

甘油萃取精馏制取无水异丙醇的过程模拟

朱晓明*, 王小成, 汪文林, 章连众

(浙江工业大学化工学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:采用甘油作为萃取剂,基于NRTL活度系数模型,通过Aspen Plus软件对水-异丙醇共沸体系进行了萃取精馏过程模拟研究,在给定分离对象和分离要求的情况下进行操作参数优化,最终获得的操作参数为:精馏塔塔板数20块,水-异丙醇共沸体系的进料位置为第13块塔板,萃取剂的进料位置为第2块塔板,回流比为0.3,馏出率为0.87;闪蒸罐操作压力为15 kPa,温度为130℃;汽提塔塔板数为12块,空气流量为75 000 kg/h。此时异丙醇质量分数达到了99.74%,回收率为99.74%;甘油回收的质量分数为99.90%,回收率是99.33%;精馏塔能耗为2 579.2 kW,闪蒸罐能耗为343.6 kW,总能耗为2 922.8 kW。

关键词:甘油;萃取精馏;模拟;优化

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0189-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.09.047

Simulation of isopropanol dehydration via extractive distillation using glycerol as entrainer

ZHU Xiao-ming*, WANG Xiao-cheng, WANG Wen-lin, ZHANG Lian-zhong

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Process simulation and optimization of extractive distillation for preparation of anhydrous isopropanol using glycerol as entrainer are studied through Aspen Plus software based on NRTL activity coefficients model. The result show that when the separation requirements are reached, the operation parameters are as follows: 20 of stage number of extractive distillation column, 13 of the number of feed stage, 3 of the number of extractant stage, 0.3 of reflux ratio, 0.87 of the distillate yield, 0.15 kPa of pressure and 130℃ of temperature for flash, 12 of stage number of stripping column and 75 000 kg·h⁻¹ of air flow rate for stripping. Under the optimal condition, the mass fraction of isopropanol and extractant can reach 99.74% and 99.9%, respectively. The recovery rate of isopropanol and extractant can each reach 99.74% and 99.33%, respectively. The energy consumption of extractive distillation column is 2 579.2 kW and that of flash tank is 343.6 kW.

Key words: glycerol; extractive distillation; simulation; optimization

异丙醇(isopropyl alcohol, IPA)是一种性能优良的有机溶剂和主要的化工原料,被广泛作为虫胶、硝基纤维素、橡胶、生物碱、油脂等溶剂,同时它还是多种有机化合物生产制造的重要中间体,可以合成乙酸异丙酯、甘油以及丙酮等^[1]。近年来,随着精细化工的发展,往往对异丙醇的纯度要求很高,特别是其水含量要控制得很低,才能对异丙醇有效充分地利用,但常压下异丙醇与水在80.3℃时形成组成分别为87.4%和12.6%(质量分数)的共沸体系^[2],所以用普通的精馏法很难制得高纯度的异丙醇。水/异丙醇共沸物传统的分离工艺是苯共沸精馏法,但该工艺的能耗大,而且苯作为共沸剂在生产操作中存在人身危害以及环境污染等问题^[3],因此该法逐渐被新工艺所取代。目前,关于异丙醇脱水精制研究的文献^[4-14]报告较多,其中萃取精馏^[11-14]是一种重要的特殊精馏法。相比于共沸精馏,萃取精馏能耗低、污染小以及溶剂损失量小。文献[12]尝试了以乙二醇为萃取剂对异丙醇/水萃取精馏进行

了研究,但乙二醇的主要问题在于蒸气压较大,而且具有毒性,未来可能禁用^[15],甘油作为生物柴油的副产物被认为是可能的替代物^[15],与乙二醇相比,甘油的显著优势在于:对环境友好、基本无毒;蒸气压远低于乙二醇。

以甘油为萃取剂,基于NRTL模型^[16],采用文献[17]中二元交互作用参数,用Aspen Plus化工模拟软件进行水/异丙醇萃取精馏过程模拟,并系统讨论各操作参数对分离效果的影响。

