

NRTL 二元参数优化及萃取精馏回收正丙醇

朱晓明, 盛顺利, 陶锦华, 范芬萍, 章献忠*

(浙江丰登化工股份有限公司, 浙江 兰溪 321100)

摘要: 利用文献中报道的实验数据对水 + 正丙醇 + 乙二醇三元体系的 NRTL 二元参数进行了优化关联, 结果表明, 利用优化得到的参数对气液平衡数据进行预测相比于 Aspen 自带参数的预测, 数据精度得到了较大的提高。观察拟二元 $x-y$ 相图, 发现在 $x_2' > 0.15$ 之后, 添加乙二醇有利于增加正丙醇对水的相对挥发度。采用 Aspen 模拟了先提浓、再萃取精馏和直接萃取精馏 2 种不同的正丙醇提纯流程, 对进料板、回流比、萃取剂和进料摩尔比等变量进行了优化, 发现先提浓流程相较于不提浓流程节能约 23.3%。

关键词: 萃取精馏; 流程模拟; 正丙醇; 乙二醇

中图分类号: TQ015

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0167-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.043

NRTL binary parameter optimization and extractive distillation of *n*-propanol

ZHU Xiao-ming, SHENG Shun-li, TAO Jin-hua, FAN Fen-ping, ZHANG Xian-zhong*

(Zhejiang Fengdeng Chemical Co., Ltd., Lanxi 321100, China)

Abstract: The binary parameters of water-*n*-propanol-ethylene glycol ternary system are optimized using the experimental data reported in the literature. The results show that the optimized parameters can be used to predict the vapor-liquid equilibrium data. With the parameter prediction, the data accuracy has been greatly improved. From the quasi-binary ($x-y$) phase diagram, it is found that when $x_2' > 0.15$, the addition of ethylene glycol is beneficial to increase the relative volatility of *n*-propanol to water. The different purification processes of *n*-propanol are firstly simulated by Aspen. The variables such as feed plate, reflux ratio, extractant and feed molar ratio are optimized. The enrichment process has about 23.3% of energy saving compared with the non-enrichment process.

Key words: extractive distillation; process simulation; *n*-propanol; ethylene glycol

正丙醇作为一种重要的化工原料和有机溶剂, 随着油墨、涂料、胶黏剂、喷漆等主要下游产业的快速发展和国家对该类产品的环保要求不断提高, 低毒的正丙醇的消费量在不断增加。正丙醇在常压下与水形成二元共沸物(正丙醇摩尔分数 43.17%), 传统的正丙醇脱水工艺是以苯作为共沸剂进行共沸精馏, 但共沸精馏设备投资大、能耗高, 并且苯的毒性较大。有学者^[1]考虑用环己烷作为夹带剂, 但是共沸精馏存在严重增加能耗的缺点, 需要消耗巨大的能量用来共沸剂的气化, 同时会导致共沸精馏塔塔径往往较大, 增加了设备费。分离醇、水共沸物的常用方法除了共沸精馏外还有萃取精馏。和共沸精馏相比, 萃取精馏主要有以下优势: 萃取剂是一种高沸点的物质, 在萃取精馏过程中, 气相中只存在少量的萃取剂, 使得萃取剂的损失量小, 塔顶更易得到纯净的产品; 和萃取精馏塔相比, 共沸精馏塔需要更大的塔径且能耗更高, 这主要是因为共沸精馏夹带剂都从塔顶蒸出, 塔内气相流量较大^[2]。正丙醇萃取精馏前人已做过大量的研究^[3-5], 文献^[6]尝试了以乙二醇为萃取剂对正丙醇萃取精馏过程进行模

拟。相比于苯, 乙二醇具有价格经济、挥发性小、毒性低的优点。

1 NRTL 二元参数优化及精度评价

1.1 Aspen 中参数精度评价

在使用 Aspen 对正丙醇精馏过程进行模拟之前, 需要对模型参数的准确性进行校验。关联使用的参数来自 Aspen, 实验数据来自文献^[7-11]。实验数据和参数的拟合程度用文献中常用的指标绝对平均偏差来表示。从表 1 关联结果可以看到, Aspen 自带的参数对文献中的实验数据关联程度较为满意, 除了对文献^[11]中正丙醇/乙二醇体系的实验数据的偏差。

