

# 正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇萃取精馏工艺 经济 - 环境 - 安全多目标优化

朱子豪<sup>1</sup>, 樊松迪<sup>2</sup>, 冯雅旋<sup>1</sup>, 冯泽民<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>重庆科技大学安全科学与工程学院, 重庆

<sup>2</sup>重庆大学化学化工学院, 重庆

收稿日期: 2025年8月25日; 录用日期: 2025年10月16日; 发布日期: 2025年10月27日

## 摘 要

本文针对正己烷、乙酸乙酯和乙醇三元共沸混合物的分离难题, 设计并优化了一种以二甲基亚砜(DMSO)为萃取剂的萃取精馏工艺。通过将Aspen Plus与Python相结合, 构建了多目标优化框架, 并采用NSGA-II算法以最小化年度总成本(TAC)、CO<sub>2</sub>排放量和本质安全指数为优化目标。结果表明, 三个优化目标之间存在显著的权衡关系, 然而, 利用基于熵权重的TOPSIS方法能够识别出实现平衡性能的最优解。优化后的工艺流程中, 正己烷、乙酸乙酯和乙醇的产品纯度分别达到99.90%、99.96%和99.96%, 以3年投资回收期计算, TAC为 $29.95 \times 10^5$  \$/a。CO<sub>2</sub>排放量为1493.69 kg-CO<sub>2</sub>/h, 本质安全指数为240.76。

## 关键词

萃取精馏, 多目标优化, 本质安全, 工艺优化, 多准则决策

# Integrated Economic, Environmental, and Safety Multi-Objective Optimization of Extractive Distillation for N-Hexane-Ethyl Acetate-Ethanol Separation

Zihao Zhu<sup>1</sup>, Songdi Fan<sup>2</sup>, Yaxuan Feng<sup>1</sup>, Zemin Feng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Safety Science and Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

<sup>2</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing

Received: August 25, 2025; accepted: October 16, 2025; published: October 27, 2025

\*通讯作者。

文章引用: 朱子豪, 樊松迪, 冯雅旋, 冯泽民. 正己烷-乙酸乙酯-乙醇萃取精馏工艺经济-环境-安全多目标优化[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(6): 307-321. DOI: 10.12677/hjct.2025.156029

## Abstract

This study addresses the separation challenge of the ternary azeotropic mixture of *n*-hexane, ethyl acetate, and ethanol by designing and optimizing an extractive distillation process using dimethyl sulfoxide (DMSO) as the entrainer. A multi-objective optimization framework was developed by integrating Aspen Plus with Python, and the NSGA-II algorithm was employed with the objectives of minimizing the total annual cost (TAC), CO<sub>2</sub> emissions, and process route index. The results indicate significant trade-offs among the three objectives; however, the entropy-weighted TOPSIS method successfully identified an optimal solution that achieves balanced performance. In the optimized flowsheet, the product purities of *n*-hexane, ethyl acetate, and ethanol reached 99.90%, 99.96%, and 99.96%, respectively. With a payback period of three years, the TAC was calculated as  $29.95 \times 10^5$  \$/a, while CO<sub>2</sub> emissions and the process route index were 1493.69 kg-CO<sub>2</sub>/h and 240.76, respectively.

## Keywords

Extractive Distillation, Multi-Objective Optimization, Inherent Safety, Process Optimization, Multi-Criteria Decision Making

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在化学工业生产过程中，混合物的高效分离是保证产品纯度、提升工艺经济性的关键环节。正己烷(*n*-Hexane, HE)、乙酸乙酯(Ethyl Acetate, EA)和乙醇(Ethanol, EtOH)作为基础化工产品，广泛应用于溶剂、合成原料等领域，其混合物的分离提纯一直是研究的热点与难点。然而，在常压(1 atm)条件下，这三种物质共沸特性给常规精馏工艺带来了极大挑战。正己烷、乙酸乙酯和乙醇两两之间会形成三个均相最低共沸物：乙酸乙酯(33.86 mol%)与正己烷(66.14 mol%)在 65.07℃ 下形成共沸物；正己烷(66.18 mol%)与乙醇(33.82 mol%)在 58.35℃ 下形成共沸物；乙酸乙酯(55.33 mol%)与乙醇(44.67 mol%)在 71.81℃ 下形成共沸物。这种复杂的共沸行为，使得常规精馏工艺难以实现各组分的高纯度分离，因此，探索更高效的非常规分离技术迫在眉睫。

在工业领域，针对含共沸物或相对挥发度较低的混合物体系的分离，共沸精馏、变压精馏和萃取精馏等非常规精馏技术已得到广泛应用[1]。其中，共沸精馏的可行性依赖于是否存在具有更低共沸温度的非均相共沸物；变压蒸馏则取决于共沸组成随操作压力变化的敏感性。因此，这两种技术更适用于二元共沸混合物的分离。相比之下，萃取精馏通过引入额外的夹带剂(又称溶剂)来打破共沸物或改变混合物中各组分的相对挥发度，在处理多组分共沸体系时，展现出更优异的性能和更广泛的适用性，已成为解决多共沸物分离难题的重要技术路径[2]。

近年来，众多学者针对不同共沸体系对萃取精馏与其他分离技术的性能进行了对比研究。Luyben[3, 4]在丙酮-甲醇和丙酮-氯仿体系的研究中发现，从经济和能耗两方面考量，萃取精馏均优于变压蒸馏；Iqbal 等[5]的研究则表明，在二氯甲烷-甲醇体系的分离中，萃取精馏相比热集成变压蒸馏和共沸蒸馏，可分别节省 27.62% 和 30.84% 的年度总成本(Total Annual Cost, TAC)，同时减少 4.09% 和 51.9% 的能耗。

不过,也有研究指出,在乙醇-四氢呋喃[6]、乙腈-正丙醇[7]、异丙醇-二异丙醚[8]等体系中,变压蒸馏的经济性更优,这主要取决于共沸物对压力的敏感程度。由此可见,若能为目标体系筛选出合适的夹带剂,萃取精馏在降低成本和能耗方面的优势将更为显著。因此,针对正己烷-乙酸乙酯-乙醇这种多共沸物体系,筛选高效夹带剂,对设计萃取精馏工艺,实现其分离具有重要的研究意义。

随着研究的深入,萃取精馏工艺的设计与优化方法不断完善。Shen 等[9]提出了从溶剂筛选到塔结构配置的系统化设计流程;Hu 等[10]开发了用于均相萃取精馏的有机与离子液体溶剂筛选方法;Kiss 和 Suszwalak [11]研究的萃取隔壁塔在生物乙醇脱水过程中实现了超过 10%的节能效果。尽管萃取精馏在多共沸物分离中展现出巨大潜力,但工艺的优化设计仍面临多重挑战。传统的优化研究多聚焦于单一目标(如最小化 TAC 或能耗),而忽略了实际工业生产中经济、环境与安全性能之间的矛盾[12]。通常,降低能耗可能导致设备投资增加,提升工艺安全性可能需要牺牲部分经济性。在当前“双碳”目标与安全生产要求日益严格的背景下,仅考虑单一目标的优化已无法满足可持续发展的需求。因此,将 TAC、二氧化碳排放量和本质安全指数纳入多目标优化框架,实现三者的协同优化,成为解决目标冲突、提升工艺综合性能的必然选择[13][14]。

自 Kletz [15]于 1978 年提出“消减而非控制”的本质安全理念后,形成了指数化与专家系统并行的发展脉络。早期有 Dow FEI [16]/Mond FETI [17]火灾爆炸指数;继而出现以多变量与环境权重综合评价危险程度的 HIRA [18]与 SWeHI [19];Heikkilä 等[20]将反应热、爆炸极限、有毒物含量、工艺温度和压力等集成后形成本质安全指数(ISI)。近年来,这些方法与过程综合、风险经济性及人因工程耦合以提升整体安全性。在工艺早期方案比选中,工艺路径指数(PRI)以爆炸性为核心,对不同合成路线进行量化排序,简洁、敏感,且便于与其他指标联用,适合作为早期本质安全筛选的落脚点[21]。

