for different extractants

图 3 是运用 Aspen Plus 绘制的 MeOH-MEK-CB 三元体系的剩余曲线(RCM)图。从图中可以看出, MeOH-MEK 的恒沸点为不稳定点, CB 为稳定点, MeOH 和 MEK 的恒沸点为鞍点。剩余曲线均按箭头线方向指向 CB。进料 F_1 与循环溶剂 B_2 在萃取塔中分离为 D_1 和 B_1 , 萃取塔塔底混合物 B_1-F_1 在回

收塔中可以分离为 D_2 和 B_2 。以上分析结果表明, 采用 CB 作为 MeOH-MEK 体系的萃取剂是可行的。

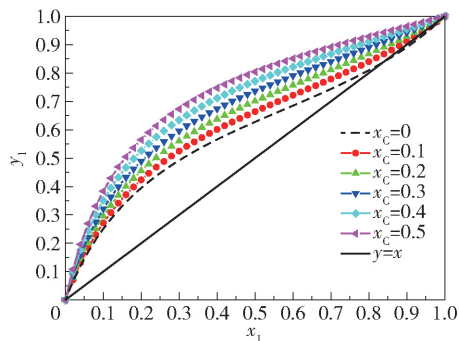


图 2 不同浓度组成的氯苯对平衡体系的影响

Fig. 2 The effect of varying the concentration of CB on the equilibrium system

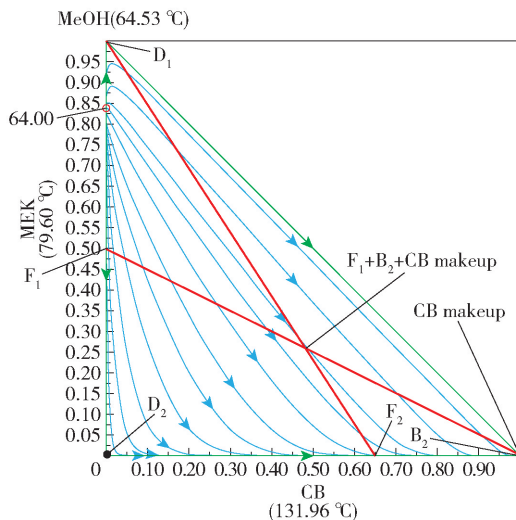


图 3 MeOH-MEK-CB 体系的剩余曲线图

Fig. 3 Residual curves of the MeOH-MEK-CB system

2 过程设计及经济优化

2.1 过程设计

如图 4 所示, 待分离物系为 F_1 , 萃取剂循环量为 S , 从萃取精馏塔 (T101) 顶部获得高纯度的 MeOH, MEK 与氯苯的混合物从 T101 塔釜采出, 由泵输送至溶剂回收塔 (T102)。经过精馏分离, 于 T102 塔顶部获得高纯度的 MEK, 萃取剂从 T102 塔釜馏出, 经换热冷却后返回 T101 塔。因两塔顶部采出物流时有少量的溶剂损失, 为了维持整个系统的质量守恒, 需要在塔顶补充少量的萃取剂。

进料流量为 100 kmol/h, 其中 MeOH 摩尔分数为 50%, MEK 摩尔分数为 50%, 全年操作时间为 8 000 h, 设备回收期估算为 3 年。MeOH-MEK-CB

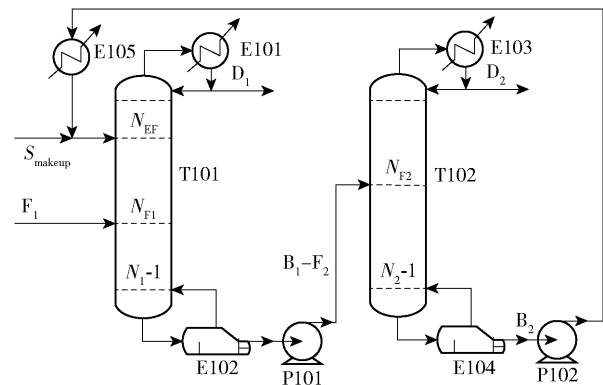


图 4 萃取精馏过程工艺流程

Fig. 4 Process flow chart for extractive distillation

三元体系的热力学行为采用非随机（局部）双液体模型方程（NRTL）描述，计算公式见式（2）。模型的二元相互作用参数见表 1，其他物性参数全部来自 Aspen 物性数据库，输入初值后进行稳态模拟和优化。