1 水-异丙醇-甘油三元数据的预测

可靠的过程模拟依赖于选择准确的物性方法以及可靠的物性参数,对于水/异丙/甘油体系物性方法可选NRTL,但该物性方法在Aspen Plus缺少必要二元交互作用参数。因此,本文中选用文献[17]中的水/异丙醇/甘油三元体系的二元参数,如表1。

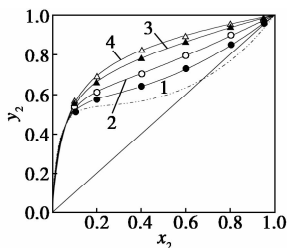
为了说明所选参数的可靠性,对文献[17-20]中实验数据进行了预测。图1是预测结果,从中可

表 1 文献[17]中获得的 NRTL 二元参数

二元参数	水(i)	水(i)	异丙醇(i)
	异丙醇(j)	甘油(j)	甘油(j)
a_{ij}	5.3852	0	0
b_{ij}	-1005.06	617.62	259.42
a_{ji}	-2.5041	0	0
b_{ji}	850.84	-499.09	402.30
c_{ij}	0.3	0.3	0.3

注： $\tau_{ij} = \Delta g_{ij}/RT = a_{ij} + b_{ij}/T; G_{ij} = \exp(-c_{ij}\tau_{ij})$ 。

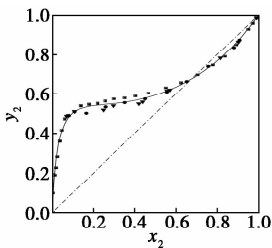
以看到预测结果与文献实验数据基本上是一致的，这验证了本文中所选参数是可靠的。从图 1 中还可以看到，在甘油的质量分数 w_3 大于 0.3 时，气相中异丙醇的摩尔分数 y_2 大于液相中假设甘油不存在时拟二元异丙醇的摩尔分数 x_2' ，进一步计算要使得 y_2 永远大于 x_2' 的最小值是 0.23，此时即为破除水/异丙醇体系共沸的最小值。



1— $w_3 = 0.3$; 2— $w_3 = 0.5$; 3— $w_3 = 0.7$; 4— $w_3 = 0.8$

注：从文献[17]中得到，线是用表 1 中的参数通过 NRTL 方程计算的结果，其中实线分别是 $w_3 = 0.3、0.5、0.7、0.8$ 时的计算结果，虚线是 $w_3 = 0$ 时的计算结果。

(a) 水 + 异丙醇 + 甘油



▼—Marzal et al. (ref 18), $p = 100$ kPa; ■—Li et al. (ref 19), $p = 101.32$ kPa; ●—Li et al. (ref 20), $p = 101.32$ kPa

注：实线是 $p = 101.3$ kPa 时用表 1 中的参数通过 NRTL 方程计算的结果。

(b) 水 + 异丙醇

图 1 混合体系等压气液平衡组成图

2 萃取精馏过程模拟

2.1 流程模型

图 2 是常见的萃取精馏工艺流程，甘油作为萃取剂应用于萃取精馏工艺，其在再生阶段，考虑到常

压精馏在回收塔再沸器温度较高，文献[21]中报道可达到 474 K 的高温，这会使得甘油变得极为不稳定而发生化学变化。因此，在甘油回收过程中本文中尝试使用先减压闪蒸，再用空气除去甘油中残留的水分的工艺，如图 3 所示。

