

引用格式: 亓军, 李群生, 汤金龙, 等. 异丁醇-乙醇废水体系分离回收工艺的模拟与优化[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(2): 1-6.

QI Jun, LI QunSheng, TANG JinLong, et al. Simulation and optimization of the separation and recovery process for an isobutanol-ethanol wastewater system[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(2): 1-6.

异丁醇-乙醇废水体系分离回收工艺的模拟与优化

亓 军¹ 李群生^{1*} 汤金龙¹ 安永胜¹ 任钟旗¹ 金君素¹ 尹建平²

(1. 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;

2. 新疆天业集团有限公司, 石河子 832000)

摘 要: 以乙二醇作为萃取剂, 选用 UNIQUAC 热力学模型, 基于 Aspen plus 流程模拟软件对含异丁醇、乙醇工业废水的分离回收工艺进行设计和模拟研究。通过分析萃取剂对乙醇/水相对挥发度的影响, 确定了最佳溶剂比; 基于全年总费用(TAC)最低原则, 确定了各塔的最优工艺操作条件; 并在此条件下, 得到了纯度为 99.9% 的异丁醇和 99.8% 的乙醇, 废水达标排放。最后, 对全流程工艺进行了模拟和经济核算, 得到的 TAC 最低为 325.88×10^3 美元/a, 为异丁醇/水/乙醇分离工艺工业化提供了指导性依据。

关键词: 异丁醇; 萃取精馏; 工业废水; 模拟优化

中图分类号: TQ325.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.02.001

引 言

异丁醇是一种无色、易燃、有特殊气味的有机化合物, 可作为硝酸纤维素的助溶剂, 以及聚乙烯醇缩丁醛、橡胶和多种油类的溶剂^[1-2]。异丁醇作为重要的中间物质被用于食品、医药和化工等多个行业, 此外作为新型生物燃料^[3], 由于具有不易吸水、挥发性低等独特的优势, 美国环保署于 2010 年将异丁醇列入燃料添加剂目录^[4], 表明异丁醇具有广阔的使用前景和市场需求。目前生产异丁醇的方法主要有生物合成法^[5]和化学合成法, 其中, 化学合成法中的丙烯羰基合成法应用最为广泛。在使用羰基合成法制异丁醇时, 会产生含乙醇、异丁醇的工业废水, 进而造成环境污染和资源浪费, 因此通过化工分离的方法实现异丁醇和乙醇的回收势在必行。

异丁醇/水/乙醇体系属于强非理想性体系, 并且乙醇/水、异丁醇/水存在共沸, 难以通过普通精馏实现高纯度分离。近些年来研究者们针对乙醇/水

的分离已经进行了大量的工作, 包括以甘油作为萃取剂的萃取精馏^[6]、以环己烷作为共沸剂的共沸精馏、利用硅基分离膜进行的膜分离等一系列技术。而随着离子液体的兴起, 以离子液体和熔融盐作为萃取剂的萃取精馏^[7]成为一种新的选择。对于异丁醇和水的分离, 采用共沸精馏和萃取精馏的方法已相对成熟, 效果较好的萃取剂是 1,4-丁二醇^[8]。但针对含异丁醇/乙醇工业废水的精馏回收工艺的研究, 目前还没有相关文献进行完整的表述。石会龙等^[9]研究了以丙三醇作为萃取剂的连续萃取精馏工艺实现异丁醇/水/乙醇体系的分离, 但该方法的能耗较高。本文采用乙二醇作为萃取剂, 通过萃取精馏先除去乙醇, 脱除萃取剂后, 对水和异丁醇的分离采用先层析后精馏的方式, 得到了纯度达标的乙醇和异丁醇。与连续萃取精馏相比, 在分离异丁醇和水时不采用萃取精馏进行分离, 降低了能耗; 通过 Aspen plus 模拟计算和优化, 得到最优的工艺参数和全年总费用(TAC), 从而为实际工业应用提供指导。该方案相比连续萃取精馏在经济成本和能耗方面具有更明显的优势。

