

异丙醇-异丙醚-水三元物系分离的模拟与研究

姜爱国, 张建文*, 辛亚男, 杨佳霖
(北京化工大学化工学院, 北京 100029)

摘要:提出了非均相层析-萃取精馏分离工艺,并基于 Aspen Plus 对该分离过程进行模拟研究,以得到质量分数为 98.3% 的异丙醚和 99% 的异丙醇,水相异丙醚的质量分数小于 2×10^{-5} ,异丙醇的质量分数小于 1×10^{-4} 为目标,确定了粗馏塔、醚精制塔、异丙醇精制塔、乙二醇回收塔最佳工艺参数。粗馏塔的理论塔板数为 26,进料板位置为第 13 块理论板,摩尔回流比为 0.14。醚精制塔的理论塔板数为 23,进料板位置分别为第 3 和 15 块理论板,摩尔回流比为 0.92。异丙醇精制塔的理论塔板数为 25,进料板位置为第 3 和第 18 块理论板,摩尔回流比为 2.85。乙二醇回收塔的理论塔板数为 40,进料板位置为第 15 块理论板,摩尔回流比为 0.08。总体工艺具有流程简单、产品纯度高、易于操作的特点。

关键词: 异丙醇; 异丙醚; 非均相体系; 萃取精馏

中图分类号: TQ053.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0187-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.03.045

Simulation study on separation process for wastewater containing isopropanol and isopropyl ether

JIANG Ai-guo, ZHANG Jian-wen*, XIN Ya-nan, YANG Jia-lin
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A heterogeneous chromatography extraction distillation separation process is proposed. Aspen Plus is used to simulate the separation process. The optimum technological parameters of distillation column, ether refining tower, isopropyl alcohol refining tower and ethylene glycol recovery tower are achieved by using the following evaluation index, such as 98.3% mass fraction of isopropyl ether and 99% mass fraction of isopropyl alcohol, less than 2×10^{-5} mass fraction of isopropyl ether in water and less than 1×10^{-4} mass fraction of isopropyl alcohol in water. For crude distillation tower, the optimum process parameters are: 26 of theoretical plate number, 13 theoretical plates of feed position and 0.14 of the molar reflux ratio. For ether refining column, the theoretical plate number is 23, the feed position is 3rd and 15th theoretical plates, respectively, and the molar reflux ratio is 0.92. For isopropanol refining column, the theoretical plate number is 25, the feed position is 3rd and 18th theoretical plate, and the molar reflux ratio is 2.85. For ethylene glycol recovery column, the theoretical plate number is 40, the feed position is 15th theoretical plate and the molar reflux ratio is 0.08. The overall process has the characteristics of easy operation and high product purity.

Key words: isopropanol; isopropyl ether; heterogeneous system; extractive distillation

异丙醇是一种重要的有机化工原料和性能优良的有机溶剂。国内外生产异丙醇的主要方法是丙烯水合法,即以丙烯和水为原料,采用酸性或阳离子交换树脂催化,经水合反应生成^[1]。生产过程中将产生含有异丙醚、异丙醇的有机废水,异丙醚能与异丙醇-水在常压下形成二元和三元共沸体系^[2],给有机废水的净化回收造成了困难。常用的共沸物分离方法有萃取精馏^[3]、共沸精馏^[4]等方法。本文中在已有文献^[5-10]的基础上提出一种新型的非均相层析-萃取精馏工艺,并对其可行性和最佳工艺条件进行模拟研究,以为工业生产提供指导。

本文中采用层析-萃取精馏工艺分离异丙醇、异丙醚的有机废水,基于 UNIQUAC 物性方法,使用 Aspen Plus 对异丙醚、异丙醇、水三元物系进行模拟,得到了最佳的工艺参数,新生产工艺达到了规定的要求。

1 工艺提出

1.1 物性

异丙醚-异丙醇-水是强极性的非理想体系,采用 UNIQUAC 模型对异丙醚-异丙醇-水进行物性计算,得到纯组分及其共沸物的温度及质量组成,并与文献^[11]数据比较,如表 1 所示。

