

共沸精馏分离富含丁烯醛废液体系的 Aspen 模拟与优化

李群生 谢磊 岳堃 李家兴 安永胜 李曼曼

(北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 设计了一种用于处理富含丁烯醛废液体系的新工艺, 并应用 Aspen Plus 软件对该工艺的理论塔板数、回流比、采出率、进料位置等工艺参数进行灵敏度优化与正交试验分析。最终优化后的模拟结果为: 脱轻塔的塔板数 $N_1 = 31$, 塔釜采出率 $B_1/F_1 = 0.8675$, 塔顶油层回流比 $R_1 = 23.50$, 进料位置 $N_{F,1} = 10$, 进料温度 $T_{F,1} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; 脱重塔的塔板数 $N_2 = 40$, 回流比 $R_2 = 4.0$, 塔顶采出率 $D_2/F_2 = 0.942$, 进料位置 $N_{F,2} = 15$ 。经济效益分析的结果表明本工艺具有良好的经济与环境效益。

关键词: 共沸精馏; 丁烯醛; 醋酸乙烯; 模拟优化; Aspen Plus

中图分类号: TQ325.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.03.001

引 言

丁烯醛(CROTO)俗称巴豆醛, 是一种重要的精细化学品原料。工业上, 丁烯醛可加氢生成丁醛、丁醇, 用于生产各种涂料添加剂、橡胶促进剂、香料萃取剂等^[1]。此外, 丁烯醛还可用于生产山梨酸、3-甲氧基丁醇、丁烯酸、喹哪啶以及多种树脂^[2]。目前, 由于山梨酸用途广泛, 市场需求快速增长, 因此作为山梨酸主要原材料的丁烯醛的需求量也急剧增长^[3]。

在聚乙烯醇(PVA)的生产中, 富含丁烯醛的废液由于其中的丁烯醛与水形成共沸物, 普通方法难以分离。该股废液通常采用焚烧处理^[4], 造成资源浪费与环境污染。废液中的丁烯醛含量较高, 具有很高的经济价值。通过精馏回收的方法可以回收其中绝大部分的丁烯醛, 实现经济和环境的双赢。

本文采用共沸精馏技术分离富含丁烯醛的废液, 选用醋酸乙烯(VAC)为共沸剂, 系统分析了塔板数、塔釜采出率、回流比、进料位置与温度等不同因素对共沸精馏分离效果与能耗的影响, 确定了最优的工艺参数, 实现了节能降耗的目标。

1 富含丁烯醛废液回收工艺流程模拟

1.1 丁烯醛回收工艺流程

图1为丁烯醛回收工艺流程图, 该工艺采用常压(0.1 MPa)操作, 图中包含脱轻塔、脱重塔、冷凝器、再沸器等工艺设备。原料从脱轻塔中部位置加入, 在脱轻塔塔顶得到 VAC 与水的二元共沸物, 经过回流罐分层后, 水层全部采出; 油层部分采出为 VAC 产品, 大部分作为脱轻塔的回流液从塔顶回流到塔内。脱轻塔塔釜得到的 CROTO 和醋酸(AA)混合物进入到脱重塔, 塔顶采出 CROTO 产品, 塔釜采出 AA 产品。

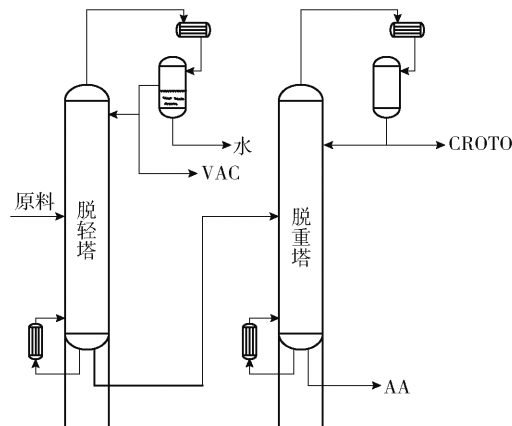


图1 丁烯醛回收工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of the CROTO recovery process