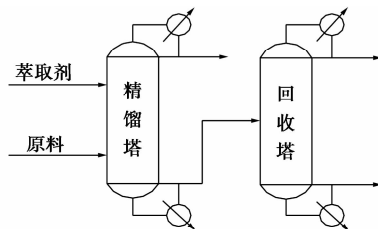


图 2 萃取精馏示意图

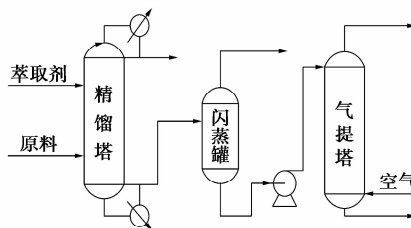


图 3 新的萃取精馏示意图

2.2 模拟条件

原料为水/异丙醇的共沸体系，其进料流量为 5 000 kg/h，水和异丙醇进料质量分数分别为 13% 和 87%，饱和液体进料。甘油进料质量分数为 99.9%，其余为水，进料温度为 30℃，进料流量为 6 000 kg/h。汽提的空气温度为 30℃。各操作单元初始条件如表 2 所示。分离要求为：异丙醇质量分数不小于 99.7%，回收率不低于 99.7%；甘油回收率不低于 99.3%，质量分数不低于 99.9%。萃取剂回收阶段为：精馏塔塔底物料经闪蒸罐减压闪蒸，再经汽提塔用空气干燥回收甘油。以分离要求和能耗作为指标，通过 Aspen Plus 软件流程模拟进行优化，主要优化参数为理论板数、恒沸物进料板、萃取剂进料板、回流比、馏出率、闪蒸压力和温度、空气流率。

表 2 操作参数初值

单元	塔板数/块	压力/kPa	操作温度/℃	原料进料板	萃取剂进料板	质量馏出率	摩尔回流比	空气流量/(kg·h ⁻¹)
精馏塔	24	101.325	—	10	3	0.874	0.3	—
闪蒸罐	—	20.000	124	—	—	—	—	—
汽提塔	8	101.325	—	—	—	—	—	60000

3 结果与讨论

3.1 初值参数条件下的模拟结果

用表 2 初定的操作参数对萃取精馏过程进行模

拟,模拟计算结果如表3所示。计算表明,在甘油作用下,水/异丙醇共沸体系已被破坏,塔顶馏出液中异丙醇质量分数达到了0.9949,显示了较好的分离效果,但显然没有达到分离要求,而甘油回收质量分数是0.9968,也未达到回收质量分数。所以需要萃取精馏系统操作参数进行优化工作,以进一步达到分离要求。

表3 萃取精馏模拟计算结果

单元	测位	异丙醇 质量分数	水质量 分数	甘油质 量分数	温度/ ℃	总热负 荷/kW
精馏塔	塔顶	0.9949	5.09×10^{-3}	2.18×10^{-7}	81.8	2546.5
	塔底	3.35×10^{-3}	0.0926	0.904	133.0	
汽提塔	塔顶	9.11×10^{-6}	2.12×10^{-3}	7.83×10^{-6}	47.0	—
	塔底	4.81×10^{-15}	2.75×10^{-3}	0.9968	29.4	—

3.2 分析与优化

3.2.1 理论板数和原料进料位置的影响

从图4中可以看到,当塔板数 ≥ 20 块,原料进料位置 ≥ 13 块时,塔顶异丙醇的质量分数变化非常小,因为塔板数的增加会增加设备费用,所以将塔板数定为20,进料板定为13。

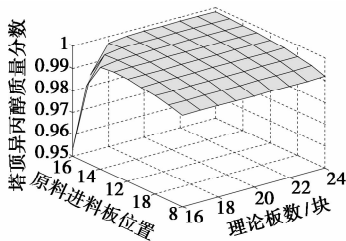


图4 原料进料位置和理论板数对分离结果的影响

3.2.2 萃取剂进料位置和回流比的影响

从图5中可以看到,在摩尔回流比达到0.3左右时,塔顶异丙醇质量分数达到最大值,继续增加回流比塔顶异丙醇质量分数反而出现了下降趋势,这主要是由于回流比过大会降低在萃取精馏段萃取剂的浓度,从而对精馏过程不利。另一方面,萃取剂进