1 热力学模型选择

异丁醇/水/乙醇体系存在异丁醇/水以及乙醇/水

收稿日期: 2018-06-25

第一作者: 男, 1994 年生, 硕士生

* 通信联系人

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

的共沸,属于强非理想性体系,不含电解质,分离方案中各塔压力为常压,因此依据热力学模型选择原则初步确定溶液理论中非随机(局部)双液体模型方程(NRTL)、Wilson 方程、通用化学模型(UNIQUAC)3 种模型。进一步分析发现,利用 UNIQUAC 活度系数模型预测物系中恒沸物在常压下的沸点和组成,与文献值^[10-12]相比相对误差较小,如表 1 所示。同时有文献表明 UNIQUAC 模型能准确模拟非理想溶液的气液相平衡和液液相平衡性质^[13],故选定 UNIQUAC 活度系数模型。此外,根据文献中的介绍,选择乙二醇^[10,14]作为萃取剂。

表 1 异丁醇/水/乙醇物系的恒沸物分析

Table 1 Analysis of azeotrope of isobutanol-water-ethanol system

纯组分及 共沸物	沸点/℃		质量分数	
	模拟值	实验值	模拟值	实验值
异丁醇	107.68	107.82	1	1
乙醇	78.31	78.30	1	1
水	100.02	100	1	1
异丁醇/水	89.92	89.95	0.631/0.369	0.629/0.371
乙醇/水	78.16	78.20	0.958/0.042	0.955/0.045

2 萃取精馏工艺

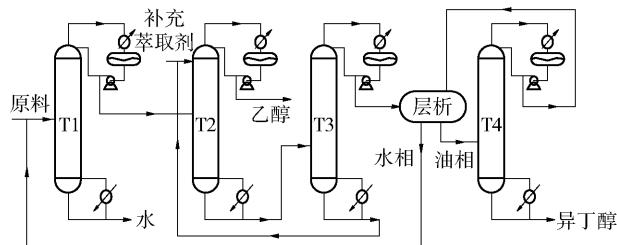
某厂生产过程中产生的有机废水含异丁醇 5% (质量分数,下同),水 86%,乙醇 9%,流率为 1 000 kg/h。由于水量较大,先通过脱水塔 T1 脱除大部分水,减少后续分离过程的能耗,塔顶以共沸物的形式流出,进入塔 T2 进行萃取精馏,萃取剂乙二醇从塔顶加入,在 T2 塔塔顶得到纯度超过 99.8% 的乙醇,塔底物料进入萃取剂回收塔 T3,塔底得到纯度大于 99.99% 的萃取剂,循环回塔 T2;塔顶物料中含水/异丁醇,通过层析,水相回流到塔 T1 进料位置,油相进入异丁醇精制塔 T4,塔顶水/异丁醇的共沸物返回层析器,塔底得到纯度 99.9% 的异丁醇。全流程的分离示意图见图 1。

3 设计参数的计算机模拟与优化

3.1 顺序迭代优化设计

在化工过程的优化中,通常采用 TAC 作为目标函数,需要进行优化的变量包括萃取剂用量 S 、理论板数 N_T 、进料位置 N_F 。通过设计规定来保证各塔产品的纯度,选择回流比 RR 和塔顶馏出量 D 作为

设计规定的变量,优化理论板数 N_T 、进料位置 N_F 与热负荷 Q_R 的关系,最终使目标 TAC 最小。现以萃取精馏塔 T2 为例,介绍工艺参数的优化过程,具体优化流程见图 2。