1.2 原料组成及产品指标

原料来自于内蒙古某 PVA 生产企业实际产生

收稿日期: 2017-11-02

基金项目: 国家“973”计划(2013CB733603)

第一作者: 男, 1963年生, 教授, 博士生导师

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

的废液,其组分如表 1 所示。

表 1 原料组成
Table 1 Feed composition

组分名称	质量分数/%	质量流率/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)
丁烯醛	81	810
水	7	70
醋酸	5	50
醋酸乙烯	7	70

本文采用共沸精馏技术提纯丁烯醛废液,使产品达到工业级丁烯醛($\geq 99\%$)的要求,其中的醋酸乙烯和醋酸同时回收并可作为工业溶剂(分别为 $\geq 98.5\%$, $\geq 94.5\%$)使用。

最终提纯后的丁烯醛产品纯度为 99.0%,醋酸产品纯度为 99.5%,醋酸乙烯产品纯度为 98.9%。

1.3 物性方法选择

陈果等^[5]采用 non-random two-liquid Hayden-O'Connell(NRTL-HOC)模拟计算醋酸-丁烯醛-水体系,计算结果与现场值吻合。文献[6-7]采用 NRTL 对醋酸-水、醋酸-醋酸乙烯、水-醋酸乙烯等 3 对二元体系进行了关联,关联结果与气液平衡实验结果相符,并对醋酸气相缔合进行了校正。因此,本文采用 NRTL-HOC 对醋酸-丁烯醛-水-醋酸乙烯体系进行模拟是合理的。

1.4 初始模拟结果

首先设置脱轻塔收敛方法为 Azeotropic,收敛精度为 10^{-7} ;设置脱重塔收敛方法为 Standard,收敛精度为 10^{-7} 。根据物料平衡计算以及产品指标,确定初始模拟条件为:脱轻塔理论板数 40 块,原料从第 18 板进料,泡点($93\text{ }^{\circ}\text{C}$)进料,油层回流比 25.2,塔釜采出率 0.862;脱重塔理论板数 45 块,进料位置第 20 块,回流比 5,塔顶采出率 0.943。

2 工艺流程参数的优化分析

2.1 脱轻塔的优化

在初始模拟结果的基础上,以 VAC、CROTO 产品纯度以及脱轻塔能耗为指标,运用 Aspen Plus 中的灵敏度分析工具对脱轻塔的塔板数、塔釜采出率、油层回流比、原料进料位置以及温度等参数进行优化,以寻求更高的分离效率和更低的分离能耗。

2.1.1 塔板数

保证其他条件不变,只改变脱轻塔塔板数 N_1 ,研究其对产品纯度的影响。由图 2 可以看出当塔板

数在 24~30 时,VAC 产品纯度随塔板数增加变化不大,同样在塔板数为 31~40 时,增加塔板数几乎不影响 VAC 产品纯度,反而使得脱轻塔更高从而增加设备成本。综合考虑设备成本和产品质量,脱轻塔塔板数 N_1 选取为 31 块。

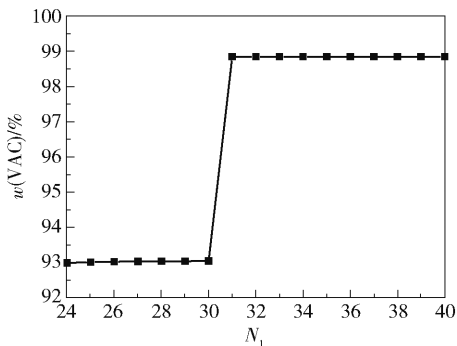


图 2 脱轻塔塔板数与 VAC 产品纯度的关系

Fig. 2 Relationship between the stage number of the first column and the purity of the VAC product

