

二氧化硅消光剂生产中正丁醇回收工艺的改进

王文宾, 汤培平, 刘宏宇, 陈云霞, 朱 丽

(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:针对福建某工厂现有工艺生产二氧化硅消光剂过程,采用间歇蒸馏方式回收正丁醇存在时间长、效率低等问题,提出使用双塔精馏工艺进行改进以缩短正丁醇回收时间和提高回收效率。对改进后的工艺使用流程模拟软件进行模拟计算,获得了新的工艺条件参数。改进后,冷凝分层温度为 85 °C,精馏塔一塔釜液中正丁醇质量分数为 99.62%,精馏塔二塔釜中正丁醇质量分数为 0.31%。在此基础上搭建了实验室规模精馏装置并进行了验证试验,试验结果与模拟计算值接近,相对平均偏差为 5.4%,表明模拟计算的结果可信。模拟计算结果为工业装置的优化提供了依据。改进后,正丁醇回收率将大幅提高,生产周期由原来的 10 h 缩短为 5 h,能耗显著降低。采用此工艺生产二氧化硅消光剂可大幅降低过程成本。

关键词:二氧化硅; 正丁醇; 回收

中图分类号: TQ 028

文献标识码: A

文章编号: 1005-9954(2011)05-0001-05

Improvement of *n*-butanol recycling technique in industrialized production of silicon dioxide as flattening agent

WANG Wen-bin, TANG Pei-ping, LIU Hong-yu, CHEN Yun-xia, ZHU Li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract: In order to reduce time cost and increase efficiency in *n*-butanol recycling, a double-column distillation process was suggested to replace the existing batch process due to its high time consumption and low efficiency. The improved process was simulated with flow simulation software. The calculated results show that in the improved process, condensing temperature is 85 °C, the mass fraction of *n*-butanol at the bottom of Column 1 and Column 2 is 99.62% and 0.31% respectively. The verification tests on lab-scale distillation device were carried out. It shows that the calculated results are close to the tested results, and the average relative deviation is 5.4%, which indicates the calculated results are credible, and can provide a basis for optimization in industrialized plants. Now, *n*-butanol recycling efficiency increases largely and production cycle is reduced from 10 h to 5 h and energy consumption drops remarkably, so production cost can be largely reduced.

Key words: silicon dioxide; *n*-butanol; recycling

二氧化硅,以其优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性等一直是橡胶、塑料、涂料等制品的重要填料之一。工业上通常采用沉淀法制备二氧化硅产品。沉淀法成本低、能耗小,但当用于涂料消光剂等行业,对孔容、密度、粒度、分散性有专用要求时,由于二氧化硅制备过程工艺过程中有水的存在,会导致二氧化硅团聚和孔的塌陷,影响孔容、分散等特性。

福建某厂采用沉淀法工艺生产二氧化硅,加入正丁醇作为改性剂。用正丁醇置换二氧化硅孔中的水,以避免在后处理阶段因为水的存在导致二氧化

硅原粒度内孔的塌陷,保持孔容特性。生产中需要对正丁醇进行回收循环使用。常压下,正丁醇与水在 93 °C 形成共沸物,其中正丁醇的质量分数为 55.5%^[1-4]。原有工艺采用间歇蒸馏,时间长、能耗高、效率低。由于二氧化硅的存在,该体系为液固非均相分离。

1 现有分离工艺流程

图 1 为工厂改造前工艺流程图。前工段的二氧化硅、正丁醇、水浆料混合物通入蒸馏釜进行间歇恒

沸蒸馏,水与正丁醇上升蒸气进入冷凝器,冷凝分层后,将有机相回流,水相进入精馏塔中进行精馏。其中最初有机相中水的质量分数在 20% 左右。操作约 10 h 后,置换净水。蒸馏釜中为正丁醇与二氧化硅混合二元料,然后送至干燥釜中进行干燥,除去正丁醇。此工艺中,回流的有机相中含有水,降低了分离效率。综合各种因素后,拟采用共沸精馏工艺改进原有工艺^[5-6]。

