萃取精馏分离醋酸仲丁酯－醋酸的过程模拟与优化

王　璐（贵州东华工程股份有限公司，贵州　贵阳　550002）

摘　要：为防止醋酸仲丁酯生产装置在分离过程中产品的水解和提高产品质量，寻求其他的分离工艺，本文以四氢糠醇作为萃取剂分离醋酸仲丁酯和醋酸，采用 Aspen Plus 软件进行萃取精馏的模拟及优化。获得最佳工艺参数：萃取精馏塔塔板数 45 块，萃取剂进料板第 9 块，原料进料板第 17 块，质量回流比 1.5，萃取剂量为 14000kg/h；萃取剂回收塔塔板数 65 块，进料板第 20 块，质量回流比 1.4。在最优参数条件下，醋酸仲丁酯产品回收率高达 99.93%，其质量分数为 99.75%，未反应醋酸和萃取剂回收率分别达 99.63、99.80%，双塔再沸器总热负荷 4440.92kW，满足分离要求。

关键词：萃取精馏；醋酸仲丁酯；醋酸；Aspen Plus

醋酸仲丁酯，为无色、易燃、具有果实味的液体[1]，可溶解多种树脂及有机物，可完全或部分替代价格较高的醋酸正丁酯用作油脂、树脂、涂料、油漆、反应过程、萃取分离过程等的溶剂，价格优势明显。

醋酸仲丁酯的生产方法有醇酯化法和烯烃－醋酸加成法[2、3]，基于炼油装置副产碳四的低廉成本[4]，烯烃－醋酸加成法近年来在工业装置中得到广泛推广。目前，该生产方法均采用加水共沸精馏分离醋酸仲丁酯和醋酸，在共沸精馏塔中，由于醋酸存在，有少量醋酸仲丁酯会发生水解，生成仲丁醇和醋酸。因此，在醋酸仲丁酯市场供大于求的现状下[5]，寻求其他的分离工艺以防止产品的水解和提高产品质量尤为重要。

本文采用萃取精馏塔，以四氢糠醇作为萃取剂分离醋酸仲丁酯和醋酸，通过 Aspen Plus 软件进行分离过程的模拟分析，探寻最佳的萃取剂用量、理论板数、进料位置、回流比，为醋酸仲丁酯生产的分离工艺提供参考。

1　萃取精馏流程的建立

1.1　工艺流程

萃取精馏的工艺流程图如图 1 所示，从脱碳四炭来的醋酸仲丁酯（SBAC）、醋酸（HAC）混合物进入到 T1 塔进行萃取精馏，从 T1 塔顶馏出 SBAC 产品，塔釜排出的醋酸、萃取剂混合物进入到 T2 塔进行精馏，从 T2 塔顶馏出醋酸，塔釜排出的萃取剂返回到 T1 塔循环使用，同时补充一股新鲜萃取剂进入 T1 塔。

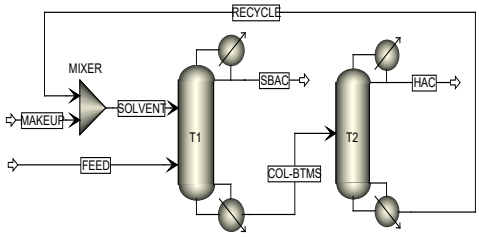

图 1　工艺流程图

1.2　热力学模型

在运用 Aspen Plus 软件进行模拟计算时，物性方法的选择尤为关键，它能直接影响到模拟结果的准确性。对于含醋酸的体系，在气相和液相中均会形成二聚体，造成非理想体系而不能采用平衡关系式，推荐采用 Hayden-O'connell 方程来模拟乙酸的缔合效应[6]。对于酯类体系，常用的活度系数模型有 NRTL、UNIFAC、UNIQUAC、Wilson 模型。因此，本文采用 Aspen Plus 软件中 UNIF-HOC 的物性方法，该方程包含了活度系数方程 UNIFAC 和逸度系数 Hayden-O'Connell 方程的热力学模型。

1.3　萃取剂的选择

如图 2 所示，在醋酸仲丁酯－醋酸物系中，SBAC 的气液相线与辅助对角线距离很近，这是由于醋酸仲丁酯和醋酸的沸点相差较小（约 6℃）导致，说明采用普通精馏方式很难将二者进行分离，需要采取特殊精馏工艺。

