

低共熔溶剂在乙腈-水体系分离中的应用

李成帅*, 姚媛媛, 刘博文, 张会敏

(中国石油大学胜利学院化学工程学院, 山东 东营 257061)

摘要:分别以乙二醇、氯化胆碱/乙二醇(摩尔比1:2, DES1)、氯化胆碱/乙醇酸(摩尔比1:3, DES2)低共熔溶剂为萃取剂, 设计萃取精馏和萃取隔壁塔流程, 模拟分离乙腈和水形成的共沸体系。使用灵敏度分析对上述流程分别进行了参数优化。结果表明, 与乙二醇萃取精馏工艺相比, 使用低共熔溶剂 DES1 不能有效降低能耗和费用; 低共熔溶剂 DES2 用量降低 52.5%, 能耗降低 81.9%, 操作费用降低 12%, 年度总费用(TAC)降低 53.8%; 采用隔壁塔萃取精馏工艺后, 一定程度上都能节能减耗。DES2 作为萃取剂的萃取精馏工艺为最优工艺, 节能优势明显。

关键词:低共熔溶剂; 萃取精馏; 乙腈; Aspen; 模拟

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0199-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.043

Application of LTTMs in extractive separation of acetonitrile-water system

LI Cheng-shuai*, YAO Yuan-yuan, LIU Bo-wen, ZHANG Hui-min

(School of Chemical Engineering, Shengli College, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: Through designing extractive distillation column and extractive dividing wall column, the separation of acetonitrile-water azeotrope system is simulated with choline chloride/ethylene glycol (a molar ratio of 1:2), choline chloride/glycolic acid (a molar ratio of 1:3) and ethylene glycol as extraction agent, respectively. Both choline chloride/ethylene glycol and choline chloride/glycolic acid belong to low transition temperature mixtures (LTTMs). Sensitivity analysis is employed to optimize the operation parameters of the extractive distillation processes. The results show that compared with the process using ethylene glycol as extraction agent, the process using choline chloride/ethylene glycol has no advantage in energy consumption and cost; the process using choline chloride/glycolic acid can save consumption of extraction agent by 52.5%, decline energy consumption by 81.9%, decrease operation cost by 12%, and cut down total annual cost by 53.8%. The results also indicate that the extractive dividing wall column has advantage in energy conservation compared with extractive distillation column. The process using choline chloride/glycolic acid (1:3) as extraction agent is the optimal one.

Key words: low transition temperature mixtures; extractive distillation; acetonitrile; Aspen; simulation

乙腈是一种应用广泛的化工原料^[1], 比如在农药、医药、电子工业、香料制造^[2-4]等方面。近年来随着工艺的发展, 乙腈在使用过程中对浓度的要求越来越高^[5]。但是常压下乙腈和水容易形成共沸物, 共沸点采用普通精馏难以分离^[6]。目前针对乙腈和水的分离常采用的方式有普通萃取精馏、加盐萃取精馏、复合萃取、变压精馏、吸附等^[7-11]。其中萃取精馏因操作简单、能耗低得到了广泛应用。目前常用的萃取剂有乙二醇^[12]、二甲基亚砷^[13]等。

低共熔溶剂最早是 2003 年由英国人 Andrew^[14]首次报道, 后来得到较为广泛发展。其应用主要集中在低共熔溶剂制备^[15]、气液相平衡数据的测定^[16]、生物分离中应用^[17-18]等, 在化工萃取精馏中应用研究较为少见。本文中以 2 种典型的低共熔溶剂氯化胆碱/乙二醇(DES1)和氯化胆碱/乙醇酸(DES2)以及乙二醇为萃取剂进行乙腈和水体系萃取精馏和萃取隔壁塔精馏, 探讨低共熔溶剂在化工

萃取精馏中的应用价值, 为低共熔溶剂工业应用提供思路。

原料进料量 1 000 kg/h, 乙腈质量分数 70%, 水质量分数 30%。产品异乙腈质量分数要求 99.9%, 水质量分数要求 99.9%。

1 物系组成与物性方法

由于乙腈与水为高度非理想体系, 选用 Wilson 方程校正液相非理想性, RK 方程校正气相非理想性^[19-20]。乙腈-水的 Wilson 方程的二元交互参数列于表 1。

