

萃取精馏分离苯-异丙醇共沸体系的模拟

李文秀, 陈金玲, 张 弢*

(沈阳化工大学辽宁省化工分离技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:通过 COSMO-RS 软件计算, 选择离子液体 1-己基-3-甲基咪唑醋酸盐([HMIM]Ac) 作为萃取精馏分离苯-异丙醇的共沸物合适的萃取剂。采用 Aspen Plus 流程模拟软件模拟苯-异丙醇共沸体系的连续萃取精馏过程。对两塔连续萃取精馏工艺过程, 使用灵敏度分析工具优化, 得出当回流比为 1.4、溶剂比为 0.365 时, 产品苯的纯度为 99.99%, 异丙醇的纯度为 99.99%。此结果可为苯-异丙醇共沸体系的萃取精馏过程工艺设计提供理论基础。

关键词: COSMO-RS; Aspen Plus; 萃取精馏; 苯; 异丙醇

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0211-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.048

Simulation of separation of benzene-isopropanol azeotrope by extractive distillation

LI Wen-xiu, CHEN Jin-ling, ZHANG Tao*

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Chemical Separation Technology, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Based on calculation by COSMO-RS software, ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium acetate ([HMIM]Ac) is selected as a suitable extractant for the separation of benzene-isopropanol azeotrope by extractive rectification. Aspen Plus process simulation software is used to simulate the extractive distillation of benzene-isopropanol azeotrope system. A two-column extractive distillation process is optimized by means of the sensitivity analysis tool, and the result shows that the mole purities of benzene and isopropanol both are 99.99% when the reflux ratio is 1.4 and the solvent ratio is 0.365. This result provides a theoretical basis for the process design of the extractive distillation process of the benzene-isopropanol azeotrope system.

Key words: COSMO-RS; Aspen Plus; extractive distillation; benzene; isopropanol

苯和异丙醇是常见的化工原料, 在制药、塑料、化妆品、涂料中有着十分重要的应用^[1]。在氯霉素的生产工艺中, 回收无水异丙醇需要加入过量的苯, 在含水量降低到 0.2% 以下时, 需将过量的苯蒸出^[2]。但苯与异丙醇会形成二元共沸物, 共沸温度为 71.92℃。共沸组成(摩尔分数)为苯 33.3%、异丙醇 66.7%^[3], 由于相对挥发度接近于 1, 常用的精馏方法不能对其进行分离。

针对共沸物系, 需采用特殊精馏手段对其分离。目前, 研究对共沸物系的特殊精馏方法主要有加盐萃取精馏^[4]、共沸精馏^[5]、萃取精馏^[6]等。虽然加盐萃取精馏可以破坏共沸体系的平衡, 但含盐萃取剂的回收十分困难^[7]; 在共沸精馏的研究中, 加入共沸剂可以用于分离沸点较高的共沸物系, 但由于在共沸精馏的操作中, 共沸剂的用量大, 造成了能耗增加^[8-9]。鉴于上述问题, 萃取精馏成为分离某些共沸物系最有前景的方法。离子液体作为一种新型萃取剂, 其选择性好、极低的蒸气压、低腐蚀性和良好的可设计性用于萃取精馏作为萃取剂, 逐渐被人

们所重视^[10-12]。

本文中采用 COSMO-RS 软件筛选出合适的萃取剂, 采用 Aspen Plus 流程模拟软件, 选用 [HMIM]Ac 作为萃取剂, 对苯-异丙醇共沸物系进行连续萃取精馏工艺的模拟, 考察 [HMIM]Ac 应用于苯-异丙醇共沸体系的精馏过程操作的可行性, 确定最佳工艺操作参数, 为精馏过程的工艺参数设计提供理论依据。

