

引用格式:郑明石,李群生,薛嘉星,等. 萃取精馏分离异丁醇与环己烷的模拟研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020,47(1):13-19.

ZHENG MingShi, LI QunSheng, XUE JiaXing, et al. Simulation of the separation of isobutyl alcohol and cyclohexane by extractive distillation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(1):13-19.

萃取精馏分离异丁醇与环己烷的模拟研究

郑明石¹ 李群生¹ 薛嘉星¹ 彭 翠² 张来勇³ 宋晓玲⁴ 李润超⁵ 王爱军^{6*}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京先锋创新科技发展有限公司, 北京 100080;

3. 中国寰球工程公司, 北京 100012; 4. 新疆天业(集团)有限公司, 石河子 832000;

5. 中国农业大学 信息与电气工程学院, 北京 100083; 6. 西北民族大学 化工学院, 兰州 730030)

摘 要: 异丁醇与环己烷是二元共沸物系, 经过萃取剂的筛选, 采用以苯胺为萃取剂的萃取精馏工艺分离异丁醇与环己烷, 基于全年总费用(TAC)最小的原则, 利用 Aspen plus 对工艺流程进行模拟与优化, 得到优化后的工艺参数: 萃取精馏塔理论板数 38 块, 进料位置第 31 块板, 萃取剂用量 39 kmol/h, 萃取剂进料位置第 9 块板, 回流比 0.517; 溶剂回收塔理论板数 20 块, 进料位置第 13 块板, 回流比 0.246。结果表明, 全年总费用比变压精馏更经济, TAC 降低了 31.15%。本方法可为异丁醇与环己烷的工业分离提供理论依据。

关键词: 异丁醇; 环己烷; 苯胺; 萃取精馏; 模拟研究

中图分类号: TQ325.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.01.003

引 言

异丁醇作为合成气制取低碳醇工艺中的重要产物之一^[1], 不仅可以用作溶剂, 同时也是工业上重要的有机原料。环己烷可用作低碳醇脱水的夹带剂, 作为苯的替代品, 它常用于脱润滑油脂和脱漆剂, 还可以作为制造锦纶、环己醇和环己酮的原料^[2]。

在常压下, 环己烷和异丁醇会形成最低二元共沸物, 共沸组成(质量分数)为异丁醇 12.8%, 环己烷 87.2%, 共沸温度为 79.42 °C, 因此采用常规精馏方法很难实现二者的有效分离。唐健红等^[1]测定了环己烷-乙醇-异丁醇三元气液相实验平衡数据, 并用 NRTL 热力学模型回归得到 3 套二元相互作用参数, 其气液相组成的计算值与实验值相吻合。乔树华等^[3]选用乙醇作共沸剂, 并将共沸精馏工艺与变压精馏工艺在能耗与费用上进行了比较, 结果表明变压精馏更具环保和经济优势。共沸物系的分离一般有共沸精馏^[4]、萃取精馏^[5-6]和变压精

馏^[7]等。本文采用萃取精馏工艺进行模拟研究, 经过萃取剂的筛选, 选用苯胺作为萃取剂, 以全年总费用最低为经济优化目标函数, 利用灵敏度分析工具对萃取精馏的工艺参数进行了优化, 获得了最佳的工艺参数。

1 萃取精馏工艺流程

待分离物系从萃取精馏塔的中下部进入塔中, 萃取剂从塔的中上部进入塔内, 二者充分接触后, 塔顶采出物料质量分数为 99.9% (质量分数, 下同) 的环己烷, 异丁醇与苯胺从塔釜经泵输送至溶剂回收塔, 在溶剂回收塔的塔顶可以得到 99.9% 的异丁醇, 溶剂回收塔的塔釜可以获得高纯度的萃取剂, 经过冷却器冷却后循环使用。由于两塔塔顶馏出物会夹带部分萃取剂, 因此需要在循环物料中补充少量萃取剂。萃取精馏工艺流程如图 1 所示。

2 萃取剂的选择

在萃取精馏设计时, 萃取剂的选择一般需要经过严格的计算筛选^[8-10]。本文通过比较无限稀释相对挥发度的大小来确定合适的萃取剂^[11], 即无限稀释相对挥发度越大, 分离越容易。运用 Aspen plus 软件的“Binary Analysis”功能可以得到不同萃