2.1.2 塔釜采出率

对于共沸精馏,塔釜采出不仅仅影响产品质量,更重要的是可以间接调节回流。从图 3 可以看出,VAC 产品纯度随塔釜采出率的增加无明显变化,这是因为塔顶物料经过分层后油层中的 VAC 与水层中的 VAC 达到相平衡状态,所以 VAC 产品纯度不随塔釜采出量变化。随着脱轻塔塔釜采出量不断增加,CROTO 产品纯度不断降低,这主要是因为随着脱轻塔塔釜采出量增加,越来越多的轻组分不断进入到脱重塔,从而降低了 CROTO 产品纯度,所以单纯从 CROTO 产品纯度角度考虑,应该使脱轻塔塔釜采出量小一些;但是另一方面,脱轻塔塔釜采出量增加带来了脱轻塔能耗 Q 的减低,所以综合考虑能耗以及产品质量,塔釜采出率 B_1/F_1 选取为 0.8665~0.8675。

2.1.3 塔顶油层回流比

对于非均相共沸精馏,塔顶油层采出是保证物料平衡的关键。如图 4 所示,当脱轻塔塔顶油层回流比 R_1 在 23.50~23.93 时,VAC、CROTO 产品纯度并无明显变化,但是在回流比为 23.46 时,CROTO 产品纯度降到了 98.2%,这是因为此时塔顶油层采出过低使过多的轻组分进入到脱重塔。随着油层回流比的增加,脱轻塔总能耗直线增加,所以从能耗以及产品质量两方面考虑塔顶油层回流比 R_1 选取为 23.50~23.60。

2.1.4 进料位置

进料位置 $N_{F,1}$ 对产品纯度以及整个精馏塔能

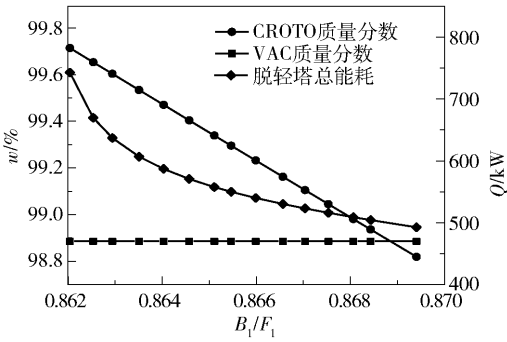


图 3 脱轻塔塔釜采出率与 VAC、CROTO 产品纯度以及脱轻塔总能耗 Q 的关系

Fig. 3 Relationship between the bottoms to feed ratio of the first column and the purity of VAC and CROTO products, and the total energy consumption of the first column

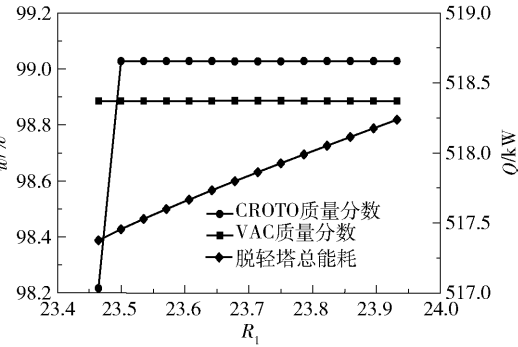


图 4 脱轻塔塔顶油层回流比与 VAC、CROTO 产品纯度以及脱轻塔总能耗 Q 的关系

Fig. 4 Relationship between the reflux ratio of the oil phase in the first column and the purity of VAC and CROTO products, and the total energy consumption of the first column

耗都有较大的影响。从图 5 可得出,当进料板为 5~18 时,随着进料板位置下移,VAC 和 CROTO 产品的纯度也随之增加,但在这个过程中脱轻塔的总能耗也在增加,因此综合考虑产品纯度以及总能耗,进料位置 $N_{F,1}$ 选取第 10~12 块板。

2.1.5 进料温度

进料温度 $T_{F,1}$ 对精馏塔的影响主要体现在能耗上,不同的进料温度会使精馏塔再沸器和冷凝器的能耗发生变化。如图 6 所示,随着进料温度的升高,VAC 和 CROTO 产品纯度均无明显变化,因此在研究进料温度时可以不考虑产品纯度问题;脱轻塔的总能耗呈现出先减少后增加的趋势,这是由于当进料温度在 20~60℃ 时升高进料温度能有效地降低再沸器的能耗,而在 60~93℃ 时提高进料温度却会导致冷凝器的能耗迅速增加。因此从减少能耗的角

