



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170243

## 食用级醋酸异丁酯精制工艺模拟与优化

刘艳杰, 王桂英, 戴传波

(吉林省化工分离技术与节能工程实验室, 吉林化工学院, 吉林 132022)

**摘要:** 采用 Aspen Plus 流程模拟软件, 以 1,3-丁二醇为溶剂, 通过对三元剩余曲线特征的分析, 建立双塔萃取精馏醋酸异丁酯精制工艺流程. 考察理论板数、溶剂进料位置、原料进料位置、溶剂比和回流比对分离效果的影响. 模拟结果表明: 在满足产品醋酸异丁酯纯度达到 99.9% 以上的条件下, 优化工艺条件为萃取精馏塔理论板数 50 块、溶剂进料位置第 8 块板、原进料位置第 36 块板、溶剂比 2.4、回流比 2.6; 溶剂回收塔理论板数 10 块、进料位置为第 5 块板、回流比 0.7. 在此工艺条件下, 产品醋酸异丁酯纯度达到 0.999 5(质量分数), 回收率 99.95%, 单位产品热负荷 32.509 GJ/t.

**关键词:** 醋酸异丁酯; 异丁醇; 共沸物; 萃取精馏; 灵敏度分析

**中图分类号:** TQ028.3      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2018)06-0049-04

## Simulation and Optimization of Purification Process for Food Grade Isobutyl Acetate

LIU Yanjie, WANG Guiying, DAI Chuanbo

(Jilin Provincial Chemical Separation Technology and Energy-saving Engineering Laboratory, Jilin University of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

**Abstract:** A two-column extractive distillation process was simulated with 1,3-butanediol as the extractant for purification of isobutyl acetate, while residue curve maps (RCM) and Aspen Plus process simulation software were used as the research methods. The effects of major design parameters, such as theoretical tray number, solvent feeding position, feeding position, mass ratio of extractant to feed (solvent ratio) and reflux ratio on the extractive distillation were investigated. Aimed at IBAC mass fraction of 99.9% in the product, the most appropriate conditions for the process were 50 theoretical trays, the 8th solvent feeding position, the 36th raw material position, solvent ratio 2.4, and reflux ratio 2.6 for the extractive distillation column; 10 theoretical trays, the 5th raw material position, and reflux ratio 0.7 for the solvent recovery column. Under these optimized conditions, the mass fraction of IBAC in the products was 0.999 5, recovery rate 99.95%, and the heat duty for per ton product reached 32.509 GJ/t.

**Key words:** isobutyl acetate; isobutyl alcohol; azeotropic; extractive distillation; sensitivity analysis

醋酸异丁酯 (IBAC) 是无色透明液体, 具有成熟水果香味, 常被作为配制草莓、樱桃、杏仁、葡萄、香蕉等果实香精的调味剂. IBAC 的工业生产流程主要包括酯化、常压蒸馏、脱水、加压蒸馏等过程, 在该流程的酯化产物中含有过量的原料异丁醇 (IBA), 而 IBAC 与 IBA 属于共沸物系<sup>[1]</sup>, 采用普通精馏方法精

制产品 IBAC, 很难达到 GB 28330—2012《食品安全国家标准·食品添加剂使用标准》中规定的食用级纯度要求(质量分数  $\geq 95\%$ ). 目前, 对于共沸体系的分离方法主要有共沸精馏<sup>[2-3]</sup>、萃取精馏<sup>[4-6]</sup>、变压精馏<sup>[7-9]</sup>和膜分离<sup>[10-11]</sup>等. 其中, 萃取精馏是处理近沸点或共沸物等难分离物系有效的工业化方法<sup>[12]</sup>. 本

收稿日期: 2017-09-04; 修回日期: 2017-10-16

基金项目: 吉林省重点科技攻关资助项目(20170204009GX)

作者简介: 刘艳杰(1969—), 女, 吉林松原人, 教授; 通信作者: 戴传波, 教授, daichb@163.com

文以 1, 3-丁二醇(1, 3-BUT)为溶剂, 在保证产品 IBAC 纯度要求条件下, 运用 Aspen Plus 软件对所建立的分 离 IBAC-IBA 共沸物的萃取精馏工艺流程操作参数进行优化, 为食用级 IBAC 的精制提出可行的工艺路线和操作条件.