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (2)$$

式中， $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ ， $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$ ， $\alpha_{ij} = c_{ij}$ ， $\tau_{ii} = 0$ ， $G_{ii} = 1$ 。

表 1 MeOH-MEK-CB 体系 NRTL 模型二元交互作用参数

Table 1 Binary interaction parameters of NRTL model for MeOH-MEK-CB system

组分 i	组分 j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}
MeOH	MEK	0	0	175.35	89.47	0.3
MeOH	CB	1.91	-2.77	-415.88	1535.13	0.3
MEK	CB	0	0	254.26	-165.96	0.3

2.2 经济优化

本文以 TAC 为目标函数对萃取精馏系统进行了经济核算。核算依据参照 Luyben^[11] 提出的计算方法。具体参数的计算如表 2 所示。流程中需要进行经济优化的参数有 T101 塔的总理论板数 N_1 、进料位置 N_{F1} 、萃取剂进料位置 N_{EF} 、萃取剂的循环量 S 、T102 塔总理论板数 N_2 和 T102 塔进料位置 N_{F2} ，经济核算的迭代流程如图 5 所示。

T101 塔的参数优化结果如图 6 所示。图 6(a)

表 2 经济核算依据

Table 2 Basis of economic accounting

费用名称	计算公式（数值）
换热设备/元	$7\,296 \times A^{0.65} \times E$
塔设备/元	$1\,764 \times D^{1.066} \times L^{0.802} \times E$ $1.2 \times 0.61 (N_T - 2) \times E$
中压蒸汽/(元·GJ ⁻¹)	53.35
冷却水/(元·GJ ⁻¹)	2.30
电费/(元·GJ ⁻¹)	109.03
TAC/元	设备费用/回收期 + 能耗费用, 回收期为 3 年

E —美元兑人民币汇率； A —换热面积，m²； D —塔径，m； L —塔高，m； N_T —塔板数。

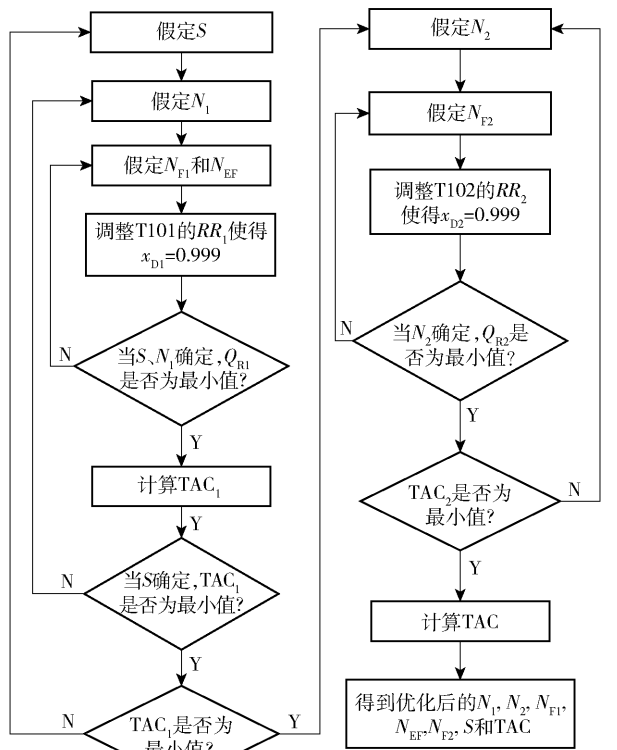


图 5 优化的迭代流程

Fig. 5 Optimization iteration process

为 $S = 90 \text{ kmol/h}$ 、 $N_1 = 45$ 时，T101 塔热负荷 Q_{R1} 随 N_{F1} 和 N_{EF} 的变化曲线。可以看出，物料的最佳进料位置为 $N_{F1} = 40$ ，萃取剂的最佳进料位置为 $N_{EF} = 30$ 。图 6(b) 为 $S = 90 \text{ kmol/h}$ 时，T101 塔的全年总费用 TAC_1 随 N_1 的变化曲线。可以看出，当 $N_1 = 45$ 时， TAC_1 的值最小，因此，T101 塔的最佳理论板数为 45。图 6(c) 为 TAC_1 随 S 的变化曲线，可以看出，最佳的萃取剂量为 90 kmol/h 。