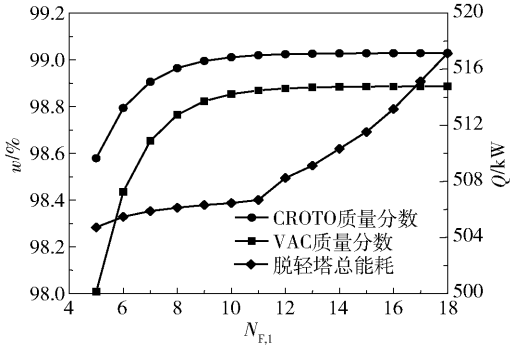


图 5 脱轻塔进料位置与 VAC、CROTO 产品纯度以及脱轻塔能耗 Q 的关系

Fig. 5 Relationship between the feed position and the purity of VAC and CROTO products, and the total energy consumption of the first column

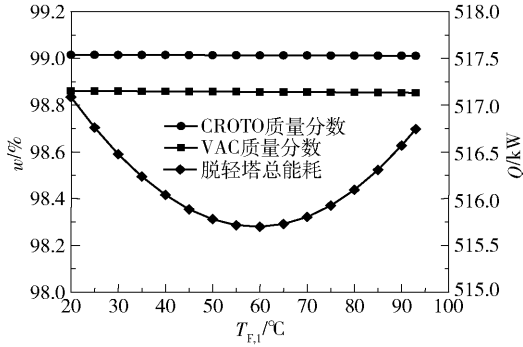


图 6 脱轻塔进料温度与 VAC、CROTO 产品纯度以及脱轻塔能耗 Q 的关系

Fig. 6 Relationship between the feed temperature and the purity of VAC and CROTO products, and the total energy consumption of the first column

度考虑,选取脱轻塔进料温度 $T_{F,1}$ 为 60℃。

2.1.6 正交试验

单变量优化容易出现局部最优解,因此需要增加正交试验进行整体优化。选用脱轻塔总能耗 Q 作为优化目标,选取塔釜采出率、油层回流比、进料位置 3 个因素,塔釜采出率选择 0.866 5、0.867 0、0.867 5,油层回流比选取 23.50、23.55、23.60,进料位置选择 10、11、12。显然 $L_9(3^4)$ 正交表适合本试验,结果如表 2 所示。

根据表 2 的正交试验结果,由极差 R 值大小判断出因素主次顺序为: $B_1/F_1 > R_1 > N_{F,1}$,也即塔釜采出率对脱轻塔总能耗影响最大。从 k 值可以看出 B_1/F_1 与总能耗负相关, R_1 、 $N_{F,1}$ 与总能耗正相关,这与单变量分析结果一致。根据显著性,可知 B_1/F_1 、 R_1 、 $N_{F,1}$ 均对总能耗影响比较大,因此选择 $B_1/F_1 = 0.867 5$ 、 $R_1 = 23.60$ 、 $N_{F,1} = 10$ 为最佳组合。

表2 脱轻塔正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments for the first column

序号	B_1/F_1	R_1	$N_{F,1}$	Q/kW
1	0.866 5	23.50	10	522.08
2	0.866 5	23.55	11	523.50
3	0.866 5	23.60	12	524.88
4	0.867 0	23.50	11	519.47
5	0.867 0	23.55	12	520.81
6	0.867 0	23.60	10	520.56
7	0.867 5	23.50	12	516.77
8	0.867 5	23.55	10	516.53
9	0.867 5	23.60	11	517.91
k_1	523.49	519.44	519.72	
k_2	520.28	520.28	520.29	
k_3	517.07	521.11	520.82	
极差 R	6.415	1.672	1.100	
F 比值	200 185	13 596	5 885	
F 临界值	19.38	19.38	19.38	
显著性	***	**	*	

* 表示显著, **表示很显著, ***表示非常显著。

2.2 脱重塔的优化

在初始模拟结果的基础上,以 AA、CROTO 产品纯度为指标,运用 Aspen Plus 中的灵敏度分析工具对脱重塔的塔板数、回流比、塔顶采出率 D_2/F_2 、进料位置等参数进行优化,以寻求更高的分离效率以及更低的分离能耗。