表 1 乙腈-水二元交互参数

组分	组分	二元交互作用参数			
		A_{ij}	B_{ij}/K	A_{ji}	B_{ji}/K
乙腈	水	0	-701.6	0	-351.7

通过 Azeotropes Search 功能查询到乙腈与水在

收稿日期: 2019-05-21; 修回日期: 2019-12-20

基金项目: 中国石油大学胜利学院大学生创新实验项目(2019017)

作者简介: 李成帅(1987-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为化工过程分离, 通讯联系人, 710973829@qq.com。

常压下的共沸点,见表 2。

表 2 乙腈-水共沸点一览

物质	摩尔分数	质量分数	共沸温度/°C
水	0.3046	0.1612	76.34
乙腈	0.6954	0.8388	

2 普通萃取精馏流程设计

2.1 萃取精馏工艺

使用乙二醇、氯化胆碱+乙二醇(摩尔比 1:2, DES1)、氯化胆碱+乙醇酸(摩尔比 1:3, DES2) 分别作为萃取剂萃,分离乙腈-水共沸体系。

对于乙腈、水、低共熔溶剂体系的模拟,基于 NRTL 活度系数模型,采用 Aspen Plus 得到二元交互参数见表 3、表 4,其中低共熔溶剂的临界物性参数来源于文献[20]。

表 3 乙腈-水-DES1 二元交互参数

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	二元交互作用参数				
		A_{ij}	B_{ij}/K	A_{ji}	B_{ji}/K	C_{ij}
WATER	ChCl	0	-1927.68	0	-1079.14	0.3
EG	ACETO	0	48.5004	0	452.525	0.3
EG	ChCl	0	-1079.32	0	-900.118	0.3
WATER	ACETO	0	665.119	0	183.592	0.2858
WATER	EG	0	-493.54	0	684.469	0.3
ChCl	ACETO	0	1692.68	0	-734.365	0.3

表 4 乙腈-水-DES2 二元交互参数

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	二元交互参数				
		A_{ij}	B_{ij}/K	A_{ji}	B_{ji}/K	C_{ij}
DES2	ACETO	0	887.91	0	-390.62	0.3
WATER	DES2	0	-1119.97	0	100.48	0.3
ACETO	WATER	0	322.121	0	535.337	0.3

将以上数据输入 Aspen, 建立如下萃取流程(图 1、图 2)。

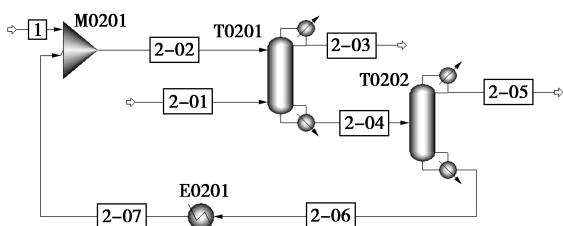


图 1 乙二醇/DES1 萃取精馏流程

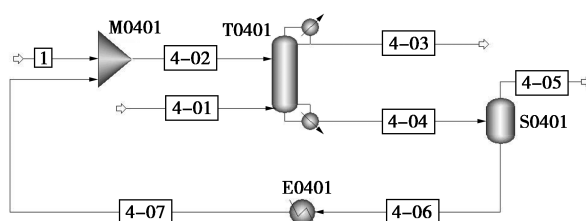
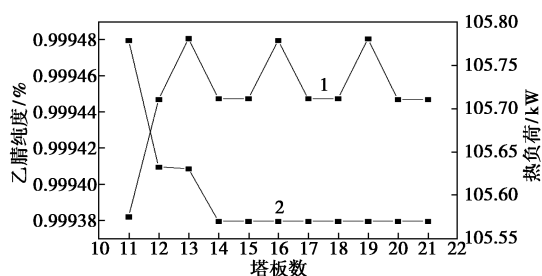


