

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.05.006

COSMO-SAC 法筛选环戊烷/新己烷分离 萃取剂及过程模拟

戚 律¹, 崔 佳², 徐 荣¹, 李进龙¹, 钟 璟¹

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院, 北京 102206)

摘要:利用 COSMO-SAC 溶剂化模型, 计算了无限稀释条件下, 几种常见卤代烷烃、环烷醇对环戊烷和新己烷的分离选择性。结果表明, 三氯丙烷的表面屏蔽电荷主要在非极性区域分布, 同时具有一定的氢键供体能力, 展现出对环戊烷和新己烷较好的理论分离能力。将其 COSMO-SAC 模型参数带入 AspenPlus 软件, 对三氯丙烷萃取精馏分离环戊烷和新己烷的工艺进行了模拟。计算显示, 剂油比为 13 时, 两塔产品纯度均达到 0.98。萃取剂进料板位置对产品纯度和精馏能耗有显著影响, 而 C5, C6 原料进料位置主要影响产品纯度, 物质的量回流比为 9 时, 环戊烷和新己烷产品纯度满足要求。通过理论计算溶剂分离选择性、考察剂油比对相对挥发度影响规律、工艺流程计算 3 个层次的研究, 发现筛选的三氯丙烷萃取分离效果优于 DMF。

关键词:环戊烷; 萃取精馏; 萃取剂筛选; COSMO-SAC 模型; 流程模拟

中图分类号:TQ 013.1

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)05-0043-07

Solvents Screening for Extractive Distillation of Cyclopentane and Neohexane Based on COSMO-SAC Model and Process Simulation

QI Lyu¹, CUI Jia², XU Rong¹, LI Jinlong¹, ZHONG Jing¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Petrochemical Engineering Institute, PetroChina Co., Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract: Using COSMO-SAC solvation model, the selectivity of cyclopentane and neohexane in several halo-hydrocarbon and naphthenic alcohol were predicted under infinite dilution condition. It shows that the trichloropentane gave the high selectivity for cyclopentane as the surface charge mainly distributed in non-polar region. Trichloropentane also has the ability of hydrogen bond donor. The extractive distillation of cyclopentane and neohexane using trichloropentane were simulated and opti-

收稿日期:2021-07-09。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21878025)。

作者简介:戚律(1983—), 男, 江苏泰州人, 博士, 讲师。E-mail: qilv1983@cczu.edu.cn

引用本文:戚律, 崔佳, 徐荣, 等. COSMO-SAC 法筛选环戊烷/新己烷分离萃取剂及过程模拟[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 43-49.

mized in AspenPlus with the COSMO-SAC parameters. It was found that the mass fraction of cyclopentane and neohexane distillates were achieved to 0.98 when the solvent/feed ratio was 13. The feed stage of entrainer has an important effect on the distillates purity and heat duty of fractionator. The molar reflux ratio of 9 was suitable for the extractive distillation. The extractive performance of trichloropentane was found superior to that of DMF based on the theoretical calculation of solvent selectivity, examination of the effects of solvent/feed ratios on relative volatility and process simulation.

Key words: cyclopentane; extractive distillation; solvent screening; COSMO-SAC model; process simulation

环戊烷是 C5 烃混合物中的高附加值产品,它可替代氟代烃做发泡剂。从 C5 烃混合物中分离环戊烷,产品纯度受到体系中共存的新己烷(2,2-二甲基丁烷)限制,分离难度很大^[1]。对这一近沸且共沸的体系,工业上一般选用萃取精馏方式来进行分离。同时,为了提高此近沸体系待分离物质的相对挥发度,满足产品纯度要求,通常采用很高的剂油比。例如使用 DMF 做萃取剂时,剂油比高于 9^[2]。然而,萃取剂的较多引入必然导致装置能耗升高和溶剂损失增加等问题。因此,在分离方法未发生重大革新前,选取合适萃取剂对 C5 烃混合物进行高效、低能耗分离至关重要。