图 7 为 T102 塔的参数优化结果。图 7(a) 为 $N_2 = 25$ 时，T102 塔热负荷 Q_{R2} 随 N_{F2} 的变化曲线。

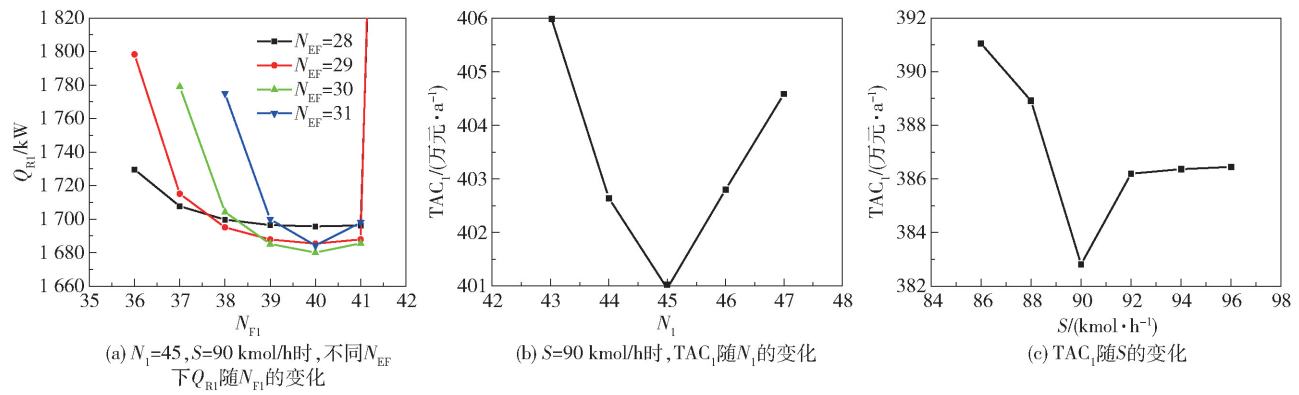


图6 T101塔参数优化结果
Fig. 6 Optimization results for T101

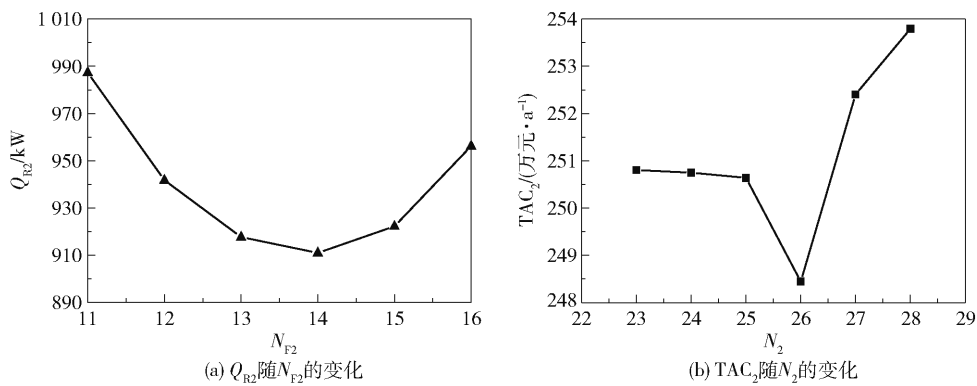


图7 T102塔参数优化结果
Fig. 7 Optimization results for T102

可以看出,在进料位置 $N_{F2} = 14$ 处,T102 塔热负荷 Q_{R2} 的值最小。图7(b)为 TAC_2 随 N_2 的变化曲线,当 $N_2 = 26$ 时, TAC_2 的值最小。因此,T102 塔的最佳理论板数为 26 块。T101 塔和 T102 塔的最终优化结果见表 3。

表3 T101 和 T102 塔的参数优化结果

Table 3 Optimization results for the process parameters of T101 and T102 towers

设备	N	N_F	N_{EF}	$S/(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$	D/m	RR	$T_C/^\circ\text{C}$	$T_R/^\circ\text{C}$
T101	45	40	30	90	1	1.55	64.54	111.11
T102	26	14	-	-	0.85	0.94	79.54	137.55

RR —回流比; T_C —塔顶温度; T_R —塔釜温度。

2.3 热量集成

从图 4 和表 3 可以看出从 T102 塔底采出的物流温度为 137.55°C ,即返回 T101 塔时温度过高,对 T101 塔的分离效果不利,需要冷却至一定温度,此时需要添加一台额外的冷却器 E105 进行冷却。由于原料的进料温度较低,在同等进料条件下,要达到