图 2 DES2 萃取精馏流程

2.2 流程优化

以氯化胆碱+乙醇酸为例进行参数优化分析。T0401 塔板数的优化,如图 3 所示。

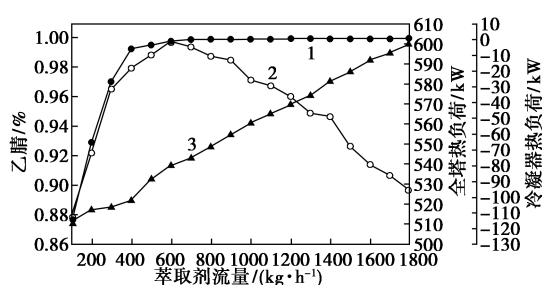


1—热负荷;2—乙腈质量分数

图 3 T0401 塔板数的优化

分析图 3,当塔板数为 13 块时,塔顶采出的乙腈质量分数大于 99.9%,因此确定塔板数为 13 块。

萃取剂流量优化,如图 4 所示。



1—乙腈质量分数;2—冷凝器热负荷;3—全塔热负荷

图 4 萃取剂流量变化曲线图

通过分析,当萃取剂 DES2 流量为 950 kg/h 时,乙腈质量分数已经达到 99.99%,继续增加萃取剂流量乙腈质量分数增长缓慢,且萃取剂冷却器及全塔负荷增高。因此确定萃取剂流量为 950 kg/h。

其他参数优化同上。

2.3 不同萃取剂时,常规萃取精馏工艺参数

不同萃取剂时,常规萃取精馏工艺参数列于表 5。

表5 不同萃取剂时,常规萃取精馏工艺参数

精馏塔	EG		DES1		DES2	
	萃取塔	回收塔	萃取塔	回收塔	萃取塔	回收塔
塔板数	20	11	24	10	13	—
进料位置	16	5	11	5	8	—
萃取剂进料位置	4	—	3	—	3	—
摩尔回流比	0.75	1	1	—	0.6	—
萃取剂用量/ (kg·h ⁻¹)	2000	—	2000	—	950	—
水质量分数/%	—	99.9	—	99.9	—	—
乙腈质量分数/%	99.9	—	99.9	—	—	—
冷凝器负荷/kW	254.495	337.996	287.217	347.456	234.429	—
再沸器热负荷/kW	376.857	434.544	391.241	480.698	286.291	299.648
萃取剂冷凝负荷/ kW	194.227	—	212.638	—	68.477	—

3 隔壁塔萃取精馏工艺

3.1 流程建立

根据常规萃取精馏工艺,建立隔壁塔萃取精馏。本文中不考虑氯化胆碱+乙醇酸这种萃取剂的隔壁塔精馏工艺(能耗高,对隔壁塔要求特别高)。乙二醇及DES1的流程如图5。

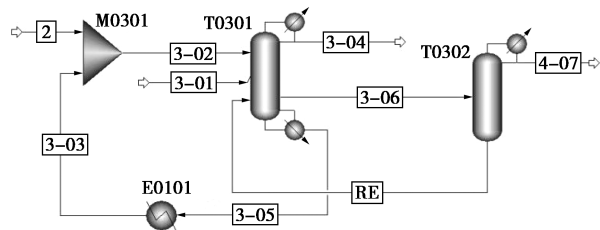
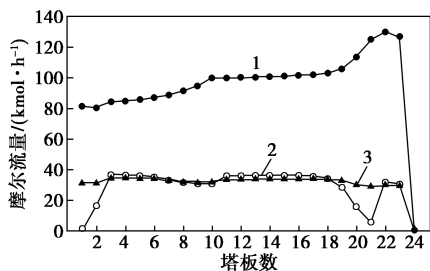


图5 乙二醇/DES1隔壁塔萃取精馏工艺流程

3.2 流程优化

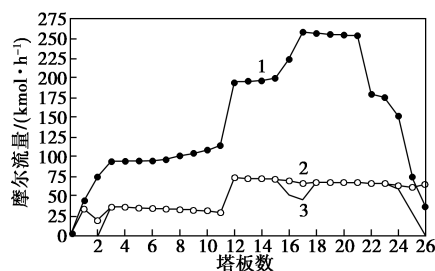
本文中以氯化胆碱+乙二醇为例进行参数优化分析。

T0301塔内气液相流量分析,如图6、图7所示。



1—最大气体流量;2—最小气体流量;3—实际流量

图6 T0301塔内气相流量变化



1—最大液体量;2—最小液体量;3—实际流量

图7 T0301塔内液相流量变化

通过 Aspen Tray Rating 确定塔径为 0.6 m,然后分析塔内气液相流量变化。根据上方流量图显示该塔气液相流量均在最大流量及最小流量之间,且有较大的操作弹性。

