

# 萃取精馏分离三甲氧基硅烷和甲醇的模拟和优化

张浩,徐红,戴昕,虞昊,叶青\*

(常州大学石油化工学院,江苏常州213164)

**摘要:**运用 Aspen Plus 对萃取精馏分离三甲氧基硅烷和甲醇进行了模拟研究。采用芳烃作溶剂,通过和传统的对二甲苯溶剂对比,发现异丙苯和均三甲苯作溶剂具有很好的节能效果,且均三甲苯效果十分显著。在均三甲苯作溶剂的基础上,分析了溶剂比、塔板数、进料位置、回流比等条件对分离效果的影响,并对参数进行优化。确定了最优的操作条件为萃取精馏塔共 24 块理论板,混合物进料位置为第 15 块塔板,溶剂进料位置为第 11 块板,溶剂比为 0.4,回流比为 0.6。溶剂回收塔共 12 块理论板,进料位置为第 5 块塔板,回流比为 2.3。在此条件下,三甲氧基硅烷和甲醇的产品的质量分数均能达到 99.6%。

**关键词:**萃取精馏;三甲氧基硅烷;甲醇;模拟优化

**中图分类号:**TQ028.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)01-0163-03

## Simulation and optimization of extractive distillation for separating methanol and trimethoxysilane

ZHANG Hao, XU Hong, DAI Xin, YU Hao, YE Qing\*

(Institute of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Extractive distillation for separating methanol and trimethoxysilane is studied by Aspen Plus. Aromatic hydrocarbons are selected as the solvent. Compared with *p*-xylene solvent, isopropyl benzene and mesitylene are found to be energy-saving when they are used as solvents, especially for mesitylene. Using mesitylene as solvent, the effects of mass ratio of solvent to the mixture, stage numbers, feeding locations of the solvent and the mixture and reflux ratio on the separation effect are studied. The optimal conditions for extractive distillation are shown as follows: 24 theoretical plates, 15<sup>th</sup> stage and 11<sup>th</sup> stage for the feeding locations of the mixtures and the solvent, respectively, 0.4 of solvent ratio and 0.6 of reflux ratio of the extractive distillation column. Solvent recovery column has 12 theoretical plates and the stream is fed on the 5<sup>th</sup> stage. Reflux ratio of recovery column is 2.3. Under these conditions, the mass fraction of methanol and trimethoxysilane products can reach 99.6%.

**Key words:** extractive distillation; trimethoxysilane; methanol; simulation and optimization

三甲氧基硅烷(TES)是重要的有机硅中间体<sup>[1]</sup>,以它为原料制备的有机硅烷偶联剂广泛应用于涂料、电子、太阳能等领域。在用直接法制备 TES 的过程中会产生 TES 和甲醇的最高共沸物,常规精馏无法实现高纯度的分离<sup>[2]</sup>。采用共沸精馏、加盐萃取精馏、变压精馏、常规萃取精馏可以分离该共沸物。共沸精馏采用共沸剂和甲醇形成共沸,但还需要其他装置分离该共沸物<sup>[3]</sup>。加盐萃取精馏引入盐类到液态分离体系中,分离效率高,但是盐类的筛选需要进行大量的实验<sup>[4]</sup>,还未有关于本体系的加盐萃取研究报道。变压精馏利用压力和共沸组成间的关系分离共沸物,但在实际中很难操作和控制<sup>[5]</sup>。

萃取精馏是分离共沸物的常用方法<sup>[6]</sup>,工艺上可靠成熟。其原理是加入重组分夹带剂,破坏共沸

物分子间力的作用从而实现分离。溶剂的选择对于萃取精馏的能耗影响很大。小林泰使等<sup>[7]</sup>提出用对二甲苯(PX)作溶剂。即在萃取精馏塔靠近塔顶的位置加入 PX,将蒸发上来的 TES 带回塔釜从而分离共沸物。由于 PX 作为溶剂能够分离 TES/甲醇共沸物,从这个角度出发,PX 的一些同系物或许也能作溶剂,且能够降低能耗。

