

[DMIM]MS 萃取精馏制取无水乙醇的过程模拟

李静^{1*}, 王克良¹, 连明磊¹, 李志¹, 吴红¹, 李琳¹, 叶昆²
(1.六盘水师范学院化学与材料工程学院, 贵州六盘水 553004;
2.中国石油工程建设有限公司华北分公司, 河北任丘 062550)

摘要:以离子液体 1,3-二甲基咪唑硫酸甲酯盐([DMIM]MS)为萃取剂制备无水乙醇。基于 Aspen Plus 流程模拟对该过程进行了模拟,优化了各项工艺参数。在最佳工艺参数下模拟,产品乙醇的质量分数为 99.84%,水的质量分数为 99.37%。说明以[DMIM]MS 为萃取剂萃取精馏制备无水乙醇具有工业应用前景。

关键词:1,3-二甲基咪唑硫酸甲酯盐;萃取精馏;Aspen Plus;无水乙醇

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0223-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.051

Process simulation for preparation of anhydrous ethanol by extractive distillation with [DMIM]MS as solvent

LI Jing^{1*}, WANG Ke-liang¹, LIAN Ming-lei¹, LI Zhi¹, WU Hong¹, LI Lin¹, YE Kun²

(1.College of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553004, China;

2.North China Company, China Petroleum Engineering and Construction Corp., Renqiu 062550, China)

Abstract: Anhydrous ethanol is prepared by using ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate ([DMIM]MS) as solvent, which is simulated by Aspen Plus process simulation software and the concerning process parameters are optimized. The mass fraction of ethanol and water can reach 99.84% and 99.37%, respectively when it is simulated under optimal process parameters. The conclusion is that the preparation of anhydrous ethanol by extractive distillation process with [DMIM]MS as the solvent has a potential industrial application prospect.

Key words: 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate; extractive distillation; Aspen Plus; anhydrous ethanol

无水乙醇是重要的化工原料,广泛应用于精细化工和制药领域^[1-2]。在无水乙醇中添加改性剂,与汽油混合,还可以作为车用乙醇汽油^[3]。但是在常压下,乙醇和水二元组分会构成共沸物,共沸温度 78℃^[4],因此采用传统精馏技术难以将其分离。

目前工业上分离共沸物的方法很多,但是广泛应用的还是萃取精馏法技术^[5-6]。针对共沸体系,本课题组前期研究了以苯胺为萃取剂萃取精馏分离苯和环己烷共沸物以及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^[7-8]。关于乙醇-水共沸体系,广大学者也进行了很多的研究。朱炜等^[9]采用丙三醇作为萃取剂精馏分离乙醇-水共沸

体系,分离效果良好,最终乙醇质量分数高达 99.98%。朱登磊等^[10]采用乙二醇作为萃取剂精馏分离乙醇-水共沸体系,采用双塔连续萃取精馏工艺,最终乙醇产品质量分数 99.96%。

离子液体作为绿色溶剂,近年来广大学者对其作为萃取剂分离共沸物进行了研究。Zhao 等^[11]研究了离子液体 1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯盐([DMIM]DMP)作为乙醇和水共沸物的萃取剂,测定了体系的气液相平衡数据,发现[DMIM]DMP 能够有效打破乙醇和水的共沸现象。Dai 等^[12]将离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM]AC)和乙二醇作为复合萃取剂加入乙醇水溶液,测定了四

收稿日期:2017-12-11

基金项目:贵州省教育厅教学内容与课程体系改革项目(GZSJG10977201604);贵州省教育厅青年科技人才项目(黔教合 KY 字[2017]258);贵州省教育厅重点科研项目(黔教合 KY 字[2014]282);贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 J 字 LKLS[2013]27 号);卓越工程师培养计划(LPSSY zyjpyjh201702);贵州省教育厅人才团队项目(黔教合人才团队字[2014]46 号);贵州省煤炭资源清洁高效利用科研实验平台(黔科平台[2011]4003)

作者简介:李静(1986-),女,硕士,副教授,研究方向为化工传质与分离,通讯联系人,woxinfeiyang1986@163.com。

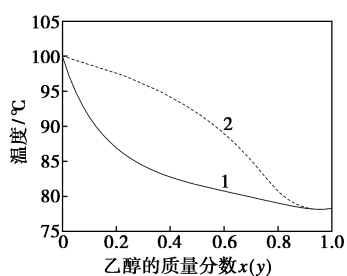
元体系的气液相平衡数据,模拟了萃取精馏过程,发现加入离子液体的复合萃取剂性能明显优于单一的乙二醇萃取剂。Dai 等^[13]将 1,3-二甲基咪唑硫酸甲酯盐([DMIM]MS)、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐([EMIM]MS)和 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯盐([EMIM]ES)这 3 种离子液体分别单一作为乙醇和水共沸物的萃取剂,测定了 3 个体体系的气液相平衡数据,同时将 3 种离子液体的萃取性能进行比较,发现[DMIM]MS 作为萃取剂的性能明显优于另外 2 种离子液体。