1 萃取剂的选择

COSMO-RS 模型是由 Klame 等^[13]在量子化学基础上提出的对真实溶液的流体平衡的模型。针对此模型, Juan 等^[14]通过 COSMOthermX 对甲基环己烷-甲苯、1-己烯-正己烷、乙醇-水体系进行离子液体筛选, 从溶解性和选择性 2 方面预测, 实验结果与预测值符合; Nirmal 等^[15]预测了 [EMIM][EtF4] ([EMIM]OAc)-正己烷-苯并噻吩体系的三元气液相平衡数据, 同样得出 COSMO 预测值与实验值符合较好。

收稿日期: 2018-07-17; 修回日期: 2018-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21576166)

作者简介: 李文秀(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工分离技术; 张弢(1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化工分离技术, 通讯联系人, taozhang151@126.com。

本文中运用 COSMO-RS 中的 COSMOthermX 软件对选取的 20 种阴离子、10 种阳离子自由组合成的 200 种离子液体进行筛选,部分筛选结果如表 1。

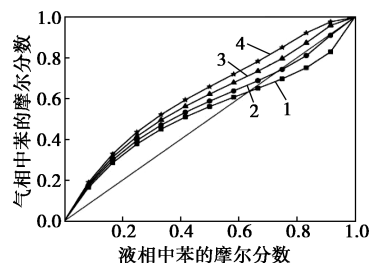
表 1 部分离子液体筛选结果

阳离子	阴离子	C_1^*	C_2^*	S_{12}^*
1-ethyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.18	19.84	113.07
1-butyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.30	26.31	87.20
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.43	30.83	71.06
1-octyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.58	35.07	60.11
1-decyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.74	37.52	51.04
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	Br	0.53	1.80	3.38
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	ClO ₄	0.40	0.39	0.98
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	BF ₄	0.42	0.33	0.79
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	Tf ₂ N	0.72	0.49	0.68
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	PF ₆	0.40	0.23	0.56

注: C_1^* 为离子液体在苯中的溶解度; C_2^* 为离子液体在异丙醇中的溶解度; S_{12}^* 为离子液体在苯-异丙醇体系中的选择性。

由表 1 可知,离子液体的阴离子为醋酸根时,阳离子的碳链越长,在苯和异丙醇中的溶解度越大,选择性越低;醋酸类阴离子的选择性远大于其他阴离子。通过溶解实验得到,在筛选的 200 种离子液体中,能溶于苯且选择性最大的离子液体是 [HMIM] Ac。综合溶解性和选择性 2 方面考虑选用 [HMIM] Ac 作为苯-异丙醇共沸体系的萃取剂。并用 COSMO-RS 预测在 [HMIM] Ac 不同浓度的条件下,苯-异丙醇的二元气液相平衡数据。由图 1 可知,

当 [HMIM] Ac 摩尔分数为 0.10、0.15 时,原体系的共沸现象消失,因此可以预测由 [HMIM] Ac 作为萃取剂,通过萃取精馏可以有效分离苯-异丙醇的共沸物。



摩尔分数:1—0;2—0.05;3—0.10;4—0.15

图 1 苯-异丙醇二元气液相平衡图

2 工艺流程模拟

2.1 工艺流程

以 [HMIM] Ac 为萃取剂的苯-异丙醇共沸物系萃取精馏流程如图 2 所示。原料为摩尔分数 33.3% 苯和 66.7% 异丙醇混合物,从萃取精馏塔 B1 的中部(S1)进料,萃取剂 [HMIM] Ac 从 S2 进料,经萃取精馏分离后,B1 塔顶(S3)得到高浓度的苯。塔釜(S4)为 [HMIM] Ac 和异丙醇的混合物,经过换热器 B3 后,经过物流 S5 输送至萃取剂回收塔 B2,B2 塔顶(S6)得到高纯度的异丙醇产品,塔釜(S7)得到高纯度的 [HMIM] Ac,经过换热器 B4 后返回 B1 塔中循环使用。

(上接第 210 页)

由表 3 可知,引入中间再沸精馏技术后能够有效地降低塔底再沸器的热负荷,减少高品质公用工程耗量从而降低生产操作成本。

5 结论

以废气中硫化氢为原料,采用低温甲醇洗工艺分离提纯后与 1,4-丁二醇反应得到了纯度较高的四氢噻吩产品。采用 Aspen Plus 软件对该工艺进行了全流程模拟,并对关键工艺条件进行优化设计,确定了最佳的工艺操作条件。并对传统工艺进行了节能方案的优化设计,节约电能 37.7% 及精馏操作成本 14%,为硫化氢废气的处理及资源化利用提供了参考。

参考文献

[1] 黄志伟,仇汝臣.硫化氢裂解法制氢气工艺设计[J].现代化工,

2018,38(1):188-193.

