

萃取精馏分离丙酮-环己烷共沸体系的模拟与实验

张 波, 许松林*

(天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要:利用 Aspen Plus 对以 DMSO 为萃取剂的丙酮-环己烷共沸物系的萃取精馏进行了模拟研究。通过灵敏度分析工具, 得到了丙酮-环己烷共沸物系的连续萃取精馏最优工艺条件: 萃取精馏塔的理论板数 36, 质量回流比 0.32, 原料进料位置 25, 萃取剂进料位置 7, 萃取剂用量 1 750 kg/h, 溶剂回收塔的理论板数 8, 质量回流比 0.21, 进料位置 5 时, 在最优工艺条件下, 分离得到的环己烷质量分数可到 99.5%, 丙酮质量分数可到 99.53%。同时通过间歇萃取精馏, 对 DMSO 作为萃取剂的丙酮-环己烷萃取精馏进行试验验证, 通过试验可以得到质量分数为 95.35% 的环己烷和质量分数为 92.24% 的丙酮, 且二者回收率均可达 65% 以上, 说明以 DMSO 为萃取剂, 通过萃取精馏可以实现丙酮-环己烷共沸物系的有效分离。

关键词:共沸物系; 萃取精馏; 丙酮; 环己烷; 二甲基亚砜; 模拟

中图分类号: TQ028.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0218-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.049

Simulation and experiment of separation of acetone-cyclohexane azeotropic mixture by extractive distillation

ZHANG Bo, XU Song-lin*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The continuous extractive distillation of acetone-cyclohexane azeotropic mixture with dimethyl sulfoxide as solvent is simulated by Aspen Plus. By means of sensitivity analysis tools, the optimal conditions for the continuous extractive distillation of acetone-cyclohexane azeotropic mixture are obtained as follows: As for the extractive distillation column, the number of theoretical plate is 36, the mass reflux ratio is 0.32, the feed position of raw material is on the 25th plate, the feed position of solvent is on the 7th plate and the amount of solvent is 1 750 kg·h⁻¹; As for the solvent recovery column, the number of theoretical plate is 8, the mass reflux ratio is 0.21 and the feed position is on the 5th plate. Under the optimal conditions, 99.5% (mass fraction) cyclohexane and 99.53% (mass fraction) acetone can be gained in the simulation. At the same time, the extractive distillation experiments of acetone-cyclohexane azeotropic mixture using dimethyl sulfoxide as solvent are conducted in a batch extractive distillation mode to test the effectiveness of the separation method. The experimental results show that 95.35% (mass fraction) cyclohexane and 92.24% (mass fraction) acetone can be obtained by batch extractive distillation, and the mass recovery ratios of both acetone and cyclohexane can surpass 65%. It reflects that extractive distillation using dimethyl sulfoxide as solvent can achieve effective separation of acetone-cyclohexane azeotropic mixture.

Key words: azeotropic mixture; extractive distillation; acetone; cyclohexane; dimethyl sulfoxide; simulation

丙酮作为一种常用有机溶剂, 在化工行业有着广泛的应用, 同时作为原料, 可用于双酚 A 等重要的化工产品^[1]的生产; 环己烷同样不仅可作为溶剂, 也可作为合成原料。丙酮和环己烷的二元混合物系可作混合溶剂^[2-3]、合成原料^[4]或超临界流体溶解时的夹带剂^[5], 在化工生产和科研中作用重大。为了降低成本, 希望能够将丙酮-环己烷混合物分离循环利用, 但二者形成共沸物系, 不能用常规

精馏分离。目前对于共沸物系的分离, 主要方法有吸附、共沸精馏、萃取精馏、反应精馏、加盐精馏、膜分离、变压精馏等^[6]。对于丙酮-环己烷共沸物系的分离, 迄今为止还没有工业应用的技术, Tanihara 等^[7]应用渗透蒸发膜技术进行了分离, 效果良好, 但渗透通量最大也仅为 2.7 kg/(m²·h), 所以膜分离技术虽然分离度高、能耗低, 但处理量有限且成本高昂, 因而工业化应用受到限制^[8]。与膜分离技术