基于上述背景,本研究针对正己烷-乙酸乙酯-乙醇这一难分离的多共沸物体系,以萃取精馏工艺为研究对象,通过多目标优化方法平衡经济、环境与安全性能。研究将首先筛选合适的夹带剂,设计基础萃取精馏工艺;构建以 TAC、二氧化碳排放量和本质安全指数为目标的多目标优化模型,通过智能算法求解多目标优化问题,获得最优工艺参数。这一研究不仅可为该体系的高效分离提供技术支撑,更可为多目标优化在复杂化工过程中的应用提供参考,具有重要的理论与实际意义。

## 2. 热力学模型及萃取剂选择

热力学模型的选取对流程模拟的准确性至关重要。根据冯等[22]的前期研究,本文选用 NRTL 模型作为物性方法,预测混合的物汽液平衡图,二元交互参数采用软件数据库内置参数。图 1 为正己烷-乙酸乙酯-乙醇三元体系的残余曲线图,三组分两两之间均形成最低共沸物,三条精馏边界线将残余曲线图分为三个区域,使其很难用常规精馏工艺实现正己烷-乙酸乙酯-乙醇混合物的分离。表 1 为正己烷-乙酸乙酯-乙醇溶液的纯组分沸点及共沸点温度和组成,其中正己烷和乙醇共沸点的温度最低,为不稳定点。

萃取剂的选择是影响萃取精馏过程能耗的关键因素,也决定着萃取精馏工艺是否可行。萃取精馏过程常见的萃取剂有二甲亚砜(DMSO)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙二醇(EG)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)。图 2 为正己烷乙酸乙酯体系与待选萃取剂之间的三元残余曲线图。图 2(c)表明,萃取剂 EG 和正己烷形成了新的共沸点,共沸温度为 68.65℃,因此不适宜选为萃取剂。正己烷-乙酸乙酯体系与 DMSO、EG 和 DMF 三组分体系溶液均形成液液共存区。等挥发度曲线与正己烷浓度曲线交于  $x_p$  点,其值越大,越接近目标分离物正己烷,萃取剂的萃取性能也越好。图 2 中 DMSO、NMP 和 DMF 的  $x_p$  分别为 0.528、0.86 和 0.728 的点,因此,对于分离正己烷和乙醇共沸物,萃取剂萃取能力排序为 NMP > DMF > DMSO。

图 3 为正己烷-乙醇体系、乙酸乙酯-乙醇体系与待选萃取剂之间的三元残余曲线图。由图可知,

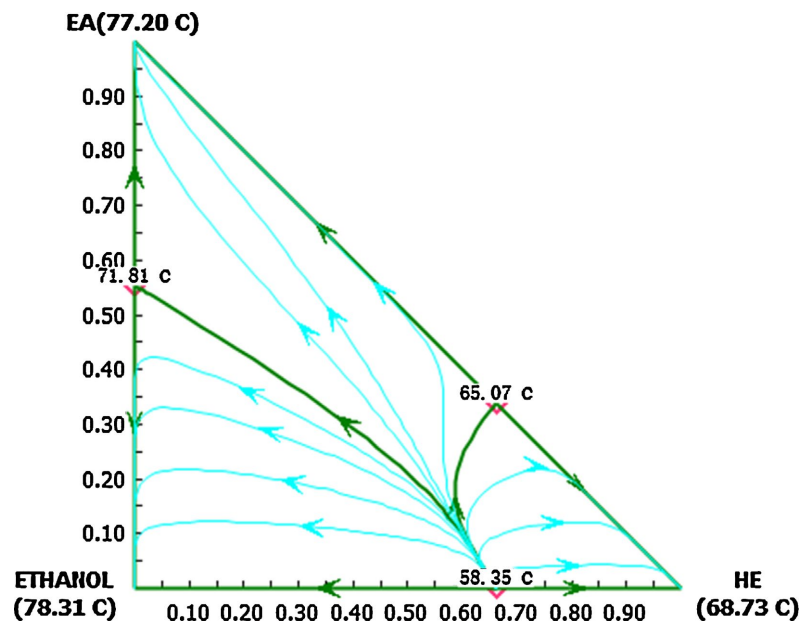
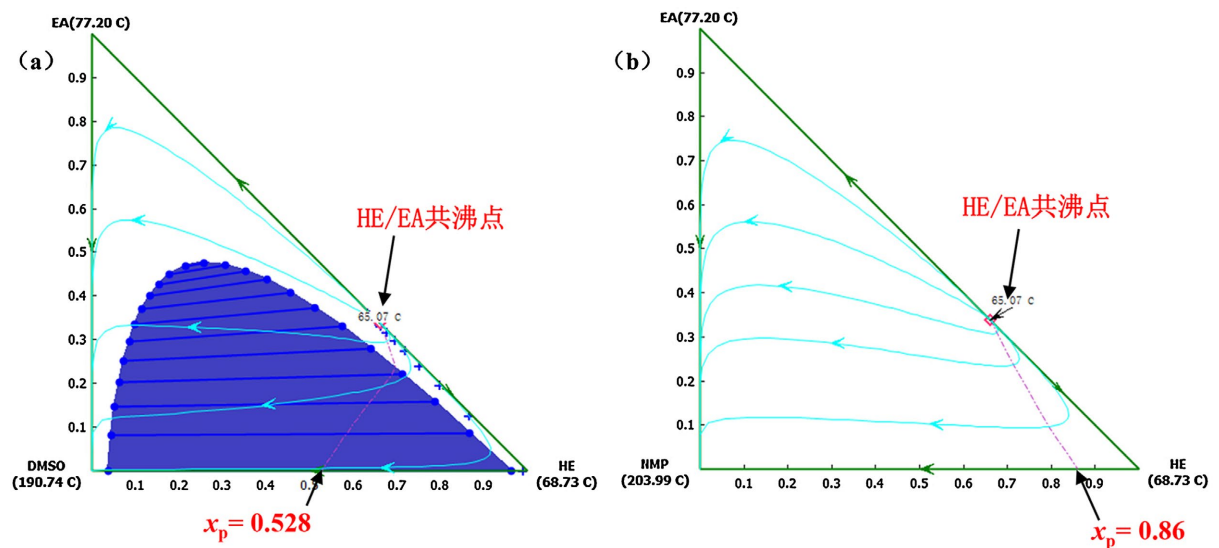
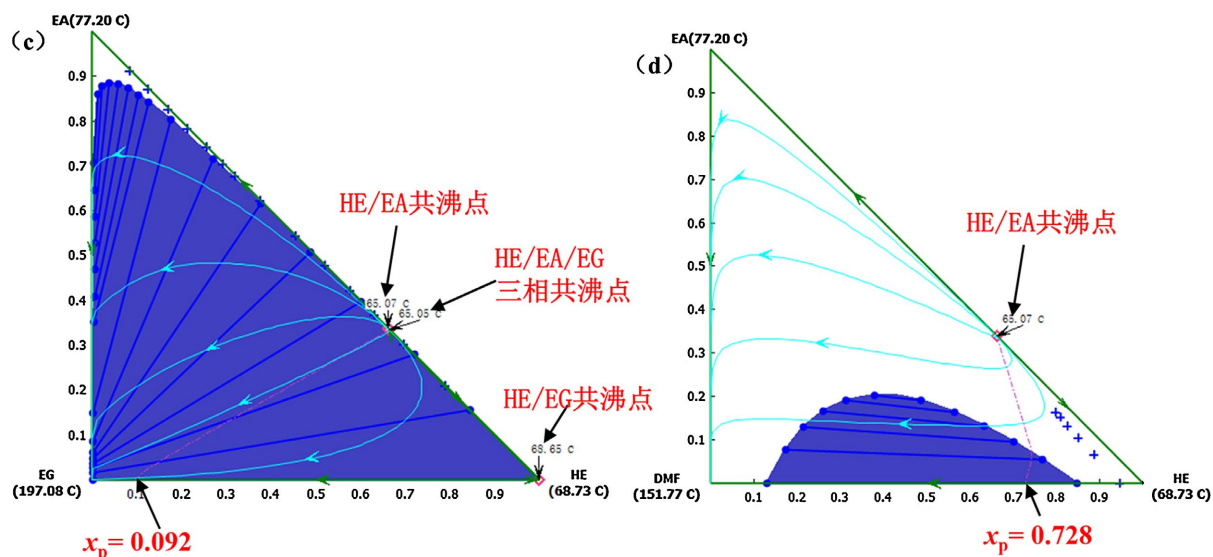