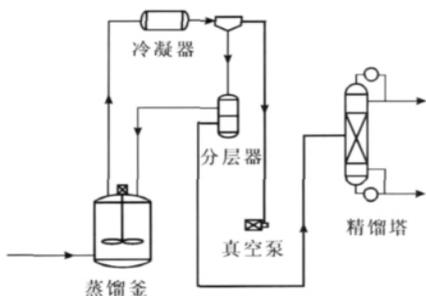


图 1 改造前工艺流程

Fig. 1 Existing process flowsheet

2 技术改进方案

图 2 为正丁醇-水体系气液质量分数图。正丁醇-水体系为二元非均相共沸物,平衡线和对角线相交,共沸温度以下便会分层,一相中水质量分数较高,另一相中正丁醇质量分数较高。可用一般的精馏方法分离,即采用双塔工艺。对于正丁醇-水体系,水精馏塔可以用回收塔代替,同样能达到分离要求,而设备费用明显降低。

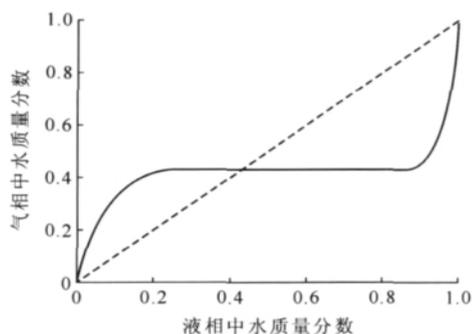


图 2 正丁醇-水体系气液质量分数

Fig. 2 Binary system mass fraction figure of *n*-butanol-water

图 3 为改造后的工艺流程图。前工段的二氧化硅、正丁醇、水浆料通入蒸馏釜中进行蒸馏,水与正丁醇上升蒸气进入冷凝器,冷凝分层后,有机相进入精馏塔 1,水相进入精馏塔 2。塔 1 顶接近共沸组成,塔釜接近纯正丁醇;塔 2 顶接近共沸组成,塔釜接近纯水。2 塔塔顶产品进入分层器,分层后,有机相返回塔 1,水相返回塔 2。塔 1 釜正丁醇返回蒸馏釜。与原流程相比,新流程的技术特点是:①以纯正丁醇为蒸馏的回流液,缩短了蒸馏时间,进而减少了被真空泵带走的正丁醇,降低了蒸汽的消耗量。②排放的水相中,正丁醇质量分数进一步降低,正丁醇消耗量减少。

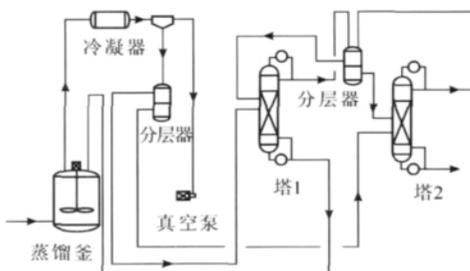


图 3 改造后的工艺流程

Fig. 3 New process flowsheet

表 1 为正丁醇与水物性数据。常压下,正丁醇和水在 93 °C 以下会分层,而且正丁醇在水中的溶解度和水在正丁醇中的溶解度随温度变化不大。工艺中,冷凝分层的温度的选择基于此出发。若冷凝温度选择较低,相互溶解度变化较小,而换热器和再沸器的热负荷会明显增大,使得换热器和再沸器尺寸或者冷却水用量增大,影响生产费用。

表 1 正丁醇-水物性数据

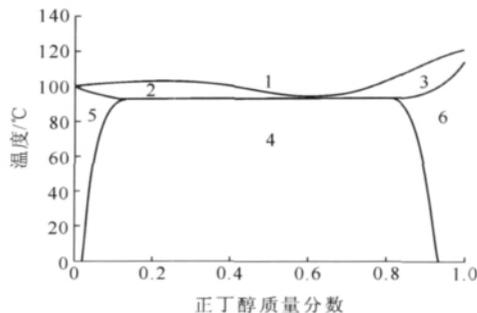
Table 1 Physical property of *n*-butanol-water

组分	沸点/°C	密度/(kg·m ⁻³)	共沸温度/°C
正丁醇	118	810	93
水	100	1 000	93

3 模拟计算

3.1 相平衡方程的计算

图 4 为水-正丁醇体系气液液平衡相图。



1-蒸气区(单相); 2-气液二相区; 3-气液二相区; 4-正丁醇-水液二相区; 5-正丁醇在水中的单相区; 6-水在正丁醇中的单相区

图 4 水-正丁醇体系气液液平衡相图

Fig. 4 VLE figure of *n*-butanol-water

由热力学判据可知,气液二相达平衡时,任一组分在各相中的化学势相等。进而该组分在气液二相中的逸度相等:

$$f_{i,v} = f_{i,L} \quad \text{即} \quad \gamma_{i,v} f_{i,v}^* x_i = \gamma_{i,L} f_{i,L}^* x_i \quad (1)$$