T0301塔内温度分析,如图8所示。

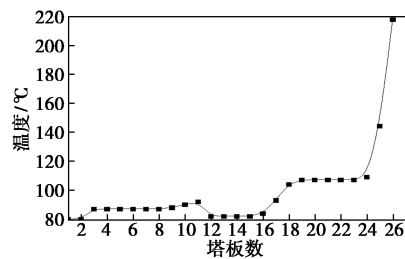


图8 T0301塔内温度随塔板数的变化

由图8可发现,塔顶塔底温度相差140°C,且进料温度过低导致塔内进料板附近温度降低。由此可以添加中间冷凝器、原料预热器来缓解塔内温度不均衡现象。

3.3 隔壁塔萃取精馏工艺参数

通过优化得到各塔设备参数如表6所示。

表6 不同萃取剂下萃取隔壁塔流程参数

精馏塔	EG 主塔	EG 副塔	DES1 主塔	DES1 副塔
塔板数	22	9	26	9
进料位置	14	10	12	10
萃取剂进料位置	4	—	3	—
侧线采出位置	19	—	22	—
返料进料位置	19	—	22	—
摩尔回流比	1.2	—	1	—
萃取剂用量/(kg·h ⁻¹)	2300	—	2000	—
水质量分数/%	—	99.9	—	99.9
异丙醇质量分数/%	99.9	—	99.9	—
冷凝器负荷/kW	315.986	120.686	286.752	199.84
再沸器热负荷/kW	774.277	—	709.373	—
萃取剂冷凝负荷/kW	221.952	—	197.919	—

4 萃取精馏工艺经济分析

为了确定分离乙腈-水共沸物的最优工艺,分析各工艺的经济效益,本文中以年度总费用(total annual cost, TAC)最小为目标^[21-22],引入了 Turtonde 的费用模型计算方法^[23-24]。回收期假定为 3 年,操作费用主要为蒸汽费用,电力成本低忽略。

依据以上费用模型对比乙二醇、DES1、DES2 常规萃取精馏及隔壁塔萃取精馏工艺的年度总费用高低,结果见表 7。表中以 DES1 代表萃取精馏工艺,DES1DWC 代表隔壁塔萃取精馏工艺,其他物质同理。

表 7 萃取精馏工艺年度费用对比 美元/a

项目	变压精馏	EG	EGDWC	DES1	DES1DWC	DES2
精馏塔	258191.5	131300.6	150234.2	141556.2	131114.2	69402.6
冷凝器	807176.3	239467.1	225084.0	251292.6	214327.9	112673.6
再沸器	180836.1	81071.9	59352.9	98025.0	76211.3	41844.6
冷却器	0	20683.5	22605.8	19922.33	19603.8	12840.8
总设备	1246203.9	472523.2	457277.5	510796.7	441257.1	236761.6
水耗	40679.9	7989.2	7611.6	8597.7	6978.72	3128.6
汽耗	1147196.0	230879.3	220316.7	248299.4	201839.3	100993.2
总操作费用	1187875.9	238868.5	227928.3	256897.1	208818.0	104121.8
TAC	1603277.2	396376.3	380354.2	427162.7	355903.7	183042.3

分析表 7 可知,与乙二醇萃取精馏流程相比,使用低共熔溶剂 DES1 并不能有效降低能耗和费用,低共熔溶剂 DES2 用量降低 52.5%,能耗降低 81.2%,操作费用降低 12.0%,年度总费用(TAC)降低 53.8%;采用隔壁塔萃取精馏与各自普通萃取精馏工艺相比,乙二醇为萃取剂时操作费用降低 4.5%,TAC 降低 4.0%;低共熔溶剂 DES1 能耗降低 18.9%,操作费用降低 18.7%,TAC 降低 16.7%,采用低共熔溶剂 DES2 为萃取剂的萃取精馏流程节能优势明显。

5 结论

(1)乙二醇作为萃取剂,能够实现乙腈和水共沸体系的分离。以氯化胆碱/乙二醇(1:2)低共熔溶剂作为萃取剂模拟乙腈和水的分离过程。结果表明,萃取剂用量明显减少,节能减耗效果明显。以氯化胆碱/乙醇酸(1:3)低共熔溶剂模拟乙腈和水的