Figure 1. Residue curve of *n*-hexane, ethyl acetate and ethanol  
图 1. 正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇三元体系残余曲线图

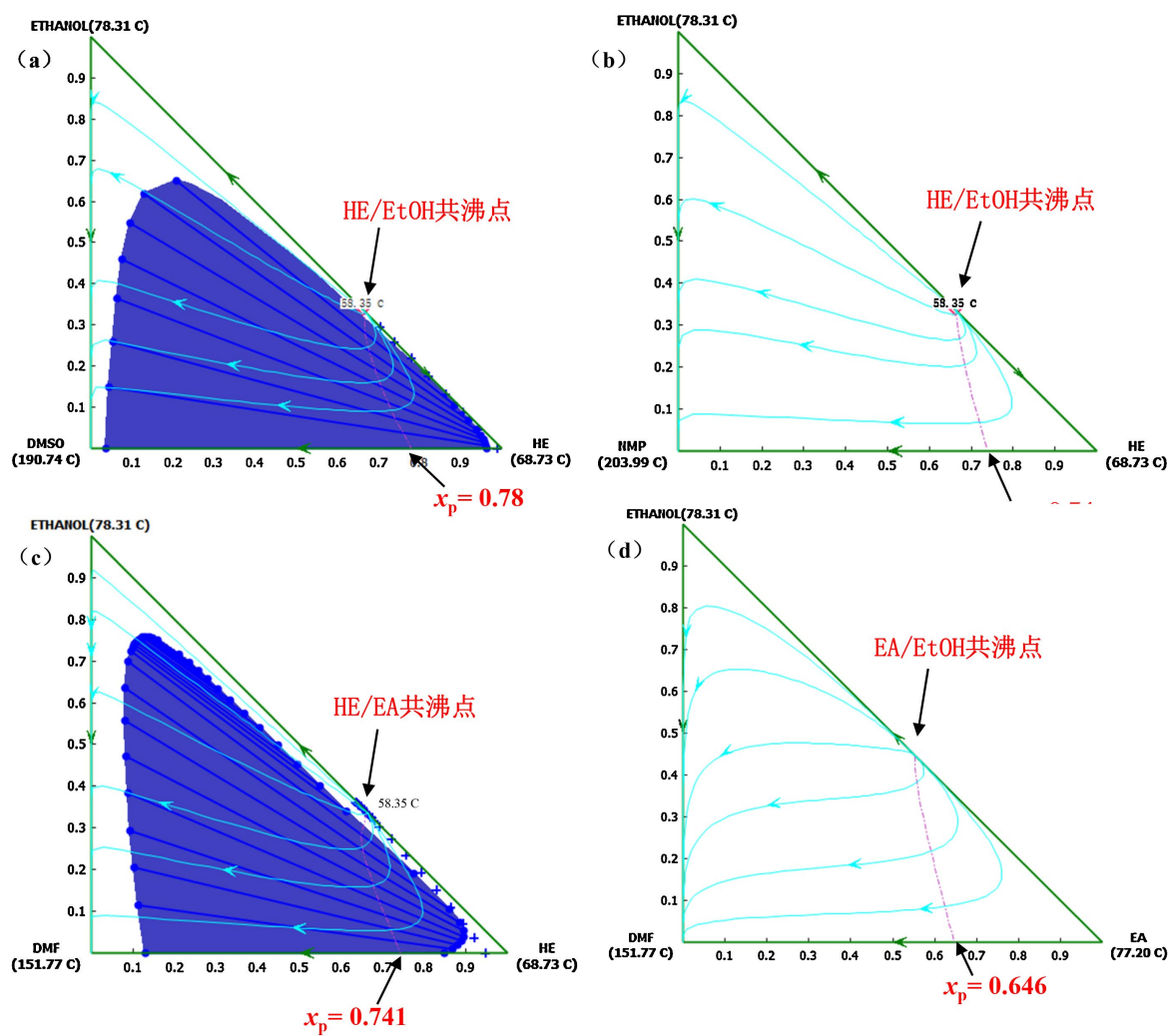
Table 1. Boiling points, azeotrope data and topologic features of the *n*-hexane, ethyl acetate and ethanol system  
表 1. 正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇溶液体系沸点及共沸点数据及拓扑性质

| 组分      | 组成(mol)       | 沸点/共沸温度(°C) | 奇异点特征 |
|---------|---------------|-------------|-------|
| HE      | 1             | 68.73       | 稳定点   |
| EA      | 1             | 77.20       | 稳定点   |
| EtOH    | 1             | 78.31       | 稳定点   |
| HE/EA   | 0.6687/0.3313 | 65.18       | 鞍点    |
| HE/EtOH | 0.6618/0.3382 | 58.35       | 不稳定点  |
| EA/EtOH | 0.5533/0.4467 | 71.81       | 鞍点    |

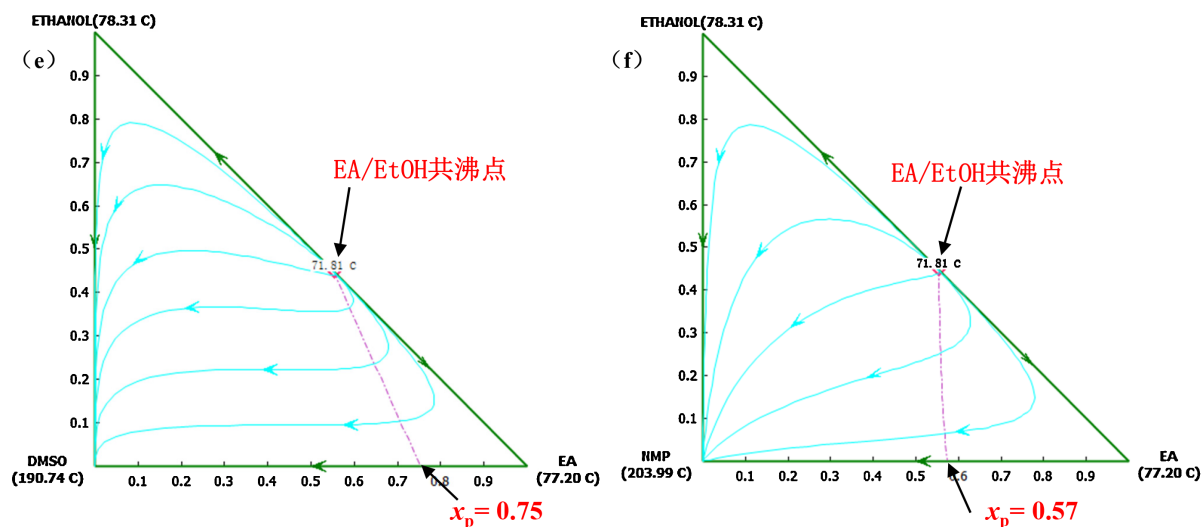




**Figure 2.** Residue curves of *n*-hexane, ethyl acetate, and candidate entrainer (a) DMSO, (b) NMP, (c) EG and (d) DMF  
**图 2.** 正己烷 - 乙酸乙酯与待选萃取剂残余曲线图: (a) DMSO、(b) NMP、(c) EG 和(d) DMF







**Figure 3.** Residue curves of *n*-hexane/ethanol with candidate entrainer (a) DMSO, (b) NMP, and (c) DMF, and ethyl acetate/ethanol with candidate entrainer (d) DMSO, (e) NMP, and (f) DMF