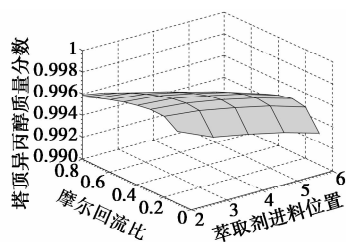


图5 萃取剂进料位置和理论板数对分离结果的影响

料板从第2块到第6块的过程中,塔顶异丙醇质量分数是一直降低的。因此将萃取剂进料板定为第2块,将摩尔回流比定为0.3。

3.2.3 馏出液与进料量质量比(馏出率)的影响

设定甘油进料位置为第2块,精馏塔塔板数为20块,异丙醇恒沸物进料位置为13块,并结合初始条件,经灵敏度分析,结果图6所示。当馏出率为0.87时,塔顶异丙醇质量分数达到了99.74%,此时异丙醇回收率为99.74%,达到了分离要求,但如果馏出率继续减小,根据物料守恒,塔底异丙醇的质量分数将会增加,将会使异丙醇回收率变低,所以馏出率不是越小越好,故将馏出率定为0.87。

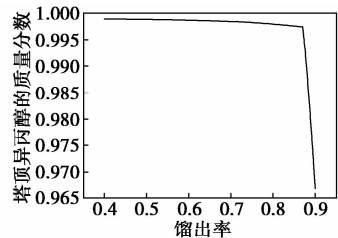
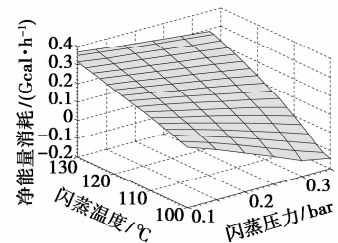


图6 馏出质量与进料质量比对分离结果的影响

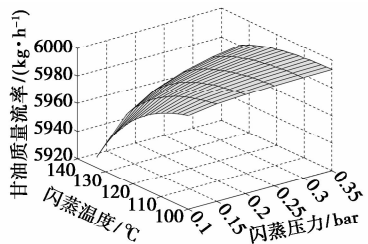
3.2.4 闪蒸压力和温度对闪蒸能耗的影响

由图7可知,随着闪蒸压力的增加,净能耗在降低,而随着温度的增加净能耗在增大。由图8可知,温度在100~130℃,甘油质量流量变化很小,而且在此温度区间甘油质量流量随闪蒸压力几乎不变。关于闪蒸压力一方面不能太低,因为获得相应的真空度同样需要消耗一定的能量;另一方面闪蒸压力



注:1 bar = 10^5 Pa; 1 cal = 4.186 J

图7 压力和温度对闪蒸过程能耗影响



注:1 bar = 10^5 Pa

图8 闪蒸压力和温度对萃取剂质量流率的影响

不能太高,而且温度也不能过低,压力过高或温度过低都会使罐内液相中水分含量增加,对下一步甘油干燥脱水不利。所以综合考虑选择温度为 130℃,这与萃取精馏塔塔底温度相近,压力选为 15 kPa。

3.2.5 汽提塔塔板数和空气流量对甘油质量分数的影响

从图9中可以看到塔板数 ≥ 13 块,同时空气流量 $\geq 75\ 000$ kg/h时,对塔底甘油的质量分数影响非常小。故把汽提塔塔板数定为13块,空气流量定为75 000 kg/h,此时塔底甘油质量分数为99.90%,回收率是99.33%,达到了分离要求。

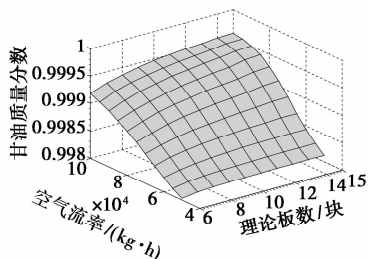


图9 气体塔塔板数和空气流量对甘油质量分数的影响

4 结论

甘油可破除水/异丙醇的恒沸物,其破除共沸的最小质量分数为0.23,显示了良好的分离性能。用甘油作为萃取剂,选用NRTL活度系数模型,通过Aspen Plus软件对水/异丙醇共沸体系进行萃取精馏过程模拟,在给定分离对象和分离要求的情况下进行操作参数的优化,最终获得的参数为:精馏塔塔板数为20块,原料水/异丙醇共沸体系的进料位置为第13块塔板,萃取剂的进料位置为第2块塔板,回流比为0.3,馏出率为0.87;闪蒸罐操作压力为15 kPa,温度为130℃;汽提塔塔板数为12块,空气流量为75 000 kg/h。