T1—脱水塔;T2—萃取精馏塔;T3—萃取剂回收塔;T4—异丁醇精制塔。

图 1 工艺流程简图

Fig. 1 Process flow diagram

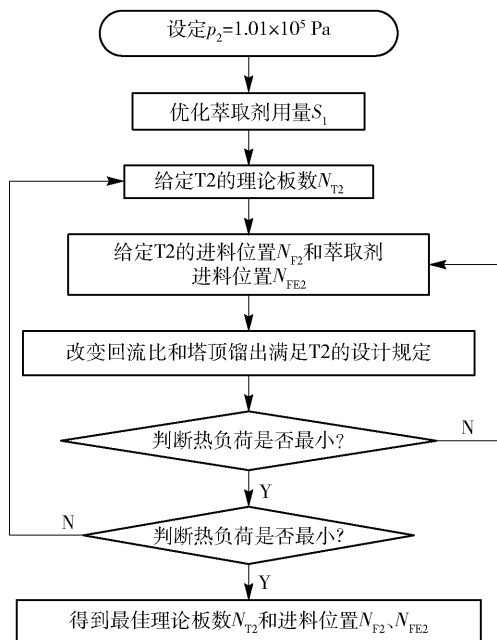


图 2 顺序迭代优化程序示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the sequential iterative optimization program

3.2 脱水塔 T1 的优化

对脱水塔进行脱水时,由于存在循环物流,全流程优化非常困难,因此将循环回 T1 塔的物流作为一股进料,进行单塔优化。规定塔底水的纯度达到 99.997%,回流比作为调节变量,保证达到分离要求时采用最小回流比。改变理论塔板数,并利用灵敏度分析,确定每个理论板数下的最佳进料位置,并得到相应的热负荷数据。塔底热负荷随理论板数的变化曲线如图 3 所示,随着理论板数的增加,塔底热负荷随之减小,同时考虑理论板数增加带来的设备费

用的增加,故选择 14 块板作为最佳理论板数。

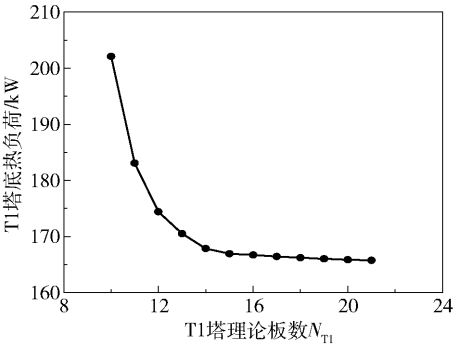


图 3 T1 塔理论板数对塔底热负荷的影响

Fig. 3 Effect of the total stages on the bottom heat duty of T1

进料位置影响着产品的纯度和精馏能耗。对脱水塔进行脱水时,需通过灵敏度分析,得到在每一个理论板数下塔底热负荷随进料位置的变化曲线,确定每个理论板数下的最佳进料位置。在最佳理论板数为 14 的条件下,塔底热负荷随着进料位置的变化关系如图 4 所示,可以发现,当进料位置取第 5 块板时效果最优。

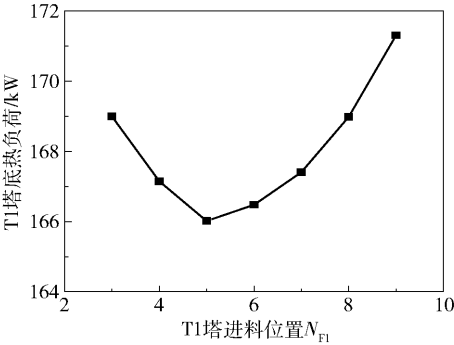


图 4 T1 塔进料位置对塔底热负荷的影响

Fig. 4 Effect of feed stage on the bottom heat duty of T1

3.3 萃取精馏塔 T2 的优化

对乙醇/水的分离采用乙二醇作为萃取剂进行萃取精馏。萃取剂的用量直接影响萃取效果、设备费用和能耗,用量过小,难以实现高纯度分离,用量过大,则会增加萃取精馏塔 T2 和萃取剂回收塔 T3 的能耗和设备费用,因此选择合适的萃取剂用量极为重要。

利用 Aspen plus 模拟软件的分析工具,模拟加入乙二醇时乙醇/水的气液相平衡变化。按照一定的溶剂比 ($m_{\text{萃取剂}}/m_{\text{总}} = 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6$),作出乙醇/水的气液相平衡曲线如图 5 所示。通过分析图 5 中数据发现,随着萃取剂加入量的增加,乙醇/水的相对挥发度增大,当溶剂比超过 0.5 时,相对挥发度的改变幅度减小,萃取剂的作用效果

