

基于 Aspen Plus 的紫罗兰酮异构体 精馏分离模拟

吴艇港¹, 潘鹤林^{1*}, 束铭杰¹, 戴万里¹, 胡四平²

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 浙江医药股份有限公司维生素厂, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 使用物质替代法和物性估算法对紫罗兰酮混合物精馏分离过程进行模拟。当进料流股为质量分数 15% 的替代物质 A 和 85% 的替代物质 B 混合物, 或质量分数为 15% 的 α -紫罗兰酮和 85% 的 β -紫罗兰酮混合物时, 分别考察进料位置、塔板数、回流比、塔釜采出率等参数对塔顶、塔釜采出物质质量分数的影响。结果表明, 在质量流量为 100 kg/h 的进料条件下, 操作最优参数分别为进料位置 12, 塔板数 60, 回流比 5, 塔釜采出率 0.66。此时可使塔顶 α -紫罗兰酮(或替代物质 A) 和塔底 β -紫罗兰酮(或替代物质 B) 的质量分数分别达到 68% 和 96%。2 种方法所得操作参数基本相同, 且满足分离要求, 能够为精馏塔设计提供可靠的依据。

关键词: 紫罗兰酮; 物质替代法; 物性估算法; 精馏; 模拟

中图分类号: TQ234.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)02-0202-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.049

Aspen Plus simulation on distillation separation of ionone isomers

WU Ting-gang¹, PAN He-lin^{1*}, SHU Ming-jie¹, DAI Wan-li¹, HU Si-ping²

(1. College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Vitamin Factory, Zhejiang Medicine Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: The substance substitution and property estimation methods are used in the simulation on the distillation separation process of ionone isomers. One feed stream composes 15% mass fraction of substitution substance A and 85% of substitution substance B, and another feed stream composes 15% α -ionone and 85% β -ionone. The influences of feed position, number of plates, reflux ratio and the ratio of bottom stream to feed on the purities of products from the top and the bottom of column are researched. The results show that when the feed flow rate of ionone isomers is 100 kg·h⁻¹, the optimum operation parameters are as follows: the feed position is at the No.12 plate; the theoretical number of plates is 60, the reflux ratio is 5 and the ratio of bottom stream to feed is 0.66. Under the optimal conditions, the purities of α -ionone (or substitution substance A) from the top and β -ionone (or substitution substance B) from the bottom can reach 68% and 96% respectively. The operation parameters gained in two ways are nearly same and both can meet the separation requirements for ionone isomers, which can supply the distillation column design with reliable basis.

Key words: ionone; substance substitution method; property estimation method; distillation; simulation

β -紫罗兰酮作为一种医药中间体^[1]被广泛应用于维生素 A、胡萝卜素类化合物、视黄酸的合成工艺中^[2]。现有的紫罗兰酮合成工艺得到的产物是含有 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮 2 种同分异构体的混合物, 为满足医药生产对 β -紫罗兰酮的纯度要求, 需要将混合物进一步分离提纯。因此, 如何高效分离紫罗兰酮混合物成为了研究热点。现有研究的分离方法包括醋酸纤维非对称膜渗透分离^[3]、化学法分离^[4]、超临界 CO₂ 流体色谱分离^[5]等。本文中基于 Aspen Plus 模拟软件进行紫罗兰酮精馏模拟, 对于 Aspen Plus 数据库中缺少准确的 α -、 β -紫罗兰酮物性数据的问题, 本文中选择了物质替代法和物性估算法分别进行精馏模拟, 并比较 2 种方法的模拟结果得到相应的精馏参数, 为后期的精馏工艺及精馏塔的设计提供较为可靠的依据。

1 待分离原料

模拟基于浙江医药工业有限公司新昌制药厂提供的紫罗兰酮混合物原料。混合物是以 α -环柠檬醛直接缩合法制备而成^[1]的紫罗兰酮产物。为方便精馏模拟, 把原料简化为质量分数 85% 的 β -紫罗兰酮和 15% 的 α -紫罗兰酮, 忽略杂质的存在, 且下文所用紫罗兰酮和替代物质混合物都是该质量分数。通过精馏分离将 β -紫罗兰酮质量分数提高到 95% 以上, 使其满足医药生产要求。