**图 3.** 正己烷 - 乙醇与待选萃取剂残余曲线图: (a) DMSO、(b) NMP、(c) DMF 和乙酸乙酯 - 乙醇与待选萃取剂残余曲线图: (d) DMSO、(e) NMP、(f) DMF

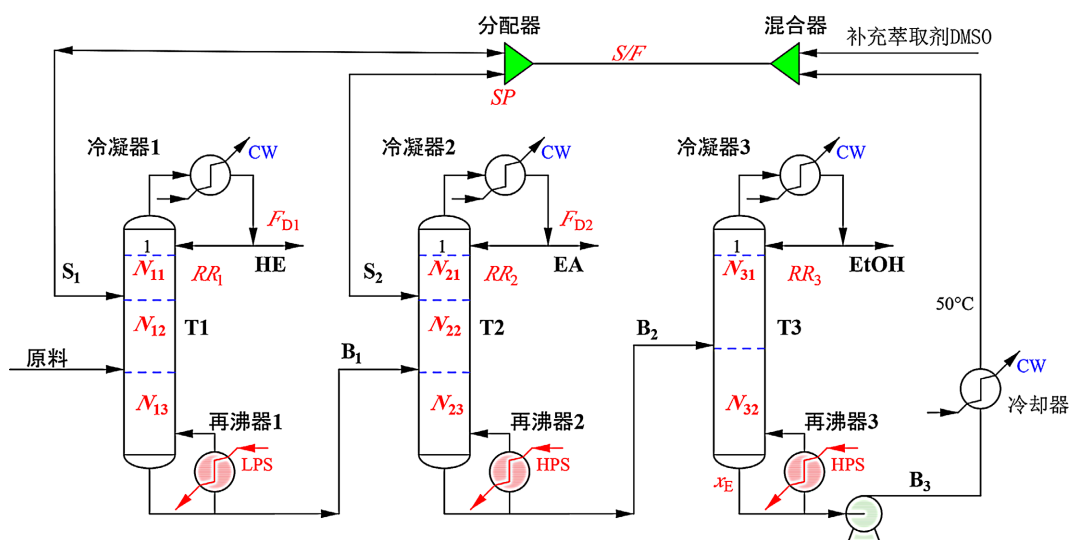
对于分离正己烷和乙醇体系, 萃取剂萃取性能排序为 DMSO > DMF > NMP; 而对于分离乙酸乙酯和乙醇体系, 萃取剂萃取性能排序也为 DMSO > DMF > DMSO。

综上, 考虑到萃取剂 DMSO 对正己烷和乙醇体系、乙酸乙酯和乙醇体系的萃取性能均较好, 本文选择以 DMSO 作为萃取剂。

### 3. 萃取精馏工艺概念设计

Aspen Plus 模拟工艺原料条件为: 流量 100 kmol/h, 组分为正己烷 33 mol%、乙酸乙酯 33 mol%、乙醇 34 mol%, 温度为 30°C, 压力为 1.5 bar。分离后的正己烷、乙酸乙酯和乙醇产品的纯度均设定为 99.9 mol%。

正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇三元共沸混合物的萃取精馏概念设计流程如图 4 所示。新鲜原料进入萃取



**Figure 4.** Conceptual design flowsheet of extractive distillation for separating *n*-hexane, ethyl acetate, and ethanol mixture

**图 4.** 正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇萃取精馏工艺概念设计流程

塔 T1 中部, 从上部加入萃取剂 DMSO (S1), T1 塔顶部得到纯度较高的正己烷(沸点最低)、底部得到乙酸乙酯、乙醇及萃取剂 DMSO 的混合物。从 T1 塔底部出来的物流 B1 继续进入萃取塔 T2 的中部, 上部加入萃取剂 DMSO(S2), 塔顶得到纯度较高的乙酸乙酯, 塔底得到乙醇和萃取剂 DMSO 的混合物。从 T2 塔底部出来的物流 B2 进一步进入溶剂回收塔 T3 分离乙醇和萃取剂 DMSO, 顶部得到较纯的乙醇, 底部得到纯度较高的萃取剂 DMSO 经冷却器冷却到 50℃ 后循环使用。在萃取剂循环过程中需补充新鲜的萃取剂以弥补在产品流股中损失的萃取剂。T1 塔再沸器由低压蒸汽(LPS)供热, T2 和 T3 塔由高压蒸汽(HPS)供热。

## 4. 萃取精馏工艺多目标优化

### 4.1. 优化目标

#### 4.1.1. 经济目标

以 TAC 作为经济优化目标, 其由投资成本(Total Capital Cost, TCC)和年操作费用(Annual Operating Cost, AOC)组成, 如式(1)所示。

$$TAC = \frac{TCC}{PBP} \quad (1)$$

其中投资回收期(Payback Period, PBP)假定为 3 年。TCC 包含精馏塔塔壳成本( $C_{shell}$ )、塔内件成本( $C_{tray}$ )和换热器成本( $C_{HE}$ , 包括冷凝器、再沸器和冷却器)。TCC 由 Douglas 关联式[23]进行估算, 其中 M&S 因子设置为 2496.8 (2024)。泵、回流罐及管线的 TCC 较小, 可忽略不计。

$$TCC = C_{shell} + C_{tray} + C_{HE} \quad (2)$$

$$C_{tray} = \frac{M\&S}{280} \times 92.473 \times D_C^{1.55} \times L_C \times 2.7 \quad (3)$$

$$C_{shell} = \frac{M\&S}{280} \times 937.636 \times D_C^{1.066} \times L_C^{0.082} \times 5.85 \quad (4)$$

式中  $D_C$  和  $L_C$  分别为塔直径和长度(m), 其中塔直径由 Aspen Plus 模拟结果得到, 塔高可通过理论塔板数( $n_s$ )按式(5)估算。

$$L_C = 1.2 \times n_s \times 0.6096 \quad (5)$$

冷凝器、再沸器和产品冷却的 TCC 可按式(6)估算。

$$C_{HE} = \frac{M\&S}{280} \times 474.668 \times A^{0.65} \times (2.6 + F_C) \quad (6)$$

式中  $F_C$  为换热器类型修正参数, 对于釜式再沸器  $F_C = 1.35 \times 3.75$ , 冷凝器和冷却器均为固定管板式换热器,  $F_C = 0.8 \times 3.75$ 。换热器的面积( $A$ )按式(7)估算。

$$A = \frac{Q}{U \times \Delta T} \quad (7)$$

式中  $Q$  (kW) 为换热器热负荷;  $U$  为换热器总传热系数, 其中再沸器为 568 W/(K·m<sup>2</sup>), 冷凝器和冷却器的总传热系数为 852 W/(K·m<sup>2</sup>);  $\Delta T$  为传热温差。

蒸汽和循环冷却水的操作成本由式(8)~(9)计算。

$$C_s = Q_R \times 0.0036 \times 8000 \times p_s \quad (8)$$

$$C_w = Q_C \times 0.0036 \times 8000 \times p_w \quad (9)$$

式中  $p_s$  和  $p_w$  分别为蒸汽和循环水的价格, 详见表 2。

**Table 2.** Process conditions and prices of the used utilities  
**表 2.** 共用工程条件及价格表

| 类型   | 工艺条件          | 价格          |
|------|---------------|-------------|
| 循环水  | 30℃进, 40℃出    | 0.354 \$/GJ |
| 低压蒸汽 | 40℃, 5 barg   | 13.2 \$/GJ  |
| 高压蒸汽 | 254℃, 41 barg | 17 \$/GJ    |

#### 4.1.2. 环境目标

本文以  $\text{CO}_2$  排放量 ( $E_{\text{CO}_2}$ ) 评估过程对环境可持续性的影响。精馏过程的  $E_{\text{CO}_2}$  主要由再沸器中消耗的蒸汽量贡献, 可由式(10)估算[24]。

$$E_{\text{CO}_2} [\text{kg/h}] = \left( \frac{Q_{\text{fuel}}}{NHV} \right) \times \left( \frac{\text{C}\%}{100} \right) \times \alpha \quad (10)$$