不再明显。因此,优选溶剂比为 0.5。

前面已经对萃取剂用量进行了优化,优选溶剂比 0.5,即萃取剂加入量为 180 kg/h。通过设定规定保证塔顶、塔底乙醇的质量分数,变量为回流比 RR 和塔顶馏出量 D ,利用灵敏度分析,确定每个理论板数下的最佳进料位置和萃取剂进料位置,得到理论板数和塔底热负荷的关系,如图 6 所示。从图中可以看出,最佳的理论板数 N_{T2} 为 34。

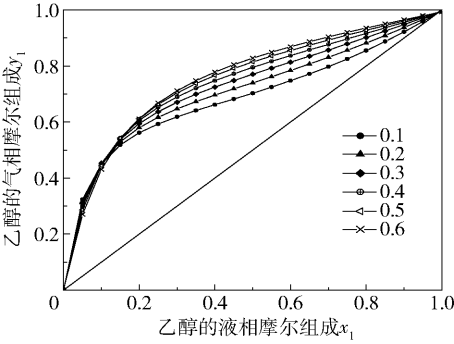


图 5 溶剂比对乙醇/水气液相平衡的影响

Fig. 5 Effect of solvent ratio on vapor-liquid equilibrium of ethanol/water

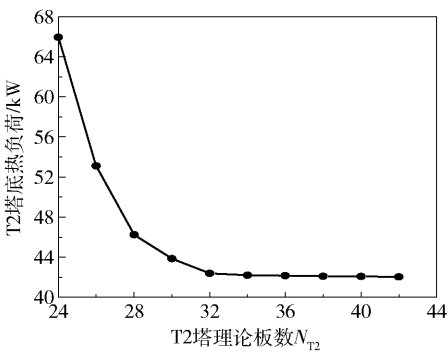


图 6 T2 塔理论板数对塔底热负荷的影响

Fig. 6 Effect of total stages on the bottom heat duty of T2

萃取剂一般从萃取精馏塔的上部加入,在最佳的理论板数下,选定萃取剂的进料位置为第 3、4、5 块塔板时,通过灵敏度分析得到共沸物进料位置与塔底热负荷的关系如图 7 所示。从图中可以看出,共沸物最佳进料位置 N_{F2} 为第 16 块塔板,萃取剂最佳进料位置为第 3 块塔板。

3.4 萃取剂回收塔 T3 的优化

萃取精馏塔 T2 塔底出料中含水、异丁醇、乙二醇,需要通过精馏对乙二醇进行回收。首先规定塔底乙二醇的纯度为 99.99%,通过改变回流比实现,设定塔底出料为 199.995 kg/h,通过灵敏度分析确定理论板数与塔底热负荷的关系,如图 8 所示。可

以看出,最佳理论板数 N_{T3} 为 18。

设定最佳理论板数后,通过灵敏度分析得到进料位置与塔底热负荷的关系,作出塔底热负荷随进料位置的变化曲线,如图 9 所示,从而可确定最佳进料位置 N_{F3} 为第 10 块塔板。