表 1 绝对平均偏差

数据来源	δT	δy
Gabaldón 等(100 kPa) ^[7]	0.39	0.0108
Gabaldón 等(60 kPa) ^[7]	0.42	0.0106
Gabaldón 等(30 kPa) ^[7]	0.43	0.0102
Kamihama 等 ^[8]	0.62	0.0038
Vercher 等 ^[9]	0.33	0.0125
Guo-fei Qian 等 ^[10]	2.7904	0.0206

收稿日期: 2016-04-14; 修回日期: 2016-10-24

作者简介: 朱晓明(1989-), 男, 硕士, 主要从事绿色化学合成及废物利用, 18957143221@163.com; 章献忠(1968-), 男, 高级工程师, 主要从事环保及废物利用, 通讯联系人, zxx0904@sina.com。

1.2 NRTL 二元参数优化

文献[10]中已经报道了关于正丙醇 + 乙二醇的实验数据,在缺少实验数据的情况下,参数的优化比较困难。因此直接使用文献[10]中给出的正丙醇、乙二醇的 NRTL 二元参数,二元参数为:

$$\Delta g_{23} = -1\ 166.90 \quad \Delta g_{32} = 5\ 291.88 \quad \alpha = 0.3$$

其中水为组分 1,醇为组分 2,乙二醇为组分 3。

有了正丙醇 + 乙二醇的二元参数后,利用文献[7-11]中已经报道的实验数据进行水-正丙醇、水-乙二醇二元参数的优化,优化时使用的目标函数如下:

$$F = \sum F_{\text{binary}} + F_{\text{inf}} \quad (1)$$

$$F_{\text{binary}} = \sqrt{\frac{(1/N_b) \sum_{n=1}^{N_b} (\gamma_{21,\text{cal}}/\gamma_{21,\text{exp}} - 1)^2 + (1/N_b) \sum_{n=1}^{N_b} (\gamma_{13,\text{cal}}/\gamma_{13,\text{exp}} - 1)^2}{}} \quad (2)$$

$$F_{\text{inf}} = \sqrt{(\gamma_{12,\text{cal}}^\infty/\gamma_{12,\text{lit}}^\infty - 1)^2 + (\gamma_{21,\text{cal}}^\infty/\gamma_{21,\text{lit}}^\infty - 1)^2} \quad (3)$$

正丙醇在水中无限稀释活度系数和水在正丙醇中无限稀释活度系数取自文献[12]。式中, N_b 是文献中的实验数据总数, $\gamma_{21,\text{exp}}$ 和 $\gamma_{13,\text{exp}}$ 分别是文献中正丙醇在水中的和水在乙二醇中的活度系数, $\gamma_{21,\text{cal}}$ 和 $\gamma_{13,\text{cal}}$ 分别是计算得到的正丙醇在水中的和水在乙二醇中的活度系数, $\gamma_{12,\text{cal}}^\infty$ 和 $\gamma_{21,\text{cal}}^\infty$ 分别是计算得到的水和正丙醇的无限稀释活度系数, $\gamma_{12,\text{lit}}^\infty$ 和 $\gamma_{21,\text{lit}}^\infty$ 分别指文献[12]中水在正丙醇中的和正丙醇在水中的无限稀释活度系数。优化得到的参数见表 2。

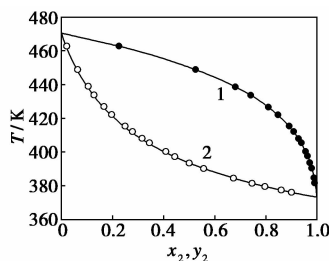
表 2 NRTL 参数优化

组分 i	水	水	正丙醇
组分 j	正丙醇	乙二醇	乙二醇
a_{ij}	2.599	0	0
a_{ji}	-1.191	0	0
b_{ij}	1.531	404.970	-140.354
b_{ji}	608.88	-331.050	636.502
c_{ij}	0.47	0.3	0.3