分离过程,结果表明,萃取剂用量减少明显,节能优势明显。

(2)采用萃取隔壁塔工艺对乙腈/水体系进行了模拟。同普通萃取精馏相比,采用乙二醇萃取隔壁塔精馏能在一定程度上节能减耗,采用氯化胆碱/乙二醇萃取隔壁塔精馏节能优势不明显。

(3)比较几种工艺,可以看出氯化胆碱/乙醇酸(1:2)低共熔溶剂作为萃取剂的萃取精馏是最优工艺,可以为低共熔溶剂的工业使用提供一定的理论支持。

参考文献

- [1] 张婧,周振瀛.乙腈的综合利用[J].精细石油化工,1996,(4):47-49.
- [2] 李雅丽.丙烯腈副产乙腈的开发利用[J].石油化工,1998,27(5):367-373.
- [3] 杨君豪.乙腈的利用[J].江苏化工,1993,21(4):1-4.
- [4] 卢英俊,孙小芳,潘海天.乙腈生产及精制工艺研究进展[J].科技通报,2014,(3):12-18.
- [5] 郑建东,杨靖,陈纲领,等.Apen Plus 在模拟分离乙腈-水过程中的应用[J].山东化工,2018,47(17):115-120.
- [6] 何姚吉.乙腈-水共沸物分离的模拟与实验研究[D].天津:天津大学,2018.
- [7] Donis I R, Esquijarosa J A, Gebaud V, et al. Separation of n-hexane-ethyl acetate mixtures by azeotropic batch distillation with heterogeneous entrainers[J]. Chemical Engineering and Processing, 2005, 44(1):131-137.
- [8] Munoz R, Monton J B, Burguet M C, et al. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(2):157-158.
- [9] 崔现宝,李杨,冯天扬,等.加盐萃取精馏分离乙腈-水物系[J].石油化工,2007,36(12):1229-1233.
- [10] Ye Q, Han P. Technology progress of saline extractive distillation[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2009, 30(2):44-46.
- [11] Liu H, Cui X, Ying Z, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium of ethanenitrile+water+1,2-ethanediol+1-ethyl-3-methylimidazolium-chloride[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 378:13-20.
- [12] 周金波,崔现宝,董炳利,等.间歇萃取精馏分离乙腈-水体系[J].化学工业与工程,2009,26(6):482-486.
- [13] 余美琼,杨金杯,郑志功,等.变压精馏和萃取精馏分离乙腈和水工艺模拟及优化[J].中南大学学报,2014,45(9):2966-2971.
- [14] Andrew P Abbott, Glen Capper, David L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chem Commun, 2003, (1):70-71.
- [15] 陈子澍,赵子暄,张绍蒙,等.季铵盐/酰胺类低共熔溶剂的制备及其对纤维素的溶解性能[J].林产化学与化工,2018,38(5):93-99.

(下转第 207 页)

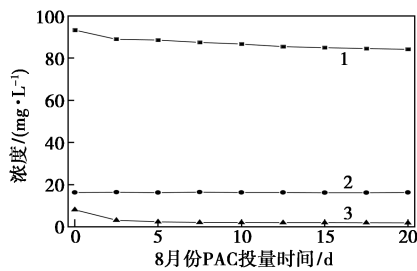
1—PO₄₃-P; 2—NH₃-N; 3—TP

图6 投加 PAC 后出水水质

到 3~4 d 之后,硝化过程受到 PAC 的抑制作用可以被自动解除。经过 1 年时间的长期运行后发现,出水 TP 浓度低于 0.5 mg/L 的天数比例达到了 96%,其余各项指标基本保持一致,表明 PAC 加入后具有显著减小 TP 的效果。

3 结论

(1) 在初期实验阶段加入化学药剂之后溶液中 P 浓度发生了显著减小,加入得到的化学药剂还会对厌氧释磷过程产生显著影响,实际影响程度随 PAC 的加入量增大而上升。未加入铝盐的情况下依然能够影响厌氧释磷的过程。当污泥铝离子浓度降低后,出水 PO₄₃-P 与厌氧 PO₄₃-P 浓度都发生了不断上升的现象。