## 1 模拟部分

### 1.1 热力学模型选择

热力学模型的合理选择和正确使用决定着模拟计算结果的准确性和可靠性. IBAC-IBA 体系属于非理想性较强体系, 故 Wilson、NRTL、UNIQUAC 和 UNIFAC 等模型都可以用于描述该体系的热力学行为<sup>[13]</sup>. 但计算结果表明: 选用 UNIFAC 方程计算常压条件下 IBAC-IBA 的共沸物数据(共沸组成含 0.430 2(质量分数)IBAC, 共沸温度 105.41 °C)与文献[1]给出的共沸组成偏差为 2.02%, 共沸温度偏差为 1.99 °C, 此偏差在工程计算允许范围内, 故本研究计算选用 UNIFAC 模型.

### 1.2 溶剂作用效果考察

萃取精馏是在精馏过程中加入一种新组分(称为溶剂), 由于溶剂分子与被分离物系中各组分分子间作用不同, 而改变组分间的相对挥发度, 使其向着有利于精馏分离的方向改变, 从而使具有共沸点的组分得到有效分离<sup>[12]</sup>. 可见, 萃取精馏溶剂的作用是至关重要的. 选择一种合适的溶剂除了应遵循必备的理化性质要求外, 对于萃取精馏, 所选溶剂必须能改变组分间相对挥发度, 且不与被分离组分形成新共沸物, 方可达到良好分离效果<sup>[14]</sup>. 根据相似相溶原理, 本研究选择 1, 3-BUT 作为 IBAC-IBA 共沸物萃取精馏分离的溶剂. 加入溶剂量不同时, 溶剂对 IBAC 与 IBA 相对挥发度的影响如图 1 所示.

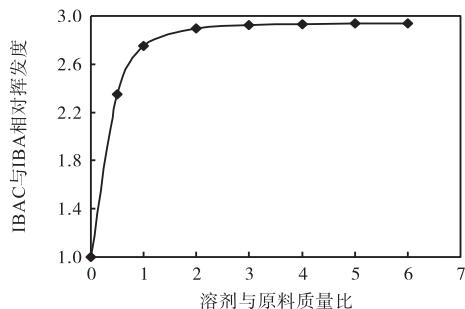


图 1 溶剂对 IBAC 与 IBA 相对挥发度的影响

Fig. 1 Effects of the solvent on the relative volatility of IBAC-IBA

由图 1 可知: 在有溶剂加入时 IBAC-IBA 共沸点消失, 且随着溶剂加入量的增加, IBAC 与 IBA 相对挥发度呈逐渐增大趋势, 说明所选溶剂 1, 3-BUT 对 IBAC 与 IBA 相对挥发度的改变具有明显的作用.

### 1.3 模拟流程可行性分析

剩余曲线是精馏过程研究和设计的重要工具, 可为萃取精馏、共沸精馏等特殊精馏过程的塔序列设计和优化及适宜溶剂的选择提供理论依据<sup>[12, 14]</sup>. 常压下 IBAC-IBA-1, 3-BUT 三元体系的剩余曲线如图 2 所示.

