

双-(全氟异丙基)-酮间歇精馏过程的模拟与应用

王世尧, 王敏, 高占阳, 于萍, 罗运柏*

(武汉大学化学与分子科学学院, 有机硅化合物及材料教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430072)

摘要: 为了得到质量分数大于 97% 的 $C_7F_{14}O$, 采用化工软件 Aspen Plus 中的 WILS-HF 模型进行模拟, 理论塔板数为 50, 去除杂质时回流比为 3, 收集 $C_7F_{14}O$ 产品时回流比为 10, 模拟得到的 $C_7F_{14}O$ 收率为 46.13%。试验结果得到的 $C_7F_{14}O$ 收率为 44.46%, 与模拟结果一致, 为工业放大提供了参考。

关键词: 七氟异丁腈; 双-(全氟异丙基)-酮; 间歇精馏; Aspen Plus; 模拟

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0194-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.041

Simulation and application of batch distillation process for bis-(perfluoroisopropyl)-ketone

WANG Shi-yao, WANG Min, GAO Zhan-yang, YU Ping, LUO Yun-bai*

(Organosilicon Compounds & Materials Engineering Research Center of the Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In order to obtain $C_7F_{14}O$ with mass fraction more than 97%, the simulation is carried out by using WILS-HF model in Aspen Plus chemical software. The yield of $C_7F_{14}O$ simulated by the software reaches 46.13% when the number of theoretical plates is 50, and the reflux ratio is 3 for removing impurities operation and 10 for collecting $C_7F_{14}O$ products. The yield of $C_7F_{14}O$ obtained in the experiment is 44.46%, consistent with the simulation result, providing reference for industrial amplification.

Key words: heptafluoro-isobutyronitrile; bis-(perfluoroisopropyl)-ketone; batch distillation; Aspen Plus; simulation

SF_6 气体无色无味、热稳定性强、具有优良的绝缘和灭弧性能, 广泛应用于高压输电设备和镁熔炼保护。但是, 该气体只能通过紫外线使其分解^[1], 在大气中寿命较长, 温室效应较强。根据政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 2013 年的报告, SF_6 气体全球变暖系数 (GWP) 是二氧化碳的 23 900 倍^[2-4], 对环境的影响极大。因此, 在控制 SF_6 气体排放的同时, 需要寻找一种可以替代 SF_6 的环保绝缘气体。

七氟异丁腈 (C_4F_7N) 无色无味、化学稳定性强、常压下的绝缘强度约为 SF_6 的 2 倍, GWP 值低于 2 400, 臭氧消耗系数 (ODP) 为 0^[5-6], 成为目前能够替代 SF_6 气体的最佳气体之一。但 C_4F_7N 制备技术在国内尚未实现商业化生产, 本课题组在综合考虑了反应的可行性、原料的成本及毒性等多种因素的

基础上研发了新型 C_4F_7N 制备技术, 路线如下^[7-8]: 草酰氯、六氟丙烯气体和氟化钾在 18-冠醚-6 催化作用下反应, 得到质量分数大约为 60% 的双-(全氟异丙基)-酮 ($C_7F_{14}O$) 粗产品, 再通过间歇精馏的提纯方法得到质量分数在 97% 以上的 $C_7F_{14}O$, 冰浴条件下与氨气反应生成全氟异丁酰胺, 最后经过脱水得到 C_4F_7N 。在该过程中, 中间体 $C_7F_{14}O$ 的制备与提纯成为合成 C_4F_7N 的关键因素。

本文中以草酰氯和六氟丙烯为原料制备中间体 $C_7F_{14}O$, 分析 $C_7F_{14}O$ 粗品的组成与含量, 采用 Aspen Plus 模拟 $C_7F_{14}O$ 的间歇精馏过程。在模拟结果的指导下, 通过间歇精馏的方法得到质量分数大于 97% 的 $C_7F_{14}O$ 。试验结果与计算一致, 验证了计算结果的可靠性, 也为 $C_7F_{14}O$ 间歇精馏的工业放大提供了参考依据。

收稿日期: 2019-04-10; 修回日期: 2019-11-04

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0902500)

作者简介: 王世尧 (1995-), 男, 硕士生; 罗运柏 (1956-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为绝缘与润滑材料化学和化工分离与环境化工, 通讯联系人, ybai@whu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