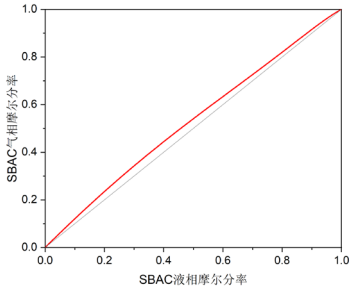

图 2　醋酸仲丁酯 - 醋酸物系 y-x 图

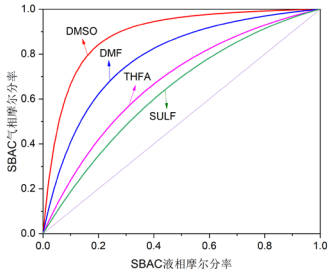

图 3　醋酸仲丁酯 - 醋酸 - 萃取剂物系 y-x 图

本文采用萃取精馏工艺进行模拟计算。在萃取精馏过程中萃取剂的选择非常重要，为寻求最优的萃取剂，按照摩尔比为 1:1 的溶剂比分别加入二甲基亚砜（DMSO）、N、N- 二甲基甲酰胺（DMF）、四氢糠醇（THFA）和环丁砜（SULF），通过 Aspen Plus 软件模拟出醋酸仲丁酯－醋酸－萃取剂物系的 y-x 图（如图 3）。从图 3 中可以看出，4 种萃取剂均能使得气液相线较大地偏离对角线，加入二甲基亚砜偏离最大，加入环丁砜

偏离最小，说明加入 4 种萃取剂均能将 SBAC 和 HAC 分离。由于醋酸和二甲基亚砜、N、N– 二甲基甲酰胺均能形成二元共沸物，导致醋酸与萃取剂难以分离。综合考虑后，本文采用四氢糠醇作为萃取剂。

1.4 进料及模拟初始条件

进料条件参照某企业 5 万 t/a 醋酸仲丁酯生产规模的工艺条件，以碳四分离塔塔釜排出的物料为进料条件：SBAC（6778kg/h）、HAC（8448kg/h）及少量的碳八和碳十二物质；温度：139℃；压力：0.2MPa。模拟计算时忽略掉少量碳八和碳十二物质的影响。

T1、T2 塔均采用 Aspen Plus 里的严格精馏模块（RadFRac），严格精馏计算时需要给出萃取剂用量、理论塔板数、进料位置、回流比、馏出率等参数，根据经验给出了 T1、T2 塔上述参数的初始值，详见表 1。

表 1 模拟参数初始条件

塔名称	理论塔板数	回流比	馏出率 /（kg · h^{-1}）	操作压力	原料进料板数	萃取剂用量 /（kg · h^{-1}）	萃取剂进料板数
T1	70	2	6790	常压	30	15226	10
T2	80	3	8450	常压	45	-	-

2 模拟结果与优化讨论

2.1 萃取精馏塔的优化

2.1.1 理论塔板数的影响

理论塔板数直接影响着混合物的分离效果，塔板数越多分离效果越好，但是塔板数的增加也会导致精馏塔制造成本的增加，因此，选取合理的理论塔板数是精馏塔设计的关键。通过灵敏度分析，模拟理论塔板数对塔顶产品浓度的影响情况，如图 4 所示。

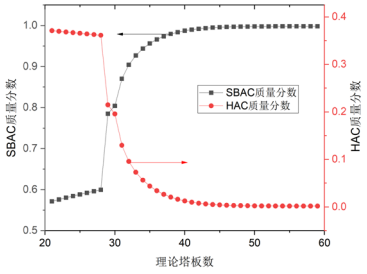

图 4 理论塔板数对塔顶组分浓度的影响

从图 4 的模拟结果可以看出，随着理论塔板数的增加，塔顶 SBAC 浓度逐渐增加，HAC 浓度逐渐降低。当塔板数达到 46 块后，SBAC 浓度的增加趋于平稳，此时塔顶 SBAC 浓度为 99.64%，满足 HG/T 4777–2014《工业用乙酸仲丁酯》优等品（99%）的要求。因此，萃取精馏塔的最佳理论塔板数确定为 46 块。

2.1.2 萃取剂进料位置的影响

在理论塔板数为 46 块，其他参数不变情况下，模拟萃取剂进料板对塔顶组分浓度的影响。如图 5 所示，随着萃取剂进料板的增加，塔顶 SBAC 浓度陡增，当萃取剂进料板为 3~26 块之间时，塔顶 SBAC 浓度趋于稳定，可达到 99% 以上，当萃取剂进料板大于 26 以后，塔顶 SBAC 浓度骤降直至稳定。其中，当萃取剂进料板为 7~9 块时，塔顶 SBAC 浓度达到最大值 99.692%。因此，考虑到进料口下移有利于节省上塔管线的投资，选取第 9 块为萃取剂最佳进料位置。