2 Aspen Plus 物质替代法及物性估算法

2.1 紫罗兰酮物性

紫罗兰酮分子式为 C₁₃H₂₀O, 同分异构体的沸点缺少准确数据。通过精馏实验, 可从塔釜液中取

收稿日期: 2017-07-07

作者简介: 吴艇港 (1991-), 男, 硕士生; 潘鹤林 (1965-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为化工分离工程及单元操作优化, 通讯联系人, panhl@ecust.edu.cn。

得较高纯度的 β -紫罗兰酮,这表明 β -紫罗兰酮沸点高于 α -紫罗兰酮。实验得到不同压力下紫罗兰酮混合物塔釜内料液温度可近似作为混合物沸点,并通过 Aspen Plus 物性估算法^[6]对紫罗兰酮进行物性及临界性质估算,以此来确定一个较为准确的沸点。

通过减压间歇精馏分离紫罗兰酮实验,可得到紫罗兰酮混合物在3个减压条件下的塔釜料液温度,如表1所示。

表1 不同压力下的紫罗兰酮混合物塔釜料液温度

压力/kPa	2.666	1.999	1.333
温度/K	409	403	393

2.2 物质替代法

物质替代法常应用于复杂混合物的研究和表征,特别是原油混合物的模拟加工过程。这种方法是选择物性相近的虚拟组分来替代原有复杂混合物中的一种或多种物质,使模拟及研究过程更为方便可行^[7]。该方法需要真实物质的沸点、黏度、焓变等相关物性参数。由于无法得到单一 β -紫罗兰酮准确沸点及其他物性参数,且 Aspen 数据库中的沸点数据和实验数据矛盾,因此选择以紫罗兰酮混合物 I 在不同减压条件下的沸点和 Aspen Plus 结构估算作为依据,选择分子质量和分子结构相似的物质作为模拟过程中的替代物质,进行精馏过程模拟。

2.2.1 沸点计算

通过 Aspen Plus 中闪蒸模拟分别选择替代组分 A 和 B 作为 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮的替代物质,该替代物沸点分别为 528.205、531.003 K。替代混合物在 1.333、1.999、2.666 kPa 的塔釜料液温度如表2所示。

表2 不同压力下的替代混合物塔釜料液温度

压力/kPa	2.666	1.999	1.336
温度/K	409.3	402.63	393.69

比较表1、表2可得紫罗兰酮混合物和替代物质混合物在相同压力下的塔釜料液温度基本相同。

2.2.2 临界参数估算

使用 Aspen Plus 中 Properties Estimation 模块,分别绘制 α - β -紫罗兰酮和替代物质 A、B 的分子结构,进行临界性质的估算,得到相应的临界参数及沸点,如表3和表4所示。

表3 Aspen Plus 结构估算 α -紫罗兰酮和替代物 A 的临界参数

	α -紫罗兰酮	替代物 A
Z_c	0.243	0.244
$V_c/(m^3 \cdot kmol^{-1})$	0.643	0.639
P_c/Pa	2339757.5	2324783.4
TB/K	529.9	528

表4 Aspen Plus 结构估算 β -紫罗兰酮和替代物 B 的临界参数

	β -紫罗兰酮	替代物 B
Z_c	0.253	0.253
$V_c/(m^3 \cdot kmol^{-1})$	0.666	0.651
P_c/Pa	2278410.4	2289324.9
TB/K	531.7	531