收稿日期: 2017-11-23; 修回日期: 2018-01-04

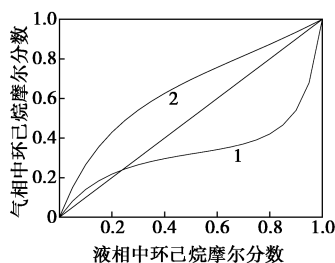
作者简介: 张波 (1993-), 男, 硕士生; 许松林 (1966-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为化工分离及计算流体动力学模拟, 通讯联系人, zb112011@sina.com。

相比,萃取精馏有着处理量大的优点,同时也可得到高纯度的产品。萃取精馏通过加入萃取剂来打破共沸,增大原料组分间的相对挥发度,而实现共沸体系的高程度分离^[9]。萃取精馏的主要难题是萃取剂的选择及其用量的确定。萃取剂要求选择性高、挥发度小、与原料互溶、来源充足、价格便宜,且不能与组物质形成新的共沸物系^[10]。本文中以二甲基亚砜(DMSO)为萃取剂,对萃取精馏分离丙酮-环己烷二元共沸物系的模拟优化和实验操作进行了探究,用 Aspen 优化了工艺条件,并通过实验室小试试验进行实际分离验证。

1 Aspen 模拟

1.1 确定萃取剂

选择合适的萃取剂是萃取精馏的基础,对萃取剂的要求是能打破原体系的共沸,且沸点比组分物质高,同时稳定、低毒、易回收。本文中选择 DMSO 作为萃取剂。由图 1^[11]可得,DMSO 可破坏原料的共沸体系,同时 DMSO 热稳定性好、沸点高,且毒性小,所以选择 DMSO 作为萃取剂^[12],环己烷作为轻组分采出^[13]。

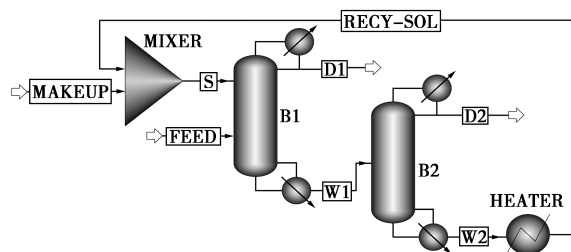


1—未加萃取剂;2—加萃取剂
萃取剂与原料摩尔之比为 1:1

图 1 丙酮-环己烷体系 $y-x$ 曲线

1.2 建立模型

原料中丙酮与环己烷的组成为 60% 和 40% (质量分数,下同),二者形成的共沸物组成为 67.5% 和 32.5%,共沸点约为 53℃^[14],原料组成接近共沸组成。萃取精馏中需要考虑萃取剂的循环利用,因此工艺中会设计循环物流。产品采出时会带走少量萃取剂,使其总量减少,因此需要适量补充。工艺流程如图 2,萃取剂和原料分别从顶部和中部进入萃取精馏塔,环己烷从塔顶采出,丙酮与 DMSO 的混合物进入溶剂回收塔,丙酮从溶剂回收塔顶采出,塔底产物经换热后作为循环物流与补偿物流混合,进入萃取精馏塔循环利用。



MIXER—混合器;B1—萃取精馏塔;B2—溶剂回收塔;
HEATER—热交换器;MAKEUP—萃取剂补偿物流;S—萃取剂;
FEED—原料;D1—萃取精馏塔塔顶采出物流;
W1—萃取精馏塔塔底物流;D2—溶剂回收塔塔顶采出物流;
W2—溶剂回收塔塔底物流;RECY-SOL—萃取剂循环物流

图 2 DMSO 作为萃取剂萃取精馏分离
丙酮-环己烷流程

1.3 模拟

1.3.1 物性方法选择及初始模拟

物性方法是进行模拟计算、分析决策的基础。丙酮-环己烷物系属于极性体系,Aspen 中的 NRTL 方程适用于二元或多元完全互溶体系,能够准确地模拟非理想溶液的气液相平衡。因此本文中选择 NRTL 方程。