收稿日期: 2019-06-22

第一作者: 男, 1993 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: 250423518@qq.com

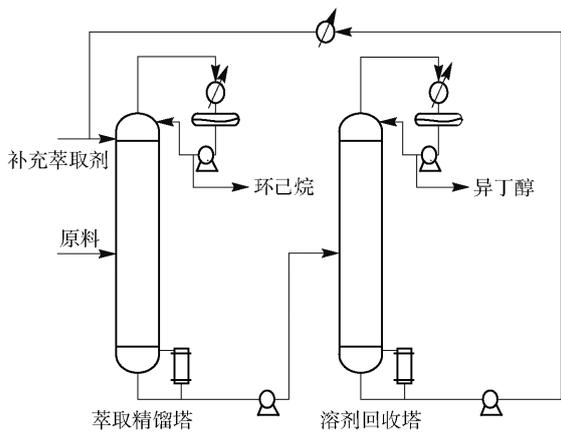


图 1 萃取精馏工艺流程图

Fig.1 Flow chart of the extractive distillation process

取剂存在下的两组分无限稀释 K 值 (K 为相平衡常数), 用式(1)便可计算出不同萃取剂下的无限稀释相对挥发度。

$$a_{i,j}^\infty = \frac{K_{i,s}^\infty}{K_{j,s}^\infty} \quad (1)$$

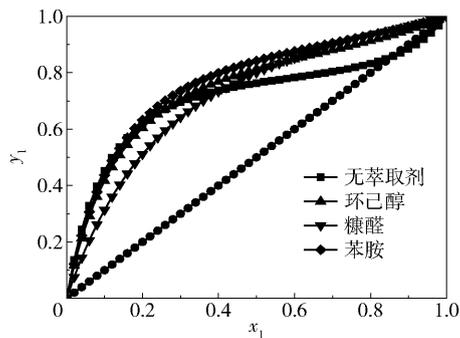
式中, $a_{i,j}^\infty$ 表示无限稀释相对挥发度; $K_{i,s}^\infty$ 表示少量 i 组分在溶剂中的无限稀释 K 值; $K_{j,s}^\infty$ 表示少量 j 组分在溶剂中的无限稀释 K 值; i 表示环己烷, j 表示异丁醇, s 表示萃取剂。

经过筛选, 将 3 种常用的萃取剂—糠醛、苯胺和环己醇进行比较, 得到无限稀释 K 值与无限稀释相对挥发度值, 结果见表 1。从表中可以看出, 采用苯胺作为萃取剂时, 异丁醇-环己烷体系的无限稀释相对挥发度最大。同时, 不同萃取剂的加入对共沸物系的气液相平衡的影响如图 2 所示。从图中可以看出, 苯胺的选择性最强, 并且不与异丁醇或环己烷形成共沸物, 因此选用苯胺作为异丁醇-环己烷体系的萃取剂。

表 1 萃取剂选取结果
Table 1 Selection of extractants

萃取剂	沸点/°C	$K_{1,s}^\infty$	$K_{2,s}^\infty$	$a_{1,2}^\infty$
苯胺	184	4.50	1.50	3
环己醇	160.85	1.35	1.05	1.29
糠醛	161.7	5.61	3.08	1.82

通过剩余曲线可以判断萃取精馏分离的可能性^[12]。图 3 为异丁醇-环己烷-苯胺的剩余曲线图, 图中的 3 个顶点分别为异丁醇、环己烷、苯胺, 其中异丁醇与环己烷形成最低二元共沸物, 剩余曲线由异丁醇-环己烷共沸物指向苯胺高沸物。经分析图



x_1 —液相中环己烷摩尔分数; y_1 —气相中环己烷摩尔分数。

图 2 不同萃取剂对异丁醇与环己烷体系 $y-x$ 相图的影响

Fig.2 Effect of different extractants on $y-x$ phase diagram of the isobutanol-cyclohexane system