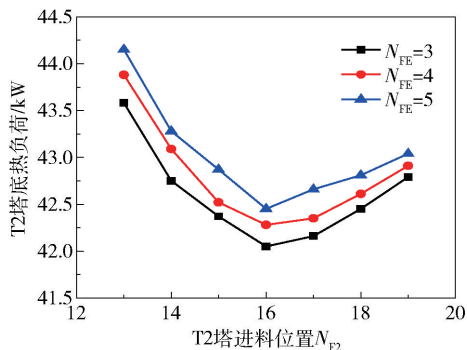


图 7 T2 塔进料位置对塔底热负荷的影响

Fig. 7 Effect of feed stage on the bottom heat duty of T2

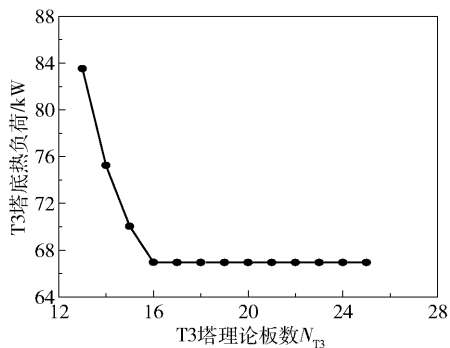


图 8 T3 塔理论板数对塔底热负荷的影响

Fig. 8 Effect of total stages on bottom heat duty of T3

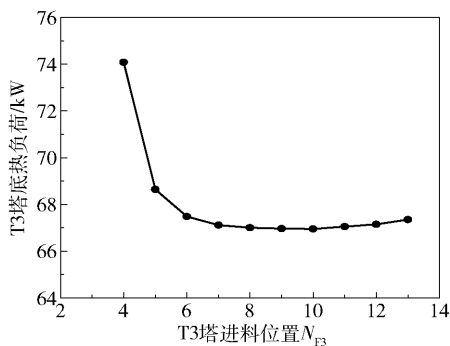


图 9 T3 塔进料位置对塔底热负荷的影响

Fig. 9 Effect of feed stage on bottom heat duty of T3

3.5 异丁醇精制塔 T4 的优化

由层析器分层得到油相和水相,油相通过 T4 塔进行精馏分离。设定塔底异丁醇纯度为 99.9%,塔底出料为 50.10 kg/h,进行灵敏度分析,得到塔底热负荷随理论板数的变化曲线如图 10 所示,可以看出

最佳理论板数 N_{T4} 为 22。

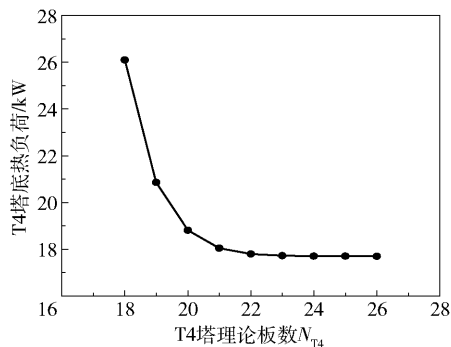


图 10 T4 塔理论板数对塔底热负荷的影响

Fig. 10 Effect of total stages on bottom heat duty of T4

基于最佳理论板数,得到该条件下塔底热负荷随进料位置的变化曲线,如图 11 所示。由图中数据可看出,最佳的进料位置选定为第 10 块塔板。

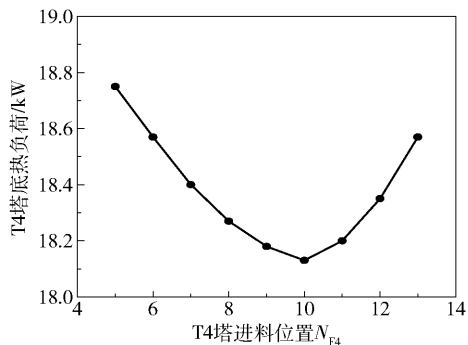


图 11 T4 塔进料位置对塔底热负荷的影响

Fig. 11 Effect of feed stage on bottom heat duty of T4

4 经济核算

对脱水塔 T1、萃取精馏塔 T2、萃取剂回收塔 T3、异丁醇精制塔 T4 分别进行优化,以塔底热负荷为目标函数,得到各塔的最佳工艺参数如表 2 所示。

表 2 各塔最佳工艺参数

Table 2 The best process parameters of each tower

塔编号	理论板数	进料位置	萃取剂 进料	回流比	塔顶压强/ MPa
T1	14	5		0.226	0.1
T2	34	16	3	0.673	0.1
T3	18	10		1.388	0.1
T4	22	10		2.268	0.1

基于以上优化得到的各塔工艺参数,对其进行经济核算,核算依据来源于文献[15],以全年总成本 C_T 作为最终目标函数,包含塔器设备成本和能耗费用,计算公式如下[16]