类导体屏蔽片段活度系数模型(COSMO-SAC)是基于量子化学理论的溶剂化模型,可用于汽液平衡、液液平衡、溶解度、分配系数等热力学性质预测^[3-5],近年来在分离过程溶剂筛选,药物分子设计等方面获得了广泛应用。课题组基于 COSMO-SAC 理论模型,预测卤代烷烃、环烷醇这两类溶剂对环戊烷和新己烷的分离因子,初步筛选出适宜的溶剂。再利用流程模拟软件,进行萃取精馏工艺的设计,以期对环戊烷的分离工艺开发提供基础数据和技术支撑。

1 COSMO-SAC 方法筛选萃取剂

1.1 COSMO-SAC 模型及计算方法

COSMO-SAC 理论基础是量子化学中的连续介质溶剂化模型,即 COSMO 模型(Conductor-like Screening Model)。将溶剂(或溶质)分子表面分成多个片段,假设每个片段都用表面上所带净屏蔽电荷密度(σ)来描述。计算分子间相互作用时,通过计算溶质和溶剂分子上面片段所带的 σ 和 σ' ,就能获得两者之间的相互作用。进一步地,可通过溶质分子片段 σ ,计算出在溶剂中的化学位,并最终获得分子表面片段的活度系数^[6]。

文中环戊烷和新己烷的 σ 分布数据(COSMO 电荷分布),直接从 MULLINS 等^[7-8]建立的 VT-2005 数据库获取。待筛选萃取剂的 COSMO 电荷文件,由 Materials Studio5.0 软件的 DMol3 量子化学模块进行计算。密度泛函理论水平选用 VWN-BP,基组为 DNP3.5。对于溶质的无限稀释活度系数,利用 LI 等^[9]的 COSMO-SAC 模型程序进行计算。

1.2 萃取剂筛选的判据

筛选萃取剂时,需要先确定萃取剂的分离性能指标^[10-11]。一般地,研究者通过研究相对挥发度 α_{ij} (式(1))的改变,来确定萃取剂对分离的促进效果。

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i p_i^s}{\gamma_j p_j^s} \quad (1)$$

式中: x_i, x_j 为物质 i, 物质 j 在液相中摩尔分数; y_i, y_j 为物质 i, 物质 j 在气相中摩尔分数; γ_i, γ_j 为物质

i , 物质 j 的活度系数; p_i^s, p_j^s 为物质 i , 物质 j 的饱和蒸汽压。

由于 p_i^s/p_j^s 在温度变化较小时基本恒定, α_{ij} 可认为正比于 $\gamma_{i,E}/\gamma_{j,E}$ (γ 为物质 i 或物质 j 在萃取剂中的活度系数), 即萃取剂的选择性。一般地, 物质活度系数随着其浓度增加而增大, 通常考虑无限稀释状态下的选择性, 来评价萃取剂对不同物质的分离效果^[12], 计算式为

$$S_{ij}^\infty = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty} \quad (2)$$

式中: S_{ij}^∞ 为选择性; $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty$ 为物质 i , 物质 j 在无限稀释状态下的活度系数。本文的研究中 i, j 分别代表新己烷和环戊烷。

根据 COSMO-SAC 模型的描述, 给出计算组分液体活度系数的公式(3)为^[3, 6]

$$\ln \gamma_i = \frac{A_i}{a_{\text{eff}}} \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_i^{\text{SG}} \quad (3)$$

式中: A_i 为物质 i 分子表面面积; a_{eff} 为标准片段表面面积 (0.075 nm^2); $p_i(\sigma_m)$ 为物质 i 的 Sigma 电荷密度; $\Gamma_s(\sigma_m)$ 为溶剂混合物中 σ_m 片段的活度系数; $\Gamma_i(\sigma_m)$ 为物质 i 中 σ_m 片段的活度系数; γ_i^{SG} 为 Staverman-Guggenheim 对于 γ_i 的整体贡献^[13]。