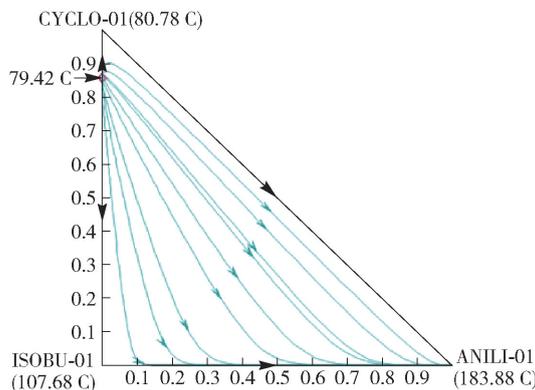


图 3 异丁醇-环己烷-苯胺剩余曲线图

Fig.3 Residual curve

中存在 1 个不稳定点, 3 个稳定节点, 其中异丁醇-环己烷共沸组成为鞍点, 3 种纯物质为稳定节点, 无精馏边界线, 表明苯胺存在下能够分离异丁醇-环己烷混合物。

3 经济优化

本文的经济优化目标函数是全年总费用 (TAC), 设备费用按文献[13]的方法计算, 其中低压蒸汽价格 15 美元/t, 高压蒸汽价格 20 美元/t。全年总费用 C_T 计算公式为

$$C_T = C_V + \frac{C_F}{T_R} \quad (2)$$

式中, C_V 表示能耗费用, 美元/t; C_F 表示设备费用, 美元/t, 主要包括精馏塔设备费用, 冷凝器、冷却器和再沸器设备费用; T_R 表示回收期, 本文将其定义为 3 年。

萃取精馏塔的两个设计规定为:

(1) 调节回流比使塔顶馏出液中环己烷的含量

达到 99.9% (质量分数)；

(2) 调节塔釜采出量使得塔釜环己烷的含量小于 0.01% (质量分数)。

溶剂回收塔的两个设计规定为：

(1) 调节回流比使塔顶馏出液中异丁醇的含量达到 99.9% (质量分数)；

(2) 调节塔釜采出量使得塔釜苯胺的含量大于 99.999% (质量分数)。

对于萃取精馏过程,从能耗与分离效率角度分析,萃取剂的进料温度一般比萃取精馏塔的塔顶温度低 5 ~ 15 °C [14-15],故将萃取剂的进料温度设定为 70 °C。在进行优化前,萃取剂的用量需满足产品纯度的要求,固定萃取精馏塔的理论板数为 52 块,在给定的萃取剂用量的条件下,萃取剂与新鲜原料在最佳的进料位置进料,回流比的变化对产品纯度的影响如图 4 所示。在给定的萃取剂用量下,增大回流比,萃取精馏塔塔顶环己烷的质量分数先增大后减小;固定回流比,随着萃取剂用量的增加,环己烷

的质量分数增大。故萃取剂的用量要大于或等于 31 kmol/h。

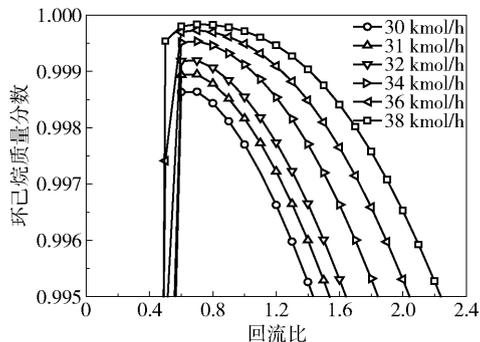


图 4 不同萃取剂用量下回流比对塔顶环己烷含量的影响
Fig. 4 The influence of reflux ratio on the content of cyclohexane at the top of column with different extractant dosages