式中: f 为逸度 γ 为逸度系数 x 为液相摩尔分数 y 为气相摩尔分数,上标*为纯组分,下标v为气相L为液相*i*为组分。

气相平衡常数:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_{i,L} f_{i,L}^*}{\gamma_{i,v} f_{i,v}^*} = \frac{\gamma_{i,L} P_i^* (f_{i,L}^*/P_i^*)}{\gamma_{i,v} P (f_{i,v}^*/P)} \quad (2)$$

式中: p 为压力。

对于正丁醇-水物系,因精馏操作在常压下进行,故气相可视为理想气体混合物,而液相为非理想溶液。此时,

$$f_{i,v}^*/p = 1, f_{i,L}^*/P_i^* = 1, \gamma_{i,v} = 1$$

相平衡方程变为

$$p y_i = \gamma_{i,L} P_i^* x_i \quad (3)$$

气液平衡常数:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_{i,L} P_i^*}{p} \quad (4)$$

同理,液液二相达平衡时,任一组分在二相中的逸度相等:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, \gamma_{i,L}^\alpha x_i^\alpha = \gamma_{i,L}^\beta x_i^\beta \quad (5)$$

式中:上标 α β 为相标。

液液平衡常数:

$$K_i' = \frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha} = \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\beta} \quad (6)$$

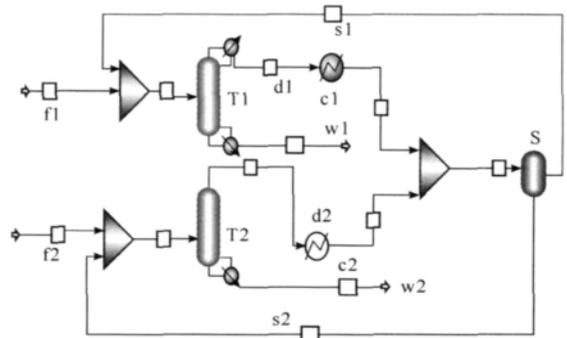
3.2 模拟计算及参数选择

对新流程使用 Aspen 软件进行模拟计算,计算机模拟流程见图 5。精馏塔采用 Columns 中的 RadFrac 模块,该模块采用平衡级的严格算法。分层器采用 Separators 中的 Decanter 模块。正丁醇-水体系,极性较强,互溶温度范围比较宽。UNIFAC 或者 NRTL 计算液相活度系数方法都适合,本次计算选择了 NRTL 方法计算。气体性质用 RK 方程计算。流程中含有循环流股,计算过程中需要设法使其收敛。由于软件本身是基于序贯模块法,为了使计算过程容易收敛,可以将循环流股撕裂,容差设得稍大。表 2 列出了 2 种活度系数方法计算的共沸组成结果。

表 2 不同活度系数方法计算的共沸组成结果

Table 2 Results of different activity coefficient equation

常压共沸组成	质量分数/%	活度系数方法
正丁醇	55.57	UNIFAC
正丁醇	55.84	NRTL



f1-醇相; f2-水相; d1-塔 1 塔顶流股; d2-塔 2 塔顶流股; w1-塔 1 塔釜流股; w2-塔 2 塔釜流股; s1-分层器上层物流; s2-分层器下层物流; T1-塔 1; T2-塔 2; c1-塔 1 塔顶换热器; c2-塔 2 塔顶换热器; S-分层器

图 5 计算机模拟流程

Fig. 5 Computer simulation flowsheet

当产生二相区时,利用单相区的算法,有可能获取精馏计算中许多有用的信息,图 6 中表示了 2 个液相体系的质量分数图和用 WILSON 和 NRTL 模型的拟合情况。若在常规的精馏程序中用 NRTL 模型,则在二相区会得到不合理的蒸气组成。本次模拟计算过程中,可以通过有效相态规定来减小拟合过程的误差。图 6 中一条虚线为 WILSON 模型的结果,另一条虚线为 NRTL 模型的结果,实线为实际情况。