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

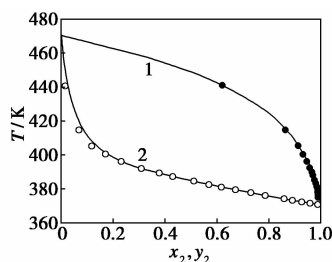
1.3 优化得到的参数精度评价

从图 1 ~ 图 4 可以看到,用优化后的参数计算



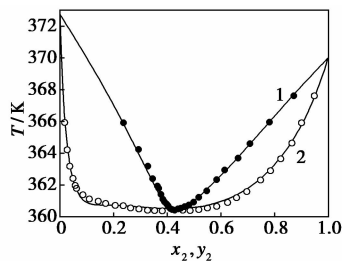
1—Kamihama 等测得;2—表 2 的 NRTL 参数计算

图 1 Kamihama 等测得气液平衡数据



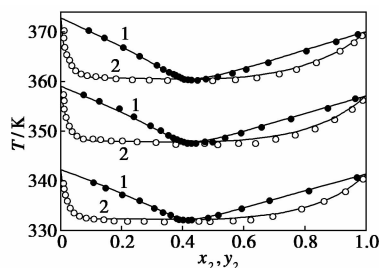
1—Qian 等测得;2—表 2 的 NRTL 参数计算

图 2 Qian 等测得气液平衡数据



1—Vercher 等测得;2—表 2 的 NRTL 参数计算

图 3 Vercher 等测得气液平衡数据



1—Carmen Gabaldón 等测得;2—表 2 的 NRTL 参数计算

图 4 Carmen Gabaldón 等测得气液平衡数据

表 3 优化后的绝对平均偏差

数据来源	δT	δy
Gabaldón 等(100 kPa)	0.24	0.0054
Gabaldón 等(60 kPa)	0.24	0.0040
Gabaldón 等(30 kPa)	0.22	0.0049
Kamihama 等	0.36	0.0017
Vercher 等	0.12	0.0060
Guo-fei Qian 等	0.81	0.0073

结果与文献中实验数据相吻合,优化后的绝对偏差如表 3 所示,对比表 1 用 Aspen 内置参数的关联结果,用优化后的参数预测实验数据,平均绝对偏差明显减小。

1.4 $x-y$ 拟二元相图

不同质量分数的乙二醇对正丙醇-水的影响见图 5。从模拟结果知道,如果希望在正丙醇水溶液

全浓度地破除共沸,那么最少需要的乙二醇的质量分数 w_3 约为 0.58。但是,由图 5 可看到,在富水端乙二醇的加入会使醇对水的相对挥发度变小, $w_3 = 0.58$ 与 $w_3 = 0$ 的交线的横坐标 $x_2' = 0.150$ 即为这个临界值,而这个浓度大约为正丙醇废液的浓度^[1]。这里就存在一个问题,如果希望从废液中回收正丙醇,从节能角度考虑,到底是直接从这个浓度开始进行萃取精馏还是将正丙醇提浓到 $x_2' = 0.41$ (参考恒沸组成)再进行萃取精馏。下面进行这 2 种不同精馏过程的模拟。

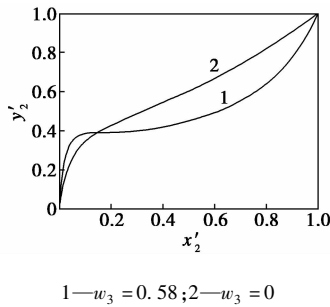


图 5 水(1) + 正丙醇(2) + 乙二醇(3)体系的气液平衡图

2 流程模拟

2.1 先提浓后萃取精馏流程模拟

精馏过程分离要求是正丙醇质量分数达到 0.98,回收率达到 0.995。乙二醇杂质的质量分数 $< 10^{-5}$,回收率达到 0.999,萃取剂乙二醇进料板为第三块板,精馏初始参数如表 4 所示,流程如图 6 所示。