冷凝器成本

$$C_1 = 7296 (- Q_c / K_1 \Delta T_1)^{0.65} \tag{1}$$

再沸器成本

$$C_2 = 7296 (Q_R / K_2 \Delta T_2)^{0.65} \tag{2}$$

塔器成本

$$C_3 = 17640 D^{1.066} H^{0.802} \tag{3}$$

全年总成本

$$C_T = [(C_1 + C_2 + C_3) / n] + Q_R t P \tag{4}$$

式中, Q_c 、 Q_R 为冷凝器和再沸器的热负荷, kW; K_1 、 K_2 分别为冷凝器和再沸器的传热系数, 数值依次为 0.852 kW/(K·m²)、0.568 kW/(K·m²); ΔT_1 、 ΔT_2 为传热温差, 分别为 13.9 K 和 34.8 K; t 为年操作时数, 8000 h; P 为能耗价格, 11.029 美元/GJ; n 为投资回收期, 通常取为 3 年。

通过 Aspen plus 的塔设备尺寸模拟以及实际工业要求, 对各塔的塔径和塔高进行初步估算, 并计算各塔的设备成本和能耗成本, 分析经济效益, 从而为工业应用提供理论指导。计算结果见表 3。

表 3 经济核算
Table 3 Economic accounting

参数	数值			
	T1	T2	T3	T4
塔径/m	0.4	0.3	0.3	0.3
塔高/m	4.32	11.52	5.76	7.2
冷凝器负荷/kW	-80.21	-36.55	-48.84	-12.05
再沸器负荷/kW	172.01	42.21	66.99	17.97
冷凝器成本/10 ³ 美元	25.30	15.18	18.32	7.38
再沸器成本/10 ³ 美元	29.77	11.95	16.13	6.86
塔器成本/10 ³ 美元	21.48	34.71	19.91	23.81
全年能耗/TJ	4.95	1.22	1.93	0.52
固定成本/10 ³ 美元	76.55	61.84	54.36	38.05
能耗成本/10 ³ 美元	54.59	13.46	21.29	5.74
全年总成本/10 ³ 美元	80.11	34.07	39.41	18.42
总固定成本/10 ³ 美元	230.80			
总能耗成本/10 ³ 美元	95.08			
总成本/10 ³ 美元	325.88			

5 结论

(1) 以乙二醇作为萃取剂, 采用萃取精馏方式对含异丁醇、乙醇的工业废水进行分离回收工艺的设计和模拟, 得到了质量分数为 99.8% 的乙醇和 99.9% 的异丁醇, 废水可以达标排放。

(2) 以全年总费用 TAC 最低为目标, 通过设计规定和灵敏度分析, 对萃取剂用量、进料位置、塔板

数等参数进行优化, 得到了各塔的最佳工艺参数, 即 T1、T2、T3、T4 的理论板数分别为 14 块、34 块、18 块、22 块, 最佳萃取剂用量为 180 kg/h。

(3) 对各塔进行尺寸设计和经济核算, 以投资回收期 3 年计算, 得到全年总费用为 325.88 × 10³ 美元, 实现了对废水的回收利用。

参考文献:

[1] 程佳, 姜春波. 异丁醇生产技术现状及市场分析[J]. 化学工业, 2007, 25(10): 28-31.

CHENG J, JIANG C B. Current status and market analysis of isobutanol production technology[J]. Chemical Industry, 2007, 25(10): 28-31. (in Chinese)

[2] 彭水清. 甲基丙烯醛加氢制异丁醇分离过程研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.

PENG S Q. Refining process of isobutanol synthesized by methylacrolein hydrogenation[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012. (in Chinese)

[3] POTERA C. Forging isobutanol with modified microbes[J]. Genetic Engineering & Biotechnogy News, 2009, 29(10): 18.

[4] WU Y Q, XIE H J, TIAN S P, et al. Isobutanol synthesis from syngas over K-Cu/ZrO₂-La₂O₃ (x) catalysts: effect of La-loading[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 396: 254-260.

[5] 田宇, 王义强, 王启业. 异丁醇生物合成的研究进展[J]. 生物技术通报, 2013(5): 40-44.

TIAN Y, WANG Y Q, WANG Q Y. Research progress of isobutanol biosynthesis[J]. Biotechnology Bulletin, 2013(5): 40-44. (in Chinese)

[6] GIL I D, GÓMEZ J M, RODRÍGUEZ G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer[J]. Computers and Chemical Engineering, 2012, 39: 129-142.