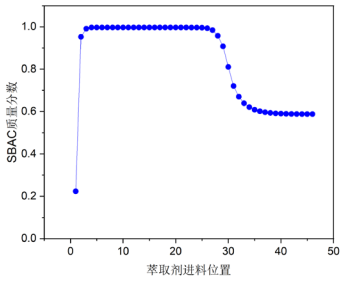

图 5 萃取剂进料位置对塔顶组分浓度的影响

2.1.3 原料进料位置的影响

在理论塔板数为 46 块，萃取剂进料板为第 9 块，其他参数不变情况下，模拟原料进料板对塔顶组分浓度的影响。如图 6 所示，随着原料进料板的增加，塔顶 SBAC 浓度先陡增后逐渐降低，当原料进料板为 14~17 块时，塔顶 SBAC 浓度达到最大值 99.822%。因此，选取第 17 块为原料进料的最佳位置。

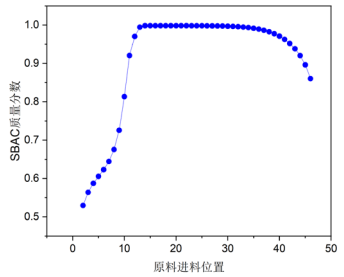

图 6 原料进料位置对塔顶组分浓度的影响

2.1.4 回流比的影响

在理论塔板数为 46 块，萃取剂进料板为第 9 块，原料进料板为第 17 块，其他参数不变情况下，模拟回流比对塔顶组分浓度的影响。如图 7 所示，随着回流比的增加，塔顶 SBAC 浓度陡增，当回流比达到 1.5 后趋于平稳；而再沸器热负荷一直随着回流比的增加而升高。因此，质量回流比选取 1.5 为最优。

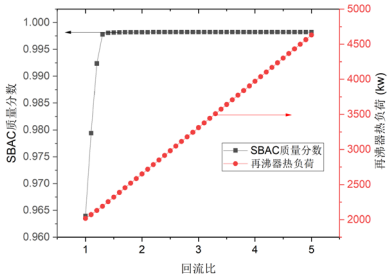

图 7 回流比对塔顶组分浓度及能耗的影响

2.1.5 萃取剂流量的影响

在理论塔板数为 46 块，萃取剂进料板为第 9 块，原料进料板为第 17 块，质量回流比为 1.5，其他参数不变情况下，做灵敏度分析，模拟萃取剂进料量对塔顶组分浓度及能耗的影响。如图 8 所示，随着萃取剂进料量的增加，塔顶 SBAC 浓度逐渐增加，当达到 14000kg/h 后趋于稳定；而再沸器热负荷一直随着萃取剂进料量的增加而升高。因此，确定最优的萃取剂流量为 14000kg/h。

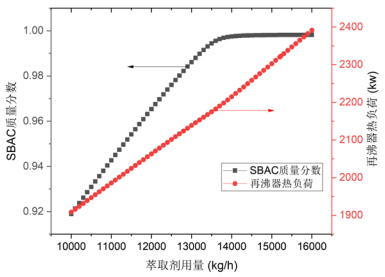

图 8 萃取剂用量对塔顶组分浓度及能耗的影响

2.2 萃取剂回收塔的优化

2.2.1 理论塔板数的影响

在萃取精馏塔优化参数的基础上，模拟萃取剂回收塔理论塔板数对塔顶组分浓度的影响，模拟结果如图 9 所示，随着理论塔板数的增加，塔顶 HAC 浓度逐渐增加，THFA 逐渐降低。当塔板数达到 65 块后，SBAC 浓度的增加趋于平稳，此时塔顶 HAC 浓度为 99.73%，满足反应原料的规格要求。因此，萃取剂回收塔的最佳理论塔板数确定为 65 块。

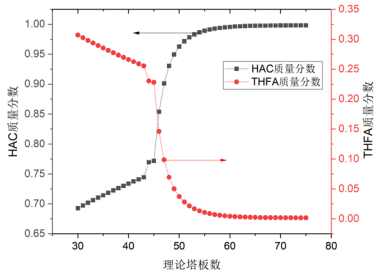

图 9 理论塔板数对塔顶组分浓度的影响

2.2.2 进料位置的影响

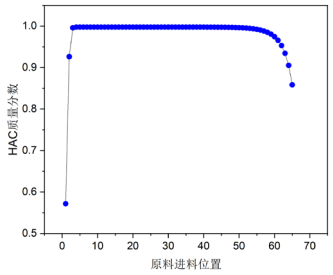

图 10 进料位置对塔顶组分浓度的影响

在萃取剂回收塔塔板数为 65 块，其他参数不变情况下，模拟进料板对塔顶组分浓度的影响。如图 10 所示，随着原料进料板的增加，塔顶 HAC 浓度先陡增后趋于平稳再骤降，当原料进料板为 20 块时，塔顶 HAC 浓度达到最大值 99.775%。因此，选取第 20 块为原料进料的最佳位置。