表 4 精馏初始参数

塔板数	进料板	回流比	S/F	
提浓塔	10	6	0.2	—
主塔	30	21	0.7	0.68
回收塔	20	10	3	—

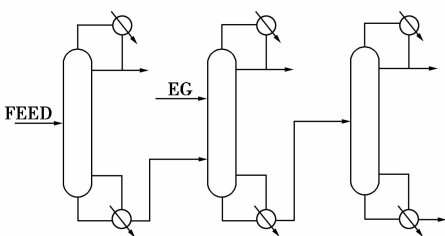


图 6 萃取精馏示意图

2.1.1 提浓塔的优化

塔板数从第 5 块到第 9 块,进料板从第 2 块到

第 6 块,结果如图 7 所示,此时进料板为第 5 块,从图 7 中可以看到,随着精馏塔塔板数从 5 块到 8 块,回流比随着塔板数的增大而减小,而回流比的降低意味着再沸器能耗的降低。但当塔板数继续增大时,回流比基本保持不变,因此将塔板数定为 8 块,进料板为第 5 块,此时回流比为 0.21。

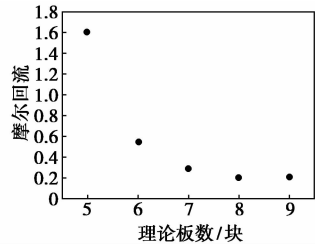


图 7 理论板数对回流比的影响

2.1.2 萃取精馏塔的优化

先使用初始精馏条件,利用 Aspen Plus 进行灵敏度分析,以回流比为自变量,塔顶正丙醇质量分数为应变量,结果如图 8 所示,可以看到,在回流比达到 0.7 时,继续增加回流比对塔顶正丙醇质量分数增加没有明显作用。在回流比大于 1.1 之后甚至出现下降趋势,这主要是回流比过大会降低萃取精馏段萃取剂浓度,从而对精馏过程不利。文献[13]指出,影响萃取精馏能耗的主要是回流比,因此下面模拟时取最优回流比 0.7。

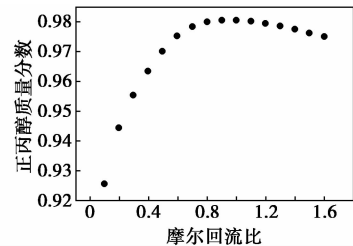


图 8 回流比对塔顶正丙醇质量分数的影响

固定回流比为 0.7,改变进料板,同时改变萃取剂进料流量使结果满足分离要求。结果如图 9 所示,从图 9 中可以看到,为了满足分离要求,随着进料板从 17 块增加到 21 块,所需的 S/F 越小,相应的

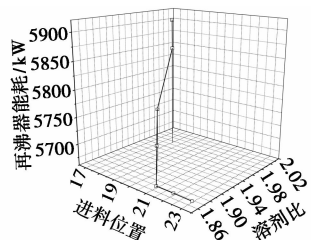


图 9 进料位置和溶剂比对能耗的影响

总能耗也越低。但当进料板大于 21 块时,发现进料板的改变对 S/F 和能耗影响不大。可能是一开始随着正丙醇水溶液进料板的下移,萃取精馏段塔板数会相应增加,有利于萃取精馏。但进料过于接近塔底,又会对精馏产生不利影响,故将进料板定为 22。

2.1.3 萃取剂回收塔的优化

用灵敏度分析回流比对塔底乙二醇质量分数的影响。从图 10 和图 11 可以看到,进料板的改变对再生的乙二醇的质量分数没有明显的影响,而回流比从 0.1 改变到 0.3 时会对再生的乙二醇质量分数产生较大变化,但大于 0.3 之后回流比的影响开始趋于恒定。因此,从节能角度考虑,将回流比定为 0.3,进料板数为第 10 块。此时,提浓塔能耗为 6 630.5 kW,萃取精馏塔再沸器能耗为 5 663.2 kW,萃取剂回收塔能耗为 4 781.4 kW,再沸器总能耗为 17 075.1 kW。优化结果见表 5。