2.2.1 塔板数

如图 7 所示,塔板数增加带来的效果是 AA、CROTO 的产品纯度均增加。但是塔板数增加会提高设备成本,因此塔板数 N_2 应选取为满足分离要求的最低塔板数 40 块。

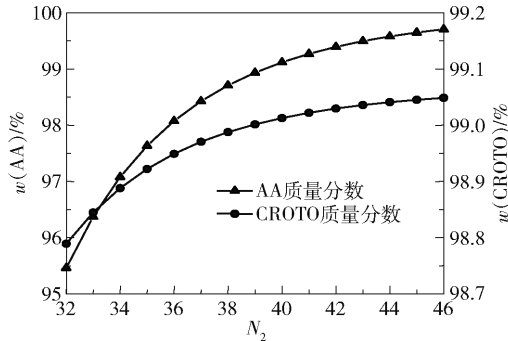


图7 脱重塔塔板数与 AA、CROTO 产品纯度的关系
Fig. 7 Relationship between the stage number of the second column and the purity of AA and CROTO products

2.2.2 回流比

如图 8 所示,随着回流比的增加,AA、CROTO 的产品纯度均随之增大,但更大的回流比意味着精馏塔能耗也更大,因此回流比 R_2 应选择满足分离要求的最小回流比即 4.0。

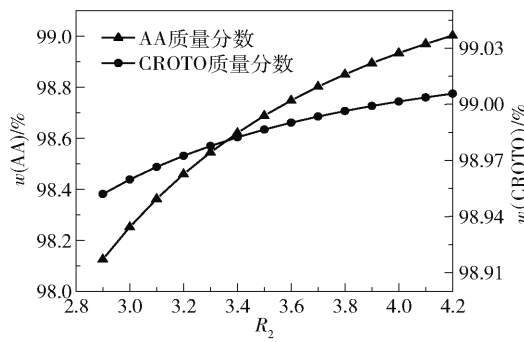


图8 脱重塔回流比与 AA、CROTO 产品纯度的关系
Fig. 8 Relationship between the reflux ratio of the second column and the purity of AA and CROTO products

2.2.3 塔顶采出率

如图 9 所示,随着塔顶采出率的增加,塔釜 AA 的质量分数不断增大而塔顶 CROTO 质量分数不断减小。为保证塔釜 AA 和塔顶 CROTO 的纯度均满足要求,选择脱重塔塔顶采出率 D_2/F_2 为 0.942。

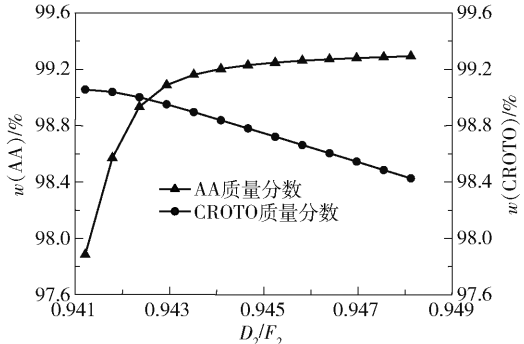


图9 脱重塔塔顶采出率与 AA、CROTO 产品纯度的关系
Fig. 9 Relationship between the distillate to feed ratio of the second column and the purity of AA and CROTO products

2.2.4 进料位置

如图 10 所示,随着进料位置的下移,AA、CROTO 的产品纯度均出现了先增大后减小的趋势,因此进料位置 $N_{F,2}$ 选择为同时使 AA、CROTO 的产品纯度达到最大值的第 15 块板。

2.3 流程模拟结果

根据 2.1 节、2.2 节的模拟优化结果,按照年处理 3 000 t 丁烯醛废液,年操作时间 3 000 h 计算,最终模拟产出的物料平衡如表 3 所示。从表 3 中可以