[7] LEI Z G, XI X M, DAI C N, et al. Extractive distillation with the mixture of ionic liquid and solid inorganic salt as entrainers[J]. AIChE Journal, 2014, 60(8): 2994-3004.

[8] 段萌萌, 左涛涛, 史松, 等. 萃取精馏工艺分离水-异丁醇共沸物的研究[J]. 山东工业技术, 2018(12): 63, 124.

DUAN M M, ZUO T T, SHI S, et al. Study on separation of water-isobutanol azeotrope by extractive distillation process[J]. Shandong Industry & Technology, 2018(12): 63, 124. (in Chinese)

- [9] 石会龙, 李成帅, 刘博文, 等. 异丁醇-乙醇-水三元体系精馏分离的模拟与优化[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(3): 44-48.
- SHI H L, LI C S, LIU B W, et al. Simulation and optimization of distillation separation of isobutanol-ethanol-water three-element system[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2018, 47(3): 44-48. (in Chinese)
- [10] 朱登磊, 任根宽. 萃取精馏制取无水乙醇的过程优化研究[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(12): 42-44.
- ZHU D L, REN G K. Process optimization study on extractive distillation for preparation of anhydrous ethanol[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2009, 38(12): 42-44. (in Chinese)
- [11] 周文, 黄雪莉. Aspen Plus 异丁醇-水萃取精馏过程的模拟计算[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(10): 1294-1298.
- ZHOU W, HUANG X L. Simulation and calculation of extractive distillation process of isobutanol-water system using Aspen Plus [J]. Computers and Applied Chemistry, 2011, 28(10): 1294-1298. (in Chinese)
- [12] 李群生, 黄小侨, 张继国, 等. 异丁醇-水-1-丁基-3-甲基四氟硼酸咪唑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), 2010, 37(2): 25-29.
- LI Q S, HUANG X Q, ZHANG J G, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for the isobutanol-water-1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ternary system [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2010, 37(2): 25-29. (in Chinese)
- [13] 董新法, 方利国, 陈砺. 物性估算原理及计算机计算[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 249-253.
- DONG X F, FANG L G, CHEN L. Principle of physical property estimation and computer calculation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 249-253. (in Chinese)
- [14] ZHAO Y T, MA K, BAI W T, et al. Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol[J]. Energy, 2018, 148: 296-308.
- [15] LUYBEN W L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation[J]. Computers and Chemical Engineering, 2013, 50: 1-7.
- [16] 张治山, 李国达, 李桂杰, 等. 苯/甲苯/邻二甲苯精馏系统的稳态模拟与动态控制[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2015, 34(5): 6-13.
- ZHANG Z S, LI G D, LI G J, et al. Steady simulation and dynamic control of benzene/toluene/ortho-xylene distillation system [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2015, 34(5): 6-13. (in Chinese)

Simulation and optimization of the separation and recovery process for an isobutanol-ethanol wastewater system

QI Jun¹ LI QunSheng^{1*} TANG JinLong¹ AN YongSheng¹ REN ZhongQi¹
JIN JunSu¹ YIN JianPing²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Xinjiang Tianye Group Co., Ltd., Shihezi 832000, China)

Abstract: Aspen plus process simulation software has been used to design and simulate the separation and recovery process of industrial wastewater containing isobutanol and ethanol using ethylene glycol as the solvent and the UNIQUAC thermodynamic model. By analyzing the influence of volatility, the optimal solvent ratio was determined. Based on the “total annual cost” (TAC) minimum principle, the optimal operating conditions for each tower were determined. Under these conditions, high purity-isobutanol (99.9wt%) and ethanol (99.8wt%) were obtained, and the wastewater also met emission standards. Finally, simulation and economic calculations were performed on the whole process, and the minimum TAC was found to be 325.88×10^3 US dollars. This paper provides a guiding basis for the industrialization of the separation of isobutanol/ethanol/water mixtures.

Key words: isobutanol; extractive distillation; industrial wastewater; simulation optimization

(责任编辑: 吴万玲)