- [2] 张媛,黄锐.国内硫化氢湿法制酸技术的工业应用[J].硫酸工业,2018,(2):10-12.
- [3] 薛祖源.利用硫资源发展有机硫化工产品[J].现代化工,2001,21(6):1-7.
- [4] 李丕高,李刚.四氢噻吩合成方法的改进[J].合成化学,2007,15(3):374-375.
- [5] 李鸿滨.四氢噻吩的生产技术与市场分析[J].化工中间体,2006,(6):11-12.
- [6] 贾邵义,张恩璞,刘真牛.粘胶纤维厂含硫废气处理过程的研究开发[D].天津:天津大学,2002.
- [7] 张述伟,陶小钰.某厂低温甲醇洗装置流程模拟 H₂S 提浓改造[D].大连:大连理工大学,2014.
- [8] 宋婷婷.H₂S 提浓工艺设计与低温甲醇洗过程模拟[D].大连:大连理工大学,2016.
- [9] 吕春成.低温甲醇洗装置运行中出现的问题及对策[J].西部煤化工,2003,(1):39-42.
- [10] 叶喜来.一种四氢噻吩的合成方法及工艺:CN,105949171A[P].2016-09-21.
- [11] 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.■

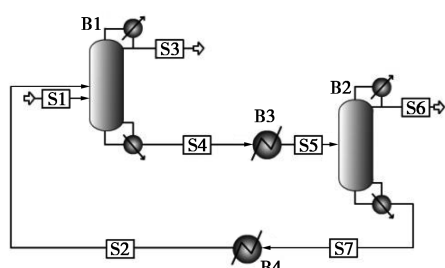


图2 苯-异丙醇萃取精馏工艺流程

2.2 模拟条件的确定

为了提高分离效果并降低能耗,本文中以塔顶产品摩尔分数为标准。精馏塔的操作单元采用 Aspen Plus 中的 Radfrac 模块,热力学模型选用能够准确模拟非理想溶液与气液相平衡的 NRTL 方程。精馏塔的初始模拟条件见表 2。

表2 模精馏塔的初始模拟条件

条件参数	数据
苯摩尔分数要求/%	≥99.5
苯和异丙醇混合物进料流量/(kmol·h ⁻¹)	200
原料中苯摩尔分数/%	33.3
萃取精馏塔塔板数	29
原料进料板位置	13
萃取剂进料位置	2
萃取剂进料温度/°C	25
溶剂比	0.35
回流比	1.4

3 精馏塔工艺参数优化

使用 Aspen Plus 的灵敏度分析工具对回流比与溶剂比操作参数对分离性能进行分析,寻求最优的操作条件。

3.1 工艺参数优化结果

经过 Aspen Plus 的灵敏度分析的计算结果可知,溶剂比和回流比对精馏塔的分馏效果产生较大影响。需要选用最佳工艺参数才能满足分离效果和能耗的要求。根据计算得到模拟结果如表 3。

表3 模拟结果

条件参数	数据
萃取精馏塔全塔理论板数	29
原料进料位置	13
离子液体进料位置	2
溶剂比	0.365
萃取精馏塔回流比	1.4

在此最佳工艺参数下进行模拟,精馏塔塔顶产品苯的摩尔分数达到 99.99%。萃取剂回收塔全塔理论板数为 4 块,进料位置为第 3 块塔板,回流比为 0.5 时,回收塔塔顶产品异丙醇的摩尔分数达到 99.99%。