萃取精馏过程的优化方法采用序贯迭代法,以局部经济最优化为基础,再进行全局经济最优化。迭代优化程序如图 5 所示。

萃取精馏塔的优化步骤如下：

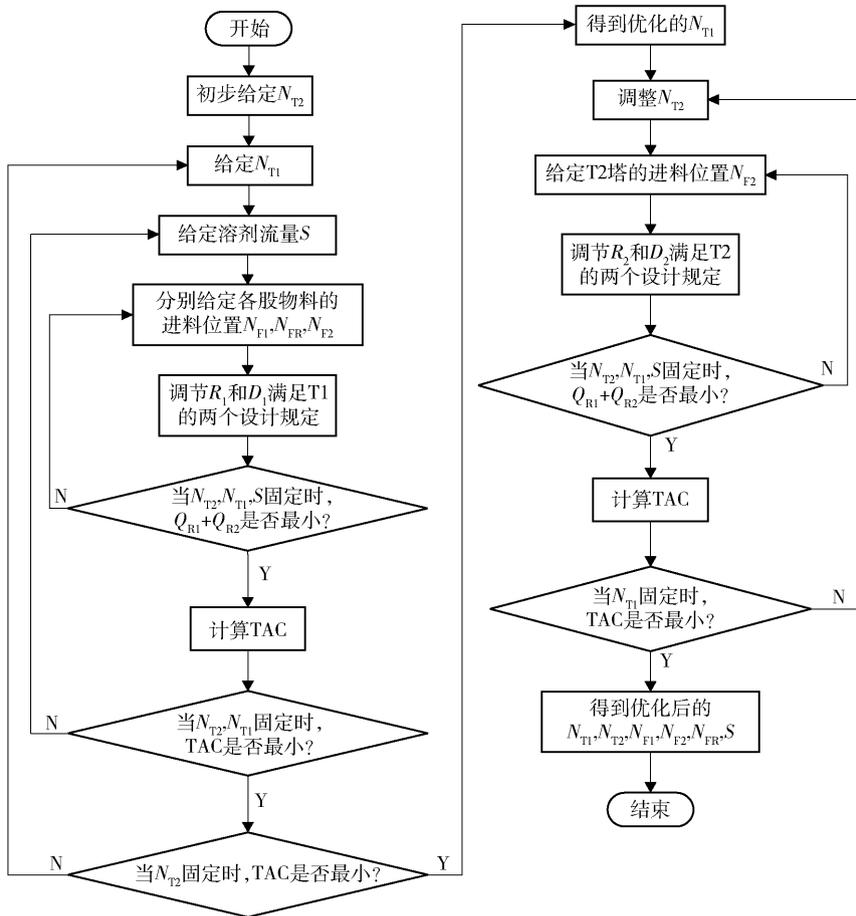


图 5 迭代优化程序图

Fig. 5 Iterative optimization program diagram

- (1) 设定满足分离要求的溶剂回收塔理论板数 N_{T2} ;
- (2) 给定萃取精馏塔的初始理论板数 N_{T1} ;
- (3) 给定初始的溶剂摩尔流量 $S \geq S_{\min}$;
- (4) 给定初始的新鲜原料进料位置 N_{F1} , 萃取剂的进料位置 N_{FR} , 溶剂回收塔的进料位置 N_{F2} ;
- (5) 增加设计规定, 通过调节萃取精馏塔的回流比 R_1 和塔顶流出量 D_1 来满足塔顶和塔釜的环己烷含量的设定值;
- (6) 返回步骤(4), 调整 N_{F1} 、 N_{FR} 、 N_{F2} 使两塔的再沸器热负荷之和最小, 进行下一步;
- (7) 返回步骤(3), 调整 S 使 TAC 最小, 进行下一步;
- (8) 返回步骤(2), 调整 N_{T1} 使 TAC 达到最小值。
- 通过以上的优化过程可以获得最优的 N_{T1} 、 N_{F1} 、 N_{FR} 、 S 。

- 溶剂回收塔优化步骤如下:
- (1) 固定好优化后的萃取精馏塔的工艺参数;
- (2) 给定初始理论板数 N_{T2} ;
- (3) 给定溶剂回收塔的初始进料位置 N_{F2} ;
- (4) 增加设计规定, 通过调节溶剂回收塔的回流比 R_2 和塔顶流出量 D_2 满足塔顶和塔釜的组分含量达到设定值;
- (5) 调整 N_{F2} 使两塔的热负荷 Q_{R1} 、 Q_{R2} 最小, 进行下一步;
- (6) 返回步骤(2), 调整 N_{T2} , 使得 TAC 最小。
- 萃取精馏过程优化后的结果如表 2 和表 3 所示, 从表中数据可以获得最佳的两塔操作参数为: 萃取精馏塔理论板数 38 块, 萃取剂流量 39 kmol/h, 新鲜物料进料位置第 31 块塔板, 萃取剂进料位置第 9 块塔板; 溶剂回收塔理论板数 20 块, 进料位置第 13 块塔板。