另外需要说明的是, 由于萃取剂较低挥发性和高热稳定性, 基本不挥发到气相中。因此, 文中在常压条件下相平衡计算时, 气相做理想气体处理, 分逸度系数 $\bar{\phi}_i \approx 1$ 。

1.3 萃取剂筛选结果及分析

表 1 给出了不同氯代烃(碳数 ≤ 4)、环烷醇以及 DMF 对环戊烷和新己烷分离能力的计算值。对于氯代(溴代)烷烃, 随着碳数增加, S_{ij}^∞ 先增后减, 1, 2, 3-三溴丙烷展示了最优的选择性。而对于环烷醇, S_{ij}^∞ 基本不随碳数增加而变化。其中, 1, 2, 3-三氯丙烷、1, 2, 3-三溴丙烷和 1, 3-二氯丁烷分离效果好于 DMF。

表 1 卤代烃和环烷醇对环戊烷和新己烷的选择性计算值

Table 1 Prediction of cyclopentane/hexane selectivity with the extractants of haloalkanes and cycloalkanols

溶剂	γ_i^∞	γ_j^∞	S_{ij}^∞	沸点/℃
1,2-二氯乙烷	5.245	4.045	1.287	83.5
1,1-二氯乙烷	2.721	2.365	1.150	57.3
2,2-二氯丙烷	2.076	1.848	1.123	96.1
1,2,3-三氯丙烷	7.749	5.430	1.427	156.2
1,2,3-三溴丙烷	16.928	10.174	1.663	220.0
1,2-二氯丁烷	2.972	2.445	1.215	124.2
1,3-二氯丁烷	5.255	3.917	1.341	134.0
1,4-二氯丁烷	3.912	3.065	1.276	153.9
环丁醇	4.374	3.459	1.264	123.0
环戊醇	3.336	2.716	1.228	140.2
环己醇	2.962	2.425	1.221	161.0
DMF	4.433	3.462	1.280	152.8

选取了分离选择性较好的 3 种萃取剂, 即 1, 2, 3-三氯丙烷、1, 2, 3-三溴丙烷和环丁醇, 进行了分子表面电荷密度分布的解析如图 1 所示。由图 1 可知, 表面电荷密度分为 3 个区间, 中间部分

$(-1.3 \sim 1.3) \times 10^{-19} \text{ C/nm}^2$ 为非极性区域, 电荷密度图里用浅绿色表示。左右两部分为极性区域, $(-4.8 \sim -1.3) \times 10^{-19} \text{ C/nm}^2$ 为氢键供给区, 电荷密度图里用蓝色表示; $(1.3 \sim 4.8) \times 10^{-19} \text{ C/nm}^2$ 为氢键接收区, 电荷密度图里用红色表示^[14]。与环戊烷这一弱极性烃类相比, 环丁醇由于具有相近的环状烃结构, 两者非极性区域基本重合。然而醇羟基的存在, 使得环丁醇的电荷密度分布在极性区域有更多的延伸, 但分布的概率不高。三氯丙烷、三溴丙烷的电荷密度分布主要集中在非极性区域, 由于有较强吸电子卤原子存在, 其表面屏蔽电荷往负值方向(小于 $-1.3 \times 10^{-19} \text{ C/nm}^2$) 有轻微伸展, 但分子整体极性弱于环丁醇。结合上述分析, 同时考虑影响精馏能耗的萃取剂沸点, 选取 1,2,3-三氯丙烷(三氯丙烷)作为后续精馏工艺的萃取剂。