式中  $\alpha$  (3.67) 是  $\text{CO}_2$  与 C 元素的摩尔质量比;  $NHV$  是化石燃料的净热值; C% 是化石燃料中的碳含量。以重油为原料, 其  $NHV$  和 C% 分别为 39,771 kJ/kg 和 86.5 kg/kg。化石燃料的热值 ( $Q_{\text{fuel}}$ ) 由式(11)估算得到[24]。

$$Q_{\text{fuel}} [\text{kJ/h}] = \frac{Q_R}{\lambda_s} \times (h_s - h_w) \times \left( \frac{T_F - T_0}{T_F - T_s} \right) \quad (11)$$

式中,  $\lambda_s$  和  $h_s$  分别为蒸汽蒸发潜热和焓值;  $T_F$  是燃料燃烧的燃点温度, 2073.15 K;  $T_s$  为燃料温度, 433.15 K;  $T_0$  为标准状态温度, 298.15 K;  $h_w$  为水的焓值, 419 kJ/kg。由此可得到低压蒸汽和高压蒸汽的  $\text{CO}_2$  排放量分别为 97.04 和 121.56 kg- $\text{CO}_2$ /GJ。

#### 4.1.3. 安全目标

工艺路线指数(Process Route Index, PRI)基于流股的密度、压力、能量和燃烧特性, 可以评估不同工艺路线方案的本质安全特性, 可表示为式(12) [21]。

$$\text{PRI} = \frac{\bar{H} \times \bar{\rho} \times \bar{P} \times \overline{\Delta FL}}{10^8} \quad (12)$$

式中  $\bar{H}$ 、 $\bar{\rho}$ 、 $\bar{P}$  和  $\overline{\Delta FL}$  分别为所有流体的平均净热值(kJ/kg)、平均质量密度(kg/m<sup>3</sup>)、平均压力(bar)和平均爆炸极限宽度, 其中净热值评估单位物料的能量大小, 质量密度间接反映能量密度大小, 压力则反映过程物料泄露的危险程度, 爆炸极限宽度则反映物料泄露后发生火灾爆炸的危险程度。混合物的爆炸极限宽度由式(13)~(15)得到。纯物质的爆炸极限是温度的函数, 见式(16)~(17)。

$$\Delta FL = UFL_{\text{mix}} - LFL_{\text{mix}} \quad (13)$$

$$UFL_{\text{mix}} = \frac{1}{\sum_1^n \frac{y_i}{UFL_i}} \quad (14)$$

$$LFL_{\text{mix}} = \frac{1}{\sum_1^n \frac{y_i}{LFL_i}} \quad (15)$$



$$UFL_T = UFL_{25} \times \left[ 1 + \frac{0.75 \times (T - 25)}{\Delta H_C} \right] \quad (16)$$

$$LFL_T = LFL_{25} \times \left[ 1 - \frac{0.75 \times (T - 25)}{\Delta H_C} \right] \quad (17)$$

式中  $\Delta H_C$  为纯物质的燃烧热(kcal/mol),  $UFL_{25}$  和  $LFL_{25}$  为纯物质在标准状态下的爆炸极限, 见表 3。

**Table 3.** Flammability limits at standard condition (25°C)

**表 3.** 标准状态下的爆炸极限(25°C)

| 爆炸极限       | 正己烷 | 乙酸乙酯 | 乙醇  | DMSO |
|------------|-----|------|-----|------|
| $LFL_{25}$ | 1.1 | 2.2  | 3.3 | 2.6  |
| $UFL_{25}$ | 7.5 | 11.5 | 19  | 42   |

## 4.2. 萃取精馏过程优化决策变量

正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇萃取精馏分离工艺的决策变量见图 5 中的红色变量。连续变量( $x$ )包含 T1 塔顶采出流量( $F_{D1}$ )和回流比( $RR_1$ )、T2 塔顶采出流量( $F_{D2}$ )和回流比( $RR_2$ )、T3 塔回流比( $RR_3$ )和 T3 塔设计规定中指定的塔底再生萃取剂 DMSO 的纯度( $x_{DMSO}$ , 用于调节塔顶的采出流量)、原料 FEED 与再生萃取剂的摩尔流量比( $S/F$ )、去 T1 塔和 T2 塔的萃取剂的流量分配比( $R_S$ )。离散决策变量( $y$ )为各塔段理论塔板数和进料位置, 精馏塔均按进料位置分段, 故离散变量包含 T1 塔段塔顶到萃取剂 S1 进料理论塔板数( $N_{11}$ , 包含冷凝器)、T1 塔段萃取剂 S1 进料板到原料 FEED 进料板上部塔段的理论塔板数( $N_{12}$ )、T1 塔段原料 FEED 进料板到再沸器的理论塔板数( $N_{13}$ , 包含再沸器)、T2 塔段塔顶到萃取剂 S2 进料的理论塔板数( $N_{21}$ , 包含冷凝器)、T2 塔段萃取剂 S2 进料板到原料 B1 进料板上部塔段的理论塔板数( $N_{22}$ )、T2 塔段原料 B1 进料板到再沸器的理论塔板数( $N_{23}$ , 包含再沸器)、T3 塔段塔顶到原料 B2 进料板上部塔段的理论塔板数( $N_{31}$ , 包含再沸器)、T3 塔段原料 B2 进料板到再沸器的理论塔板数( $N_{32}$ , 包含再沸器)。故决策变量可表示为式(18)和式(19)。

$$y = [N_{11}, N_{12}, N_{13}, N_{21}, N_{22}, N_{23}, N_{31}, N_{32}]^T \quad (18)$$

$$x = [F_{D1}, F_{D2}, RR_1, RR_2, RR_3, R_S, x_{DMSO}]^T \quad (19)$$

## 4.3. 多目标优化

精馏过程优化涉及的决策变量包含离散变量(塔板数、进料位置等)和连续变量(回流比、流量等), 属于混合整数非线性规划问题。本文以 pymoo 工具箱[25]的 NSGA-II 算法求解萃取精馏过程的多目标优化问题, 以 TAC、 $E_{CO_2}$  和 PRI 为优化目标, 见式(20)。

$$\min_{x,y} TAC, E_{CO_2}, PRI \quad (20a)$$

$$\text{Subject to: } x_L \leq x \leq x_U, y_L \leq y \leq y_U \quad (20b)$$

$$g(x, y) \leq 0 \quad (20c)$$

$$h(x, y) = 0 \quad (20d)$$

式中  $x$ ,  $y$  为式(18)~(19)所示的决策变量, 其边界值和最优值见表 4。 $h(x, y)$  为等式约束, 代表在 Aspen Plus 中构建的分壁塔工艺模型。 $g(x, y)$  为不等式约束, 即三个产品的纯度约束, 见式(21)所示。

$$g(x) = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.999 - x_{HE} \\ 0.999 - x_{EA} \\ 0.999 - x_{EtOH} \end{bmatrix} \quad (21)$$

式中  $x_{HE}$ ,  $x_{EA}$  和  $x_{EtOH}$  分别表示 T1 塔顶正己烷、T2 塔顶乙酸乙酯和 T3 塔顶乙醇产品的摩尔分率, 可直接从 Aspen Plus 的模拟结果中读取。

多目标优化程序在 Python 软件中构建, 优化过程如图 5 所示。NSGA-II 算法基于给定的变量边界

Table 4. Bound values and optimal found for the multi-objective optimization of extractive distillation process

表 4. 萃取精馏工艺多目标优化决策变量边界值及最优解

| 决策变量     | 下限( $x_L$ ) | 上限( $x_U$ ) | 最优值     |
|----------|-------------|-------------|---------|
| $N_{11}$ | 2           | 10          | 10      |
| $N_{12}$ | 5           | 20          | 17      |
| $N_{13}$ | 5           | 15          | 9       |
| $N_{21}$ | 2           | 10          | 8       |
| $N_{22}$ | 2           | 50          | 31      |
| $N_{23}$ | 2           | 25          | 5       |
| $N_{31}$ | 2           | 20          | 9       |
| $N_{32}$ | 2           | 20          | 12      |
| $RR_1$   | 0.2         | 2           | 0.8662  |
| $RR_2$   | 0.5         | 4           | 0.5297  |
| $RR_3$   | 0.5         | 3           | 1.1487  |
| $R_S$    | 0.1         | 0.6         | 0.5031  |
| $F_{D1}$ | 32          | 34          | 33.0287 |
| $F_{D2}$ | 32          | 34          | 32.9856 |
| S/F      | 2           | 6           | 3.0860  |