3.2 萃取精馏过程分析

在萃取精馏塔内,溶剂的含量决定了原溶液中关键组分的相对挥发度和塔的经济合理操作。从溶剂含量的角度,对回流比、溶剂比与塔顶产品摩尔分数、冷凝器和再沸器热负荷的关系进行分析。根据“恒定浓度”的概念:①萃取精馏塔内为恒摩尔流;②塔顶带出的溶剂量忽略不计。由溶剂的物料衡算可得到^[16]:

$$Vy_s + S = Lx_s \quad (1)$$

式中, V 、 S 、 L 分别代表气相、溶剂、液相流率, kmol/h; x_s 、 y_s 分别为液相与气相中溶剂的摩尔分数。

溶剂与原溶液之间的气液平衡关系为:

$$y_s = \beta x_s / [1 + (\beta - 1)x_s] \quad (2)$$

精馏段物料衡算式消去式(1)中的 V , 再与式(2)消去 y_s 得:

$$x_s = S / [(1 - \beta)L - \beta D / (1 - x_s)] \quad (3)$$

式中, β 为溶剂对非溶剂的相对挥发度; D 为塔顶流出液流率。

式(3)表示了溶剂含量对溶剂的加入量、溶剂对非溶剂的相对挥发度以及塔板间液流率的关系。由于溶剂对非溶剂的相对挥发度数值一般很小,可忽略 β 对溶剂含量的影响。

$$\lg(\alpha_s/\alpha) = x_s \{ A'_{1s} - A'_{2s} - (1/2)(A_{12} - A_{21})[(x_2 - x_1)/(x_2 + x_1)] \} \quad (4)$$

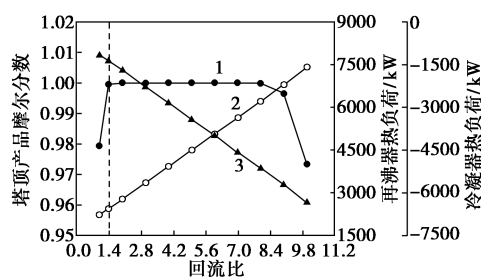
式中, α_s 表示在溶剂的存在下组分 1 对组分 2 的相对挥发度; α 表示无溶剂时组分 1 对组分 2 的相对挥发度; A'_{1s} 、 A'_{2s} 表示溶剂与组分 1、组分 2 形成的偏差; A_{12} 、 A_{21} 表示由组分 1 和组分 2 所组成的二元系统的常数^[17]。

式(4)是衡量溶剂效果的重要标志,溶剂的浓度越大,溶剂的选择性越大,分离效果越好。

3.2.1 回流比的影响

当理论塔板数 $N = 29$, 原料进料位置为第 13 板,离子液体进料位置为第 2 块理论板,溶剂比为 0.35 时,回流比 R 对塔顶产品纯度、冷凝器和再沸器热负荷的影响如图 3 所示。

随着回流比 R 的增大,塔顶苯的摩尔分数呈增加趋势。当回流比为 1.4 时,塔顶产品摩尔分数达



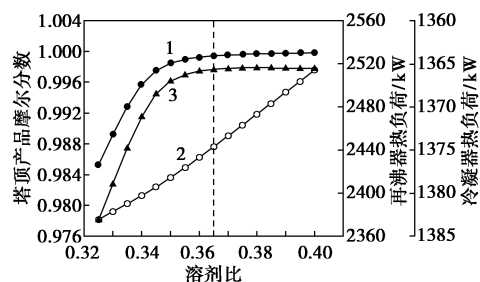
1—塔顶产品摩尔分数;2—再沸器热负荷;3—冷凝器热负荷

图 3 回流比的影响

到最高。当回流比 R 继续增大,塔顶产品摩尔分数先趋于平缓后降低,这是由于随着回流比增大,离子液体的摩尔分数降低,导致分离效果下降。再沸器与冷凝器的热负荷随着回流比的增加而增加。综合考虑产品的摩尔分数和能耗,回流比 $R=1.4$ 为最佳参数。