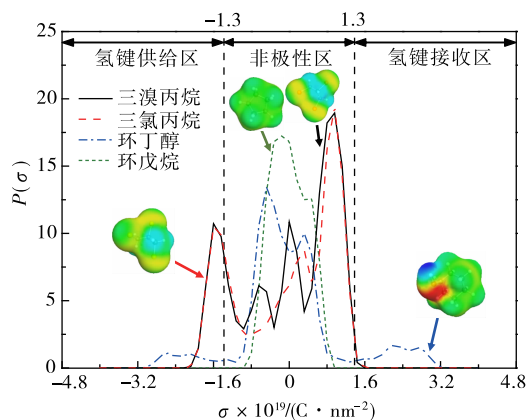


图1 三溴丙烷、三氯丙烷、环丁醇和环戊烷的表面电荷密度分布

Fig.1 σ -profile of tribromopropane, trichloropropane, cyclobutanol and cyclopentane

2 萃取精馏工艺计算

以三氯丙烷为萃取剂的环戊烷和新己烷的萃取精馏工艺如图2所示。流程中包含萃取精馏塔、萃取剂回收塔和萃取剂换热器。原料环戊烷和新己烷从塔底进入萃取精馏塔, 萃取剂三氯丙烷从塔顶附近流入。通过常压萃取精馏, 塔顶得到高纯新己烷。塔底富集的环戊烷和三氯丙烷混合物, 输送至萃取剂回收塔。回收塔也在常压下操作, 塔顶产品为环戊烷, 塔底大量的萃取剂经过换热冷却后, 循环回到萃取精馏塔塔顶。

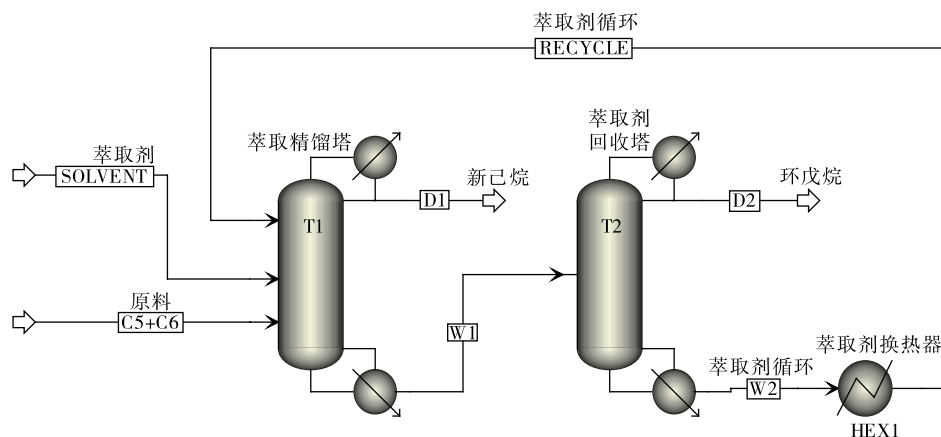


图2 萃取精馏分离环戊烷和新己烷的工艺流程图

Fig.2 Flowsheet of extractive distillation of cyclopentane and neohexane

选择 AspenPlus 软件中的 RadFrac 模块, 以及 COSMO-SAC 热力学模型, 进行萃取精馏和萃取剂回收的工艺计算。为了使萃取剂在精馏塔内大多数塔板上保持高浓度, 其进料板需要设置在原料进料板之上。而在萃取剂进料板上方应保留几块塔板, 为了保证塔顶产品中的萃取剂浓度达到规定要求以内, 获得高纯度的轻组分产品。

利用 Radfrac 严格计算模块,初步确定萃取精馏塔和萃取剂回收塔的塔板数分别为 80 和 15,其中剂油比为 8,此时相对挥发度为 1.38(温度为 25 ℃)。针对萃取剂用量、回流比、萃取剂进料板位置和萃取剂温度等操作变量,计算分析其对萃取精馏性能的影响。