(2) 随着 PAC 的加入从 0 增大到 60 mg/L, NH₃-N 发生了去除率的逐渐减小,从 94.02% 减小到了 50.24%。PAC 不会对亚硝酸盐氧化菌产生较大影响,PAC 可以抑制 AOB 而阻碍硝化过程的进行。对污泥实施驯化处理后,可以使 PAC 耐受能力由 20 mg/L 增大为 120 mg/L,加入 PAC 会抑制硝化作用,而对其实施驯化之后可以缓解抑制的作用。

(3) 加入 PAC 之后检测出水的 COD、TP、SS 可以发现三者都发生了减小,PAC 加入后会抑制硝化细菌的正常功能。

参考文献

- [1] 左宁,吉芳英.污泥龄对 HA-A/A-MCO 工艺除磷和污泥特性的影响[J].中国给水排水,2012,28(9):30-34.
- [2] 胡猛,曹军,张艳,等.化学除磷辅助 A₂O/O 工艺处理城市污水脱氮除磷研究[J].环境工程,2014,(3):29-33.
- [3] 张志斌,周峰,杜明臣,等.化学同步除磷药剂的优选研究[J].中国给水排水,2010,26(11):10106.
- [4] 刘真,汪维,莫文婷,等.污水生化过程后置化学辅助除磷的实验研究[J].环境科学与技术,2014,37(12):17177.
- [5] 张园,罗固源,许晓毅,等.UCT 工艺进水 COD 浓度与 C/N 对除磷效果的影响[J].环境科学,2010,31(8):1846-1850.
- [6] 于洁,王素兰,史思,等.基于污泥减排的 A₂O-MBR 工艺除磷效果研究[J].水处理技术,2012,38(10):70-74.
- [7] 姚婧梅,张智,任丽平,等.化学除磷中 Fe(II) 和 Fe(III) 盐对活性污泥系统的影响[J].中国给水排水,2012,28(9):20-25.
- [8] 樊杰,胡晗.化学铁盐辅助除磷对生物除磷的影响研究[J].环境科学与技术,2013,36(2):41-45.
- [9] 侯红娟,王洪洋,周琪.低碳、高氮磷城市污水的化学辅助除磷研究[J].中国给水排水,2007,23(11):227.
- [10] 念东,王佳伟,刘立超,等.城市污水处理厂化学除磷效果及运行成本研究[J].给水排水,2008,34(5):7-10.
- [11] Franca A S, Oliveira L S, Nunes A A, et al. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents[J]. Bioresource Technology, 2010, 101:1068-1074.
- [12] Hejazifar M, Azizian S, Sarikhani H, et al. Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92:258-266.
- [13] Abnisa F, Wan Daud W M A, Husin W N W, et al. Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35:1863-1872. ■
- [14] (上接第 202 页)
- [16] Yadav U N, Shankailing G S. Room temperature ionic liquid choline chloride-oxilic acid: A versatile catalyst for acid-catalyzed transformation in organic reactions[J]. J Mol Liq, 2014, 191(3):137-141.
- [17] Hu P C, Wang Y D, Meng X H, et al. Isobutane alkylation with 2-butene catalyzed by amide-AlCl₃-based ionic liquid analogues[J]. Fuel, 2017, 189:203-209.
- [18] Wei Zuofu, Qi Xiaolin, Li Tingting, et al. Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in caja leaves by ultra performance liquid chromatography[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149:237-244.
- [19] 沈冬平. 萃取精馏分离水-乙腈二元共沸物[D]. 杭州:浙江工业大学, 2017.
- [20] Nouman Rafique Mirza, Nathan J, Nicholas, et al. Estimation of normal boiling temperatures, critical properties, and acentric factors of deep eutectic solvents[J]. Chemical & Engineering, 2015, 60:1844-1854.
- [21] Yu J, Wang S J, Huang K, et al. Improving the performance of extractive dividing-wall columns with intermediate heating[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 54(10):2709-2723.
- [22] Douglas J M. Conceptual design of chemical processes[M]. New York: McGraw-Hill, 1988:345-350.
- [23] Chang Xingwu. Study on application of dividing wall column to extractive and azeotropic distillation systems[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010.
- [24] Sun L, Wang Q, Li L, et al. Design and control of extractive dividing wall column for separating benzene/cyclohexane mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19):8120-8131. ■