草酰氯(质量分数 $\geq 98.0\%$),无水乙腈(质量分数 $\geq 99.8\%$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六氟丙烯(质量分数 $\geq 99.99\%$),成都科源气体有限公司;高活性无水氟化钾(质量分数 $\geq 99.0\%$),武汉峰耀同辉化学制品有限公司;18-冠醚-6(质量分数 $\geq 99.0\%$),上海麦克林生化科技有限公司。

EL 204 型分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;SP6890 型气相色谱仪,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司,毛细管柱 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m (Rtx-200 型),FID 检测器;WHFS-2.5L 型反应釜,威海自控反应釜有限公司。

1.2 中间体 $C_7F_{14}O$ 的制备

称取 174.0 g 高活性无水氟化钾、17.4 g 18-冠醚-6、600 mL 无水乙腈与 76.2 g 草酰氯,加入到 2.5 L 反应釜中,待釜内温度升至 60 $^{\circ}C$ 后,通入 270 g 六氟丙烯气体,100 $^{\circ}C$ 条件下,反应 15 h。反应结束后将产物经过水洗分液后得到 $C_7F_{14}O$ 粗产品。取少量该样品,用气相色谱和质谱联用仪分析其组成,结果如表 1 所示。

表 1 $C_7F_{14}O$ 粗产品的组成

组分名称	分子式	分子质量	沸点/ $^{\circ}C$	质量分数/%
六氟丙烯二聚体	C_6F_{12}	300	49	2~15
双-(全氟异丙基)-酮	$C_7F_{14}O$	366	72	50~65
1,1,1,2,5,6,6,6-八氟-2,5-双-(三氟甲基)-己烷-3,4-二酮	$C_8F_{14}O_2$	394	90	5~20
六氟丙烯三聚体	C_9F_{18}	450	112	15~25

从表 1 可看出,这些组分的沸点相差都在 20 $^{\circ}C$ 左右,理论上可以通过精馏的方式提纯 $C_7F_{14}O$ 。与连续精馏相比,间歇精馏的操作更加灵活、操作弹性更大、设备投资更少,还能允许进料组分质量分数在很大的范围内变化,是常用于小规模生产的一个重要的单元操作^[9-12]。因此,采用间歇精馏的方法提纯 $C_7F_{14}O$ 更为合理。为了验证间歇精馏提纯 $C_7F_{14}O$ 的可行性,同时给实际操作一个更可靠的参考依据,选择化工软件 Aspen Plus 来模拟该间歇精馏的过程。

1.3 Aspen 模型的建立

模拟 $C_7F_{14}O$ 间歇精馏过程采用的是化工软件

Aspen Plus 中的 BatchFrac 模块。本精馏体系中的物质均为含氟有机物,因此计算方法选择了专门用于氯化物的 WILS-HF 模型,同时在模拟过程中进行了相应简化^[13-14]:①填料塔的塔板数为理论塔板数;②相对于液体持液量而言,蒸汽持汽量忽略不计^[15],且每层塔板的持液量为定值;③夹套的加热功率(热负荷)在整个精馏过程中保持恒定。

模拟过程中向塔釜一次性加入原料 700 g,考虑到 C_9F_{18} 对收集的 $C_7F_{14}O$ 质量分数影响较小,而且组分太多会导致模型的计算不容易收敛^[16]。根据粗产品的气相分析结果,进料组成简化为质量分数为 60%的 $C_7F_{14}O$ 、20%的 C_6F_{12} 和 20%的 $C_8F_{14}O_2$ 。塔顶采用全冷凝的形式,夹套加热功率是 0.2 kW,理论塔板数设置为 50 块。

整个过程分为除去 C_6F_{12} 和收集高纯度 $C_7F_{14}O$ 两步。前一步采用的回流比是 3:1,用第一个接收器来收集 C_6F_{12} 和 $C_7F_{14}O$ 的混合溶液,终止条件是冷凝器的温度达到 69.2 $^{\circ}C$;后一步采用的回流比是 10:1,用第二个接收器来收集高纯度的 $C_7F_{14}O$ 产品,终止条件是该接收器中 $C_7F_{14}O$ 的质量分数达到 97%。