2.1 萃取剂用量的影响

萃取剂分子和待分离物质间相互作用力不同,因此能改变被分离物质间的相对挥发度。通常剂油比增加,会增大待分离物的相对挥发度,促进体系分离。图 3 给出了不同剂油比条件下,新己烷和环戊烷的 α_{ij} 变化趋势。在剂油比从 1 增加到 9 时,使用三氯丙烷作为萃取剂时, α_{ij} 逐步从 1.1 增加到 1.4;而用 DMF 作为萃取剂,剂油比超过 5 之后, α_{ij} 在 1.2 基本不变。

然而,随着剂油比增大,萃取剂用量和精馏能耗会显著增加。因此,适宜的剂油比应兼顾分离性能和精馏能耗^[2, 15]。对于本研究体系,萃取剂用量必须同时满足新己烷和环戊烷产品纯度的要求。模拟工况中设置原料进料量为 200 kmol/h,其中环戊烷摩尔分数为 0.5。

图 4 考察了三氯丙烷用量对萃取精馏塔塔顶新己烷以及萃取剂回收塔环戊烷产品纯度的影响。从图 4 可看出,随着三氯丙烷流量增大,两塔塔顶产品中新己烷和环戊烷的质量分数也显著提高。三氯丙烷流量为 1 400 kmol/h 时,即剂油比为 13,新己烷和环戊烷馏分纯度都达到了 0.98,能满足对产品质量的要求。相同剂油比和精馏操作条件下,使用 DMF 作为萃取剂,两塔塔顶新己烷和环戊烷质量分数分别为 0.91 和 0.84。这表明相同工况下,三氯丙烷实际分离效果优于 DMF,和前述 S_{ij}^{∞} 定性预测相一致。

2.2 萃取剂进料板位置的影响

一般地,萃取剂进料板在精馏塔上部接近塔顶位置,其与塔顶之间塔板组成萃取剂回收段,可使产品从塔顶引出前将萃取剂浓度降至极小,保证产品纯度。溶剂与塔顶产品较易分离,因此设置溶剂回收段的理论板数通常只有 2~5 块。通过考察萃取剂进料位置对两塔产品纯度,及萃取精馏塔冷凝器和再沸器热负荷的影响,从而确定出合适的萃取剂进料位置。

从图 5 可看出,萃取剂进料位置在第 2 块板时,新己烷和环戊烷纯度最高,质量分数大约为 0.98。进料位置下移至第 8 块板过程中,产品纯度呈现缓慢下降趋势。进料位置在第 2 块板时,萃取精馏塔冷凝器、再沸器热负荷为 7 200 kW 左右。进料位置下移到第 3 块塔板时,冷凝器、再沸器热负荷迅速增加至大约 8 100 kW,再沸器热负荷略高。之后随进料位置进一步下移,冷凝器和再沸器热负荷几乎不变。

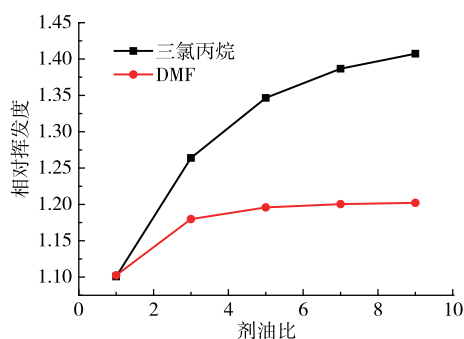


图 3 剂油比对新己烷和环戊烷相对挥发度的影响

Fig.3 Effect of solvent/feed ratios on the relative volatility between neohexane and cyclopentane

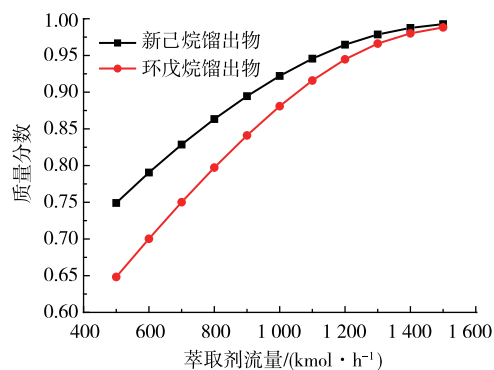


图 4 萃取剂用量对新己烷和环戊烷产品纯度的影响

Fig.4 Effect of solvent flowrate on the purities of neohexane and cyclopentane distillates