可以说,以离子液体为萃取剂为制备无水乙醇提供了可能。因此本文中以 1,3-二甲基咪唑硫酸甲酯盐[DMIM]MS 为萃取剂,基于 Aspen Plus 软件模拟[DMIM]MS 萃取精馏制备无水乙醇的过程,优化得到最佳工艺参数。

1 理论分析

1.1 共沸相图

基于 Aspen Plus 软件的物性分析工具得到了 101.325 kPa 下的乙醇和水混合物的 $T-x-y$ 相图,由图 1 可以看出该体系在 78.1℃ 时形成了最低共沸物,共沸组成含乙醇 95.6%(质量分数,下同),与文献[4]数据吻合。



1—泡点;2—露点

图 1 乙醇和水体系的 $T-x-y$ 相图

图 2 为乙醇-水-[DMIM]MS 三元体系的剩余曲线。可以看出,乙醇和水都不会和[DMIM]MS 形

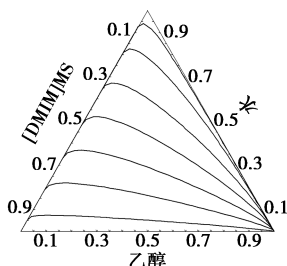


图 2 三元体系剩余曲线

成二元共沸物,乙醇和水的共沸点为不稳定节点,剩余曲线从乙醇和水的最小共沸点向重组分[DMIM]MS 顶点移动,[DMIM]MS 顶点为稳定节点。图 2 中没有精馏边界的存在,说明采用[DMIM]MS 为萃取剂可以有效分离乙醇水溶液。

1.2 相对挥发度

相对挥发度 α_{12} 常用来作为精馏分离混合物难易程度的标志,且随温度和压力变化不敏感, α_{12} 一般大于 1,且 α_{12} 越大,说明混合物越容易分离。乙醇(1)相对水(2)的相对挥发度可以采用下式计算:

$$\alpha_{12} = (y_1/x_1)/(y_2/x_2) \quad (1)$$

式中, y_1 和 y_2 为气相摩尔组成; x_1 和 x_2 为液相摩尔组成。

基于 Aspen Plus 软件的物性分析工具,计算了乙醇水溶液以及添加了萃取剂[DMIM]MS 后的相对挥发度,列于表 1。可以看出,[DMIM]MS 加入后, α_{12} 明显提高了,说明该萃取剂性能非常优良,能够有效分离乙醇水溶液共沸物。

表 1 乙醇在不同摩尔分数下的相对挥发度数据

$x_{乙醇}$	无萃取剂	[DMIM]MS	$x_{乙醇}$	无萃取剂	[DMIM]MS
0.1	2.5387	9.4453	0.6	2.1449	9.3144
0.2	2.3571	9.5187	0.7	2.1596	9.3235
0.3	2.2442	9.4799	0.8	2.1892	9.3857
0.4	2.1796	9.4102	0.9	2.2304	9.5118
0.5	2.1495	9.3479			

1.3 工艺流程

乙醇水溶液和萃取剂[DMIM]MS 分别从萃取精馏塔 T1 的中部及靠近塔顶位置进料,最终 T1 顶部得到高纯度的乙醇产品,塔釜为[DMIM]MS 和水,进入萃取剂再生塔 T2 进行分离,T2 顶部得到纯水,塔釜得到高纯度的[DMIM]MS,经过冷却器降温后返回 T1 循环利用,工艺流程见图 3。

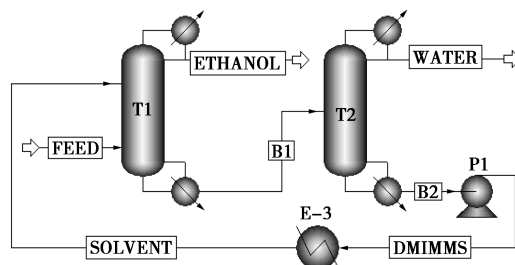


图 3 萃取精馏制备无水乙醇的工艺流程

初始设定:乙醇水溶液进料流量为 100 kg/h (乙醇质量分数为 0.8, 水为 0.2)。萃取精馏塔全塔理论塔板数为 20, 回流比为 2, 乙醇水溶液在第 16 块塔板进料, [DMIM]MS 第 3 块塔板进料, 全塔操作压力 0.1 MPa, 质量溶剂比为 1。最终得到塔顶产品乙醇质量分数为 99.74%。