2.2.3 回流比的影响

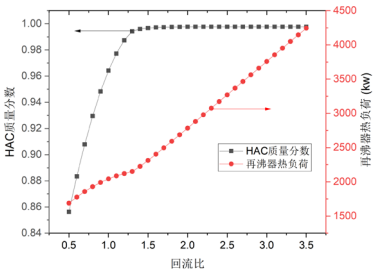

图 11 回流比对塔顶组分浓度及能耗的影响

在萃取剂回收塔塔板数为 65 块，进料板为第 20 块，其他参数不变情况下，模拟回流比对塔顶组分浓度及能耗的影响。如图 11 所示，随着回流比的增加，塔顶 HAC 浓度陡增，当回流比达到 1.4 后趋于平稳，此时塔顶 HAC 浓度可达 99.607%；而再沸器热负荷一直随着回流比的增加而升高。因此，质量回流比选取 1.4 为最优。

2.3 全流程优化的模拟结果

在萃取精馏塔和萃取剂回收塔优化参数的条件下，进行全流程模拟，模拟结果详见表 2。通过优化后，醋酸仲丁酯产品回收率高达 99.93%，其质量分数为 99.75%；未反应的醋酸原料回收率可达 99.63%，其质量分数为 99.61%；萃取剂从两个塔塔顶馏出而损失 28.13kg/h，萃取剂回收率可达 99.80%，质量分数为 99.90%；满足产品质量标准和未反应原料及萃取剂回收要求。萃取精馏塔再沸器热负荷为 2214.94kW，萃取剂回收塔热负荷为 2225.98kW，总热负荷为 4440.92kW。

表 2 优化模拟结果

塔名称	塔顶流股			塔底流股			再沸器热负荷/kW
	组分	质量流量/(kg·h^{-1})	质量分数/%	组分	质量流量/(kg·h^{-1})	质量分数/%	
T1	SBAC	6772.931	99.75	SBAC	5.070	0.02^{3}	2214.94
	HAC	17.065	0.25	HAC	8430.934	37.58	
	THFA	3.66×10^{-3}	5.38×10^{-5}	THFA	13999.996	62.40	
T2	SBAC	5.070	0.06	SBAC	3.42×10^{-33}	2.44×10^{-35}	2225.98
	HAC	8416.803	99.61	HAC	14.138	0.10	
	THFA	28.115	0.33	THFA	13971.870	99.90	

3 结论

①萃取精馏塔优化参数为：塔板数 45 块，萃取剂进料板第 9 块，原料进料板第 17 块，质量回流比 1.5，萃取剂量为 14000kg/h；②萃取剂回收塔优化参数为：塔板数 65 块，进料板第 20 块，质量回流比 1.4；③在最优参数条件下，醋酸仲丁酯产品回收率高达 99.93%，其质量分数为 99.75%，未反应醋酸和萃取剂回收率分别达 99.63、99.80%，双塔再沸器总热负荷 4440.92kW，满足分离要求。

参考文献：

[1] 赵薇 . 醋酸仲丁酯精制过程研究 [D]. 天津 : 天津大学 , 2010.

[2] 李柏春 , 黄岩 , 田淑娜 , 张文林 .C_4 和醋酸合成醋酸仲丁酯的动力学 [J]. 化学工程 ,2013,41(03):46-49.

[3] 胡云光 . 醋酸仲丁酯的应用及其正丁烯法生产技术 [J]. 精细石油化工 ,2000(05):9-12.

[4] 吕洪涛 . 碳四分离新型溶剂及醋酸仲丁酯工艺优化 [D]. 烟台 : 烟台大学 ,2014.

[5] 醋酸供需矛盾恶化 2015 醋酸走势弱 [J]. 乙醛醋酸化工 ,2016(01):41.

[6] 朱登磊 , 谭超 , 等基于 Aspen plus 萃取精馏的概念设计及优化 [J]. 计算机与应用化学 ,2010,27(06):791-795.