收稿日期:2016-08-31;修回日期:2016-12-27

作者简介:姜爱国(1993-),男,硕士生,研究方向为化工系统工程与计算流体力学与传热,15601330600@163.com;张建文(1969-),男,教授,研究方向为流体力学与传热、新/非常规能源技术与装备及安全工程,通讯联系人,010-64413196, zhangjw@mail.buct.edu.cn。

表 1 异丙醚-异丙醇-水物系的组成和沸点 (0.1 MPa)

纯组分及共沸物	沸点/°C		质量分数	
	模拟数据	文献数据	模拟数据	文献数据
水	100.02	100.00	1	1
异丙醇	82.05	82.50	1	1
异丙醚	68.46	68.50	1	1
异丙醇-水	79.57	80.31	0.8595/0.1405	0.874/0.126
异丙醚-水	62.19	62.20	0.9535/0.0465	0.955/0.045
异丙醚-异丙醇	65.91	66.20	0.8525/0.1475	0.8737/0.163
异丙醚-异丙醇-水	61.65	61.80	0.8890/0.0648/ 0.0642	0.91/0.04/ 0.05

由表 1 可以看出,模拟数据与文献数据对比误差很小,因此采用 UNIQUAC 模型对本流程模拟是可行的。

1.2 三元相图

使用 Aspen Plus 绘制的异丙醇-异丙醚-水体系的残余曲线如图 1 所示。

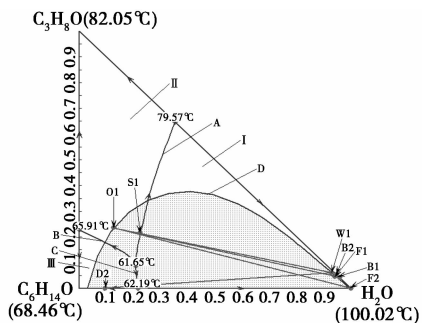


图 1 异丙醇、异丙醚、水残余曲线图

三元平衡相图由精馏边界线 A、B、C 划分为 I、II、III 3 个精馏区域,液液相平衡线 D 和坐标轴围

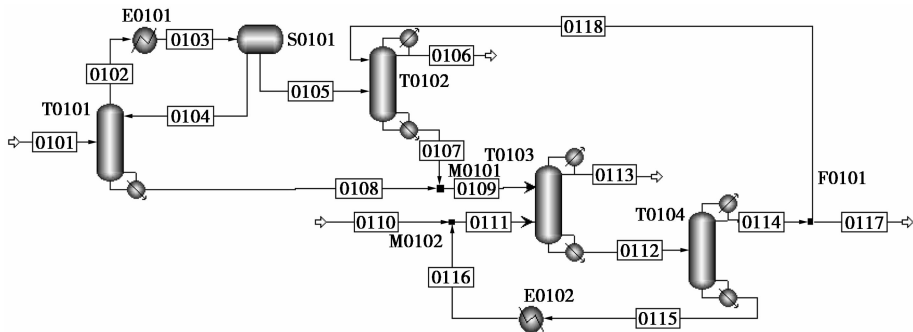


图 2 有机废水层析-萃取分离工艺

有机废水 0101 进入粗馏塔 T0101,塔顶含有全部异丙醚以及少量的水和异丙醇的物流 0102 进入冷却器 E0101,冷却物流 0103 进入层析器 S0101 分

成的阴影区域为两相区且跨越精馏边界,区域之外为均相区。对存在共沸物的三元物系,在三元残余曲线图中,存在精馏边界将其分成不同的区域,精馏塔的塔顶产品组成、塔底产品组成点、进料组成点在同一精馏区域且在一条直线上。若获得其他精馏区域的产品,则需加入萃取剂、恒沸剂以及层析方法使进料点跨越精馏边界进入其他精馏区域。

精馏塔分离过程为进料点 F1 与层析器 S0101 的水相回流组成点 W1 的混合组成点、塔底产品组成点 B1、塔顶产品组成点 S1 的连线,该线位于精馏区域 I;层析器 S0101 的分离过程为进料点 S1、油相组成点 O1 和水相组成点 W1 的液液连接线,该线跨越精馏边界线,使油相点 O1 进入精馏区域 II;层析器 S0101 的油相组成点 O1 与精馏塔萃取剂的进料组成点 F2 的混合组成点、塔底产品组成点 D2、塔顶产品组成点 B2 的连线,该线跨越精馏边界线,使塔顶产品组成点 D2 进入精馏区域 III。