1.4 $C_7F_{14}O$ 的间歇精馏实验操作

间歇精馏是典型的动态过程,在操作过程中,塔内任一塔板上的气液相组成和温度都随时间而变^[17-18]。本试验采用的是恒回流比间歇精馏的操作方式,精馏塔类型为填料塔。塔釜采用 1 000 mL 三口烧瓶,其中左侧口作为进料口,中间口与精馏柱相连,右侧口插入一支温度计,用于检测釜液的温度。加热装置为 1 000 mL 的温控电加热套,将塔釜用棉花包裹,以减少热量的损失。精馏柱的内径为 24 mm,高度为 1 300 mm,填充物为金属不锈钢三角填料($\Phi 2\times 2$),精馏柱采用精密数显温度表进行控温,同时用保温带进行保温。在塔的顶部装有冷凝器,用来冷凝上升至塔顶的蒸气,回流比通过电磁继电器控制,塔顶采出的产品和塔釜残留的液体通过气相色谱仪来确定各组分的含量。实际操作参数与软件模拟参数尽可能保持一致,工艺流程如图 1 所示。

试验中,先将 800 g 含杂质的 $C_7F_{14}O$ 粗产品一次性倒入塔釜中,使用夹套加热塔釜,初始回流比采用 3:1,塔顶首先冷凝 C_6F_{12} ,随后收集 C_6F_{12} 和 $C_7F_{14}O$ 的混合溶液。当塔顶蒸汽的温度上升到 69~70 $^{\circ}C$ 时,调整回流比至 10:1,用气相色谱仪检测产品中

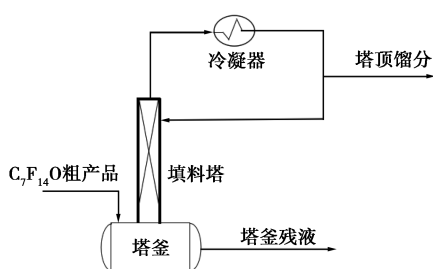


图 1 C₇F₁₄O 间歇精馏的工艺流程

C₇F₁₄O 的纯度,当 C₇F₁₄O 的质量分数达到 96.5% 左右时,开始收集 C₇F₁₄O 产品。

2 Aspen 模拟结果与讨论

2.1 C₇F₁₄O 收率的比较

Aspen 软件模拟的 2 个接收器中收集产品的含量结果如表 2 所示。结果表明,第一个接收器中收集了 341.19 g 的 C₆F₁₂ 与 C₇F₁₄O 混合溶液,C₆F₁₂ 的收率计算公式如下:

$$p = (m_1 \omega_1 / m_0 \omega_0) \times 100\%$$

式中, p 为 C₆F₁₂ 的收率; m_1 为第一个接收器中收集的溶液质量,g; ω_1 为第一个接收器收集的溶液中 C₆F₁₂ 的质量分数; m_0 为进料质量,g; ω_0 为进料中 C₆F₁₂ 的质量分数。

代入数值计算得到 $p = 95.75\%$,说明绝大部分的 C₆F₁₂ 已被除去;第二个接收器中收集到了 199.72 g 质量分数为 97% 的 C₇F₁₄O,产品 C₇F₁₄O 的收率计算公式如下:

$$q = (m_2 \omega_2 / m_0 \omega_0) \times 100\%$$

式中, q 为 C₇F₁₄O 的收率; m_2 为第二个接收器中收集的 C₇F₁₄O 产品质量,g; ω_2 为第二个接收器收集的溶液中 C₆F₁₂ 的质量分数; m_0 为进料质量,g。 ω_0 为进料中 C₇F₁₄O 的质量分数。代入数值计算得到 $q = 46.13\%$ 。

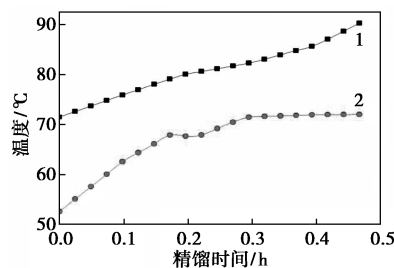
实际操作中每次加入质量分数 60% 的 C₇F₁₄O 粗产品质量约为 800.00 g,通过间歇精馏能收集到质量分数为 97% 左右的 C₇F₁₄O 产品约 220.00 g,实际 C₇F₁₄O 的收率 q' 为 44.46%,与软件模拟得出的结果 46.13% 接近,说明 Aspen 模拟中采用的 WILS-HF 模型可靠,设置的操作参数合理。