表 2 萃取精馏塔优化结果

Table 2 Optimized results for the extractive distillation column

$N_{T1} - N_{T2}$	N_{F1}	N_{FR}	$S/$ ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	R_1	Q_{C1}/kW	$Q_{\text{cooler}}/\text{kW}$	Q_{R1}/kW	$C_V/$ (10^5 美元 $\cdot \text{a}^{-1}$)	$C_F/$ (10^5 美元)	TAC/ (10^5 美元 $\cdot \text{a}^{-1}$)
30 - 20	23	8	47	0.55	644.979	322.8	1237.591	6.07	5.432	7.88
36 - 20	29	9	39	0.546	643.485	267.84	1200.762	5.874	5.643	7.755
38 - 20	31	9	39	0.517	631.141	267.83	1188.419	5.845	5.717	7.751
40 - 20	32	9	38	0.515	630.797	260.95	1183.708	5.819	5.818	7.758
42 - 20	34	9	37	0.514	630.111	254.08	1178.644	5.795	5.901	7.762
44 - 20	36	9	37	0.507	627.067	254.07	1175.6	5.788	5.992	7.785

表 3 溶剂回收塔优化结果

Table 3 Optimized results for the solvent recovery column

$N_{T1} - N_{T2}$	N_{F2}	$S/$ ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	R_2	Q_{C2}/kW	Q_{R2}/kW	$C_V/$ (10^5 美元 $\cdot \text{a}^{-1}$)	$C_F/$ (10^5 美元)	TAC/ (10^5 美元 $\cdot \text{a}^{-1}$)
38 - 18	11	39	0.266	733.738	835.766	5.89	5.641	7.77
38 - 20	13	39	0.246	722.058	824.086	5.845	5.717	7.751
38 - 22	15	39	0.236	716.363	818.391	5.823	5.803	7.758
38 - 24	16	39	0.23	713.039	815.066	5.811	5.887	7.773

4 流程模拟结果

总物料平衡如表 4 所示, 两塔各塔板液相组成和温度如图 6~9 所示。在萃取精馏塔内, 塔顶环己烷含量达到最大, 塔釜环己烷含量达到最小。由于原料温度低, 且引入了环己烷组分, 因此第 31 块塔

板温度突然降低, 环己烷含量突然增大; 由于萃取剂温度低, 且与塔内物料接触后提高了组分间的相对挥发度, 因此第 9 块塔板温度突然减小, 环己烷含量突然增大。在溶剂回收塔内, 环己烷含量接近于 0, 塔顶异丁醇含量达到最大, 塔釜异丁醇含量达到最小。以上结果表明, 异丁醇与环己烷实现了有效

分离。

与变压精馏^[3]相比,总热负荷节省了约 32.06%,TAC 降低了 31.15%。

表 4 物料平衡表

Table 4 Material balance table

流股	总摩尔流量/ 总质量流量/		物料质量分数/%		
	(kmol·h ⁻¹)	(kg·h ⁻¹)	异丁醇	环己烷	苯胺
原料	100	7914.20	46.83	53.17	0
T1 塔顶馏出液	50.05	4211.54	0.08	99.90	0.02
T1 塔釜采出液	88.95	7334.67	50.48	0.01	49.51
T2 塔顶馏出液	49.99	3706.31	99.90	0.02	0.08
T2 塔釜采出液	39.00	3632.04	0.001	微量	99.999
萃取剂补充量	0.04	3.69	0	0	100