异丙醇与水是二元共沸物,其共沸组成为(质量分数):异丙醇 85.95%,水 14.05%。要想获得 99% 的异丙醇,使用普通精馏不可行,使用乙二醇作为萃取剂分离异丙醇和水具有很好的效果。

据此,本文中提出层析-萃取精馏分离流程。

2 工艺过程设计

以某生产过程中产生的一股 1 t/h 低浓度有机废水处理为例,其组成(质量分数)为:异丙醚为 7%,异丙醇为 13%,水为 80%。为了使该工艺操作简单,能耗低,产品纯度高,根据上述对分离物质的物性分析,得到了用于含有异丙醇和异丙醚的有机废水净化回收的层析-萃取分离工艺流程,如图 2 所示。

层后,水相 0104 作为塔顶液相回流,油相 0105 进入醚精制塔 T0102。粗馏塔 T0101 的塔底物流 0108 与醚精制塔 T0102 的塔底物流 0107 在混合器

M0101 中混合,混合后的物流 0109 进入异丙醇精制塔 T0103 的第三块塔板,乙二醇回收塔 T0104 塔底回收的乙二醇 0115 进入加热器 E0102,补充的乙二醇 0110 与加热后的物流 0116 在混合器 M0102 中混合,混合物流 0111 进入异丙醇精制塔 T0103 第 18 块塔板。异丙醇精制塔 T0103 塔顶得到质量分数为 99% 的异丙醇,塔底物流 0112 进入精馏塔 T0104,塔底得到回收的乙二醇,塔顶得到净化水 0114,净化水 0114 进入分流器 F0101,分流得到物流 0117 和物流 0118。物流 0118 进入醚精制塔 T0102 的第三块塔板,作为萃取剂。醚精制塔 T0102 塔顶得到质量分数为 98% 的异丙醚,塔底得到组分为水、乙二醇的物流 0107。

3 流程模拟

3.1 模拟过程

流程模拟中各个精馏塔均采用 RadFrac 严格模块^[12],层析器 S0101 采用 Decanter 模块,层析温度 30℃,各模块均忽略压降,主要参数如表 2 所示。

表 2 各塔工艺参数

参数	T0101	T0102	T0103	T0104
全塔压力/kPa	100	100	100	100
理论板数	26	23	25	40
进料板位置	13	3、15	3、18	15
回流比(摩尔)	0.14	0.92	2.85	0.08
塔釜加热方式	釜式再沸器	釜式再沸器	釜式再沸器	釜式再沸器
冷凝器形式	冷凝冷却器	全凝器	全凝器	全凝器

由于该模拟物系为强非理想极性物系,模拟过程较难收敛,各个精馏塔的收敛方法均采用 Strongly non-ideal Liquid。

3.2 工艺参数分析

为了确定最佳工艺流程参数,分析各塔中不同工艺参数对产品纯度和再沸器热负荷的影响,使其能耗最低,产品达到规定要求,从而确定最佳的工艺参数。

3.2.1 粗馏塔进料位置的影响

在理论塔板数为 26、塔顶内回流量为 3.105 kg/h 的条件下,研究进料板位置对塔顶异丙醚、塔底异丙醇含量的影响,如图 3 所示。可以看到,随着进料位置由第 5 块塔板移到第 20 块塔板时,塔顶异丙醚含量和塔底异丙醇含量逐渐降低,当进料位置大于第 13 块理论板时,塔顶异丙醚含量和塔底异丙醇含量变化不大,故选最佳进料位置为第