因此综合考虑产品纯度和能耗,第 2 块板是最佳的萃取剂进料位置。

2.3 原料进料板位置的影响

由图 6 可知,当原料进料板从第 10 块板变化至 80 块板时,两塔中新己烷和环戊烷产品纯度均为先增加后降低,且在进料位置为第 45 块板时达到峰值^[12]。萃取精馏塔再沸器热负荷呈现与产品纯度相同变化趋势,塔顶冷凝器呈现相反趋势,但两者变化幅度均较小。考虑产品纯度和精馏能耗,合适的原料进料位置为第 45 块板。

2.4 回流比的影响

对于萃取精馏而言,如果萃取剂在塔板上液相中浓度较大,则液相中剂油比较高,因此可以改善被分离物质间的相对挥发度。但是当回流比过大时,大量塔顶产品返回至塔内,使得塔内各板上萃取剂浓度减小,降低了精馏过程的推动力,导致塔顶产品纯度降低。因此萃取精馏有别于普通精馏,单纯增大回流比未必能提高过程的分离能力。适宜回流比是设计萃取精馏工艺需要重点考虑的因素。

这里仍选择产品纯度及萃取精馏塔热负荷作为考察对象。由图 7 可知,当物质的量回流比在 2~16 变化时,冷凝器和再沸器热负荷呈现快速上升趋势,增加幅度接近 5 倍。与此同时,在回流比增加至 9 之前,新己烷和环戊烷产品纯度迅速提高至 0.98 左右,符合质量要求。随后继续增大回流比,产品纯度缓慢降低。因此,适宜的物质的量回流比为 9。

3 结 论

1) 基于 COSMO-SAC 溶剂化模型预测显示,三氯丙烷和三溴丙烷表现出对环戊烷和新己烷最好的理论分离能力。这两种溶剂分子表面电荷主要集中在非极性区域,在氢键供体区域有稍微延展。而环烷醇在极性区域有更宽的分布,这将降低其对环戊烷的分离选择性。

2) 利用 AspenPlus 模拟三氯丙烷萃取精馏环戊烷和新己烷的过程,综合考虑产品纯度和精馏能耗等目标变量。通过灵敏度分析得到最优操作条件:剂油比为 13,萃取剂进料板和原料进料板分别为第 2

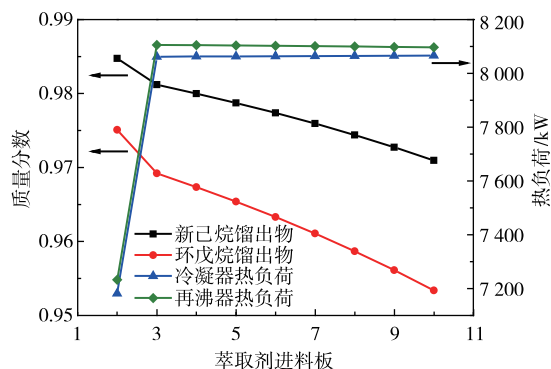


图 5 萃取剂进料板对产品纯度及萃取塔热负荷的影响
Fig.5 Effect of solvent feed stage on the purities of two distillates and heat duties of extractive distillation column

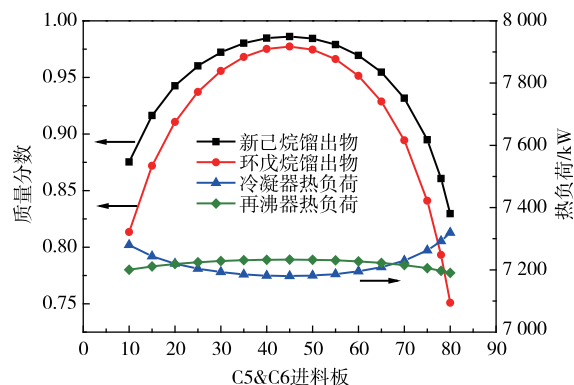


图 6 原料进料板对产品纯度及萃取塔热负荷的影响
Fig.6 Effect of C5&C6 feed stage on the purities of two distillates and heat duties of extractive distillation column