一定的分离效果,需要的理论板数多、能耗较大。因此,考虑用 T102 塔釜的采出物料与原料进行热交换,以降低 T101 塔的能耗费用。热量集成的工艺流程如图 8 所示。保持 T101 塔和 T102 塔的基本工艺参数不变,对热量集成后的工艺进行能量衡算和经济分析,计算结果见表 4、5。

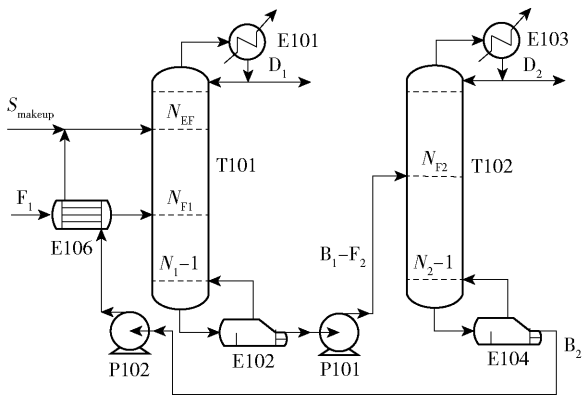


图8 热量集成工艺流程图

Fig. 8 Process flow chart after energy integration

从表 4、5 可以看出,经过热量集成后,T101 塔的理论板数不变,再沸器(E102)能耗降低 288.44 kW ,

蒸汽费用降低 41.94 万元。使用热交换器(E106)后,设备费用增加 3.28 万元,但 TAC 降低 42.77 万元。上述结果表明,采用热量集成精馏工艺提高进料温度,能够达到降低能耗费用的目的。

表 4 节能前后的能耗对比

Table 4 Comparison of energy consumption before and after energy saving

能耗	数值	
	热集成前	热集成后
E101 热负荷/kW	1 241.92	1 244.14
E102 热负荷/kW	1 662.73	1 374.29
E103 热负荷/kW	871.03	
E104 热负荷/kW	910.94	
冷却器热负荷/kW	290.65	
热交换器热负荷/kW		290.66

表 5 经济分析

Table 5 Economic analysis

	费用名称	数值	
		集成前	集成后
T101	塔设备费用/万元	240.75	240.75
	塔板费用/万元	41.54	41.54
	E101 设备费用/万元	53.93	53.93
	E102 设备费用/万元	67.70	67.70
	冷却水费用/(万元·a ⁻¹)	8.22	8.22
	蒸汽费用/(万元·a ⁻¹)	241.79	199.85
	TAC ₁ /(万元·a ⁻¹)	384.64	340.10
T102	塔设备费用/万元	125.22	
	塔板费用/万元	17.47	
	E103 设备费用/万元	33.87	
	E104 设备费用/万元	75.93	
	冷却水费用/(万元·a ⁻¹)	5.76	
	蒸汽费用/(万元·a ⁻¹)	132.47	
	TAC ₂ /(万元·a ⁻¹)	222.39	
E105/E106	设备费用/万元	33.01	36.29
	冷却水费用/(万元·a ⁻¹)	1.92	-
	TAC/(万元·a ⁻¹)	619.97	577.20
	总设备费用/万元	689.42	692.70
	总能耗费用/(万元·a ⁻¹)	390.16	346.30

3 结论

(1)计算了 MeOH-MEK 体系中苯甲醚、甲苯、氯苯 3 种组分的无限稀释相对挥发度值,结果表明,氯苯的分离效果最优。

(2)以全年总费用 TAC 为优化函数对萃取精馏塔和溶剂回收塔进行优化,获得了最佳的工艺操作参数。其中,T101 塔的理论板数为 45,原料最佳进

料位置为 40,溶剂的进料位置为 30,回流比为 1.55;T102 塔的理论板数为 26,最佳进料板位置为 14,回流比为 0.94。在最佳的工艺参数操作下,可获得 99.9%的 MeOH 和 99.9%的 MEK 产品。

(3)通过对余热进行热量集成后,设备费用增加 3.28 万元,能耗费用降低 43.86 万元,TAC 降低 42.77 万元。

参考文献:

[1] 潘浩. 中国甲醇期货市场的价格发现功能研究[J]. 时代金融, 2020(5): 40-41, 46.
PAN H. Research on the price discovery function of China's methanol futures market [J]. Times Finance, 2020(5): 40-41, 46. (in Chinese)
[2] 崔小明. 国内外甲乙酮的市场分析 [J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(6): 15-23.
CUI X M. Market analysis of methyl ethyl ketone at home and abroad [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2012, 20(6): 15-23. (in Chinese)
[3] 李玉芳, 伍小明. 甲乙酮生产技术及国内外市场分析 [J]. 上海化工, 2012, 37(4): 32-37.
LI Y F, WU X M. Production technology of methyl ethyl ketone and analysis of domestic and foreign markets [J]. Shanghai Chemical Industry, 2012, 37(4): 32-37. (in Chinese)
[4] 李群生, 孙雪婷, 曹玲, 等. 甲醇-甲乙酮-1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐物系等压汽液平衡数据的测定 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014, 41(1): 14-18.
LI Q S, SUN X T, CAO L, et al. Vapor-liquid equilibria for the methanol-methyl ethyl ketone-1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([OMIM] PF₆) system [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2014, 41(1): 14-18. (in Chinese)
[5] 李卓, 李群生, 朱久娟, 等. 甲醇-甲乙酮-1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐物系等压汽液相平衡数据的测定及分析 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(2): 8-12.
LI Z, LI Q S, ZHU J J, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol + methyl ethyl ketone + 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2017, 44(2): 8-12. (in Chinese)
[6] LONG N V D, LEE M. Optimal retrofit design of extractive distillation to energy efficient thermally coupled distillation scheme [J]. AIChE Journal, 2013, 59(4): 1175-1182.

- [7] 张亲亲, 潘奋进, 张爱笛, 等. 萃取精馏分离甲醇-丁酮萃取剂的选择[J]. 化学工业与工程, 2015, 32(5): 92-97.
ZHANG Q Q, PAN F J, ZHANG A D, et al. Solvent selection for extractive distillation separation of the methanol-butanone azeotrope system[J]. Chemical Industry and Engineering, 2015, 32(5): 92-97. (in Chinese)
- [8] 孙雪婷. 甲醇+甲乙酮+离子液体汽液相平衡的研究及 Aspen Plus 对其萃取精馏工艺模拟[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
SUN X T. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol + methyl ethyl ketone (MKE) + ionic liquid research and Aspen Plus extractive distillation process simulation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013. (in Chinese)
- [9] 李卓. 几种离子液体对甲醇-甲乙酮体系的汽液相平衡及其萃取精馏计算机模拟的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
LI Z. The effect of several ionic liquids on vapor-liquid equilibrium for methanol-methyl ethyl ketone system and computer simulation of extractive distillation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017. (in Chinese)
- [10] 姜占坤, 朱全菊, 孙国新. 甲醇-丁酮共沸混合物的间歇萃取精馏分离方法: CN 103304390 A[P]. 2013-09-18.
JIANG Z K, ZHU Q J, SUN G X. Intermittent extractive distillation separation method of methanol-butanone azeotropic mixture: CN 103304390 A[P]. 2013-09-18. (in Chinese)
- [11] LUYBEN W L. Distillation design and control using AspenTM simulation[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006: 39-41.

Simulation and optimization of methanol – methyl ethyl ketone seperation via extractive distillation

AN YongSheng¹ XIE XiaoQiang¹ HU Nan² ZHANG XinHai¹
SUN XueFei¹ FENG Kai¹ LIU Liang¹ LI QunSheng^{2*}

(1. China Petroleum Pipeline Engineering Corporation, Langfang 065099;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to solve existing problems in the separation of the methanol – methyl ethyl ketone azeotropic system, extractive distillation using chlorobenzene as a solvent has been employed, in conjunction with Aspen Plus simulations. The optimum extractant was selected by calculating the relative volatilities of the three components (methyl phenyl ether, methylbenzene, chlorobenzene) at infinite dilution. Total annual cost (TAC) was used as the minimum objective function to optimize the operation parameters, such as the amount of extractant, the position of raw material and solvent feed, and the number of theoretical plates. It was found that methanol and methyl ethyl ketone could be efficiently separated, with the product purity exceeding 99.9%. After energy integration, it was found that although the equipment cost increased by 32 800 yuan, the energy consumption cost of the reboiler of the extractive distillation column was reduced by 438 600 yuan, and the TAC was reduced by 427 700 yuan. Therefore, the application of chlorobenzene in the separation of methanol and methyl ethyl ketone by extractive distillation has certain industrial significance. The results of this work can provide a reference for the design of other processes for the separation of methanol and methyl ethyl ketone.

Key words: methanol; methyl ethyl ketone; extractive distillation; simulation study; total annual cost (TAC)

(责任编辑: 吴万玲)