

萃取精馏分离正己烷和异丙醚的模拟与实验

李红实, 彭 飞, 李春利, 赵亚静, 王洪海*

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:通过 PRO II 软件以改进的 NRTL 活度系数模型对正己烷-异丙醚沸点相近体系进行了萃取精馏过程模拟研究, 分别以 DMF 和乙二醇单甲醚作为萃取剂, 通过改变溶剂比、原料进料位置、萃取剂进料位置和回流比等条件, 得出各自的较佳工艺条件, 确定了 DMF 为萃取精馏分离正己烷-异丙醚体系的适宜萃取剂。在模拟的较佳工艺条件下, 采用有 30 块理论板的填料塔对 DMF 萃取精馏分离正己烷与异丙醚混合物进行了试验研究, 其中吸收段填料层 20 块理论板, 其余为萃取精馏段和提馏段, 当回流比为 2.0, 溶剂质量比为 2:1 时, 在塔顶产品中正己烷质量分数为 98.31%, 回收率为 99.25%。试验结果与模拟计算相吻合, 验证了模拟的可靠性。

关键词:溶剂萃取; *N,N*-二甲基甲酰胺; 正己烷; 异丙醚

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0192-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.09.045

Simulation and experiment of extractive distillation for the separation of *n*-hexane and isopropyl ether

LI Hong-shi, PENG Fei, LI Chun-li, ZHAO Ya-jing, WANG Hong-hai*

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Process simulation and optimization of extractive distillation for *n*-hexane and isopropyl ether mixture that holds the close-boiling point are studied through PRO II chemical process simulation software based on modified NRTL activity coefficients model. DMF and 2-methoxyethanol respectively are used as extractant, the respective better process conditions are conditioned through changing the solvent ratio, feed position of raw material, feed position of solvent and reflux ratio. Finally, DMF is selected as the suitable extractant for the extractive distillation separation of *n*-hexane and isopropyl ether system. Under the better process conditions simulated, the experiment on the separation of *n*-hexane and isopropyl ether mixture by DMF extractive distillation is carried out within a packed column of 30 theoretical plates. Of which, 20 theoretical plates are in the rectifying and recovery section and the remaining 10 theoretical plates are in the extractive distillation section and stripping section. When the reflux ratio is 2 and the solvent mass ratio is 2:1, the mass fraction of *n*-hexane in the products at the tower top can reach 98.31%, and the recovery rate is 99.25%. The experimental results are in conformity with the simulation and the reliability of simulation is testified.

Key words: solvent extraction; *N,N*-dimethyl formamide (DMF); *n*-hexane; isopropyl ether

正己烷和异丙醚是重要的有机溶剂, 在精细化工、医药、分析等领域有着广泛的使用。药品中有机溶剂的残留量需要严格控制^[1], 而且回收不完全还可能造成生产事故^[2], 因此对工业生产中的正己烷与异丙醚的混合废液进行分离回收具有重要的经济效益和环境效益。

常压下, 正己烷(沸点 68.7℃)与异丙醚(沸点 68.47℃)相对挥发度非常小, 不能使用普通精馏分离出纯组分。研究表明, 这种沸点相近的二元物系可以采用萃取精馏的方法^[3-5], 为提高分离效率萃取精馏过程必须考虑选择合适的萃取剂^[6-8], 总体要求就是增大共沸体系的相对挥发度且易于回收。

本文中针对萃取精馏分离正己烷、异丙醚混合物, 根据物质极性、有关文献^[9-13]并结合实践经验, 初步筛选出 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 和乙二醇单甲醚为溶剂, 采用 PRO II 软件对萃取精馏过程进行了分离研究, 寻求各自的较佳工艺条件, 找到满足工艺要求的萃取剂并通过实验研究验证模拟的可靠性。