先对两塔进行单独模拟,进料条件均为 25℃ 和 0.1 MPa,原料进料量 1 000 kg/h,丙酮-环己烷组成为 60% 和 40%,萃取剂进料量 1 500 kg/h,两塔的初始设置及初始模拟结果如表 1 所示。模拟结果显示

表 1 萃取精馏塔初始设置及初始模拟结果

塔器初始设置	参数	数值	
萃取精馏塔	理论板数	40	
	塔顶采出量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	402	
	质量回流比	0.4	
	原料进料位置	20	
	萃取剂进料位置	5	
溶剂回收塔	理论板数	15	
	进料位置	7	
	塔顶采出量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	550	
	质量回流比	2	
	塔顶压力/MPa	0.1	
	初始模拟结果		
质量分数/%	丙酮	环己烷	DMSO
D1	0.9036	98.7500	0.3464
W1	28.4256	0.1441	71.4303
D2	99.4502	0.5498	痕量
W2	3.1907	痕量	96.8093

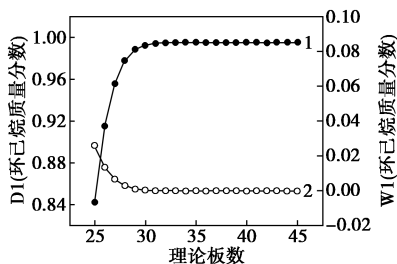
环己烷和丙酮的纯度分别可达 98.75% 和 99.45%，DMSO 为 96.81%。所以，DMSO 可作为该萃取精馏的萃取剂。

1.3.2 模拟优化

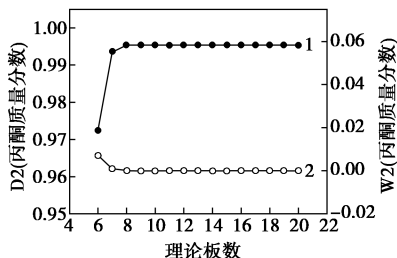
灵敏度分析是寻找最优参数的重要手段，通过灵敏度分析，对理论板数（包括塔顶冷凝器和塔釜再沸器）、质量回流比、进料位置、萃取剂进料量进行优化，寻找能满足分离要求的最优条件。此次分离模拟的目标是两塔的塔顶产品纯度均达到 99.5%（质量分数，下同）以上，即分析纯^[14]。

(1) 理论板数的优化

理论板数决定着塔的投资成本和运行成本，理论板数越大，塔的制作成本和运营成本也增大；另一方面，理论板数也决定着塔的分 离能力，理论板数越大，气液接触越充分，分离效率越高。为了降低成本，在满足分离要求的基础上，应该使理论板数尽可能小。由图 3 可知，对于萃取精馏塔，当理论板数为 36 时，塔顶环己烷纯度可达到 99.5% 以上，塔底环己烷纯度可降到 2.73×10^{-6} 以下，所以选定萃取精馏塔的理论板数为 36；对于溶剂回收塔，当理论板数达到 8 时，塔顶丙酮的纯度可到 99.54% 以上，塔底丙酮的纯度可降到 30.8×10^{-6} 以下，所以选定溶剂回收塔的理论板数为 8。