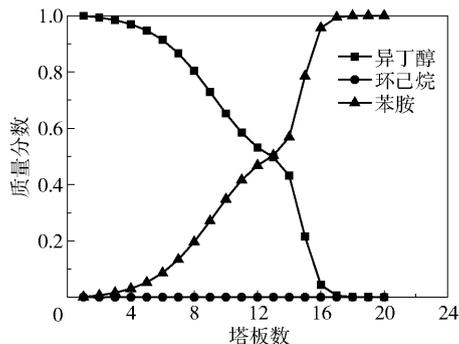


图 8 溶剂回收塔各组分液相组成变化

Fig. 8 Changes in liquid phase composition in the solvent recovery column

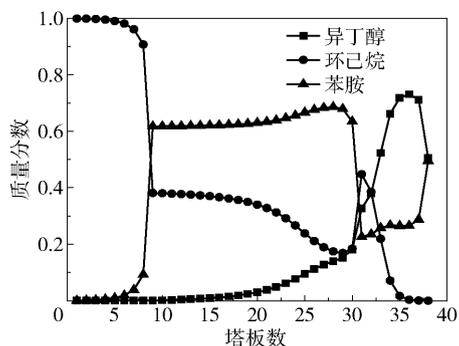


图 6 萃取精馏塔各组分液相组成变化

Fig. 6 Changes in liquid phase composition in the extractive distillation column

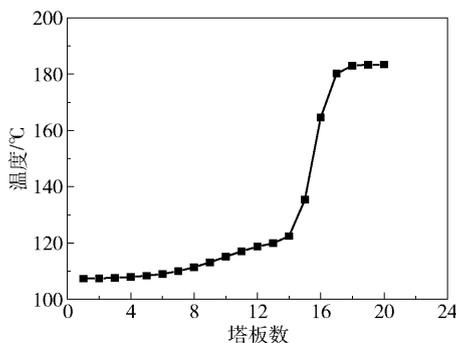


图 9 溶剂回收塔各塔板温度变化

Fig. 9 Temperature variation in each tray of the solvent recovery column

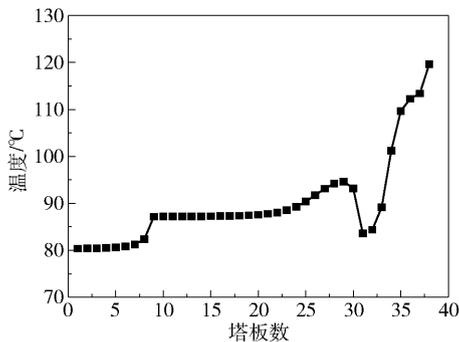


图 7 萃取精馏塔各塔板温度变化

Fig. 7 Temperature variation in each tray of the extractive distillation column

环己烷体系的无限稀释相对挥发度最大,苯胺的选择性最强,且不与异丁醇或环己烷形成共沸物。因此选用苯胺作为异丁醇-环己烷体系的萃取剂。

(2)以全年总费用为经济优化函数,采用序贯迭代法优化萃取精馏过程。最终确定最佳的两塔操作参数为:萃取精馏塔理论板数 38 块,进料位置第 31 块板,萃取剂用量 39 kmol/h,萃取剂进料位置第 9 块板,回流比 0.517;溶剂回收塔理论板数 20 块,进料位置第 13 块板,回流比 0.246。

(3)最终模拟结果显示两塔塔顶环己烷与异丁醇的含量分别达到 99.9%,实现了有效分离,每年投资总费用最小为 7.751×10^5 美元,与变压精馏相比,总热负荷节省了约 32.06%,TAC 降低了 31.15%。

5 结论

(1)通过模拟计算比较糠醛、苯胺和环己醇 3 种萃取剂,结果表明采用苯胺作为溶剂时,异丁醇-

参考文献:

[1] 唐健红,钱仁渊,崔志芹,等. 环己烷-乙醇-异丁醇三元系汽液平衡[J]. 南京工业大学学报, 2003, 25

- (5): 76-79.
- TANG J H, QIAN R Y, CUI Z Q, et al. Vapor liquid equilibrium of cyclohexane-ethanol-isobutanol system[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2003, 25(5): 76-79. (in Chinese)
- [2] 程能林. 溶剂手册[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 164-166.
- CHENG N L. Solvent manual [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 164-166. (in Chinese)
- [3] 乔树华, 刘海军, 史嘉桢, 等. 环己烷/异丁醇共沸体系的共沸精馏和变压精馏流程模拟与优化[J]. 精细与专用化学品, 2019, 27(1): 6-11.
- QIAO S H, LIU H J, SHI J Z, et al. Simulation and optimization of the process of azeotropic distillation and pressure-swing distillation for cyclohexane / isobutanol azeotrope system [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2019, 27(1): 6-11. (in Chinese)
- [4] JANAKEY DEVI V K P, SAI P S T, BALAKRISHNAN A R. Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of n-propanol + water mixture using n-propyl acetate as entrainer[J]. Fluid Phase Equilibria, 2017, 447: 1-11.
- [5] 康伟, 孙平涛, 梁朋, 等. 环己烷-乙酸乙酯萃取精馏分离的研究[J]. 化工进展, 2017, 36(增刊1): 73-79.
- KANG W, SUN P T, LIANG P, et al. Separation of cyclohexane and ethyl acetate by extractive distillation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(Suppl1): 73-79. (in Chinese)
- [6] 王金桃, 聂声波, 胡首碧, 等. 萃取精馏分离四氢呋喃-乙醇共沸物的过程模拟研究[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(8): 52-54.
- WANG J T, NIE S B, HU S B, et al. Separation process simulation of tetrahydrofuran-ethanol azeotrope by extractive distillation[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2018, 47(8): 52-54. (in Chinese)
- [7] LUO B B, FENG H S, SUN D Z, et al. Control of fully heat-integrated pressure swing distillation for separating isobutyl alcohol and isobutyl acetate[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 110: 9-20.
- [8] 高建, 王克良, 李琳, 等. 萃取精馏分离乙醇/水过程中萃取剂的选择[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(9): 40-41, 62.
- GAO J, WANG K L, LI L, et al. Selection of extractant in process of extractive distillation to separate ethanol/water[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2018, 47(9): 40-41, 62. (in Chinese)
- [9] GANI R, BRIGNOLE E A. Molecular design of solvents for liquid extraction based on UNIFAC[J]. Fluid Phase Equilibria, 1983, 13: 331-340.
- [10] BRIGNOLE E A, BOTTINI S, GANI R. A strategy for the design and selection of solvents for separation processes[J]. Fluid Phase Equilibria, 1986, 29: 125-132.
- [11] 王乔毅. 甲缩醛/甲醇分离之萃取精馏与变压精馏的设计与控制[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- WANG Q Y. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation using extractive distillation and pressure swing distillation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012. (in Chinese)
- [12] 刘立新, 李鲁闽, 刘桂丽, 等. 碳酸二甲酯-甲醇共沸体系分离的模拟与控制[J]. 化工进展, 2017, 36(3): 852-862.
- LIU L X, LI L M, LIU G L, et al. Comparison of alternative configurations for separation of dimethyl carbonate-methanol mixture: steady state simulation and dynamic control[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(3): 852-862. (in Chinese)
- [13] LUYBEN W L. Distillation design and control using Aspen™ simulation [M]. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.
- [14] ARIFIN S, CHIEN I L. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(3): 790-803.
- [15] KNIGHT J R, DOHERTY M F. Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(5): 564-572.

Simulation of the separation of isobutyl alcohol and cyclohexane by extractive distillation

ZHENG MingShi¹ LI QunSheng¹ XUE JiaXing¹ PENG Cui² ZHANG LaiYong³
SONG XiaoLing⁴ LI RunChao⁵ WANG AiJun^{6*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Beijing Xianfeng Chuangxin Science & Technology Development Co., Ltd., Beijing 100080; 3. China Huanqiu Contracting & Engineering Corporation, Beijing 100012; 4. Xinjiang Tianye Group Co., Ltd., Shihezi 832000; 5. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083; 6. School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, China)

Abstract: Isobutyl alcohol and cyclohexane form a binary azeotropic system. After comparison of possible extractants, extractive distillation using aniline as an extractant was adopted. The process was simulated and optimized based on the principle of minimum total annual cost (TAC) using Aspen plus. The optimized process parameters were as follows: the theoretical plate number of the extractive distillation column was 38, with feed position of the raw material at the 31st plate, the amount of extractant was 39 kmol/h, with feed position of the solvent at the 9th plate, the reflux ratio was 0.517, the theoretical plate number of the solvent recovery column was 20, with feed position at the 13th plate and the reflux ratio was 0.246. The results show that the process is more economical than pressure swing distillation, and the TAC is reduced by 31%. Our conclusions provide a theoretical basis for the efficient industrial separation of isobutanol and cyclohexane.

Key words: isobutyl alcohol; cyclohexane; aniline; extractive distillation; simulation study

(责任编辑:吴万玲)