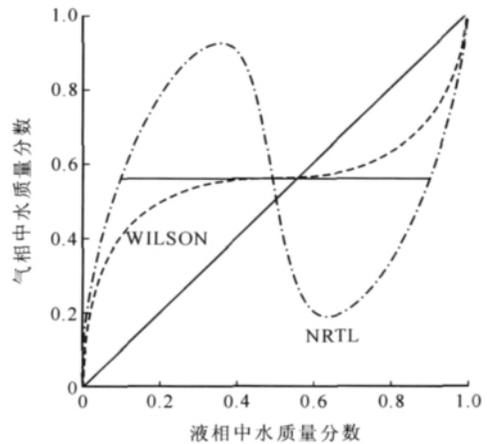


图 6 正丁醇-水体系质量分数拟合

Fig. 6 Butanol-water mass fraction fitting

3.3 计算结果

从图 7 组成对塔板的分布曲线可以看出,塔顶和塔底产品所要求纯度大致相同。曲线的形状反映出回流比以及进料位置,比较合适。从图 8 可以看出,塔顶温度接近共沸温度,塔底温度接近正丁醇沸点温度。温度分布情况与物料组成的分布对应。

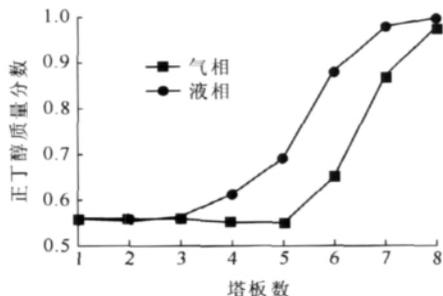


图7 塔1 正丁醇质量分数对塔板数曲线

Fig.7 n-Butanol mass fraction at different column trays in T1

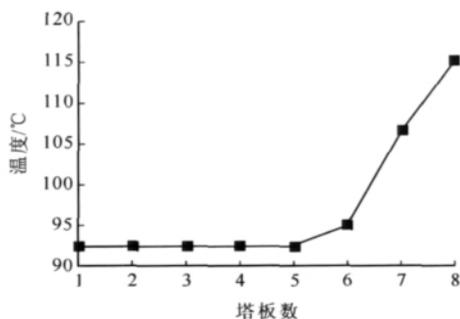


图8 塔1 内温度分布曲线

Fig.8 Temperature distribution curve in T1

图9和图10反映塔2的情况。塔2作为回收塔,塔顶气相采出接近共沸组成,塔底液相接近纯水。塔顶温度接近共沸温度,塔底温度接近纯水的沸点温度。表3—6列出了相关的模拟计算结果。