13 块理论板。

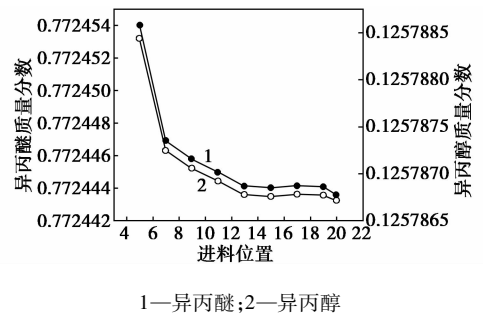


图 3 进料位置对产品质量的影响

3.2.2 醚精制塔萃取剂水的质量流量对产品质量的影响

在理论塔板数为 23,萃取剂进料位置为第 3 块理论板,摩尔回流比为 0.92 的条件下,萃取剂水的质量流量对塔顶异丙醚含量和塔底异丙醇含量的影响,如图 4 所示。结果表明,随着萃取剂水的质量流量逐渐增加,塔顶异丙醚的含量逐渐增加,塔底异丙醇的含量逐渐减少,当水的质量流量为 80 kg/h 时,塔顶异丙醚的含量达到最大,塔底异丙醇的含量变化不大,故水的最佳的质量流量为 80 kg/h。

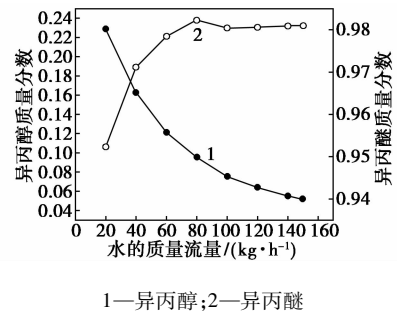


图 4 水的质量流量对产品质量的影响

3.2.3 异丙醇精制塔萃取剂质量流量对产品质量的影响

在理论塔板数为 25,萃取剂进料位置为第 3 块理论板的条件下,乙二醇的流量与塔顶异丙醇组成和塔底水的组成关系如图 5 所示。

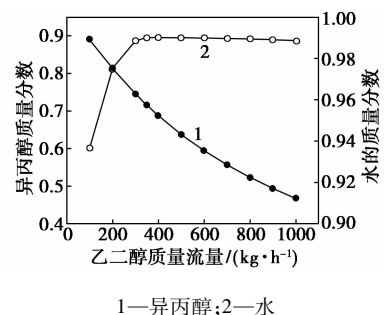


图 5 萃取剂乙二醇的流量对产品质量的影响

图 5 表明,随着乙二醇流量的逐渐增大,塔底水的质量分数逐渐降低,当乙二醇流量大于 350 kg/h 时,塔顶异丙醇的质量分数基本不变,且达到规定的质量分数为 99%,故最佳的流量为 350 kg/h。

3.2.4 乙二醇回收塔进料位置对产品质量的影响

在理论塔板数为 40,摩尔回流比为 0.08 的条件下,乙二醇回收塔进料位置与塔顶水的质量分数

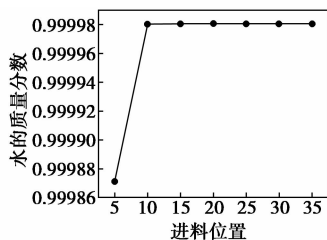


图 6 进料位置对产品质量的影响

的关系如图 6 所示。

从图 6 可以看出,当进料位置位于第 5 块塔板与第 15 块塔板之间时,水的质量分数逐渐增大,当进料位置大于第 15 块塔板时,水的质量分数基本不变,故最佳的进料位置为第 15 块塔板。

3.3 模拟结果与讨论

利用以上分析得出的工艺参数对工艺流程进行模拟,可得各物流结果(表 3)。由表 3 可知,醚精制塔塔顶物流 0106 中异丙醚的质量分数为 98.3%,异丙醇精制塔塔顶物流 0103 中的异丙醇的质量分数为 99%,乙二醇回收塔塔顶物流 0117 中异丙醇的质量分数小于 20×10^{-6} ,异丙醚质量分数小于 100×10^{-6} ,满足了分离要求,实现了净化有机废水和回收异丙醇、异丙醚的目的。