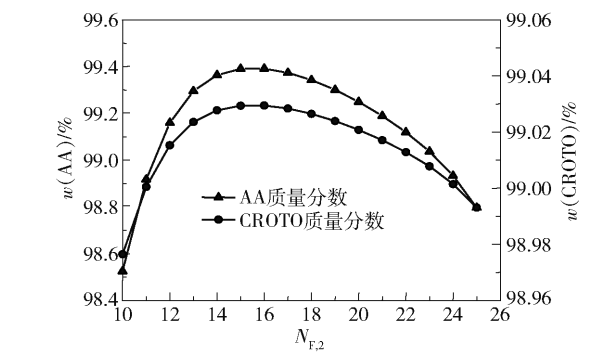


图 10 脱重塔进料位置与 AA、CROTO 产品纯度的关系

Fig. 10 Relationship between the feed position of the second column and the purity of AA and CROTO products

物流	质量分数				总流量/ (kg·h ⁻¹)
	丁烯醛	水	醋酸	醋酸乙烯	
废水	0.001 73	0.980 59	trace	0.017 68	63.3
VAC	2.94 × 10 ⁻⁴	0.011 14	trace	0.988 56	69.2
CROTO	0.990 34	0.008 76	3.26 × 10 ⁻⁴	5.77 × 10 ⁻⁴	817.5
AA	0.005 32	trace	0.994 68	trace	50.0

得出,丁烯醛废液经过精馏后回收率高达 93.67%。

3 经济效益分析

按照 3 000 t/a 的处理规模,采用共沸精馏分离技术可以获得相当好的经济与环境效益,具体分析如表 4 所示,年运行时间为 3 000 h。本文精馏工艺

表 4 经济效益分析			
Table 4 Analysis of economic benefits			
项目	总量	单价*	总计/万元
原料成本	3 000 t/a	2 000 元/t	600
VAC 收入	207.6 t/a	8 000 元/t	166.1
CROTO 收入	2 452.5 t/a	10 000 元/t	2 452.5
AA 收入	150 t/a	2 000 元/t	30
废水处理费用	189.9 t/a	100 元/t	2
循环水费用	68 t/h	2 元/t	40.8
7℃冷冻水	4 t/h	10 元/t	12
0.2 MPa 蒸汽费用	0.7 t/h	150 元/t	31.5
0.4 MPa 蒸汽费用	1.5 t/h	200 元/t	90
电费	10 度/t	0.75 元/度	2.3
总投资	—	—	800
折旧费用	—	—	80
年收益	—	—	990

*表中单价仅供参考,应视市场价格波动而变化;投资回收期为项目收益达到总投资所需要的时间,本项目投资回收期约为 10 个月。

建设总投资约为 800 万元,其中包含所有设备(精馏塔、换热器、储罐、仪表阀门及泵等)约为 600 万元,建设安装费用 100 万元,技术费 100 万元。主要设备规格如表 5 所示。

表 5 主要设备一览表		
Table 5 List of the main equipment items		
设备	规格	数量
脱轻塔	600 mm × 35 000 mm	1
脱重塔	900 mm × 42 000 mm	1
脱轻塔冷凝器	35 m ²	1
脱轻塔再沸器	40 m ²	1
脱重塔冷凝器	40 m ²	1
脱重塔再沸器	60 m ²	1

从表 4 可以看出,丁烯醛废液经过精馏后经济效益明显,每年能给企业带来 990 万元收益,项目的回收期约为 10 个月,市场竞争性良好。

4 结论

(1)对整个丁烯醛废液回收流程进行了模拟,通过单变量与正交试验分析得到系统最优的工艺参数为:脱轻塔的理论塔板数 $N_1 = 31$,塔釜采出率 $B_1/F_1 = 0.867 5$,塔顶油层回流比 $R_1 = 23.50$,进料位置 $N_{F,1} = 10$,进料温度 $T_{F,1} = 60\text{℃}$;脱重塔的理论塔板数 $N_2 = 40$,回流比 $R_2 = 4.0$,塔顶采出率 $D_2/F_2 = 0.942$,进料位置 $N_{F,2} = 15$ 。