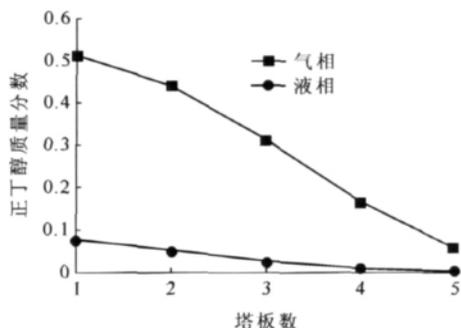


图9 塔2 正丁醇质量分数对塔板数曲线

Fig.9 n-Butanol mass fraction at different column trays in T2

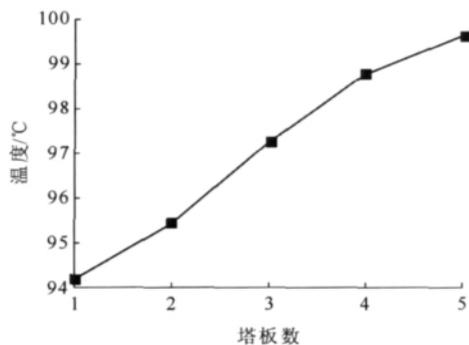


图10 塔2 内温度分布区曲线

Fig.10 Temperature distribution curve in T2

表3 塔器理论板数及进料位置

Table 3 Results of theoretical tray and feed tray

设备名称	理论板数	进料位置
T1	8	4
T2	5	1

表4 塔器热负荷计算值

Table 4 Results of thermol duty of columns

设备名称	冷凝器负荷/kW	再沸器负荷/kW
T1	-796.6	809.6
T2	0	45.6

表5 换热器热负荷计算值

Table 5 Results of thermol duty of heat exchangers

设备名称	进口温度/°C	出口温度/°C	负荷/kW
c1	92.57	85	-3.3
c2	94.15	85	-37.2

表6 物流工艺计算值

Table 6 Calculated results of streams

物流	温度/°C	压力/kPa	正丁醇质量分数/%	质量流率/(kg·s ⁻¹)
f1	85.00	100	73.00	0.1157
f2	85.00	100	7.00	0.1157
d1	92.57	100	55.55	0.1178
d2	94.15	100	51.18	0.0256
w1	115.16	100	99.62	0.0929
w2	100.62	100	0.31	0.1385
s1	85.00	100	77.40	0.09433
s2	85.00	100	11.24	0.04902

从计算结果可以看出,塔1塔釜流股w1为高纯的正丁醇,塔2塔釜流股w2为高纯水,塔顶流股d1,d2接近共沸组成。

4 验证试验

4.1 原料

正丁醇,甲醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;卡尔费休试剂,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;去离子水。

4.2 仪器

内径为40 mm的玻璃精馏塔,填料不锈钢丝网,填料高度200 mm,塔釜500 mL,间歇操作;KF-1水分分析仪。

4.3 分析方法

容量法测定双组份样品中水分质量分数。通过试验对精馏过程进行验证性研究。用正丁醇和去离

子水按照一定比例配制成原料,加入塔釜中,进行精馏操作,全回流,稳定后取样分析。

4.4 结果和讨论

表7可以看出塔顶产品组成接近共沸组成,相对平均偏差为5.4%,与预计符合较好。表8为正丁醇-水相互溶解度,随温度变化不大,说明冷凝温度选在85℃是合理的。

表7 不同原料组成时的塔顶含水质量分数

Table 7 Water mass fraction of column top with different feed makeup %

原料中水质量分数	塔顶水质量分数
10	42.0
20	40.0
30	41.3
40	41.1
50	40.5
60	42.7
70	41.5
80	43.2
90	42.2

表8 正丁醇-水相互溶解度

Table 8 LLE of *n*-butanol-water at different temperature

温度/℃	有机相正丁醇 质量分数/%	无机相正丁醇 质量分数/%
80	74.6	6.9
90	69.9	7.7

5 结论

(1) 采用 NRTL 模型计算正丁醇-水混合物,结果与试验数据较为符合。

(2) 塔1塔釜液中正丁醇质量分数为99.62%,塔2塔釜中正丁醇质量分数为0.31%,冷凝温度为85℃。

(3) 本文对正丁醇-水分离的工艺模拟,对其他共沸体系的分离具有借鉴意义。

参考文献:

- [1] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 319.
- [2] 施云海. 化工热力学[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 51.
- [3] 宋海华. 精馏模拟[M]. 天津: 天津大学出版社, 2005: 3.
- [4] 天津大学物理化学教研室. 物理化学: 上册[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2001: 267.
- [5] 罗斯 L M. 实用精馏设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 63.
- [6] 贾绍义, 李锡源. 二元非均相共沸物分离过程模拟计算[J]. 化学工程, 1994, 22(5): 13-19.
- [7] 黄涛, 汤志刚, 段占庭. 萃取-恒沸精馏联合流程用于异丙醇-水分离的节能研究[J]. 精细化工, 2003, 20(5): 273-287.

工程建设项目信息

· 石家庄中冀正元化工有限公司 15 万 t/a 多孔硝铵工程和 10 万 t/a 稀硝酸工程在河北石家庄建设, 山东省化工规划设计院承担施工图设计。

· 济南分公司润滑油加氢质量升级工程 30 万 t/a 润滑油加氢装置在山东济南建设, 中国石化工程建设公司(SEI) 承担基础设计。

· 陕西延长石油(集团) 有限责任公司炼化公司乙苯/苯乙烯、聚苯乙烯项目配套系统在陕西建设, 中国石化工程建设公司(SEI) 承担基础设计。

· 石家庄炼化分公司 260 万 t/a 柴油加氢精制装置在石家庄建设, 中国石化工程建设公司(SEI) 承担基础设计。

· 湛江东兴石油企业有限公司 350 万 t/a 柴油加氢改质装置改造在广东湛江建设, 中国石化工程建设公司(SEI) 承担可行性研究。