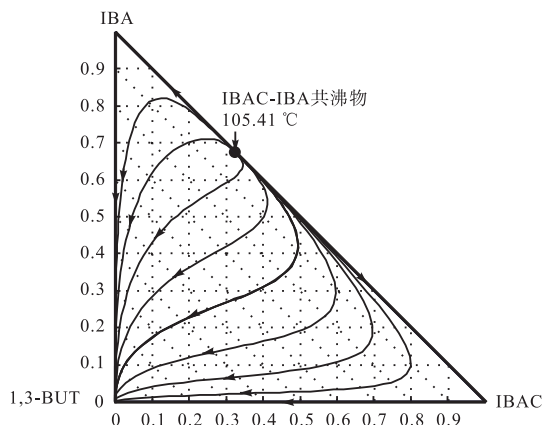


图 2 常压下 IBAC-IBA-1, 3-BUT 体系剩余曲线

Fig. 2 RCM of IBAC-IBA-1, 3-BUT at atmospheric pressure

由图 2 可知: 在给定压力下, 向 IBAC-IBA 体系内加入 1, 3-BUT 并没有生成新共沸物, 且从 IBAC-IBA-1, 3-BUT 体系的剩余曲线构型可知, 该体系仅有 1 个蒸馏区域, 包含 1 个稳定节点(1, 3-BUT)、1 个不稳定节点(IBAC-IBA 共沸物)和 2 个鞍点(IBA 和 IBAC), 符合萃取精馏剩余曲线构型<sup>[12]</sup>, 这进一步表明采用 1, 3-BUT 作为萃取精馏分离 IBAC-IBA 共沸物的溶剂是有效的. 根据蒸馏原理, 分析该体系剩余曲线特性, 建立 IBAC 精制工艺为双塔萃取精馏流程, 在萃取精馏塔塔顶得到产品 IBAC, 塔釜得到 IBA 与 1, 3-BUT 的混合液转移至溶剂回收塔, 通过普通精馏完成溶剂的回收, 并循环至萃取精馏塔再利用, 实现萃取精馏精制 IBAC 的目的.

### 1.4 模拟条件

待精制物料为 30 ~ 50 °C 的含 0.3 ~ 0.5(质量分数, 下同)IBAC 酯化产物处理液, 生产工艺规定精制后产品 IBAC 达到 0.999 以上, 含 IBA 0.001 以下; 回收的 IBA 和 1, 3-BUT 达到可循环利用要求. 本模拟计算中物料温度取 40 °C, IBAC 质量分数取 0.4.

采用 Aspen Plus 软件的 DSTWU 模型、RadFrac

模型、Design Specs 和 Sensitivity 灵敏度分析工具,以萃取精馏塔塔顶 IBAC 和 IBA 的质量分数为约束变量,再沸器热负荷最低为目标函数,针对本研究所建立的 IBAC 精制流程,完成理论板数、溶剂进料位置、原料进料位置、溶剂比(溶剂质量与原料混合物质量之比)和回流比等工艺参数的优化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理论板数对分离效果的影响

理论板数与塔顶 IBAC 和 IBA 质量分数及再沸器热负荷关系曲线如图 3 所示。

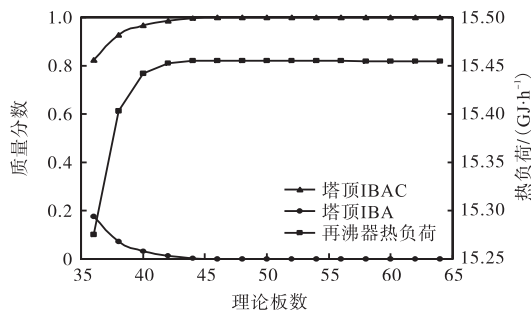


图 3 理论板数对分离效果的影响

Fig. 3 Effects of the theoretical tray on the extractive distillation

由图 3 可知:伴随理论板数逐渐增加,塔顶 IBAC 质量分数呈逐渐增大趋势,再沸器热负荷呈先增大而后略微减小趋势。当理论板数为 46 块时,产品 IBAC 质量分数已达到工艺规定要求。综合考虑分离要求、设备投资及能耗问题,理论板数取 46~52 块为宜,在此范围内,再沸器热负荷变化幅度很小。本研究取 50 块作为模拟计算值。

### 2.2 溶剂进料位置对分离效果的影响

溶剂进料位置与塔顶 IBAC 和 IBA 质量分数及再沸器热负荷关系曲线如图 4 所示。由图 4 可知:溶剂进料位置自塔顶向下移动过程中,产品 IBAC 质量分数呈先增大后减小趋势。溶剂进料位置在第 2~4 块板时,虽然产品 IBAC 质量分数呈增大趋势,但未达到工艺规定要求,主要是溶剂回收段塔板数太少,溶剂被气体夹带至冷凝器,导致产品质量分数降低;当溶剂进料位置下移至第 8 块板时,IBAC 质量分数达到最大(0.999 6),但继续下移时,产品 IBAC 质量分数呈下降趋势,主要是由于精馏段的缩短,溶剂与被分离组分接触不良,难以发挥改变组分间相对挥发度的作用。综合考虑分离效果和能耗问题,溶剂进料