用以上操作参数得到的分离情况是:异丙醇质量分数达到了99.74%,回收率为99.74%;甘油回收的质量分数为99.90%,回收率是99.33%;精馏塔能耗为2 579.2 kW,闪蒸罐能耗为343.6 kW,总能耗为2 922.8 kW。模拟结果与优化过程对工艺开发设计与生产具有一定的指导意义。

参考文献

[1] 崔小明. 异丙醇的生产技术及国内外市场分析[J]. 上海化工, 2008, 33(4): 31-34.
[2] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 301.

[3] 汪宝和, 巨娜. 异丙醇-水分离技术研究新进展[J]. 化学研究, 2007, 18(2): 103-106.
[4] Lian Zhong Zhang, Dong Shun Deng, Jian Zhi Han, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for water + 2-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. J Chem Eng Data, 2007, 52: 199-205.
[5] Lianzhong Zhang, Jianzhi Han, Dongshun Deng, *et al.* Selection of ionic liquids as entrainers for separation of water and 2-propanol[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 255: 179-185.
[6] Lianzhong Zhang, Jianzhi Han, Rongjie Wang, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for three ternary systems: Water + 2-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, water + 1-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and water + 1-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. J Chem Eng Data, 2007, 52: 1401-1407.
[7] Nerea R Rodriguez, Maaik C Kroon. Isopropanol dehydration via extractive distillation using low transition temperature mixtures as entrainers[J]. J Chem Thermodynamics, 2015, 85: 216-221.
[8] San-Jang Wang, David S H Wong, Shuh-Woei Yu. Effect of entrainer loss on plant-wide design and control of an isopropanol dehydration process[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(17): 6672-6684.
[9] Wang S, Wong D. Control of reactive distillation production of high-purity isopropanol[J]. J Process Control, 2006, 16(4): 385-394.
[10] Csefalvay E, Sztikai Z, Mizsey P. Experimental data based modeling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation[J]. Desalination, 2008, 229(1): 94-108.
[11] 蒋维钧. 新型传质分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992: 1-43.
[12] 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, 169(10): 10-16.
[13] 曾妮, 张颂红, 姚克俭. 异丙醇-水-碱/乙二醇物系常压汽液平衡数据的测定[J]. 石油化工, 2006, 35(5): 448-451.
[14] 刘凡, 黄福江. 乙二醇, 二甘醇对醇-水萃取精馏影响的数模计算与验证[J]. 华东化工学院学报, 1993, 19(3): 254-262.
[15] Navarrete-Contreras S, Sanchez-Ibarra M, Barroso-Munoz F O, *et al.* Use of glycerol as entrainer in the dehydration of bioethanol using extractive batch distillation; Simulation and experimental studies[J]. Chemical Engineering and Processing, 2014, 77: 38-41.
[16] Renon H, Prausnitz J M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. AIChE Journal, 1968, 14(1): 135-144.
[17] Lianzhong Zhang, Weidong Zhang, Bo Yang. Experimental measurement and modeling of ternary vapor-liquid equilibrium for water + 2-propanol + glycerol[J]. J Chem Eng Data, 2014, 59: 3825-3830.
[18] Marzal P, Montn J B, Rodrigo M A. Isobaric vapor-liquid equilibria of the water + 2-propanol system at 30, 60, and 100 kPa[J]. J Chem Eng Data, 1996, 41: 608-611.
[19] Li Q, Xing F, Lei Z, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibrium for 2-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. J Chem Eng Data, 2008, 53: 275-279.
[20] Li Q, Zhang J, Lei Z, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibrium for (2-Propanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)[J]. J Chem Eng Data, 2009, 54: 2785-2788.
[21] 孙加伟, 许松林. 基于甘油萃取剂的正丙醇-水萃取精馏工艺的模拟实验[J]. 现代化工, 2014, 34(9): 161-164. ■