2 过程模拟优化

2.1 萃取剂流量的影响

基于灵敏度分析,研究了萃取剂流量对分离效果的影响,见图 4。可以看出,随着萃取剂流量增大,萃取精馏塔 T1 塔顶产品乙醇的质量分数 w_D 先是急剧增大,当萃取剂流量大于 50 kg/h 之后, w_D 基本不再变化,冷凝器负荷的趋势则刚好相反。再沸器的热负荷先减小后增大,在萃取剂流量为 30~50 kg/h 时最小。综合考虑乙醇产品的质量分数和能耗,确定萃取剂流量为 50 kg/h。

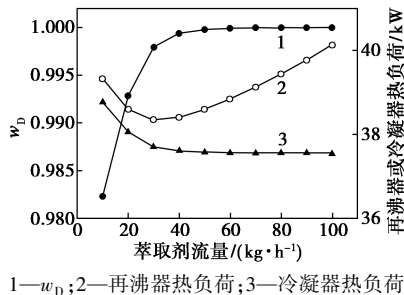


图 4 萃取剂流量的影响

2.2 全塔理论板数的影响

研究了全塔理论板数对萃取精馏塔 T1 分离效果的影响,如图 5 所示。随着全塔理论板数增加,塔顶产品乙醇的质量分数 w_D 也在逐渐增加,当超过 16 块塔板后,基本不再变化;塔顶冷凝器和塔底再沸器的热负荷则是先急剧减小后基本不再变化。因此萃取精馏塔塔板数量定为 16。

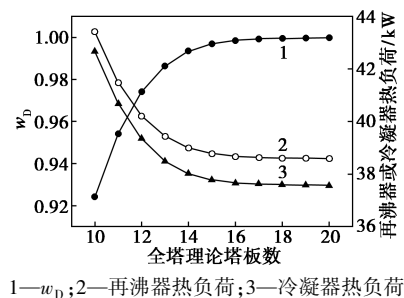
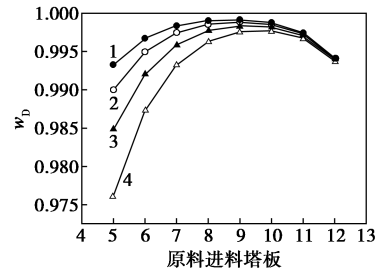


图 5 全塔理论塔板数的影响

2.3 进料位置的影响

基于灵敏度分析,研究了乙醇水溶液和萃取

剂 [DMIM]MS 进料位置对萃取精馏塔 T1 分离效果的影响。由图 6 可以看出,乙醇水溶液在第 9 块塔板进料时,乙醇的质量分数 w_D 最大。同时萃取剂 [DMIM]MS 进料位置越靠近塔顶, w_D 越大。因此确定了原料和萃取剂进料位置分别为第 9 块和第 2 块板。

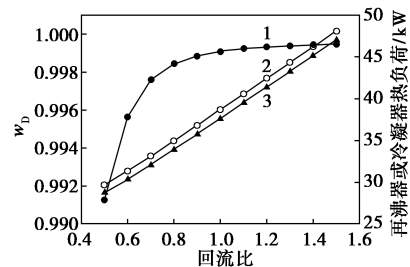


萃取剂进料板:1—第 2 块;2—第 3 块;3—第 4 块;4—第 5 块

图 6 进料位置的影响

2.4 回流比的影响

基于灵敏度分析,研究了分离效果随回流比的变化,结果如图 7 所示。可以看出,最佳回流比为 0.8,当回流比大于 0.8 后, w_D 的变化趋势趋于平缓。塔底再沸器以及塔顶冷凝器的热负荷则是一直在增大。综合考虑,回流比定为 0.8。



1— w_D ; 2—再沸器热负荷; 3—冷凝器热负荷

图 7 回流比的影响

2.5 萃取剂再生塔

同萃取精馏塔一样,基于灵敏度分析,确定萃取剂再生塔 T2 最佳工艺参数:全塔理论板数为 5,回流比 0.5,混合物第 4 块板进料。最终 T2 塔顶水的质量分数为 99.37%,塔底 [DMIM]MS 质量分数为 100%。

2.6 过程模拟优化结果

基于 Aspen Plus 软件的灵敏度分析工具,获得萃取精馏塔和萃取剂再生塔的最佳工艺参数,在此最佳工艺参数下进行模拟,乙醇的质量分数为 99.84%,水的质量分数为 99.37%,详细参数见表 2。

表 2 模拟条件及计算结果

	萃取精馏塔	萃取剂再生塔
全塔理论板数	16	5
萃取剂流量	0.5	—
回流比	0.8	0.5
原料进料位置	9	4
萃取剂进料位置	2	—
乙醇的质量分数/%	99.84	—
水的质量分数/%	—	99.37
[DMIM]MS 的质量分数/%	—	100