由于近年来光伏产业的兴起, TES 的行情看好。如何降低 TES 的生产成本成为研究的热点,但关于 TES 萃取精馏过程的研究还少有报道。本文中对该萃取精馏过程进行模拟,对萃取精馏装置的理论板数、进料位置、溶剂比(即溶剂和混合物进料的质量比)等条件进行优化。同时提出 2 种新的芳烃可作溶剂。且与 PX 溶剂相比,这 2 种芳烃能够显著降

收稿日期:2014-07-15

基金项目:中国石油化工股份有限公司基金项目(411024)

作者简介:张浩(1989-),男,硕士,化工分离计算及应用;叶青(1968-),女,博士,教授,研究方向为化工分离的计算及应用,通讯联系人,0519-86330355,huagonglou508@126.com。

低能耗。

### 1 萃取精馏工艺介绍

图 1 显示了 TES 萃取精馏的两塔工艺流程。工艺设备包括萃取精馏塔、溶剂回收塔和 1 个溶剂冷却器。溶剂从萃取精馏塔靠近塔顶位置加入, TES/甲醇混合进料从偏下的位置加入。溶剂和混合物在塔内发生相互作用, 甲醇从塔顶馏出。溶剂和 TES 从塔底采出, 经过溶剂回收塔分离, TES 从塔顶馏出, 溶剂经过提纯从塔底采出后冷却循环到萃取精馏塔。甲醇和 TES 产品的质量分数设定为 99.6%。

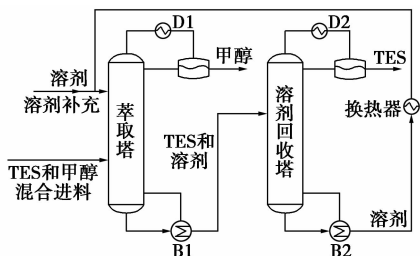


图 1 TES/甲醇萃取精馏的工艺流程

### 2 流程的模拟研究

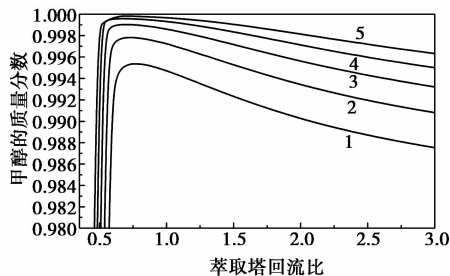
萃取精馏塔和溶剂回收塔均采用 Aspen Plus 中的 Radfrac 模块, 气液相平衡关系采用 UNIFAC 物性方法描述。混合物的进料流量为 1 000 kg/h, 其中甲醇的质量分数占 50%。萃取精馏塔和溶剂回收塔的塔顶出料量都设定为 500 kg/h。

#### 2.1 溶剂的选择, 溶剂比和萃取精馏塔回流比的确

主要对廉价易得的芳烃进行筛选。溶剂的进料温度设定在一定范围, 一般比萃取精馏塔塔顶温度低 10 ~ 15℃<sup>[8-10]</sup>。溶剂回收塔塔顶采出甲醇, 塔顶温度应与甲醇沸点(64.7℃, 101.3 kPa)相近, 故不考虑熔点低于 55℃的芳烃。通过多次模拟测试, 发现异丙苯和均三甲苯的选择性较好。

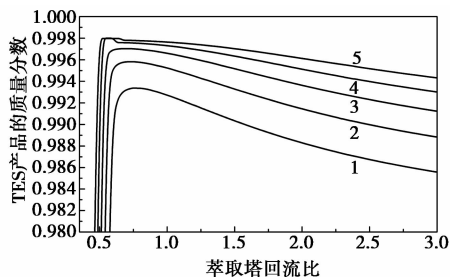
以均三甲苯溶剂为例, 在塔板数和进料位置确定的情况下, 以能耗为目标函数考察萃取精馏塔回流比和溶剂比对甲醇和 TES 产品质量分数的影响。结果如图 2 和图 3 所示。回流比一定时, 溶剂比过小, 共沸物无法得到有效分离; 溶剂比过大, 虽然分离效果能达到, 但会增加能耗。故存在一个最优的溶剂比使得 2 种产品的质量分数达到要求, 且能耗最低。本文中设定的产品质量分数为 99.6%, 故根据图 2 和图 3 确定均三甲苯的溶剂比为 0.4, 回流