位置取在第 6~10 块板为宜,在此范围内,再沸器的热负荷变化幅度很小。本文研究中取第 8 块板作为模拟计算值。

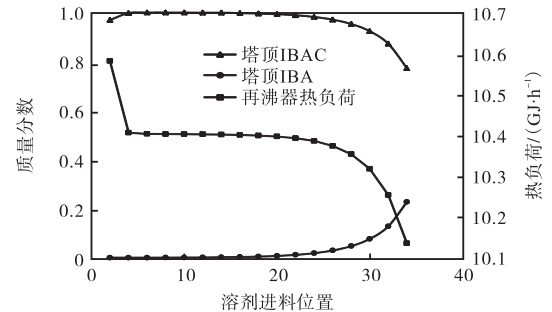


图 4 溶剂进料位置对分离效果的影响

Fig. 4 Effects of the solvent feed-position on the extractive distillation

### 2.3 原料进料位置对分离效果的影响

原料进料位置与塔顶 IBAC 和 IBA 质量分数及再沸器热负荷关系曲线如图 5 所示。由图 5 可知:原料进料位置自上向下移动过程中,产品 IBAC 质量分数呈先增大后减小趋势。原料进料位置在第 10~28 块板时,由于精馏段塔板数的减少,对 IBAC-IBA 的分离是不利的;但随着进料位置的下移,IBAC-IBA 分离效果得到明显改善,当下移至第 36 块板时,产品 IBAC 质量分数达到最大(0.999 5)。综合考虑分离效果和能耗问题,适宜原料进料位置取在第 32~40 块板为宜,在此范围内,再沸器热负荷变化幅度很小。本研究取第 36 块板作为模拟计算值。

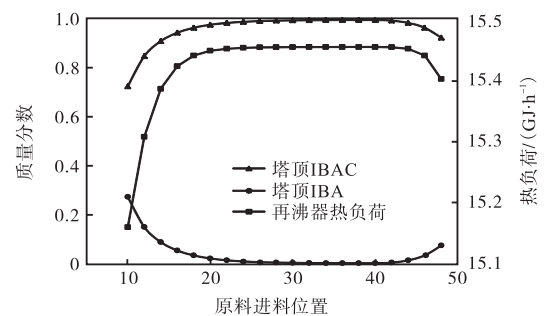


图 5 原料进料位置对分离效果的影响

Fig. 5 Effects of the mixture feed-position on the extractive distillation

### 2.4 溶剂比对分离效果的影响

溶剂比与塔顶 IBAC 和 IBA 质量分数及再沸器热负荷关系曲线如图 6 所示。

由图 6 可知:随着溶剂比的增大,产品 IBAC 质量分数呈逐渐增大趋势。当溶剂比增大至 2.0 时,产品 IBAC 质量分数已达到工艺规定要求;当继续增大

溶剂比至 2.8 以上时,产品 IBAC 质量分数增大幅度不大,虽然通过增大溶剂比可提高分离效果,但必将增大再沸器热负荷作为代价,同时增加了溶剂回收塔处理量.综合考虑分离效果、能耗和溶剂回收塔负荷问题,适宜溶剂比取在 2.0~2.8 为宜,在此范围内,再沸器热负荷变化幅度较小.本研究取 2.4 作为模拟计算值.