(2)采用醋酸乙烯为共沸剂,通过原料中的醋酸乙烯与水共沸成功将富含丁烯醛废液双塔精馏分离出丁烯醛产品(99.0%)、醋酸产品(99.5%)、醋酸乙烯产品(98.9%),为工业上处理富含丁烯醛废液提供了参考依据。

(3)对年处理 3 000 t 丁烯醛废液的企业进行了经济效益分析,分析结果表明运用本文工艺能给企业每年带来 990 万元收益,项目投资回收期为 10 个月。

参考文献:

[1] 林文奎. 巴豆醛的性能与应用[J]. 华侨大学学报, 1981, 2(1): 68-77.
LIN W L. Properties and applications of crotonaldehyde [J]. Journal of Huaqiao University, 1981, 2(1): 68-77. (in Chinese)
[2] 温家柱, 张朗. 山梨酸的开发及应用[J]. 煤炭与化

- 工, 1993(3): 27-32.
- WEN J Z, ZHANG L. Exploitation and application of sorbic acid [J]. Coal and Chemical Industry, 1993(3): 27-32. (in Chinese)
- [3] 任剑豪, 易灵, 吴卫国. 山梨酸及其盐类防腐作用的研究现状及发展趋势[J]. 农产品加工, 2017(17): 48-50.
- REN J H, YI L, WU W G. Research status and development trend of anti-corrosion effect of sorbic acid and its salt[J]. Farm Products Processing, 2017(17): 48-50. (in Chinese)
- [4] 吴雪峰, 赵大勇, 李刚, 等. 热力焚烧炉焚烧丁烯醛废水探索及应用[J]. 吉林化工学院学报, 2016, 33(3): 4-6.
- WU X F, ZHAO D Y, LI G, et al. Exploration and application of the burning of the waste water of the burning of the aldehyde in the thermal incineration furnace[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2016, 33(3): 4-6. (in Chinese)
- [5] 陈果, 王煤. 共沸精馏分离醋酸-丁烯醛的模拟及优化[J]. 现代化工, 2012, 32(8): 97-100.
- CHEN G, WANG M. Simulation and optimization of azeotropic distillation in separating acetate from butenal[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(8): 97-100. (in Chinese)
- [6] 上海石油化学研究所. 醋酸-水-醋酸乙烯酯三元系气液平衡的研究 I. 液相完全互溶区[J]. 化学学报, 1976, 34(2): 4-18.
- Shanghai Institute of Petrochemistry. Study of the vapor liquid equilibrium data for acetic acid-water-vinyl acetate ternary system I. the mutually miscible liquid phase region[J]. Acta Chimica Sinica, 1976, 34(2): 4-18. (in Chinese)
- [7] 上海石油化学研究所. 醋酸-水-醋酸乙烯酯三元系气液平衡的研究 II. 液相部分互溶区[J]. 化学学报, 1977, 35(1/2): 29-37.
- Shanghai Institute of Petrochemistry. Study of the vapor liquid equilibrium data for acetic acid-water-vinyl acetate ternary system II. the partially miscible liquid phase region[J]. Acta Chimica Sinica, 1977, 35(1/2): 29-37. (in Chinese)

Simulation and optimization of the azeotropic distillation of separating wastewater containing crotonaldehyde

LI QunSheng XIE Lei YUE Kun LI JiaXing AN YongSheng LI ManMan

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The azeotropic distillation of separating wastewater containing crotonaldehyde has been simulated and optimized using Aspen Plus. The stage number, reflux ratio, bottoms to feed ratio and feed position have been explored by means of sensitivity analysis. The optimized process parameters of the first column are as follows: stage number 31, bottoms to feed ratio 0.867 5, reflux ratio of oil phase 23.50, feed stage number 10 and temperature 60 °C; The optimized second tower design parameters are as follows: stage number 40, reflux ratio 4.0, distillate to feed ratio 0.942 and feed stage number 15. Economic analysis showed that the optimized process affords good economic and environmental benefits.

Key words: azeotrope distillation; crotonaldehyde; vinyl acetate; simulation; Aspen Plus

(责任编辑: 吴万玲)