比较表3、表4结果可得,所选替代物质 A、B 相较 α - β -紫罗兰酮有较为相近的临界性质及沸点,使用所选替代物进行精馏模拟计算较为合理。

2.3 物性估算法

当 Aspen Plus 自带数据库中缺少某种物质或所带物质物性不全时,还可以选择物性估算法在 properties 进行分子构造,根据所需的分子结构、分子质量、沸点等参数进行物质的自定义用于模拟^[6]。本文中分别绘制 α - β -紫罗兰酮结构式,并输入分子质量及上文估算得到的沸点数据,用自定义 α - β -紫罗兰酮结构进行精馏模拟,得到相应的精馏参数。

2.4 热力学模型选择

模拟过程中,热力学模型的适合度将直接影响模拟结果的准确性。Aspen Plus 提供的热力学模型分为理想模型、状态方程模型、活度系数模型和特色模型等^[8]。一般模型的选择取决于非理想程度和操作条件。本文中所选物质为强非理想和非电解质双液体物质,并存在气液和液液平衡。因此选择 NRTL(non-random two liquids)模型方程^[9]较为合适,符合该体系的实际分离计算过程。

3 精馏塔模拟过程及结果优化

3.1 分离流程设计

Aspen Plus 中 RadFrac 精馏模块通过严格计算,可得到准确的精馏塔设计参数和物质参数,能作为精馏塔设计的依据。因此,选择 RadFrac 模块严格计算。考察进料塔板位置、塔板数、精馏回流比、

塔釜采出率等参数对分离效果及塔釜再沸器能耗的影响,得到最优操作条件。模拟示意图如图 1 所示。

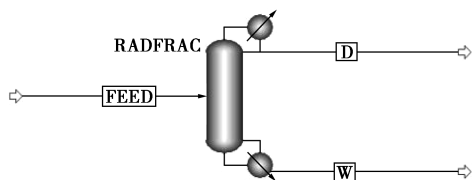
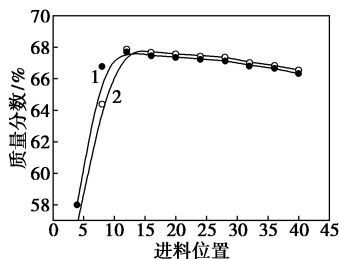


图 1 Aspen Plus 精馏模拟示意图

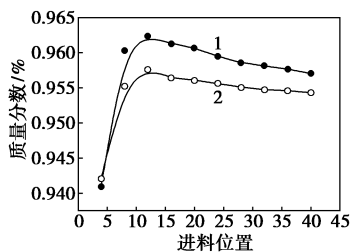
3.2 进料位置优化分析

在进料量为 100 kg/h、回流比为 5、塔板数为 60 及塔釜采出率为 0.66 的条件下,考察进料位置对替代物质和估算物质质量分数的影响。结果如图 2、图 3 所示。



1—替代物 A;2—α-紫罗兰酮

图 2 进料位置对塔顶替代物 A 和 α-紫罗兰酮质量分数影响



1—替代物 B;2—β-紫罗兰酮

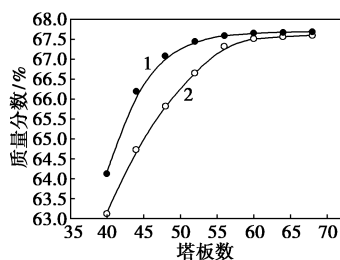
图 3 进料位置对塔底替代物 B 和 β-紫罗兰酮的质量分数的影响

分析图 2、图 3 结果表明,在进料位置小于 12 块板时,增加进料位置,能使塔顶 α-紫罗兰酮(或替代物质 A)、β-紫罗兰酮(或塔底替代物质 B)的质量分数不断增加。直到进料位置增加到 12 块板时,质量分数达到最高点。这是因为最初增加进料位置使得提馏段塔板数增加,下降液体和上升气体两相接触面积不断增加,充分接触能使更多的轻组分进入气相和更多的重组分进入液相。当进料位置达到 12 块板后,若再增加进料位置会使精馏段塔板数减少,气液传质接触面积减小,塔顶重组分增多,轻组分相对减少,这将使塔顶塔釜的产物质量分数降低。