1 萃取精馏过程模拟

1.1 模拟条件与模型

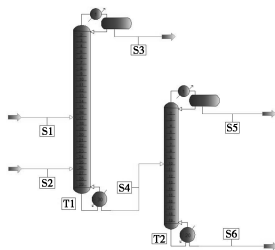
选用严格计算精馏模型, 考虑物系的强非理想性, 热力学方程选用 NRTL 方程并用 UNIFRAC 方程

收稿日期: 2017-02-27; 修回日期: 2017-06-30

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究重点项目(15964505D); 河北省教育厅项目(QN2014146)

作者简介: 李红实(1982-), 男, 硕士, 助理研究员, 022-60202246, lish82@126.com; 王洪海(1974-), 教授, 研究方向为化工过程节能与集成, 通讯联系人, 022-60202248, ctstwhh@hebut.edu.cn.

估算未知参数。萃取精馏塔进料量 1 万 t/a, 其中正己烷、异丙醚质量分数分别为 87%、13%, 常温进料; 要求分离指标为料液中异丙醚质量分数不超过 5%; 理论塔板数为 30, 操作压力为常压, 设定每块理论板压降为 0.5 kPa, 通过改变溶剂比、原料进料位置、萃取剂进料位置和回流比等参数进行模拟优化计算。模拟计算流程如图 1 所示。



S1—萃取剂进口; S2—原料进口; S3—产品正己烷;
S5—产品异丙醇; S6—溶剂回收口

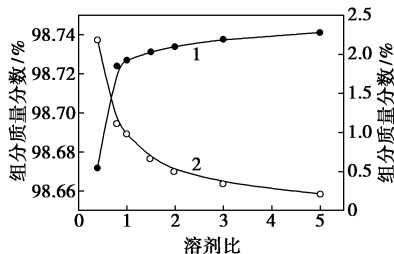
图 1 萃取精馏模拟计算流程

1.2 DMF 作萃取剂的萃取精馏模拟结果与讨论

萃取精馏塔由提馏段、精馏段和吸收段 3 段组成, 3 段塔板数必须相互匹配才能达到最优分离效果。进料中正己烷的含量较高, 故以萃取精馏塔塔顶、塔釜正己烷的含量为主要控制目标, 分析萃取精馏工艺以探索适宜的工艺参数。

1.2.1 溶剂比的影响

初始设置 DMF 和原料分别在第 8、18 块塔板位置进料, 回流比为 2.0 的情况下, 改变萃取剂和原料的质量比, 得到模拟结果见图 2。



1—塔顶正己烷质量分数; 2—塔釜正己烷质量分数

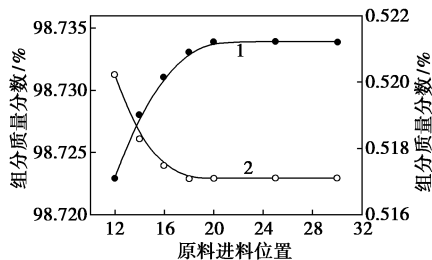
图 2 溶剂比对 DMF 萃取精馏分离正己烷-异丙醚的影响

由图 2 可知, 随着溶剂比的不断增大, 塔顶采出液中正己烷的含量越来越高, 塔釜正己烷的含量越来越低。这是因为溶剂比的增大, 使得塔板上分子间相互作用力增大, 最终造成轻、重组分的相对挥发度也将增大。但是, 随着溶剂比的增大, 分离效果增加的幅度不断减小, 而且使得精馏塔液相增多, 影响