表 2 2 个接收器中收集的产品组成

接收器	产品总质量/g	C ₆ F ₁₂ 质量分数/%	C ₇ F ₁₄ O 质量分数/%
1	341.19	39.29	60.71
2	199.72	3.00	97.00

2.2 塔釜和冷凝器的温度随时间变化的关系

Aspen 软件模拟的塔釜和冷凝器的温度随时间变化的关系如图 2 所示。 $t = 0$ 时刻对应的是全回流状态下的塔釜温度和冷凝器温度分别是 71.47℃ 和 52.57℃,实际操作用温度计检测到全回流状态下塔釜和冷凝器的温度大约是 70℃ 和 52℃,两者结果吻合。随着精馏过程的进行,塔釜温度从全回流阶段的 71.47℃ 升至最终时刻的 90.27℃,该温度与 C₈F₁₄O₂ 的沸点 90℃ 十分接近,表明塔釜残液中绝大部分都是 C₈F₁₄O₂。最终时刻冷凝器的温度为 72.00℃,即 C₇F₁₄O 的沸点,说明此时收集到了纯度很高的 C₇F₁₄O。

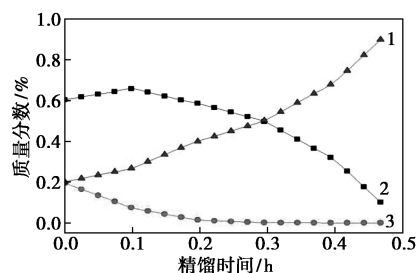


1—塔釜;2—冷凝器

图 2 塔釜和冷凝器的温度随时间变化的关系

2.3 塔釜中各组分含量随精馏时间的变化关系

塔釜中各组分含量随精馏时间的变化关系如图 3 所示。 $t = 0$ 时,整个精馏塔处于全回流状态,塔釜中各组分的含量与进料时物料的组成基本相同。由于 C₆F₁₂ 的沸点最低,因此在精馏过程的初始阶段,塔釜中 C₆F₁₂ 的含量会下降,C₇F₁₄O 和 C₈F₁₄O₂ 的含量相应地有所上升。随着精馏过程的进行,越来越多的 C₇F₁₄O 被加热至塔顶,塔釜中 C₇F₁₄O 的含量会下降,在精馏结束时大约降至 10%,C₆F₁₂ 的含量也会逐渐下降并趋向于 0,而沸点相对较高的 C₈F₁₄O₂ 在塔釜中的含量会一直增加,在精馏结束时大约为 90%。



1—C₈F₁₄O₂;2—C₇F₁₄O;3—C₆F₁₂

图 3 塔釜各组分含量随精馏时间的变化关系

2.4 回流比对 $C_7F_{14}O$ 产量和精馏时间的影响

Aspen 模拟实验中收集的是质量分数为 97% 的 $C_7F_{14}O$, 因此产品 $C_7F_{14}O$ 的质量分数将保持在 97%, 不会随回流比而发生变化, 但产量和精馏时间会随回流比而变化。 $C_7F_{14}O$ 产量和精馏时间随回流比变化的关系如表 3 所示。

表 3 $C_7F_{14}O$ 产量和精馏时间随回流比变化的关系

回流比	6 及以下	7	8	9
$C_7F_{14}O$ 产品质量/g	0	199.64	199.68	199.78
精馏时间/h	—	0.39	0.42	0.44
回流比	10	11	12	13
$C_7F_{14}O$ 产品质量/g	199.72	199.78	199.98	199.71
精馏时间/h	0.47	0.49	0.52	0.54

模拟结果表明, 当第二步操作的回流比在 6 及以下时, 接收器 2 中收集不到质量分数为 97% 的 $C_7F_{14}O$; 回流比为 7~13 时 $C_7F_{14}O$ 的产量相差很少, 维持在 199.7 g 左右。而随着回流比的增加, 精馏时间会一直呈现增长的趋势。理论上选取最小回流比 7 最为经济, 但考虑到实际粗产品中还含有 C_9F_{18} 等其他杂质, 并且设备费用会随回流比增加而减少, 通常情况下选取最小回流比的 1.2~1.5 倍作为实际操作的回流比^[19]。因此, 实际操作中收集高纯度 $C_7F_{14}O$ 时的回流比选择为 10。