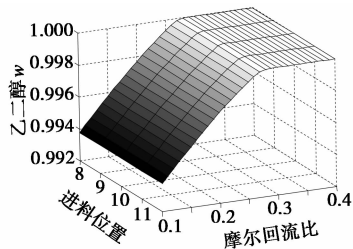


图 10 进料位置和回流比对塔釜乙二醇质量分数的影响

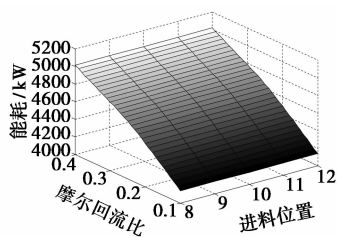


图 11 进料位置和回流比对塔釜再沸器能耗的影响

表 5 优化后的精馏操作参数

塔板数	进料板	回流比	S/F	
提浓塔	8	5	0.21	—
主塔	30	22	0.70	1.87
回收塔	20	8	0.30	—

2.2 直接萃取精馏流程模拟

优化过程和前面的模拟流程类似,流程如图 12 所示,最后优化后的参数见表 6,此时主塔再沸器能

耗为 7 804.5 kW,回收塔再沸器能耗为 13 251.5 kW,精馏塔再沸器总能耗为 21 056 kW。

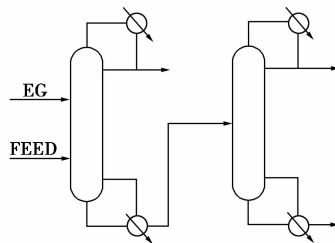


图 12 直接萃取精馏示意

表 6 优化后的操作参数

	塔板数	进料板	回流比	S/F
主塔	30	23	1.3	0.75
回收塔	20	10	0.1	—

3 结果与讨论

Aspen 化工流程模拟的结果的可靠性在很大程度上取决于 Aspen 中的物性参数,利用文献中的实验数据,采用本文中的目标函数,对 NRTL 物性参数进行了优化,对实验数据的预测精度得到了较大的提高。

2 种正丙醇萃取精馏流程的模拟结果表明,乙二醇的存在可以增加相对挥发,减少正丙醇生产阶段能耗,但是若直接萃取精馏,会大大增加萃取剂再生阶段能耗。计算表明,从 $x_2' = 0.15$ 开始,乙二醇的加入可以增加正丙醇对水的相对挥发度而有利于精馏过程。萃取精馏能耗表明,以乙二醇为萃取剂从正丙醇废液中回收正丙醇时,先提浓,再进行萃取精馏能耗可以减小 23.3%。

参考文献

- [1] 常秋连. 合成氨工艺正丙醇废液精馏处理的工艺技术[J]. 化工进展, 2013, 32(7): 1515 - 1518.
- [2] 邓修, 吴俊生. 化工分离工程[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 80 - 81.
- [3] Vicent A Orchille's, Pablo J Miguel, Ernesto Vercher. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanes-ulfonate at 100 kPa [J]. J Chem Eng Data, 2008, 53: 2426 - 2431.
- [4] Zhang Lianzhong, Han Jianzhi, Wang Rongjie. Isobaric vapor-liquid equilibrium 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-met-hylimidazolium tetrafluoroborate [J]. Chem Eng Data, 2007, 52: 1401 - 1407.

要的理论意义^[14-16]。本文中主要针对碳酸丙烯酯粗产品的精制流程进行模拟优化。

1 工艺流程模拟

1.1 分离序列的确定

碳酸丙烯酯粗产品中含有 4 种主要组分,碳酸丙烯酯(PC)、丙二醇(PG)、水(H₂O)、环氧丙烷(PO),分离的最终要求是 PC 与 PG 的质量分数达到 99% 以上,而且 PG 的回收率达到 95% 以上。根据 4 种物质的物性及其含量优化分离序列。

1.2 热力学方程的确定

Aspen Plus 软件可以提供多种用于流体传递性能参数的热力学计算方法,由于每种热力学方法都有一定的适用范围,因此在应用 Aspen Plus 解决工程实际问题时,选择合适的热力学方法是模拟工艺过程的关键。

根据溶液的热力学理论,将液相中各组分的逸度与组分活度系数相关联,简称活度系数法^[17]。丙烯酸粗产品主要为碳酸丙烯酯(PC)、丙二醇(PG)、水(H₂O)、环氧丙烷(PO),物系具有比较强的极性。NRTL 热力学方程既适用于液相非理想性体系,也适用于液液平衡体系,因此,本物系选择 NRTL 热力学方程。