1—D1(环己烷); 2—W1(环己烷)
(a) 萃取精馏塔



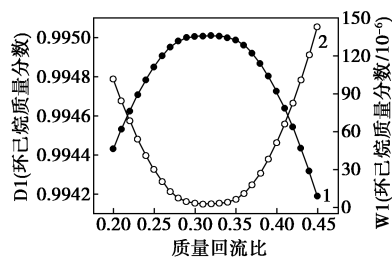
1—D2(丙酮); 2—W2(丙酮)
(b) 溶剂回收塔

图 3 理论板数的影响

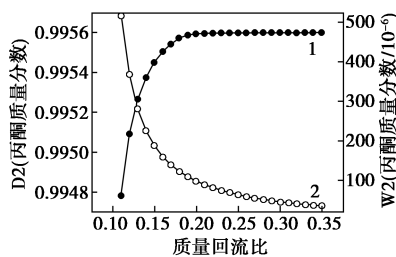
(2) 质量回流比的优化

普通精馏中增大回流比可提高塔顶产品的纯度。但对于萃取精馏，需保持塔中萃取剂的浓度，回

流比过大，会稀释塔内的萃取剂，不利于分离，所以应找到最佳回流比。由图 4 可知，对于萃取精馏塔，随着回流比增大，塔顶环己烷的纯度先增后减，而塔底环己烷的纯度先减后增，原因如下：当回流比较小时，萃取剂降低了塔顶馏出物流中产品的浓度，而当回流比增大后，塔顶回流会稀释进入塔内的萃取剂，使其作用减弱而不利于分离。溶剂回收塔为普通精馏塔，增大回流比可使分离更彻底，所以随着质量回流比的增大，塔顶丙酮浓度增大，塔底丙酮浓度下降。两塔的质量回流比分别为 0.32 和 0.21 时，可满足要求。



1—D1(环己烷); 2—W1(环己烷)
(a) 萃取精馏塔



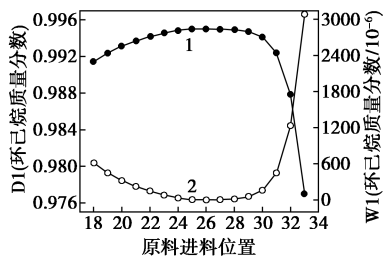
1—D2(丙酮); 2—W2(丙酮)
(b) 溶剂回收塔

图 4 质量回流比的影响

(3) 进料位置的优化

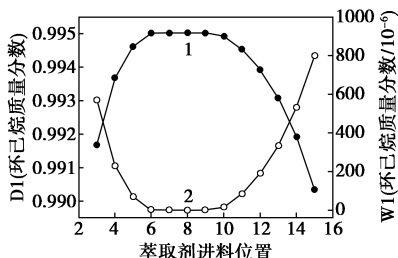
在满足分离要求的前提下，进料位置不同，设备的热负荷也不同，另外不同进料位置得到的产品纯度也不同。如图 5 所示，对于萃取精馏塔，当原料和萃取剂的进料位置下移时，塔顶产品的纯度都是先增后减，而塔底相应产品的纯度则是先减后增，所以存在最佳原料进料位置和最佳萃取剂进料位置。根据图 5 的数据，当原料进料位置为第 25 块理论板时，萃取精馏塔塔顶产品的质量分数最高，为 99.5%，塔底的环己烷质量分数最低，为 2.27×10^{-6} ；而萃取剂进料位置为第 7 块理论板时，萃取精馏塔塔顶的环己烷质量分数最高，为 99.5% 以上，而塔底的环己烷质量分数最低，为 1.1×10^{-6} ，所以对于萃取精馏塔，原料和萃取剂的最佳进料位置分别为第 25 和第 7 块理论板。对于溶剂回收塔，第 5 块理论板进

料时,塔顶产物丙酮的质量分数为 99.53%,塔底产物丙酮的质量分数为 87.8×10^{-6} ,所以溶剂回收塔的最佳进料位置为第 5 块理论板。



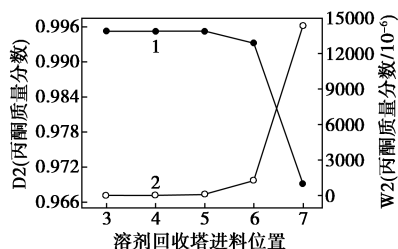
1—D1(环己烷);2—W1(环己烷)

(a) B1塔原料进料位置的影响



1—D1(环己烷);2—W1(环己烷)

(b) B1塔萃取剂进料位置的影响



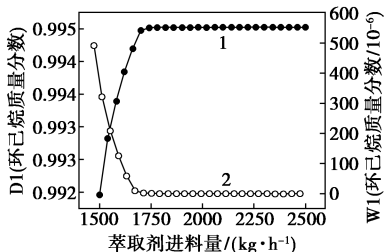
1—D2(丙酮);2—W2(丙酮)