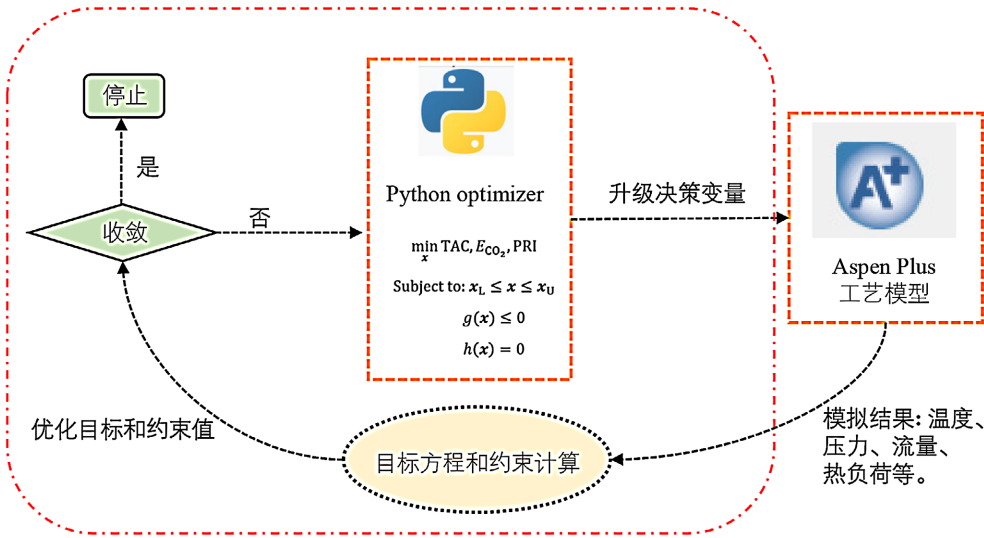


Figure 5. Multi-objective optimization principle of extractive distillation using python interfaced with Aspen Plus

图 5. 基于 python 和 Aspen Plus 的萃取精馏多目标优化原理

范围，随机生成变量种群，自动进化、跟新，直至达到给定的最大代数终止条件。在每次迭代过程中求解器将变量值传输至 Aspen Plus 中构建的工艺模型，自动运行模拟后得到流股的温度、压力，换热器的热负荷等数值。这些参数被进一步传输至 Python 中，计算目标函数的值和约束方程的值，而后再进入下一次循环过程中。NSGAI-II 的种群数为 100，代数为 300。

多目标优化所得的帕累托(Pareto)最优解集通过基于熵权重的 TOPSIS 多准则决策方法选择最优解[26]，以得到优化后的最佳工艺流程。

5. 结果与讨论

5.1. 优化结果

以 TAC、 $E_{CO_2}$  和 PRI 为优化目标，通过 NSGA-II 算法求解正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇溶液萃取精馏分离工艺的多目标优化问题，得到不同代数的 Pareto 解集。图 6 为 250 代、290 代和 300 代的 Pareto 前沿解。TAC、 $E_{CO_2}$  和 PRI 三个目标之间呈现一定的竞争关系，由图可知，随着代数的增加，Pareto 解越来越集中，不同代之间趋于重叠，达到最优。

图 7 为各单元设备的 TCC，可以看出，主要的成本为再沸器和塔壳，由于萃取精馏过程萃取剂循环量较大，再沸器的热负荷较大，因此再沸器所需的换热面积较大。表 5 为工艺的优化结果。萃取工艺的 TCC 为  $39.01 \times 10^5$  \$，AOC 为  $16.94 \times 10^5$  \$/a，其中循环冷却水成本为  $0.41 \times 10^5$  \$/a，蒸汽成本为  $16.54 \times 10^5$  \$/a，主要有蒸汽成本贡献。以 3 年投资回收期估算，该工艺的 TAC 为  $29.95 \times 10^5$  \$/a。 $E_{CO_2}$  为 1493.69 kg-CO<sub>2</sub>/h，主要产生于再沸器消耗的蒸汽。本质安全指数为 240.76。

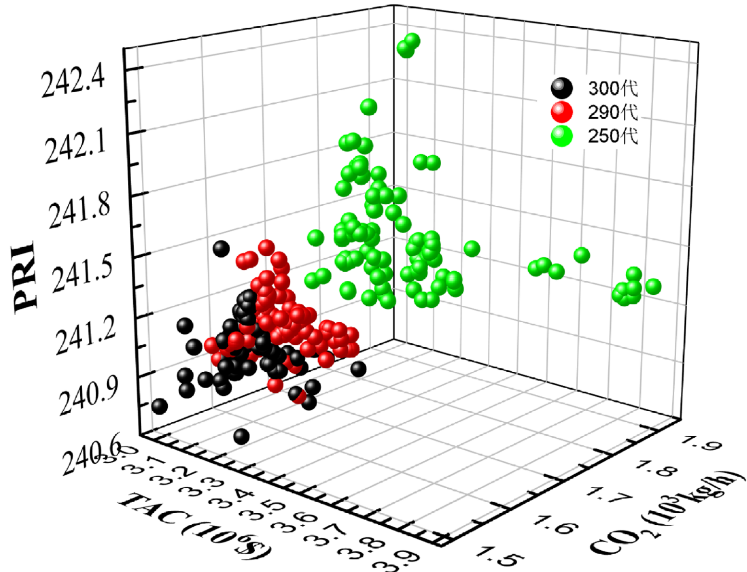


Figure 6. Multi-objective optimization principle of extractive distillation using python interfaced with Aspen Plus  
图 6. 基于 python 和 Aspen Plus 的萃取精馏多目标优化原理

Table 5. Optimization results of the extractive distillation process  
表 5. 萃取精馏工艺优化结果

| 项目 | TCC (10 <sup>5</sup> \$) | AOC (10 <sup>5</sup> \$/a) | TAC (10 <sup>5</sup> \$/a) | PRI    | $E_{CO_2}$ (kg-CO <sub>2</sub> /h) |
|----|--------------------------|----------------------------|----------------------------|--------|------------------------------------|
| 成本 | 39.01                    | 16.94                      | 29.95                      | 240.76 | 1493.69                            |

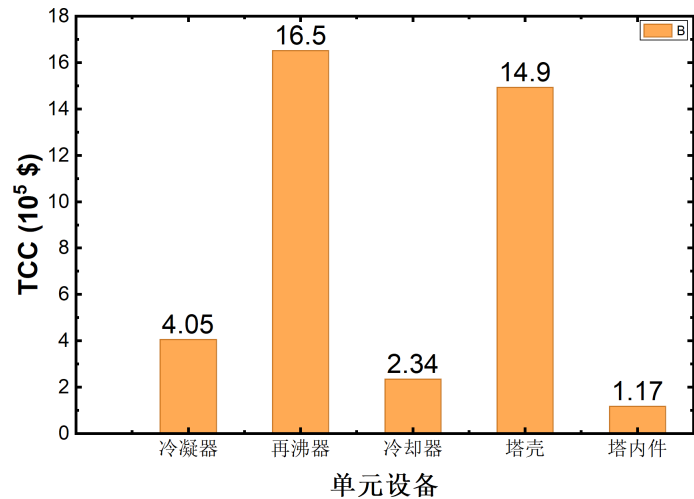


Figure 7. Distribution characteristics of the TCC extractive distillation process  
图 7. 萃取精馏工艺 TCC 分布特征