比为 0.6。



溶剂比: 1—0.30; 2—0.35; 3—0.40; 4—0.45; 5—0.50

图 2 回流比和溶剂比对甲醇产品质量分数的影响



溶剂比: 1—0.30; 2—0.35; 3—0.40; 4—0.45; 5—0.50

图 3 回流比和溶剂比对 TES 产品质量分数的影响

从图 2 和图 3 还可看出, 在溶剂比一定时, 产品的质量分数随回流比的增大呈现先增大后减小的变化, 即回流比存在最优值使得产品的质量分数最大。这是因为回流比太大时, 回流的甲醇产品稀释了溶剂, 导致溶剂的分离效果变差<sup>[8-11]</sup>。

确定 PX 和异丙苯溶剂比的过程和确定均三甲苯溶剂比的过程类似。最终得到 3 种溶剂的能耗比较, 结果如表 1 所示。当异丙苯和均三甲苯用作溶剂时, 萃取精馏塔和回收塔的回流比明显小于用 PX 作溶剂时的回流比。这是由于异丙苯和均三甲苯的沸点较高, 在萃取精馏塔内较小的回流比就可避免溶剂从塔顶馏出。同时 TES 和溶剂的沸点差较大, 溶剂更加容易回收。从表 1 可以得出, 相比于 PX 溶剂, 异丙苯能够节能 60.75%, 均三甲苯可节能 81.26%。故对于 TES/甲醇体系的分离, 采用均三甲苯作溶剂比较合适。

表 1 3 种溶剂能耗的比较

	PX	异丙苯	均三甲苯
溶剂比	0.6	0.4	0.4
萃取精馏塔能耗/MW	0.9470	0.3344	0.0860
萃取精馏塔回流比	6.2	3.0	0.5
回收塔能耗/MW	0.1141	0.0821	0.1129
回收塔回流比	3.5	1.6	2.3
总能耗/MW	1.0611	0.4165	0.1989

## 2.2 萃取精馏装置的参数对分离效果的影响

### 2.2.1 萃取精馏塔塔板数对分离效果的影响

在均三甲苯作溶剂,溶剂比为0.4,回流比为0.6,溶剂进料位置为第9块塔板,混合物进料为第13块板的情况下,考察萃取精馏塔总理论板数对TES质量分数的影响。结果如图4所示。TES产品的质量分数随着塔板数的增多而提高。塔板数从16至22时, TES质量分数的增加很明显。但在塔板数>22块后,质量分数趋于不变。考虑到塔板数的增多会对经济性有影响,故萃取精馏塔的塔板数确定在24。

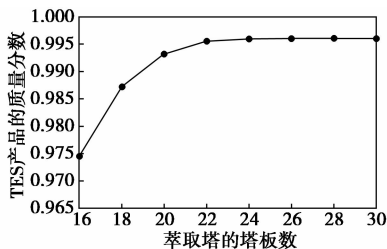


图4 萃取精馏塔塔板数对TES产品质量分数的影响

### 2.2.2 萃取精馏塔混合物进料位置对分离效果的影响

在溶剂比为0.4,塔板数为26,回流比为0.6,溶剂进料位置为第9块塔板的情况下,考察混合物进料位置对TES产品质量分数的影响。结果如图5所示, TES质量分数随进料位置的变化呈现先增大后减小的趋势,并在第15块时达最大值。这是因为混合物进料位置和溶剂进料位置过于靠近,混合物向上的蒸气与溶剂没有得到充分接触,溶剂不能发挥最佳效果,导致分离效果变差。混合物进料位置离塔底太近,混合物中的甲醇还没有充分蒸发出来就连同TES进入溶剂回收塔,导致TES质量分数变低。故混合物进料位置确定在第15块板。