因此,最佳进料位置选为第 12 块板。

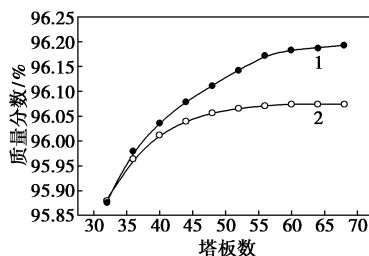
3.3 塔板数优化分析

在进料量为 100 kg/h、回流比为 5、进料位置为 12 及塔釜采出率为 0.66 的条件下,考察塔板数对替代物质和估算物质质量分数的影响。结果如图 4、图 5 所示。



1—替代物 A;2—α-紫罗兰酮

图 4 塔板数对塔顶替代物 A 和 α-紫罗兰酮质量分数影响



1—替代物 B;2—β-紫罗兰酮

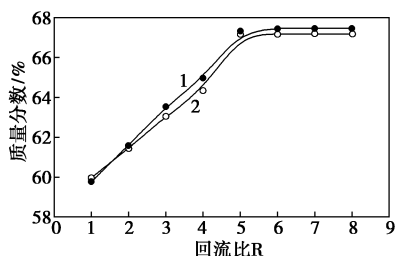
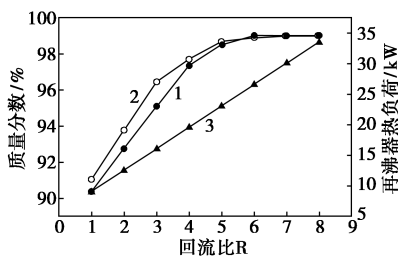
图 5 塔板数对对塔底替代物 B 和 β-紫罗兰酮的质量分数的影响

分析图 4、图 5 结果表明,当塔板数小于 60 块板时,增加塔板数使塔顶 α-紫罗兰酮(或替代物质 A)、塔底 β-紫罗兰酮(或替代物质 B)质量分数不断增加。当塔板数增加到 60 块板时,质量分数基本不再增加。这是因为塔板数最初开始增加时,气液传质时间和接触面积增加,使得轻、重组分分离效果快速提高。而当塔板数达到 60 块板后,若再增加塔板数对塔顶塔釜的产物质量分数提高不大,但会使设备费用增加。因此,最佳塔板数选为 60 块板。

3.4 回流比优化分析

在进料量为 100 kg/h、塔板数为 60 块板、进料位置为 12 及塔釜采出率为 0.66 的条件下,考察回流比对替代物和估算物质质量分数的影响。结果如图 6、图 7 所示。

分析图 6、图 7 的结果表明,当回流比小于 5 时,回流比的增加,使塔顶 α-紫罗兰酮(或替代物质 A)、塔底 β-紫罗兰酮(或替代物质 B)的质量分数

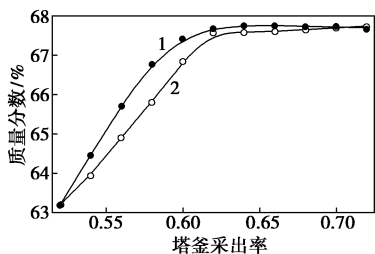
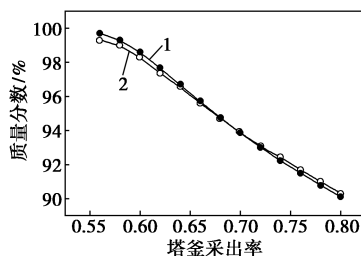
1—替代物 A;2— α -紫罗兰酮图6 回流比对塔顶替代物 A 和 α -紫罗兰酮质量分数影响1—替代物 B;2— β -紫罗兰酮;3—再沸器热负荷图7 回流比对塔底替代物 B、 β -紫罗兰酮的质量分数及再沸器热负荷的影响