表 3 工艺物流模拟结果

物流号	0101	0102	0103	0104	0105	0106	0107	0108	0109	0110	0111	0112	0113	0114	0115	0116	0117	0118
温度/°C	25.0	63.5	30.0	30.0	30.0	59.6	81.4	84.2	83.9	93.0	93.0	102.7	81.2	99.6	196.5	93.0	99.6	99.6
压力/kPa	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
气相分数	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
摩尔流量/ (kmol·h ⁻¹)	47.26	1.22	1.22	0.15	1.08	0.75	4.77	46.18	50.95	0.00	5.64	54.36	2.23	48.72	5.64	5.64	44.28	4.44
质量流量/ (kg·h ⁻¹)	1000.00	90.81	90.81	3.11	87.70	71.00	96.70	912.30	1009.00	0.02	350.03	1227.68	131.35	877.67	350.01	350.01	797.67	80.00
质量流量/ (kg·h ⁻¹)																		
H ₂ O	800.00	4.88	4.88	2.42	2.46	1.19	81.26	797.54	878.81	0.00	0.03	877.69	1.15	877.65	0.03	0.03	797.66	80.00
C ₃ H ₈ O	130.00	15.78	15.78	0.54	15.25	0.00	15.25	114.76	130.00	0.00	0.00	0.02	129.99	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
C ₆ H ₁₄ O	70.00	70.14	70.14	0.14	70.00	69.81	0.19	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ H ₆ O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	350.00	349.98	0.02	0.00	349.98	349.98	0.00	0.00
质量分数																		
H ₂ O	0.800	0.054	0.054	0.780	0.028	0.017	0.840	0.874	0.871	0.000	0.000	0.715	0.009	1.000	0.000	0.000	1.000	1.000
C ₃ H ₈ O	0.130	0.174	0.174	0.174	0.174	0.000	0.158	0.126	0.129	0.000	0.000	0.000	0.990	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₆ H ₁₄ O	0.070	0.772	0.772	0.046	0.798	0.983	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C ₂ H ₆ O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	1.000	0.285	0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000

4 结论

(1)通过对分离物质的物性和异丙醇、异丙醚、水的三元相图的分析,设计了用于分离异丙醇、异丙醚和水的非均相层析-萃取精馏,该工艺具有操作简单、能耗低、产品纯度高特点。

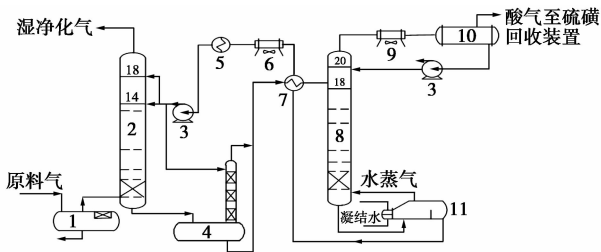
(2)基于 UNQUAC 物性方法,利用 Aspen Plus 能够模拟该非理想物系,所得的工艺参数可为工业

运用提供指导。

(3)采用层析-萃取分离工艺可以实现有机废水的净化,并回收其中的异丙醇、异丙醚等有用组分,得到了质量分数为 98.3% 的异丙醚和质量分数为 99% 的异丙醇,以及水中异丙醚的质量分数小于 20×10^{-6} ,异丙醇的质量分数小于 100×10^{-6} ,达到规定的要求,并确定了各精馏塔的最佳工艺参数。

(下转第 192 页)

溶液的质量分数为 40%^[9-10], 在吸收塔第 14 块、18 块塔盘处分别设置贫胺液入口, 用作调节塔的操作, 正常操作下贫液全进第 14 层塔盘。



1—原料气分离器; 2—脱硫塔; 3—循环泵; 4—闪蒸塔;
5—贫液冷却器; 6—胺液空气器; 7—贫/富液换热器;
8—再生塔; 9—酸气空气器; 10—酸气后冷器; 11—重沸器

图 1 天然气脱硫装置流程示意图

1.2 天然气脱硫装置的主要设计参数与运行参数

通过对净化装置进行现场实地调研后, 获得的实际运行参数如表 2 所示。

表 2 净化装置的主要设计参数与实际运行参数

项目	原料气 气量/ (m ³ · d ⁻¹)	原料气 H ₂ S 含量/ %	原料气 CO ₂ 含量/ %	贫胺液 循环量/ (m ³ · h ⁻¹)	贫胺 液进 泵温 度/℃	净化气 H ₂ S 含 量/(mg· m ⁻³)	净化气 CO ₂ 含 量/ %	净化 气温 度/ ℃
设计数值	375	0.065	5.321	150	40	≤20	≤3.0	42
运行数值	~375	0.1	4.19	125	38	≤20	≤3.0	50