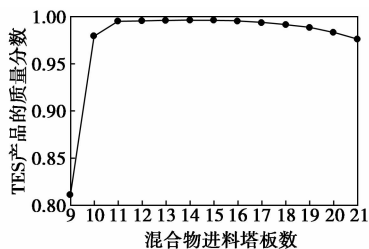


图5 混合物进料位置对TES质量分数的影响

### 2.2.3 萃取精馏塔溶剂进料位置对分离效果的影响

在溶剂比为0.4,塔板数为26,回流比为0.6,混合物进料位置为第15块板的情况下,考察溶剂进

料位置对TES产品质量分数的影响,结果如图6所示。TES产品的质量分数随溶剂进料位置的变化呈现先增大后减小的变化。并且溶剂进料板处于第11块时, TES产品的质量分数达到最高。

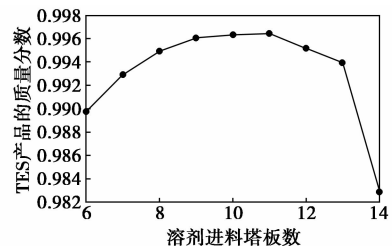
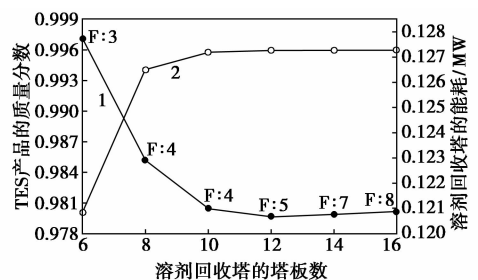


图6 溶剂进料位置对TES产品质量分数的影响

溶剂的进料位置并不是处于塔顶的位置最优。虽然溶剂从塔顶加入时可以保证溶剂均三甲苯和混合物进料充分接触,但是部分均三甲苯也从塔顶被夹带出来。适当在溶剂的进料位置和塔顶之间空出部分塔板可以有效避免溶剂被夹带到塔顶。同样,若溶剂进料位置和混合物进料位置过于靠近,溶剂就不能和混合物充分接触,导致溶剂不能充分发挥效果,故进料位置大于第11块板时, TES产品的质量分数开始显著下降。故溶剂的进料位置应设定在第11块板。

### 2.2.4 溶剂回收塔的塔板数对分离效果的影响

在萃取精馏塔最优条件的基础上对溶剂回收塔进行优化。考察溶剂回收塔塔板数对TES和溶剂分离效果的影响。图7显示的是在回流比为2.3的情况下,塔板数对TES产品质量分数的影响,其中进料位置是在该塔板数下TES质量分数最优时的位置。



1—能耗;2—质量分数;F—进料位置

图7 回收塔塔板数对TES质量分数和其能耗的影响

结果如图7所示。随着塔板数的逐步增加,产品质量分数先显著上升后稳定在99.6%,再沸器功率先显著降低后大致维持在0.121 MW。从经济学的角度考虑,塔板数应设定在12块,此时进料位置为第5块塔板。

(下转第167页)

较 2 种了工艺路线的综合热负荷。在此基础上,找出适合于三氯氢硅合成料精馏的工艺路线。

## 1 2 种精馏工艺模型

脱轻-脱重工艺的模块图如图 1 所示。一级塔脱除沸点比  $\text{SiHCl}_3$  低的组分,富集到塔顶馏出,塔底物料进入二级塔。在二级塔,沸点比  $\text{SiHCl}_3$  高的组分富集到二级塔塔底,塔顶得到高纯三氯氢硅产品。

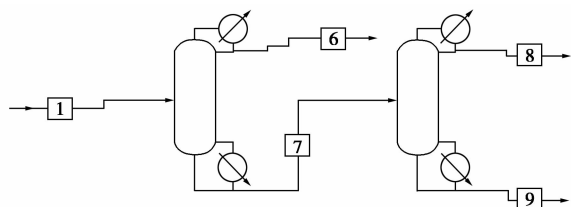


图 1 脱轻-脱重工艺模块图

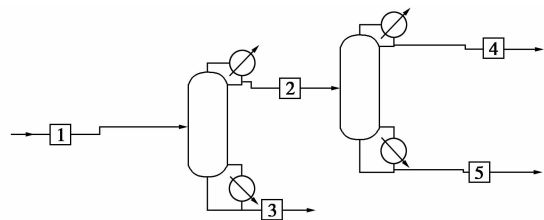


图 2 脱重-脱轻工艺模块图

脱重-脱轻工艺的模块图如图 2 所示,一级塔脱除沸点比  $\text{SiHCl}_3$  高的组分,富集到塔釜,塔顶物料进入二级塔。沸点比  $\text{SiHCl}_3$  低的组分由二级塔塔顶馏出,塔釜得到高纯三氯氢硅产品。