5.2. 最优工艺流程

以第 300 代的 Pareto 最优解集为基础，基于熵权重分析可得到 TAC、 $E_{CO_2}$  和 PRI 的权重分别为 0.3414、0.6567 和 0.0019，其中 PRI 的权重值最小，主要是由于 PRI 的变化范围很窄。PRI 基于流股的净热值、温度、压力和混合物爆炸极限范围，在优化过程中的变化较小，因此，PRI 的熵权重值较小。基于此权重值，并以 TOPSIS 分析得到最优值，见表 4。图 8 为以表 4 所示的最优值运行模拟，得到的以 DMSO 为萃取剂萃取精馏分离正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇混合物的最优萃取精馏分离工艺。从 T1、T2 和 T3 塔顶得到的正己烷、乙酸乙酯和乙醇产品的纯度为 99.90、99.96 和 99.96 mol%，达到了制定的产品纯度要求。

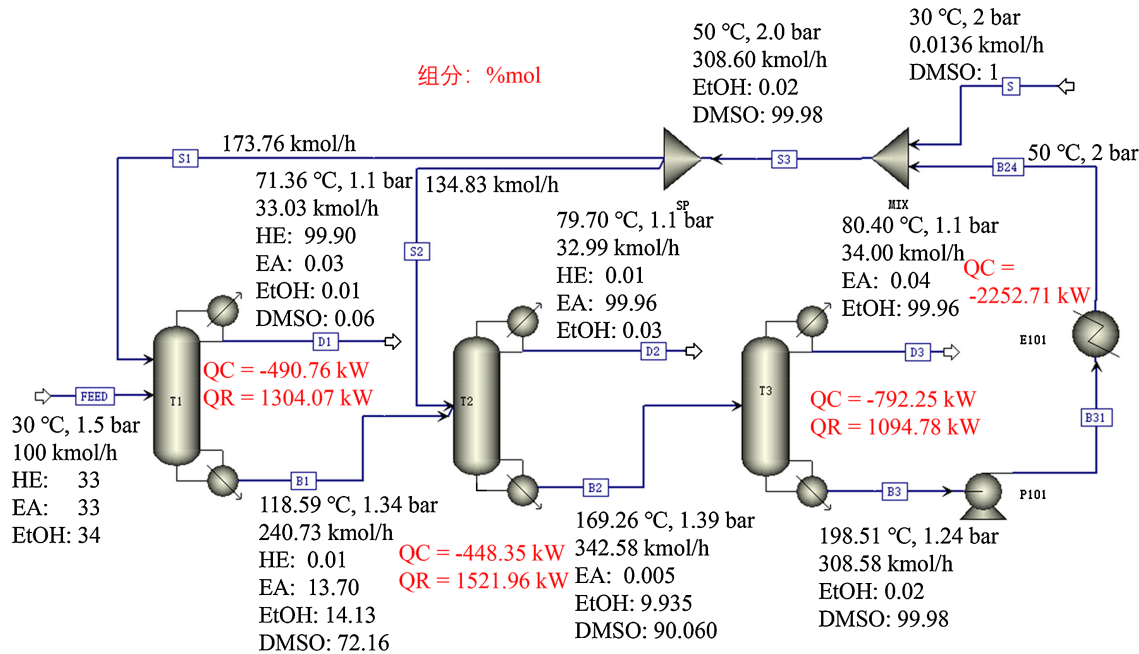


Figure 8. Optimal flowsheet of extractive distillation for separating *n*-hexane, ethyl acetate, and ethanol using DMSO as entrainer  
图 8. DMSO 为萃取剂正己烷 - 乙酸乙酯 - 乙醇最优萃取精馏工艺

T3 塔再生的萃取剂 DMSO 的纯度为 99.98 mol%，流量为 308.58 kmol/h。再生后循环的萃取剂有 173.76 kmol/h 去 T1 塔顶部，134.83 kmol/h 去 T2 塔顶部，可以看到大部分去了 T1 塔。系统损失的萃取剂 DMSO 的流量为 0.0136 kmol/h，由外界新鲜 DMSO 补充。

T1、T2 和 T3 塔的冷凝器热负荷分别为 490.76、448.35 和 792.25 kW，T3 塔的冷凝热负荷最高，主要是由于其回流比最大；再沸器的热负荷分别为 1304.07、1521.96 和 1094.78 kW，T2 塔的再沸器热负荷最大，主要是萃取塔 T1 和 T2 的萃取剂汇集到 T2 后，需要更多的热能去加热。

为了进一步揭示萃取精馏体系的分离性能，对 T1、T2 和 T3 塔的液相组分分布进行了分析(图 9~11)。在 T1 塔中(图 9)，正己烷(轻组分)在塔顶得到有效富集，而乙酸乙酯和乙醇等高沸点组分则逐步向塔底迁移，表明萃取剂 DMSO 的加入有效地改变了正己烷与乙酸乙酯和乙醇间的相对挥发度，实现了轻关键组分的初步分离。然而在 26~36 块板之间，正己烷(红色)和乙酸乙酯(蓝色)出现液相浓度先升高后降低的特征，显示出一定程度的返混效应。在 T2 塔中(图 10)，液相组分分布呈现出更加复杂的过渡特征，DMSO (萃取剂)的引入显著增强了乙酸乙酯与乙醇的相对挥发度，从而有效抑制了乙酸乙酯-乙醇共沸物的形成。但 24~44 块板之间可观察到乙醇的浓度先升高后降低的特征，表明在 T2 塔中存在明显的乙醇返混的现象。在 T3 塔中(图 11)，DMSO 在塔顶浓度急剧降低，表明其能够实现高效回收与循环利用；同时乙醇在塔顶产品流中得到显著富集。总体而言，萃取剂 DMSO 的加入有效破除了正己烷-乙酸乙酯-乙醇三组分间的共沸点，能够通过萃取精馏实现该混合物的有效分离。

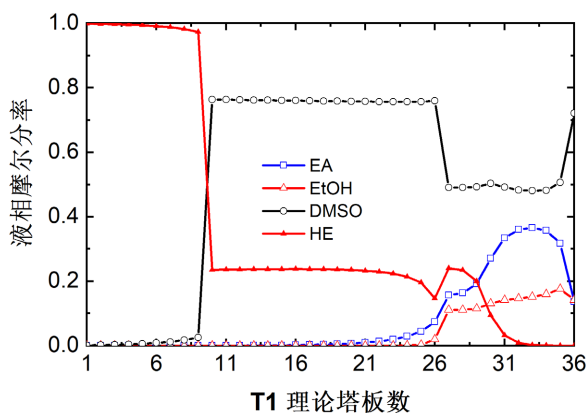


Figure 9. Composition profile of T1 in liquid phase

图 9. T1 塔液相组分分布图

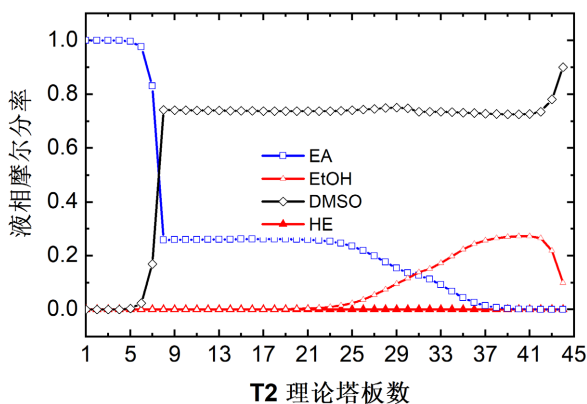


Figure 10. Composition profile of T2 in liquid phase

图 10. T2 塔液相组分分布图



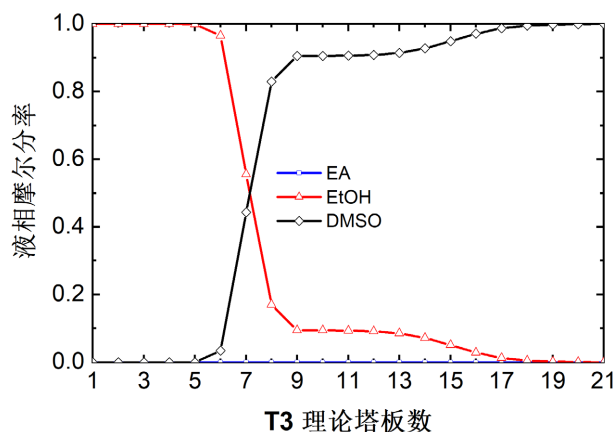


Figure 11. Composition profile of T3 in liquid phase

图 11. T3 塔液相组分分布图

## 6. 结果与讨论

本文针对正己烷-乙酸乙酯-乙醇三元共沸体系提出的萃取精馏工艺,通过多目标优化实现了经济、环境和安全性能的综合提升。研究结果表明:

(1) 采用 DMSO 作为萃取剂能够有效打破多组分间的共沸关系,实现高纯度产品分离。

(2) TAC、 $E_{\text{CO}_2}$  和 PRI 三目标之间存在显著的竞争关系,但通过 NSGA-II 与基于熵权重的 TOPSIS 的联合优化方法可获得均衡解,保证工艺在经济性、环境友好性和安全性上的协调。

(3) 优化后的工艺不仅降低了能耗与碳排放,同时提升了工艺的本质安全水平, TCC 为  $39.01 \times 10^5$  \$, AOC 为  $16.94 \times 10^5$  \$/a。以 3 年投资回收期估算,该工艺的 TAC 为  $29.95 \times 10^5$  \$/a。CO<sub>2</sub> 排放量为 1493.69 kg-CO<sub>2</sub>/h, 本质安全指数为 240.76。

总体而言,本研究不仅为正己烷-乙酸乙酯-乙醇复杂体系的高效分离提供了理论与技术支撑,也验证了多目标优化在化工过程设计与决策中的有效性,为实现化工过程的绿色、安全和可持续发展提供了参考。

## 基金项目

重庆市教委科学技术研究项目(项目号: KJQN202201545)。

## 参考文献

- [1] Gerbaud, V., Rodriguez-Donis, I., Hegely, L., Lang, P., Denes, F. and You, X. (2019) Review of Extractive Distillation. Process Design, Operation, Optimization and Control. *Chemical Engineering Research and Design*, **141**, 229-271. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
- [2] Lei, Z., Li, C. and Chen, B. (2003) Extractive Distillation: A Review. *Separation & Purification Reviews*, **32**, 121-213. <https://doi.org/10.1081/spm-120026627>
- [3] Luyben, W.L. (2008) Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone-Methanol Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 2696-2707. <https://doi.org/10.1021/ie701695u>
- [4] Luyben, W.L. (2013) Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone/Chloroform Separation. *Computers & Chemical Engineering*, **50**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.10.014>
- [5] Iqbal, A., Ahmad, S.A. and Ojasvi, (2019) Design and Control of an Energy-Efficient Alternative Process for Separation of Dichloromethane-Methanol Binary Azeotropic Mixture. *Separation and Purification Technology*, **219**, 137-149. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.005>
- [6] Wang, Y., Zhang, Z., Zhao, Y., Liang, S. and Bu, G. (2015) Control of Extractive Distillation and Partially Heat-Integrated Pressure-Swing Distillation for Separating Azeotropic Mixture of Ethanol and Tetrahydrofuran. *Industrial &*

- Engineering Chemistry Research*, **54**, 8533-8545. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01642>
- [7] Wang, X., Xie, L., Tian, P. and Tian, G. (2016) Design and Control of Extractive Dividing Wall Column and Pressure-Swing Distillation for Separating Azeotropic Mixture of Acetonitrile/N-Propanol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **110**, 172-187. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.10.009>
- [8] Luo, H., Liang, K., Li, W., Li, Y., Xia, M. and Xu, C. (2014) Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation Methods for Isopropyl Alcohol/Diisopropyl Ether Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 15167-15182. <https://doi.org/10.1021/ie502735g>
- [9] Shen, W., Dong, L., Wei, S., Li, J., Benyounes, H., You, X., *et al.* (2015) Systematic Design of an Extractive Distillation for Maximum-Boiling Azeotropes with Heavy Entrainers. *AIChE Journal*, **61**, 3898-3910. <https://doi.org/10.1002/aic.14908>
- [10] Hu, Y., Su, Y., Jin, S., Chien, I. and Shen, W. (2019) Systematic Approach for Screening Organic and Ionic Liquid Solvents in Homogeneous Extractive Distillation Exemplified by the Tert-Butanol Dehydration. *Separation and Purification Technology*, **211**, 723-737. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.030>
- [11] Kiss, A.A. and Suszwalak, D.J.P.C. (2012) Enhanced Bioethanol Dehydration by Extractive and Azeotropic Distillation in Dividing-Wall Columns. *Separation and Purification Technology*, **86**, 70-78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.022>
- [12] Rangaiah, G.P., Feng, Z. and Hoadley, A.F. (2020) Multi-Objective Optimization Applications in Chemical Process Engineering: Tutorial and Review. *Processes*, **8**, Article 508. <https://doi.org/10.3390/pr8050508>
- [13] Zhu, J., Hao, L. and Wei, H. (2024) Inherently Safer Design and Multi-Objective Optimization of Extractive Distillation Process via Computer-Aided Molecular Design, Thermal Stability Analysis, and Multi-Objective Genetic Algorithm. *Process Safety and Environmental Protection*, **182**, 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.11.069>
- [14] Shi, T., Liu, Y., Yang, A., Sun, S., Shen, W. and Ren, J. (2022) Developing a Novel Gasification-Based Sludge-To-Methanol Utilization Process and Exergy-Economic-Environmental (3E) Analysis. *Energy Conversion and Management*, **260**, Article ID: 115600. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115600>
- [15] Kletz, T. (1978) What You Don't Have, Can't Leak. *Chemistry and Industry*, 287-292.
- [16] (1998) Dow's Fire & Explosion Index Hazard Classification Guide. 7th Edition, AIChE.
- [17] Tyler, B.J. (1985) Using the Mond Index to Measure Inherent Hazards. *Plant/Operations Progress*, **4**, 172-175. <https://doi.org/10.1002/prsb.720040313>
- [18] Khan, F.I. and Abbasi, S.A. (1998) Multivariate Hazard Identification and Ranking System. *Process Safety Progress*, **17**, 157-170. <https://doi.org/10.1002/prs.680170303>
- [19] Khan, F.I., Husain, T. and Abbasi, S.A. (2001) Safety Weighted Hazard Index (SWeHI). *Process Safety and Environmental Protection*, **79**, 65-80. <https://doi.org/10.1205/09575820151095157>
- [20] Heikkilä, A., Hurme, M. and Järveläinen, M. (1996) Safety Considerations in Process Synthesis. *Computers & Chemical Engineering*, **20**, S115-S120. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0098-1354(96)00030-0)
- [21] Leong, C.T. and Shariff, A.M. (2009) Process Route Index (PRI) to Assess Level of Explosiveness for Inherent Safety Quantification. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **22**, 216-221. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.12.008>
- [22] Feng, Z., Shen, W., Rangaiah, G.P. and Dong, L. (2020) Design and Control of Vapor Recompression Assisted Extractive Distillation for Separating N-Hexane and Ethyl Acetate. *Separation and Purification Technology*, **240**, Article ID: 116655. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116655>
- [23] Douglas, J.M. (1988) Conceptual Design of Chemical Processes. McGraw-Hill.
- [24] Gadalla, M., Olujic, Z., Derijke, A. and Jansens, P. (2006) Reducing CO<sub>2</sub> Emissions of Internally Heat-Integrated Distillation Columns for Separation of Close Boiling Mixtures. *Energy*, **31**, 2409-2417. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.10.029>
- [25] Blank, J. and Deb, K. (2020) Pymoo: Multi-Objective Optimization in Python. *IEEE Access*, **8**, 89497-89509. <https://doi.org/10.1109/access.2020.2990567>
- [26] Leng, J., Fan, S., Lu, C., Feng, Z. and Dong, L. (2023) Sustainable Design and Multi-Objective Optimization of Heat Pump Assisted Extractive Distillation Process for Separating a Ternary Mixture of Methyl Acetate, Tetrahydrofuran and Methanol. *Journal of Cleaner Production*, **419**, Article ID: 138186. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138186>