3 结论

利用 Aspen Plus 对环保绝缘气体 C_4F_7N 中间体 $C_7F_{14}O$ 的间歇精馏过程进行了模拟。回流比在 7 及以上能收集到质量分数为 97% 的 $C_7F_{14}O$ 产品, 且精馏时间随回流比增大而延长。在模拟结果的指导下, 通过实际间歇精馏得到质量分数为 97% 的 $C_7F_{14}O$ 。模拟计算得到的 $C_7F_{14}O$ 收率与实际操作的收率接近, 约为 45%。模拟的塔釜和冷凝器的温度也与实际测得的温度吻合。结果表明, 通过 Aspen Plus 软件来模拟 $C_7F_{14}O$ 间歇精馏过程是可靠的, 可为工业放大提供参考依据。

参考文献

- [1] 周文俊, 郑宇, 高克利, 等. 环保型绝缘气体电气特性研究进展 [J]. 高电压技术, 2018, 44(10): 3114-3124.
- [2] Kieffel Yannick, Irwin Todd, Ponchon Philippe, et al. Green gas to replace SF_6 in electrical grids [J]. IEEE Power & Energy Magazine, 2016, 14(2): 32-39.
- [3] 张云飞. 六氟化硫 (SF_6) 断路器的应用及六氟化硫环保问题 [J]. 化工科技市场, 2009, 32(2): 35-38.
- [4] 颜湘莲, 高克利, 郑宇, 等. SF_6 混合气体及替代气体研究进展 [J]. 电网技术, 2018, 42(6): 1837-1844.
- [5] Nechmi H E, Beroual A, Girodet A, et al. Fluoronitriles/ CO_2 gas mixture as promising substitute to SF_6 for insulation in high voltage applications [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2587-2593.
- [6] 李鹏, 颜湘莲, 王浩, 等. 特高压交流 GIL 输电技术研究及应用 [J]. 电网技术, 2017, 41(10): 3161-3167.
- [7] Gao Z Y, Wang M, Wang S Y, et al. Novel and efficient synthesis of insulating gas-heptafluoroisobutyronitrile from hexafluoropropylene [J]. Royal Society Open Science, 2019, 6(3): 1-8.
- [8] Wang Y, Sun M T, Gao Z Y, et al. A novel and efficient synthetic route to perfluoroisobutyronitrile from perfluoroisobutyryl acid [J]. RSC Advances, 2018, 8: 37159-37164.
- [9] 王晓红, 谢力, 张远鹏, 等. 带有中间储罐的间歇精馏的动态模拟与控制 [J]. 青岛科技大学学报, 2018, 39(2): 37-43.
- [10] 秦飞飞, 熊杰明, 孙培志, 等. 粗酚的间歇精馏分离模拟 [J]. 现代化工, 2017, 37(9): 184-187.
- [11] 崔阳. 基于 Aspen 的间歇精馏分离乙酸乙酯溶液模拟研究 [J]. 能源化工, 2018, 39(3): 31-35.
- [12] 白鹏, 张健, 姜志, 等. 间歇精馏新型操作方式的研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2000, 17(4): 226-231.
- [13] 包宗宏, 武文良. 化工计算与软件应用 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [14] 王传昌, 许保云, 艾波, 等. 基于 UD-Aspen 的间歇精馏过程优化设计研究 [J]. 现代化工, 2016, 36(9): 175-177.
- [15] Noda M, Kato A, Chida T, et al. Optimal structure and on-line optimal operation of batch distillation column [J]. Computers and Chemical Engineering, 2001, 25: 109-117.
- [16] 艾波, 王传昌, 许保云, 等. 间歇精馏 Aspen 模拟过程初始条件优化的研究 [J]. 现代化工, 2017, 37(12): 190-192.
- [17] 许前会, 吴正策, 张桂花. 恒回流比与多组分间歇精馏计算 [J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(6): 746-748.
- [18] 田文广, 李雁, 陶红秀, 等. 新戊二醇间歇精馏过程的模拟、优化与应用 [J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(11): 1355-1358.
- [19] 姚阳照. 浅谈精馏塔的节能设计 [J]. 化工设计, 1999, 9(6): 15-17. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>