(c) B2塔原料进料位置的影响

图5 进料位置对两塔的影响

(4) 萃取剂进料量的优化

萃取精馏中萃取剂的量至关重要,如果量过少,原料组分间相对挥发度的增大程度不显著,不利于分离;量过大,回收萃取剂的负荷大增,能耗大增,因此在保证分离要求的前提下,应找到最小的萃取剂用量。如图6,随着萃取剂用量的增大,环己烷越来越富集在萃取精馏塔塔顶,当萃取剂进料量达



1—D1(环己烷);2—W1(环己烷)

图6 萃取剂进料量对于B1塔的影响

越富集在萃取精馏塔塔顶,当萃取剂进料量达 1750 kg/h 时,塔顶环己烷质量分数为 99.5% 以上,塔底环己烷质量分数低至 1.34×10^{-6} ,满足分离要求。

1.4 优化结果

通过 Aspen Plus 的灵敏度分析工具,对两塔的理论板数、质量回流比、进料位置、萃取剂进料量进行优化,优化后的参数如表 2,优化之后的模拟结果如表 3。此时分离得到的丙酮-环己烷都可达分析纯,且回收的萃取剂纯度可到 99.99%,考虑到萃取剂在两塔塔顶都有损失,使用 Aspen 中计算器 (Calculator) 功能,计算需要补充的萃取剂量。结果显示,MAKEUP 物流只需设置为 4 kg/h 即可使整个循环工艺平衡。

表 2 优化后的两塔参数设置

萃取精馏塔					溶剂回收塔		
理论板数	质量回流比	原料进料位置	萃取剂进料位置	萃取剂进料量	理论板数	质量回流比	进料位置
36	0.32	25	7	1750	8	0.21	5

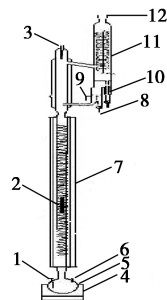
表 3 优化后的模拟结果

质量分数/%	D1	W1	D2	W2
丙酮	0.2068	25.5231	99.5297	87.83×10^{-6}
环己烷	99.5018	1.10×10^{-6}	4.29×10^{-6}	痕量
DMSO	0.2914	74.4768	0.4699	99.9912

2 实验

为了验证模拟结果,进行了间歇萃取精馏实验操作^[15]。所用精馏塔为填料塔,塔高 2.0 m,塔径 0.1 m。

2.1 试剂及装置



1—釜温热电偶;2—测柱温热电偶;3—顶温热电偶;
4—磁力搅拌恒温油浴锅;5—精馏釜;6—加料口;
7—电热保温精馏柱;8—出料口;9—电磁铁;10—分相管;
11—共沸精馏头;12—排空

图7 萃取精馏实验装置图

实验中使用的丙酮、环己烷、二甲基亚砜均为分析纯,购于天津元立化工有限公司。实验装置如图 7。

2.2 实验过程

丙酮-环己烷按质量比 6:4 配成原料,取 300 mL 加入塔釜,全回流操作 10 min,待塔顶温度稳定在 52℃ 左右后,将 DMSO 从距塔顶 0.2 m 左右的位置通入塔内,控制流量约为 10 mL/min,继续全回流操作 10 min 后从塔顶取样,用 GC9570 气相色谱仪测定组分含量,之后将回流比调至 1,每隔 10 min 从塔顶取样分析。待环己烷质量分数超过 90% 后,收集塔顶馏出物,同时继续采样分析,当环己烷质量分数降至 10% 以下后,停止加入萃取剂,另换瓶收集塔顶馏出物,仍每隔 10 min 取样分析,待 DMSO 的含量超过 10% 后,停止实验。

2.3 结果分析

实验操作过程中,加入萃取剂时,塔顶的主要产品为环己烷,而停止加入萃取剂后塔顶的主要产品为丙酮,停止精馏操作之后,塔釜内主要成分为 DMSO。实验过程中取样分析的结果显示,萃取精馏时得到的环己烷质量分数最高可到 95.35%,而回收溶剂时产品中丙酮的质量分数最高可到 92.24%,二者回收率均可到 65% 以上,说明以 DMSO 为萃取剂,可以实现丙酮-环己烷共沸物系的萃取精馏分离,该方法具有可行性。