## 2 模型计算过程

对三氯氢硅合成料精馏中的 2 种工艺路线的每一个精馏塔模型,先用 Winn-Underwood-Gilliland 简捷法进行估算。根据进料组成、操作压力和分离要求,计算出最小回流比、最小塔板数,以及给定回流比下的塔板数和进料板位置。之后,将估算得到的塔板数和回流比代入严格法模型,同时联立求解物料平衡、能量平衡和相平衡关系,用逐板计算法求解给定精馏塔的分离结果。在分离要求得到满足的前提下,对进料板位置、回流比和塔顶(塔底)采出率进行优化,得到热负荷更低、采出量更高的操作方案。

在脱轻-脱重和脱重-脱轻 2 种工艺的一级塔进料组成方面,给出了 3 种不同组成的进料,对应于进料在较大范围变化时的典型情况。这样做的目的在于,既能考察单一工艺进料组成中三氯氢硅质量分数从小到大变化时各个精馏塔进料板位置、回流比和冷凝器负荷、再沸器负荷等关键参数的变化趋势,

(上接第 165 页)

## 3 结论

(1) 运用 Aspen Plus 模拟软件对 TES/甲醇体系的萃取精馏进行研究。找到 2 种新的溶剂可用于该体系的分离,且相比于 PX 溶剂,都能大幅度降低能耗。其中,均三甲苯溶剂能够降低 81.26% 的能耗,节能效果显著。

(2) 对 TES/甲醇体系的萃取精馏进行条件优化,确定了以下较优的设计和参数。萃取精馏塔 24 块理论板,混合物进料位置为第 15 块塔板,溶剂进料位置为第 11 块板,溶剂比为 0.4,回流比为 0.6。溶剂回收塔 12 块理论板,进料位置为第 5 块塔板,回流比为 2.3。此时 TES 和甲醇产品的质量分数均能达到 99.6%。

## 参考文献

- [1] 张墩明,周庆立. 三甲氧基硅烷的合成与应用[J]. 有机硅材料及应用,1994,1(1):11-14.
- [2] 瞿晚星. 直接法合成三甲氧基硅烷工艺[J]. 有机硅材料及应

用,1999,13(4):25-27.

- [3] 足立浩一,大庭惠治. 一种三甲氧基硅烷的合成方法:JP,748386[P]. 1995-05-08.
- [4] 叶庆国,韩平. 加盐萃取精馏技术进展[J]. 化学工业与工程技术,2009,30(2):44-46.
- [5] 叶青,熊晓娟,秦继伟. 热集成变压精馏分离异丙醇-异丙醚混合物的动态控制[J]. 现代化工,2014,34(2):156-159.
- [6] 刘建新,肖翔. 萃取精馏技术与工业应用进展[J]. 现代化工,2004,24(6):14-17.
- [7] 小林泰使,清水孝明. 合成三甲氧基硅烷的一种方法:JP,6296433[P]. 1987-07-09.
- [8] Qin J, Ye Q, Xiong X. Control of benzene-cyclohexane separation system via extractive distillation using sulfolane as entrainer[J]. Ind Eng Chem Res,2013,52(31):10754-10766.
- [9] Gil I D, Gómez J M, Rodríguez G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer[J]. Comput Chem Eng,2012,39(13):129-142.
- [10] Arifin S, Chien I L. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer[J]. Ind Eng Chem Res,2008,47(3):790-803.
- [11] Luyben W L. Plantwide control of an isopropyl alcohol dehydration process[J]. AIChE J,2006,52(6):2290-2296. ■