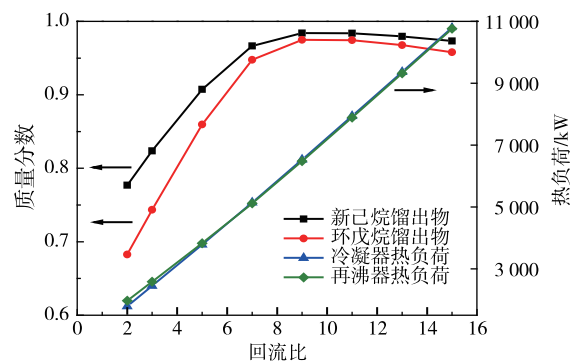


图 7 回流比对产品纯度及萃取塔热负荷的影响
Fig.7 Effect of molar reflux ratio on the purities of two distillates and heat duties of extractive distillation column

块板和第45块板,物质的量回流比为9。从无限稀释状态下溶剂分离选择性、不同剂油比下溶剂对相对挥发度影响、实际工艺分离效果3方面看,三氯丙烷都优于常见溶剂DMF。

参考文献:

- [1]田玉峰,孙津生,王志恒,等. 50 kt/a 混合戊烷同分异构体的精细分离[J]. 化工进展, 2005, 24(1): 27-31.
- [2]郭乐欢. 环戊烷/新己烷混合物分离技术研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
- [3]ECKERT F, KLAMT A. Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach[J]. AIChE Journal, 2002, 48(2): 369-385.
- [4]SONG Z, ZHOU T, ZHANG J N, et al. Screening of ionic liquids for solvent-sensitive extraction -with deep desulfurization as an example[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 129: 69-77.
- [5]GRENEMANN H, GMEHLING J. Performance of a conductor-like screening model for real solvents model in comparison to classical group contribution methods[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(5): 1610-1624.
- [6]KLAMT A. Conductor-like screening model for real solvents;a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(7): 2224-2235.
- [7]MULLINS E, OLDLAND R, LIU Y A, et al. Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(12): 4389-4415.
- [8]WANG S, SANDLER S I, CHEN C C. Refinement of COSMO-SAC and the applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(22): 7275-7288.
- [9]LI J L, LI J S, ZHENG Y L, et al. Measurement and correlation of isobaric vapour-liquid equilibrium for the (acetonitrile+water) system containing different ionic liquids at atmospheric pressure[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 138: 366-373.
- [10]LI T T, YANG Q, DING H R, et al. Amino acid based ionic liquids as additives for the separation of an acetonitrile and water azeotropic mixture: COSMO-RS prediction and experimental verification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(48): 12143-12149.
- [11]LI J L, LI T T, PENG C J, et al. Extractive distillation with ionic liquid entrainers for the separation of acetonitrile and water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(14): 5602-5612.
- [12]CHAO H, SONG Z, CHENG H Y, et al. Computer-aided design and process evaluation of ionic liquids for n-hexane-methylcyclopentane extractive distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 196: 157-165.
- [13]WANG Y L, LIU X B, KRASLAWSKI A, et al. A novel process design for CO₂ capture and H₂S removal from the syngas using ionic liquid[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 213: 480-490.
- [14]李骏,何文军,漆志文,等. 基于 COSMO-RS 的分离甲醇-碳酸二甲酯的离子液体溶剂筛选[J]. 石油化工, 2016, 45(12): 1499-1505.
- [15]王志恒. 油田轻烃分馏与精制技术研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2010.

(责任编辑:谭晓荷)