3.2.2 溶剂比的影响

固定回流比 $R=1.4$,溶剂比对塔顶产品摩尔分数、冷凝器和再沸器热负荷的影响如图 4 所示。



1—塔顶产品摩尔分数;2—再沸器热负荷;3—冷凝器热负荷

图 4 溶剂比的影响

图 4 显示,溶剂比在 0.325~0.365,塔顶产品摩尔分数显著上升。当溶剂比大于 0.365 时,塔顶产品摩尔分数几乎不变。此时再增大溶剂比,不仅无法增加塔顶产品摩尔分数,并且随着溶剂比的增大,反而增加了再沸器和冷凝器的热负荷。综上所述,溶剂比选择 0.365 最优。

4 结论

利用 COSMO-RS 软件,选择了 20 种阴离子、10 种阳离子组合成的 200 种离子液体对苯-异丙醇共沸体系从溶解性和选择性 2 方面进行预测,最终选择离子液体 [HMIM]Ac 作为合适的萃取剂。利用 Aspen Plus 灵敏度分析工具对苯-异丙醇共沸物系的精馏塔工艺参数进行优化。确定回流比为 1.4,

溶剂比为 0.365 时最终塔顶产品中苯的摩尔分数为 99.99%,异丙醇的摩尔分数为 99.99%。说明 [HMIM]Ac 可以用作萃取精馏分离苯和异丙醇共沸物系的萃取剂并提高了产品的摩尔分数。

参考文献

- [1] Wang Yanmin, Zhang Fushen, Song Fengmin, *et al.* The liquefaction characteristics of electronic waste plastic in supercritical isopropyl alcohol [J]. *China Environmental Science*, 2014, (12): 3142-3149.
- [2] 蒋作良. 异丙醇-苯-水共沸精馏塔的设计计算 [J]. *辽宁化工*, 1981, (3): 7-16.
- [3] 程能林. 溶剂手册 [M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 190.
- [4] 王洪海, 李春利, 方静, 等. 加盐萃取精馏制取无水乙醇过程的模拟 [J]. *石油化工*, 2008, 37(3): 258-261.
- [5] 胡鸿宾, 宋红荣, 叶庆国. 共沸精馏回收正丁醇的模拟与优化 [J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2011, 12(6): 614-616.
- [6] 刘艳杰, 潘高峰, 王桂英, 等. 萃取精馏分离乙酸甲酯-甲醇共沸物的模拟研究 [J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2015, 36(6): 635-639.
- [7] 谢林, 王玉胜. 共沸精馏生产无水酒精技术介绍 [J]. *安徽化工*, 1998, (1): 33-36.
- [8] 韩振为, 刘彤, 范永梅. 乙醇、二氧六环、甲醇和水的共沸精馏模拟 [J]. *化学工业与工程*, 2015, 32(2): 69-73.
- [9] 刘彤. 含有甲醇的乙醇脱水共沸精馏研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [10] Marsh K N, Boxall J A, Lichtenthaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 219(1): 93-98.
- [11] Han X, Armstrong D W. Ionic liquids in separations [J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40(11): 1079-1086.
- [12] Lei Z, Chen B, Li C, *et al.* Predictive molecular thermodynamic models for liquid solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids [J]. *Chem Rev*, 2008, 108(4): 1419-1455.
- [13] Klamt A, V Jonas, T Burger. Refinement and Parametrization of COSMO-RS [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(26): 5074-5085.
- [14] Juan P G, Geert W M, Andre B. COSMO-RS-based ionic-liquid selection for Extractive distillation processes [J]. *Eng Chem Res*, 2012, 51: 11518-11529.
- [15] Nirmal R V, Anantharaj R, Tamal B. Experiments, correlations and COSMO-RS predictions for the extraction of benzothiophene from n-hexane using imidazolium-based ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166: 30-39.
- [16] 刘家祺. 分离过程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 118-119.
- [17] 宋华, 陈颖. 化工分离工程 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003: 90-91, 113-114. ■