不断增加;直到回流比增加到 5 左右时,质量分数基本不再增加。这是因为回流比刚开始增加时,使得塔内的物料循环量增加,促进了轻、重组分的分离。当回流比大于 5 之后,若继续增加回流比,对塔顶塔釜产物的质量分数影响不大,反而会使塔釜再沸器热负荷增加,增加能耗。因此,最佳操作回流比应选为 5。

3.5 塔釜采出率优化分析

在进料量为 100 kg/h、塔板数为 60 块板、进料位置为 12 及回流比为 5 的条件下,考察塔釜采出率对替代物和估算物质质量分数的影响。结果如图 8、图 9 所示。

分析图 8、图 9 结果表明,当塔釜采出率不断增加时塔顶 α -紫罗兰酮(或替代物质 A)、塔底 β -紫

1—替代物 A;2— α -紫罗兰酮图8 塔釜采出率对塔顶替代物 A 和 α -紫罗兰酮质量分数影响1—替代物 B;2— β -紫罗兰酮图9 塔釜采出率对塔釜替代物 B 和 β -紫罗兰酮的质量分数的影响

罗兰酮(或替代物质 B)的质量分数不断降低。这是因为随着塔釜采出率的增加,塔釜蒸发量相对减少,减少了气液传递的循环量,因此会使塔釜采出物质的质量分数降低。而塔釜采出率增加,使得塔顶采出率相对减少,相当于塔顶回流液体增加,因此塔顶采出物质的质量分数反而增加。当塔釜采出率为 0.66 时,替代物质 B 和 β -紫罗兰酮的质量分数为 95%,满足生产要求。此时,替代物质 A 和 α -紫罗兰酮的质量分数为 68%,且质量分数曲线变化已经趋于平缓。因此,最佳塔釜采出率选为 0.66。

3.6 模拟结果比较

在最优的参数条件进行精馏模拟,分别得到物质替代法和物性估算的塔釜塔顶出料情况如表 5 所示。

表5 物质替代法和物性估算法模拟结果

	塔顶出料条件		塔釜出料条件	
	替代物质	估算物质	替代物质	估算物质
质量流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	19.605	20.844	65.395	64.156
质量分数/%	67.4	67.3	95.4	95.7
温度/K	331.75	330.2	336.35	334.85

由表 5 可知,用物质替代法和物性估算法进行 Aspen Plus 模拟,2 种方法模拟所得的模拟结果相近。其中物质替代法是以物质临界性质、基团贡献等条件作为依据选择替代物质;物性估算法是分子结构和物性参数为依据自定义物质。因此,2 种方法都较为合理,模拟结果均能作为真实物质的模拟结果。

4 结论

采用物质替代法和物性估算法分别进行紫罗兰酮同分异构体精馏分离模拟。优化结果如下:进料位置为 12 块板,精馏塔板数为 60 块,操作回流比为 5。

(下转第 207 页)

程、反硝化过程。

2 模糊-PID 控制

在污水池,液位变化随时发生,液位系统特点是滞后性与时变性,常规 PID 的缺点是波动较大、超调量大、参数调整复杂等,液位控制系统若使用常规 PID,控制精度可能较低。对于模糊控制而言,不依赖于数学模型,可根据实际操作经验,完成控制,对于非线性、时变的、复杂的系统能够适用。将常规 PID 控制器和模糊控制器进行并联控制,从而建立液位模糊-PID 控制系统。图 1 为模糊-PID 控制器工作原理。

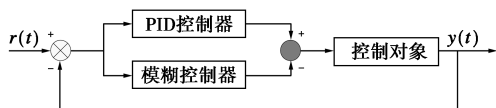


图 1 模糊-PID 控制器工作原理

2.1 模糊控制器语言变量

模糊控制器的模糊变量有 3 个,即液位变化率 (EC)、液位差 (E)、控制泵的变频器输出频率 (U)。输入模糊变量为 E 和 EC ,输出模糊变量为 U ,模糊控制器通过 PLC 编程得到实现。