塔内气液间传热传质, 同时还会造成萃取精馏塔塔釜热负荷增大和后续溶剂回收困难。因此, 在满足工艺条件下, 溶剂比为 2.0 时综合效果最佳。

1.2.2 原料进料位置的影响

保持萃取剂 DMF 进料位置为第 8 块塔板、进料质量比为 2.0 和回流比为 2.0 不变, 改变原料进料位置, 得到模拟结果见图 3。



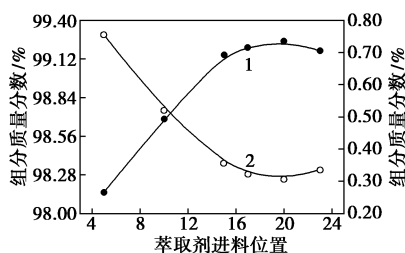
1—塔顶正己烷质量分数; 2—塔釜正己烷质量分数

图 3 原料进料位置对 DMF 萃取精馏分离正己烷-异丙醚的影响

由图 3 可知, 原料进料位置从第 20 块塔板往下, 塔顶产品中正己烷浓度已达到较高, 塔釜正己烷浓度达到较低。考虑到提馏段理论板数不必太多, 因此确定原料进料位置为第 25 块板。

1.2.3 萃取剂进料位置的影响

保持原料进料位置为第 25 块塔板、进料质量比为 2.0 和回流比为 2.0 不变, 改变萃取剂进料位置, 得到模拟结果见图 4。



1—塔顶正己烷质量分数; 2—塔釜正己烷质量分数

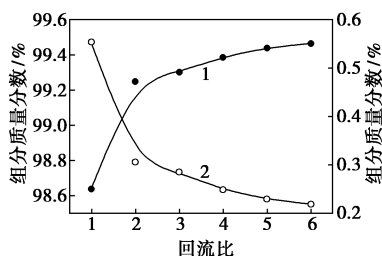
图 4 萃取剂进料位置对 DMF 萃取精馏分离正己烷-异丙醚的影响

由图 4 可知, 萃取剂进料位置为第 20 块塔板, 塔顶产品中正己烷浓度最高, 塔釜正己烷浓度最低。萃取剂进料位置上移或者下移会造成塔顶、塔釜产品纯度降低, 因此确定萃取剂最佳进料位置是第 20 块塔板。

1.2.4 回流比的影响

保持萃取剂 DMF 和原料进料位置分别为第 20、25 块板, 进料质量比为 2.0 不变, 改变回流比,

得到模拟结果见图 5。



1—塔顶正己烷质量分数;2—塔釜正己烷质量分数

图 5 回流比对 DMF 萃取精馏分离正己烷-异丙醚的影响

由图 5 可知,当回流比不断增加时,塔顶、塔釜产品纯度不断增加。在图中曲线的拐点处(2.0)即为较佳回流比,此时既能达到较优的萃取效果,能耗又不至于过大,因此确定最终回流比为 2.0。

1.2.5 最佳条件

通过灵敏度分析和正交试验^[14]优化操作条件,得到了 DMF 萃取精馏分离正己烷与异丙醚二元沸点相近共沸物的最佳操作条件。在此优化参数条件下进行模拟得出最佳操作条件如表 1 所示。

表 1 DMF 萃取精馏塔最优条件下的模拟结果

参数	模拟	参数	模拟
进料量/(kg·h ⁻¹)	1250	原料进料位置	第 25 块板
溶剂比	2.0	塔顶温度/°C	68.78
回流比	2.0	塔釜温度/°C	140.74
塔板数	30	W(正己烷)/%	99.24
萃取剂进料位置	第 20 块板		

由模拟结果可知,DMF 萃取精馏塔塔顶馏出产品中正己烷质量分数达到 99.24%,收率为 99.25%,塔底混合物中含有极少量的正己烷。这说明采用 DMF 作萃取剂的萃取精馏法分离正己烷与异丙醚混合物,分离效果良好,能得到较高纯度的正己烷产品。萃取剂进料位置居中下部,说明萃取精馏塔主要由吸收段控制,这为 DMF 萃取精馏分离正己烷-异丙醚的工业装置的实现提供了基础数据。