1.3 操作条件的模拟

通过简捷计算(DSTWU)初步得到理论板数(number of stages)、加料板位置(feed stage)、回流比(reflux ratio)、馏出物/进料摩尔比(distillate to feed mole)等操作条件,接着以简捷计算结果为基础,进行严格计算,在保证分离要求和回收率的前提下对操作条件进行灵敏度分析,优化操作条件。

2 流程模拟分析与优化

选取 NRTL 热力学方程建立 Aspen Plus 模拟流程,通过分析组分物性,综合考虑设备费用和操作费用,选择塔板数和回流比等参数相对经济的方案。通过模拟分析确定分离序列,如图 1 所示,即在 T1 的塔釜获得产品碳酸丙烯酯,丙二醇、环氧丙烷、水进入 T2 继续分离,并在 T2 塔釜馏出丙二醇。

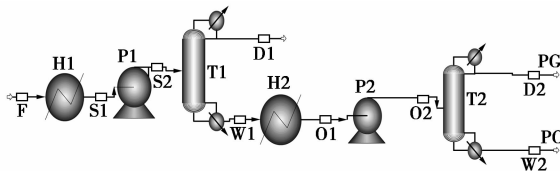


图 1 简捷计算流程图

简捷计算结果 T1 回流比 3.26,实际理论板数为 22 块,进料板位置第 15 块板;T2 回流比 1.24,实际理论板数为 23 块,进料板位置第 7 块板。在简捷计算基础上进行严格模拟计算,主要对精馏塔的一些基本参数进行分析、设定,包括塔的操作压力的确定,进料温度的选择,回流比、进料位置、塔板数最优参数。

以简捷计算结果为基础,对流程严格计算,选择塔模型 RadFrac 对流程一些基本参数进行分析、设定,包括塔的操作压力的确定,进料温度的选择,回流比、进料位置、塔板数最优参数。

2.1 操作压力分析

蒸馏操作通常在一定的外压下进行,溶液的平衡温度随组成而变。溶液的平衡温度-组成关系是分析蒸馏原理的理论基础。以及不同压力对分离任务的影响,确定 T1、T2 的操作压力。

(上接第 170 页)

- [5] Zhang Lianzhong, Guo, Yuanyue Deng Dongshun. experimental measurement and modeling of ternary vapor-liquid equilibrium for water + 1-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride [J]. J Chem Eng Data, 2013, 58: 43 - 47.
- [6] 刘树丽, 赵俊明, 齐鸣斋. 分壁式萃取精馏塔制取无水正丙醇的实验与模拟研究[J]. 上海化工, 2012, (12): 11 - 14.
- [7] Carmen Gabaldón, Paula Marzal, Juan B. Montón. Isobaric vapor-liquid equilibria of the water + 1-propanol system at 30, 60, and 100 kPa [J]. J Chem Eng Data, 1996, 41: 1176 - 1180.
- [8] Ernesto Vercher, Francisco J Rojo, Antoni Martnez-Andreu. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + calcium nitrate [J]. J Chem Eng Data, 1999, 44: 1216 - 1221.
- [9] Vicent A Orchille's, Pablo J Miguel, Ernesto Vercher. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa [J]. J Chem Eng Da-

ta, 2008, 53: 2426 - 2431.

- [10] Qian Guo-fei, Liu Wen, Wang Li-tao. (Vapour + liquid) equilibria in the ternary system (acetonitrile + *n*-propanol + ethylene glycol) and corresponding binary systems at 101.3 kPa [J]. J Chem Thermodynamics, 2013, 67: 241 - 246.
- [11] Naoki Kamihama, Hiroyuki Matsuda, Kiyofumi Kurihara. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol + water + ethylene glycol and its constituent three binary systems [J]. J Chem Eng Data, 2012, 57: 339 - 344.
- [12] Kazuo Kojima, Suojiang Zhang, Toshihiko Hiaki. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and adatabase for systems including water [J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 131: 145 - 179.
- [13] Paola A, Bastidas Iván D, Gil A. Gerardo Rodríguez. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation [C]. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2010. ■