3 结论

基于 Aspen Plus 软件,模拟了 [DMIM]MS 萃取精馏制备无水乙醇的过程,对相关工艺参数进行了优化。结果表明,萃取精馏塔全塔理论板数 16,乙醇水溶液和萃取剂 [DMIM]M 分别第 9 块和第 2 块理论板进料,回流比 0.8,质量溶剂比 0.5。萃取剂再生塔全塔理论板数 5,第 4 块塔板进料,回流比 0.5。

在上述最佳工艺参数下进行模拟,最终产品乙醇的质量分数为 99.84%,水的质量分数为 99.37%。说明以离子液体 1,3-二甲基咪唑硫酸甲酯盐 [DMIM]MS 为萃取剂萃取精馏制备无水乙醇具有工业应用前景。

参考文献

[1] Liu X, Lei Z, Tao Wang T, *et al.* Isobaric Vapor-liquid equilibrium

for the ethanol+water+2-aminoethanol tetrafluoroborate system at 101.3 kPa[J]. *J Chem Eng Data*, 2012, 57(12):3532-3537.

[2] 席晓敏. 萃取精馏法分离乙醇水体系的实验研究及流程模拟[D]. 北京:北京化工大学, 2014.

[3] Ravagnani M, Reis M, Maciel F, *et al.* Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010, 88(1):67-73.

[5] 王克良, 李静, 连明磊, 等. 离子液体萃取精馏分离乙酸甲酯/甲醇共沸物[J]. *煤炭技术*, 2017, 36(11):317-319.

[6] 李静, 王克良, 吴红, 等. [DMIM]DMP 萃取精馏分离丙酮和甲醇共沸体系的研究[J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2017, 42(4):46-50.

[7] 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.

[8] 王克良, 李静, 黄禹, 等. 以苯胺为萃取剂萃取精馏分离苯-环己烷共沸体系[J]. *化工技术与开发*, 2017, 46(3):29-32.

[9] 朱炜, 张少伟, 金文叶, 等. 带有热量集成的乙醇-水萃取精馏过程模拟[J]. *计算机与应用化学*, 2015, 32(2):208-212.

[10] 朱登磊, 任根宽. 萃取精馏制取无水乙醇的过程优化研究[J]. *化工技术与开发*, 2009, 38(12):42-44.

[11] Zhao J, Li C, Wang Z. Vapor pressure measurement and prediction for ethanol+methanol and ethanol+water systems containing ionic liquids[J]. *J Chem Eng Data*, 2006, 51:1755-1760.

[12] Dai C, Lei Z, Xi X, *et al.* Extractive distillation with a mixture of organic solvent and ionic liquid as entrainer[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(40):15786-15791.

[13] Dai Y, Qu Y, Wang S, *et al.* Measurement, correlation, and prediction of vapor pressure for binary and ternary systems containing an ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 385:219-226. ■

浙江丰利“超微粉碎设备”通过浙江名牌产品复评

日前,浙江丰利粉碎设备有限公司 FLFS 牌“超微粉碎设备”再次通过浙江省质量技术监督局的复评,被认定为“浙江名牌产品”,有效期至 2020 年 12 月。

据悉,浙江名牌产品是指符合《中国制造 2025 浙江行动纲要》产业发展重点、突出创新驱动和资源节约、掌握核心技术、拥有自主知识产权、节能环保的“专精特新”主导产品。

浙江丰利于 2000 年建成了我国粉体设备行业首家省级重点粉体工程高新技术研发中心,立足粉体技术前沿,依托引进的德国先进粉体技术,结合国情,消化吸收创新出多项独有知识产权和国内领先并达到国际先进水平的技术和产品,成功推出了具有高技术含量的系列超微粉碎设备,将粉碎细度提升到微米、亚微米级乃至纳米级,在粉体行业打出了响当当的“FLFS”品牌,“丰利”企业商号被

认定为浙江省知名商号。在粉体行业最受关注产品评选活动中,丰利研发生产的“CGM1000 型超细辊压磨”、“HWV 系列旋风磨”连续三届(2013、2015、2017)荣获“粉体行业最受关注产品奖”。起草的行业标准《机械冲击式超微粉碎设备试验方法》、《流化床气流粉碎机》通过国家工信部批准,于 2016 年 9 月 1 日开始实施,从而结束了我国超微粉碎设备行业无 JB 标准的历史。

浙江丰利“超微粉碎设备”品牌于 2002 年首获“浙江名牌产品”称号,实现了我国粉体设备行业名牌零的突破。十六年来,凭着过硬的产品质量和高效的节能效果,热销全国各地,挺进国际市场,成为美国、德国、俄罗斯、日本等多家世界 500 强企业在中国采购粉体工程设备定点供应商。(吴红富)