1.3 乙二醇单甲醚作萃取剂的萃取精馏模拟

按照理论板数为 30,溶剂比为 2.0,回流比为 2.0,乙二醇单甲醚进料位置在第 20 块塔板,原料进料位置在第 25 块塔板进行初步模拟,发现塔顶正己烷的浓度远远达不到要求,并经过多次调整工艺参数均未能达到分离要求,具体模拟优化结果如表 2 所示。

表 2 乙二醇单甲醚萃取精馏塔模拟结果

参数	模拟	参数	模拟
进料量/(kg·h ⁻¹)	1250	原料进料位置	第 28 块板
溶剂比	2.0	塔顶温度/°C	68.37
回流比	2.0	塔釜温度/°C	163.70
塔板数	30	W(正己烷)/%	86.46
萃取剂进料位置	第 5 块板		

由模拟结果可知,乙二醇单甲醚萃取精馏塔塔顶馏出产品中正己烷质量分数仅到 86.46%,远远达不到分离要求。

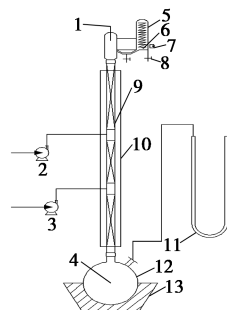
2 实验部分

2.1 实验试剂及分析仪器

正己烷,异丙醚,DMF,分析纯。采用北分瑞利分析仪器有限公司 GC3420 型气相色谱仪分析试样组成,氢火焰检测器,使用的色谱柱为 DB-624 (30.0 m×0.53 mm,3.0 μm)石英毛细管柱。载气为氮气,载气压力为 0.3 MPa。操作条件:柱温 160°C,进样口温度为 190°C,检测器温度为 180°C,热丝温度为 240°C。

2.2 实验过程与分析

以玻璃精馏塔对流程进行验证。萃取精馏塔为 φ 30 mm,内装 φ 3 mm×3θ 环丝网填料的填料塔,填料高度为 1.5 m;塔身有 2 个进料口,其中塔节内部 DMF 萃取剂进料口上部为吸收段,下部为萃取精馏段,吸收段填料高度为 1.0 m,萃取精馏段与提馏段为 0.5 m;其中实验原料中正己烷的质量分数为 87%,异丙醚的质量分数为 13%;塔顶采出的样品用气相色谱仪测量其组成并采用相对校正因子法对色谱采集的数据进行校正。精馏过程的实验装置如图 6 所示。



1,4—热电偶温度计;2—萃取剂进料蠕动泵;3—原料蠕动泵;5—冷凝器;6—回流比控制仪;7—磁铁;8—产品出口;9—塔身;10—伴热带;11—压差计;12—塔釜;13—电加热包

图 6 萃取精馏过程实验装置图

实验过程中连接装置,检查整套系统的气密性,在模拟的最佳工艺条件下,常温常压下操作。首先在蒸馏瓶中加入一部分配置好的原料液,开启塔顶冷凝、塔釜加热及全回流操作下,待精馏塔操作稳定时,用恒流泵在相应位置打入萃取剂 DMF,进入量 4.0 g/min;打入原料,进入量 2.0 g/min;当塔顶温度接近正己烷的沸点时设定回流比为 2.0,连续采样。每隔一段时间取样品分析塔顶及塔釜物料组成并记录温度计、压力表读数,实验结果及分析对比如表 3 所示。

表 3 萃取精馏塔优化条件下的模拟结果与实验结果的对比

项目	塔顶			塔釜		
	模拟	实验	偏差/%	模拟	实验	偏差/%
压力/kPa	101.3	102.3	0.9	115.3	117.8	2.1
温度/°C	68.7	67.9	1.1	140.7	144.7	3.2
正己烷质量分数/%	99.24	98.31	1.0	0.30	0.36	16
异丙醚质量分数/%	0.30	1.55	80.6	6.11	6.02	1.5
DMF 质量分数/%	0.46	0.14	69.5	93.59	93.62	0.1