2.2 模糊论域和隶属函数

根据污水厂实际运行的液位变化情况,3 个控制变量的论域量化包括液位差变量 EC 隶属度的选择、液位变化率变量的建立、输出液位变量 U 赋值表。

2.2.1 液位差变量 EC 隶属度的选择

液位差 E 为 $\{-5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4,$

$5\}$,即 6 档 11 级,模糊子集语言值选取为 $\{NB$ (负大), NM (负中), NS (负小), PS (正小), PM (正中), PB (正大) $\}$;液位变化率 EC 为 $\{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$,即 5 档 7 级,模糊子集语言值选取为 $\{NB$ (负大), NS (负小), Z (零), PS (正小), PB (正大) $\}$ 。

采用三角函数,对控制变量、液位变化率进行计算。根据操作者现场工作经验,对液位差变量模糊子集 PB 、 PM 、 PS 、 NS 、 NM 、 NB 的隶属函数进行确定,同时建立模糊查变量隶属度,表 1 为液位差变量 EC 隶属度。

表 1 液位差变量 EC 隶属度

EC	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
PB	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0.8	1.0
PM	0	0	0	0	0	0	0.2	0.8	1.0	0.8	0.2
PS	0	0	0	0	0.2	0.8	1.0	0.8	0.2	0	0
NS	0	0	0.2	0.8	1.0	0.8	0.2	0	0	0	0
NM	0.2	0.8	1.0	0.8	0.2	0	0	0	0	0	0
NB	1.0	0.8	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0

2.2.2 液位变化率变量的建立

基于偏差 e 液位变量 E 选取原理,在 EC 隶属度表中,选取 EC 论域 $Y = \{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$ 为偏差变化率 e 的语言变量,选取 EC 的语言值为 $\{PB, PS, Z, NS, NB\}$ 。在模糊子集 $\{PB, PM, PS, NS, NM, NB\}$ 的隶属函数确定后,进行液位变量 EC 隶属度的建立。表 2 为液位变化率变量 EC 隶属度。

(上接第 205 页)

在优化条件下,得到塔顶采 α -紫罗兰酮(或替代物质 A)质量分数为 68% 以上,塔底采出 β -紫罗兰酮(或替代物 B)的质量分数为 95% 以上。2 种方法所得结果相近,且符合生产目标,精馏操作参数也基本符合生产条件。这为后期 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮精馏分离的进一步研究和精馏塔设计提供了可靠的数据依据,并验证了在 Aspen 数据库缺少物质时,使用替代物质法和物性估算法进行模拟的可行性和可靠性。

参考文献

[1] Kashid M N, Yuranov I, Raspail P, et al. Cyclization of pseudo ionone to β -ionone: Reaction mechanism and kinetics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(13): 7920-7926.

[2] 沈润涛,胡四平,宋小华,等.由 α -环柠檬醛直接缩合制备 β -紫罗兰酮的研究[J].高校化学工程学报,2011,25(3):538-542.

[3] 李国祥,孟霞,艾萍,等.醋酸纤维素非对称膜的制备及对 α -、 β -紫罗兰酮的分离研究[J].化工科技,2008,16(1):5-7.

[4] 袁联群,董瑾,孟建良,等.从生产 β -紫罗兰酮的精馏副产物中分离回收 β -紫罗兰酮[J].上海应用技术学院学报:自然科学版,2004,4(4):290-293.

[5] 程劼,谢建春,孙宝国.超临界 CO_2 流体色谱分离 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮[J].食品与发酵工业,2008,34(10):10-12.

[6] 戚一文,方云进.物性估算在 ASPENPLUS 软件中的应用[J].浙江化工,2007,38(1):9-11.

[7] Eckert E, Vaněk T. New approach to the characterization of petroleum mixtures used in the modeling of separation processes [J]. Computers & Chemical Engineering, 2005, 30(2): 343-356.

[8] 孙兰义.化工过程模拟实训: Aspen Plus 教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

[9] Vetere A. A simple modification of the NRTL equation [J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 173(1): 57-64. ■