3 结论

通过 Aspen,以 DMSO 为萃取剂,对丙酮-环己烷物系进行萃取精馏的模拟,并探究出了最优参数设置。在最优条件下模拟可得到质量分数为 99.5% 的环己烷,99.53% 的丙酮。通过间歇萃取精馏的实验,可以得到质量分数为 95.35% 的环己烷和 92.24% 的丙酮,且二者回收率均可到 65% 以上,说明以 DMSO 为萃取剂可以实现丙酮-环己烷共沸物系的有效分离,但该过程的实验需要进一步优化,

以达到工业应用的目的。

参考文献

- [1] 庞智.丙酮-水二元系统气液平衡热力学性质及物态方程研究[D].南京:南京理工大学,2014.
- [2] Rahmalia W, Fabre J F, Mouloungui Z. Effects of cyclohexane/acetone ratio on bixin extraction yield by accelerated solvent extraction method[J]. *Procedia Chemistry*, 2015, 14:455-464.
- [3] 唐蓉萍, 陈立功, 覃韦通, 等. 受阻胺光稳定剂 Tinuvin 152 的合成工艺研究[J]. *现代化工*, 2008, 28(10):51-53.
- [4] 马子川, 李俊淑, 邢胜涛. 环己烷辅助水热法简易合成改性 δ -MnO₂ 及其类 Fenton 催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(4):636-641.
- [5] 金君素, 徐静年, 张泽廷. 对羟基苯甲酸丙酯在含夹带剂超临界 CO 中溶解度的研究[J]. *北京化工大学学报:自然科学版*, 2005, 32(4):24-28.
- [6] 时花平. 共沸物系分离的研究[D]. 天津:天津大学, 2004.
- [7] Tanihara N, Tanaka K, Kita H, et al. Pervaporation of organic liquid mixtures through membranes of polyimides containing methyl-substituted phenylenediamine moieties[J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 95(2):161-169.
- [8] Randová A, Bartovská L, Kačírková M, et al. Separation of azeotropic mixture acetone+hexane by using polydimethylsiloxane membrane[J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 170:256-263.
- [9] 杨文东. 萃取精馏分离二元共沸物的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2013.
- [10] 李永霞, 秦海洋, 黄雪莉. 萃取精馏的条件及选择萃取剂的研究[J]. *计算机与应用化学*, 2009, 26(10):1324-1328.
- [11] 鲍坚斌, 杭莱莱, 凌月平, 等. 丙酮-环烷烃体系的无限稀释活度系数的气提法测定研究[J]. *高等学校化学学报*, 1993, 14(9):1280-1283.
- [12] 马春蕾, 唐建可. 萃取精馏分离四氢呋喃-水共沸物的模拟研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(9):182-185.
- [13] Yuan S, Yang W, Yin H, et al. Separation of acetone-tetrahydrofuran azeotropic mixture by continuous extractive distillation[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(8):1523-1528.
- [14] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2015.
- [15] 曾春元, 袁旭宏, 黄海明, 等. 单乙醇胺(MEA)间歇萃取精馏甲醇-丙酮研究[J]. *当代化工*, 2014, 43(11):2222-2223. ■

浙江力普 3 个粉碎设备项目列入新产品试制计划

2018 年春节前,浙江省科技厅发布了第三批 2017 年新产品试制计划项目,国家高新技术企业、中国粉碎技术领航者——浙江力普粉碎设备有限公司申报的 3 个产品“电池正极材料专用粉碎系统”、“KMJ 齿辊式开棉机”、“ACM 系列高耐磨无污染微粉磨”榜上有名。

浙江力普是国内知名的专业生产各类超细粉碎、精细分级成套粉体设备的浙江省优秀创新型企业,以粉碎设备特色技术构建专利产品链,“力普高科”牌粉碎设备已获绍兴名牌产品,成为我国粉碎设备行业的名牌产品之一。(丁文)