结果显示,经过萃取实验后,实测值与理论值吻合较好,所做模拟很好地反映了整个萃取精馏的过程,说明采用 DMF 萃取正己烷与异丙醚的共沸物可以达到分离正己烷与异丙醚的目的。实验测得分离所得正己烷质量分数达到 98.31%,含异丙醚质量分数仅为 1.55%,与模拟偏差仅 1.0%,误差的产生可能与实验塔板数的估算有一定关系,但实验结果验证了模型的正确性,这对实际条件下 DMF 萃取精馏分离正己烷与异丙醚的应用提供了一定的指导作用。

3 结论

(1) 基于理论分析和模拟对萃取剂进行了初步筛选,确定 DMF 作为萃取剂分离正己烷与异丙醚沸点相近的共沸体系是可行的。

(2) 采用 PRO II 化工流程模拟软件,以改进的 NRTL 模型计算物性参数,对常压下 DMF 萃取精馏分离正己烷-异丙醚工艺流程进行模拟,模拟结果与实验结果的相对偏差均小于 5%,说明该模拟模型是可靠的。

(3) DMF 萃取精馏分离正己烷-异丙醚沸点相

近的共沸体系,通过模拟与实验得出了较适宜的工艺条件,即 DMF 萃取精馏塔理论板数为 30 块左右,溶剂和原料质量比为 2.0,萃取剂进料位置为第 20 块塔板,原料进料位置为第 25 块塔板,回流比为 2.0。在此优化条件下,DMF 萃取精馏塔顶正己烷质量分数为 98.31%,回收率为 99.25%。该结果为进一步的工业应用提供了理论和实践基础。

参考文献

- [1] 王卫.药品中有机溶剂残留量及其测定[J].天津药学,2001,13(3):26-30.
- [2] 孙茂发,蒋凡军.溶剂绿色回收技术[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [3] 周小娟,李国栋,李扬,等.沸点相近物质的萃取蒸馏分离[J].南京师大学报:自然科学版,1999,22(4):57-59.
- [4] Pimporn L, Bunyaphat S, Peter D, et al. Design of extractive distillation for the separation of close-boiling mixtures: Solvent selection and column optimization[J]. Computers & Chemical Engineering, 2011, 35(6): 1088-1100.
- [5] Shen W F, Dong L C, Wei S A, et al. Systematic design of an extractive distillation for maximum-boiling azeotropes with heavy entrainers[J]. Aiche Journal, 2015, 61(11): 3898-3910.
- [6] William L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2013, 50(3/4/5): 1-7.
- [7] Yang X G, Song H H. Computer aided molecular design of solvents for separation processes[J]. Chemical Engineering and Technology, 2006, 29(1): 33-43.
- [8] 程能林.溶剂手册[M].北京:化学工业出版社,2015:298-304.
- [9] Zhang L Y, Gu Z G, Feng W. Technology design and optimization of extractive distillation for *n*-hexane-ethyl acetate-acetic acid by aspen plus[J]. Chemical World, 2015, 56(7): 432-436.
- [10] 唐晓东,袁娇阳,李晶晶,等.萃取精馏溶剂的研究应用进展[J].现代化工,2013,33(12):31-35.
- [11] 叶青,黄路,陆叶倩,等.异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的分离[J].化工进展,2011,30(7):1435-1439.
- [12] 李春利,靳红星,吕建华,等.正己烷-甲基环戊烷-*N*-甲基吡咯烷酮三组分物系汽液平衡的测定及萃取精馏的模拟[J].石油化工,2011,31(6):959-962.
- [13] 孙加伟,徐松林.基于甘油萃取剂的正丙醇-水萃取精馏工艺的模拟实验[J].现代化工,2014,34(9):161-164.
- [14] 刘瑞江,张业旺,闻崇炜.正交实验设计和分析方法研究[J].实验技术与管理,2010,27(9):52-55. ■