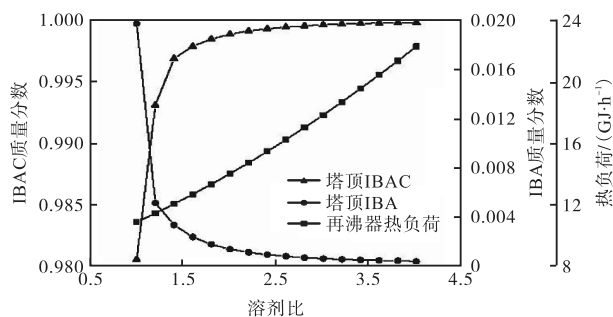


图6 溶剂比对分离效果的影响

Fig. 6 Effects of the solvent ratio on the extractive distillation

## 2.5 回流比对分离效果的影响

回流比与塔顶 IBAC 和 IBA 质量分数及再沸器热负荷关系曲线如图 7 所示.由图 7 可知:随着回流比的增加,产品 IBAC 质量分数呈先增大后减小的趋势.在回流比为 2.6 时,产品 IBAC 质量分数达到最大值 0.999 6;当回流比继续增大时,产品 IBAC 的质量分数呈明显下降趋势,IBA 的质量分数呈明显上升趋势,这主要是由于回流比过大,富余的 IBAC 降低了塔内的萃取剂浓度,使得更多的 IBA 进入塔顶.再沸器热负荷随回流比的增大呈增大趋势,综合考虑分离效果和能耗问题,适宜回流比取在 2.2~3.0 为宜,在此范围内,再沸器热负荷变化幅度较小.本研究取 2.6 作为模拟计算值.

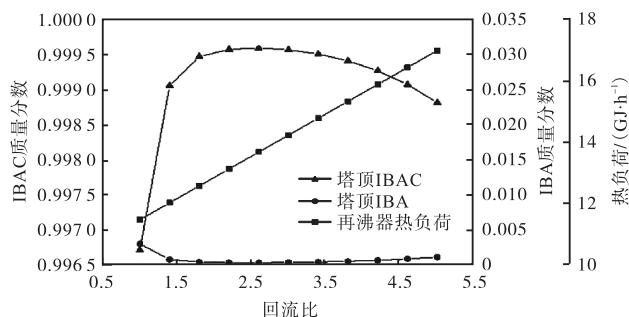


图7 回流比对分离效果的影响

Fig. 7 Effects of the reflux ratio on the extractive distillation

## 2.6 优化结果

在萃取精馏塔优化计算结果范围内,取模拟计算

工艺条件,即理论板数 50 块、溶剂进料位置第 8 块板、原料进料位置第 36 块板、溶剂比 2.4、回流比 2.6.根据此工艺条件下的计算结果,采用上述相同的模拟优化方法,可得到溶剂回收塔优化的工艺参数,即理论塔板数 10 块、进料位置第 5 块板、回流比 0.7.在此优化的工艺条件下,产品 IBAC 质量分数 0.999 5、IBA 质量分数 0.000 2、1,3-BUT 质量分数  $1.213 \times 10^{-10}$ ,产品 IBAC 回收率 99.95%,完全达到生产工艺规定的产品 IBAC 的精制要求.在此工艺条件下,萃取精馏塔再沸器热负荷 13.922 GJ/h,溶剂回收塔再沸器热负荷 0.693 GJ/h,单位产品热负荷为 32.509 GJ/t.

## 3 结论

(1)基于 1,3-BUT 对 IBAC-IBA 共沸体系相对挥发度影响的考察及 IBAC-IBA-1,3BUT 三元体系剩余曲线的分析,可知:1,3-BUT 可作为 IBAC-IBA 共沸体系萃取精馏精制 IBAC 的有效溶剂,所建立的萃取精馏流程是可行的.

(2)对萃取精馏精制 IBAC 工艺条件的优化结果为:萃取精馏塔理论板数 50 块、溶剂进料位置第 8 块板、原进料位置第 36 块板、溶剂比 2.4、回流比 2.6;溶剂回收塔理论板数 10 块、进料位置第 5 块板、回流比 0.7.在此优化工艺条件下,产品 IBAC 回收率 99.95%,单位产品热负荷为 32.509 GJ/t,产品 IBAC 质量分数 0.999 5、IBA 质量分数 0.000 2,达到生产工艺规定的产品精制要求.

## 参考文献:

- [1] 程能林. 溶剂手册[M]. 4 版. 北京:化学工业出版社, 2008.
- [2] 熊帅,华超,宁国庆,等. 共沸精馏分离烯丙醇-水的工艺模拟及优化[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(7): 735-740.
- [3] 陈勇攀,于洋,白鹏. 共沸精馏分离丙炔醇-丁炔二醇-水的模拟及优化[J]. 现代化工, 2014, 34(3): 139-142.
- [4] 王克良,李静,黄禹,等. 离子液体萃取精馏分离乙醇和 2-丁酮共沸体系的过程模拟[J]. 现代化工, 2017, 37(5): 185-188.
- [5] 陈琦,顾正桂. 萃取精馏法分离正丁醇-异丁醇的模拟和实验研究[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(1): 113-116.

(下转第 57 页)