通过表 2 将净化装置的主要设计参数和实际运行参数进行对比可知, 天然气的酸性组分含量、贫胺溶液循环量、湿净化气温度等关键运行参数与设计值存在一定偏差。为保证净化要求, 保障气田的平稳生产, 需对部分操作参数做出相应调整。

2 工艺模型建立与验证

针对该气田天然气中碳硫比高的情况, 参考文献[11]并结合实际工艺过程, 采用 ProMax 软件进行过程模拟。采用净化装置原料气组分, 各个设备的温度、压力等实际参数, 选择 Amine Sweetening-SRK、Amine Sweetening-PR 专用物性模型对脱硫单元进行流程模拟, 将模拟结果与设计参数、运行参数进行对比分析, 以确定模型是否能真实地反映现场运行情况。采用 Amine Sweetening-PR 分别对设计处理量 375 × 10⁴ m³/d 的设计工况和处理量 380 × 10⁴ m³/d 的实际工况进行模拟, 模拟结果见表 3 和表 4。

表 3 净化装置设计参数与工艺模拟参数

项目	处理量/ (万 m ³ · d ⁻¹)	原料气 H ₂ S 含 量/(mg· m ⁻³)	原料气 CO ₂ 含 量/%	贫胺液 循环量/ (m ³ · h ⁻¹)	净化气 H ₂ S 含 量/(mg· m ⁻³)	净化 气 CO ₂ 含量/ %	湿净 化气 温度/ ℃
设计值	375	986.6	5.321	150	≤20	≤3.0	42
模拟值	375	986.6	5.321	150	≤20	≤3.0	44

(上接第 190 页)

(4) 精馏塔 T0101 的理论塔板数为 26, 进料板位置为第 13 块理论板, 摩尔回流比为 0.14。精馏塔 T0102 的理论塔板数为 23, 进料板位置分别为第 3 和 15 块理论板, 摩尔回流比为 0.92。精馏塔 T0103 的理论塔板数为 25, 进料板位置为第 3 和第 18 块理论板, 摩尔回流比为 2.85。精馏塔 T0104 的理论塔板数为 40, 进料板位置为第 15 块理论板, 摩尔回流比为 0.08。

参考文献

[1] Knifton J F, Dai P E. Production of isopropyl alcohol and isopropyl ether; EP, 0694518 [P]. 1996-01-31.
[2] 程能林, 胡声闻. 溶剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
[3] 叶青, 黄路, 陆叶倩, 等. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的分离 [J]. 化工进展, 2011, 30(7): 1435-1439.
[4] 王延吉, 唐靖. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的分离 [J]. 分子

催化, 1996, (1): 6-12.

[5] 黄路, 叶青. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的 Aspen Plus 分离模拟 [J]. 石油与天然气化工, 2011, 39(6): 472-474.
[6] 杨磊, 张志刚, 黄动昊, 等. 萃取精馏分离二异丙醚-异丙醇共沸物的流程模拟 [J]. 沈阳化工大学学报, 2014, 28(2): 115-118.
[7] 王玉霞, 张法庭, 王勇. 变压精馏分离异丙醇-二异丙醚工艺模拟 [J]. 山东化工, 2011, 40(8): 20-22.
[8] 陈小平, 张珠, 修丽杰, 等. 二异丙醚-异丙醇-水三元恒沸体系的分离 [J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2008, 21(2): 134-137.
[9] 朱登磊, 任根宽, 谭超. 萃取精馏分离异丙醇-水共沸体系的模拟与优化 [J]. 化学工程师, 2009, (10): 13-16.
[10] 刘杰, 刘岗, 王洪志. 从异丙醇装置副产中分离精制异丙醚的工艺研究 [J]. 化工技术与开发, 2004, 33(5): 12-15.
[11] 张瑞华, 滕文彬, 杜桂强, 等. 异丙醇装置副产二异丙醚提纯新工艺研究 [J]. 山东化工, 2014, (10): 23-25.
[12] 谢扬, 沈庆扬. ASPEN PLUS 化工模拟系统在精馏过程中的应用 [J]. 化工生产与技术, 1999, 6(3): 17-22. ■