

文章编号: 1671-7244 2007 02- 0116- 03

改进的 UNIFAC 模型在萃取精馏回收环己烷中的应用

刘 海, 黎四芳

(厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 3610005)

摘 要: 为了快速有效地选择溶剂, 从油田轻烃萃取精馏中获取高纯度环己烷, 运用改进的基团贡献法研究了备选溶剂的分离效果, 计算了 $w=85\%$ 的环己烷-正庚烷体系在三甘醇、N-甲基吡咯烷酮、环己醇、四甘醇 4 种溶剂中的相对挥发度, 且计算值和实验值的相对误差 $<5\%$; 在单溶剂的基础上, 研究了双组分溶剂的分离性能, 当 (溶剂) (油) $=7.1$ 时, 环己醇和三甘醇双组分溶剂可以将正庚烷对环己烷的相对挥发度由单溶剂时 (<1.0) 提高 1.1596, 说明表示该方法准确有效。

关键词: UNIFAC 模型; 改进; 萃取精馏; 环己烷

中图分类号: TH166 **文献标志码:** A

环己烷是重要的有机化工原料, 主要用于生产环己醇、环己酮、己二酸以及尼龙-66 和尼龙-6。环己烷也是重要的化工溶剂, 广泛应用于医药、食品、塑料行业。国内现有环己烷及其衍生制品都是苯加氢法生产, 该方法成本高, 生产规模小, 因此, 从油田轻烃萃取精馏获取高纯度环己烷具有巨大的开发潜能和广阔的应用前景。

对于萃取精馏而言, 萃取剂的选择是其分离过程成败的关键。性能良好的溶剂不仅可降低分离难度, 而且可以减少分离成本。任何萃取精馏研究和开发的首要任务就是萃取剂的选择, 即挑选待分离体系的最佳溶剂。目前, 有关萃取剂选择的方法主要有经验法、试验法、计算机优化法。经验法是根据某些原则划定分离混合物系所需溶剂的大致范围, 适于溶剂的初步筛选^[1-2]; 试验方法是通过测定气-液平衡数据或无限稀释溶液的活度系数, 对溶剂进行筛选^[3-4], 该方法较准确, 但耗费较大, 周期较长; 计算机优化方法包括计算机辅助分子设计方法 (CAMD) 和人工神经网络 (ANN) 以及采用模糊综合评判选择萃取剂的方法^[5-8], 该方法通过计算、利用各种选择指标, 设计或具体选择最佳溶剂, 但要求使用者有较高的理论基础, 因此短期内不易在较大范围尤其是在中小企业中推广。

本文以萃取精馏回收环己烷过程溶剂的选择为研究对象, 提出了具有良好的预测活度系数模型, 即

改进的 UNIFAC 模型计算相对挥发度, 考察备选溶剂的分离效果, 从而达到筛选溶剂的目的。

1 改进的 UNIFAC 模型

基团贡献法的基本原理是假定流体的物理性质是由组成该流体的分子中各基团对物理性质共享贡献的总和, 用有限的基团特性参数去推算未知体系的流体性质。目前已广泛应用于密度、黏度、热容和纯组分临界参数等物理性质参数的估算。

UNIFAC 模型是将基团贡献法应用于 UNIQUAC 活度系数方程而建立的。1993 年 Gmehling 在前人的基础上, 给出了最新修正的 UNIFAC 模型及其参数。修改后的模型由于其改进了组合活度系数的计算, 详细的基团划分和温度参数的确定, 不仅扩大了气-液平衡预测的范围, 提高了预测的准确度, 而且在相平衡计算中已得到越来越广泛的应用, 是目前应用较广泛、具代表性的活度系数模型。下面介绍改进的 UNIFAC 方程与原模型方程的不同之处:

组合活度系数 $\ln \gamma_i^C$ 计算的不同, 即

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (1)$$

式 1) 中: γ_i^C 为组合活度系数; V_i 为组分 i 的平均体积参数; F_i 为组分 i 的平均表面积参数; q_i 为组分 i 的表面积参数。

计算剩余活度系数 $\ln \gamma_i^R$ 时参数的 Ψ_{rm} 不同,

收稿日期: 2006-10-13

作者简介: 刘海 (1976—), 男, 硕士, 主要从事化工分离研究。

即

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (2)$$

式 2) 中: γ_i^R 为剩余活度系数; Ψ_{nm} , a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} 为基团 n, m 之间的相互作用能参数; T 为温度.

2 溶剂的选择

萃取剂的选择主要考虑溶剂的选择性和溶解性、经济性、热稳定性和化学稳定性以及毒性小等因素. 综合考虑, 该实验选择三甘醇、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、环己醇、四甘醇 4 种溶剂作为筛选考察的重点.

3 原料的选择

油田轻烃是烃类的混合物, 组成复杂, 含有与环己烷沸点相近的 C_7 异构烷烃, 所以常规的分馏方法不能达到理想的分离效果. 为了用萃取精馏方法将环己烷与其分离, 要求溶剂能提高 C_7 烷烃对环己烷的相对挥发度, 从而使环己烷从萃取精馏塔的塔底出来, 其他烷烃组分从塔顶蒸出. 所以在溶剂筛选试验中, 选择正庚烷-环己烷体系, 并配制 $w=85\%$ 的环己烷作为溶剂筛选的原料.

4 结果与讨论

利用改进的 UNIFAC 方程计算了正庚烷-环己烷体系在相应溶剂中的相对挥发度, (该体系化合物的官能团划分如表 1 所示, 计算所用参数 R_k, Q_k 和 a_{nm}, b_{nm}, c_{nm} (文献[9- 12]), 并与实验测定值 (文献[15]) 进行比较.

表 1 修正 UNIFAC 模型的基团划分

Tab.1 group assignment for modified UNIFAC method

| 化合物 | 化学式 | 基团划分 |
|----------|----------------|--|
| 正庚烷 | C_7H_{16} | 2CH ₃ , 5CH ₂ |
| 环己烷 | C_6H_{12} | 6c-CH ₃ |
| N-甲基吡咯烷酮 | C_5H_9ON | 1CH ₃ N, 1CH ₂ CO ₂ CH ₂ |
| 环己醇 | $C_6H_{12}O$ | 5c-CH ₂ , 1c-CH1OH(s) |
| 三甘醇 | $C_6H_{14}O_4$ | 2c-CH ₂ OCH ₂ , 2CH ₂ , 2OH |
| 四甘醇 | $C_8H_{18}O_6$ | 3c-CH ₂ OCH ₂ , 2CH ₂ , 2OH |

4.1 单一溶剂

单一溶剂筛选过程中, 采用三甘醇、N-甲基吡咯烷酮、环己醇、四甘醇 4 种溶剂进行计算, 在 (溶剂) (油) = 7:1 时, 相对挥发度的计算值和实验值如表 2 所示.

4.2 混合溶剂

当 (溶剂) (油) = 7:1 时, 用 $w=85\%$ (环己烷)

表 2 相对挥发度的计算值和实验值比较

Tab.2 comparison between calculated values and experimental values

| 溶剂 | a_{cal} | a_{exp} | $\delta/\%$ |
|----------|-----------|-----------|-------------|
| 无溶剂 | 0.680 1 | 0.661 0 | 2.89 |
| 三甘醇 | 0.907 7 | 0.891 2 | 1.85 |
| N-甲基吡咯烷酮 | 1.005 8 | 0.981 7 | 2.46 |
| 环己醇 | 0.702 1 | 0.673 0 | 4.32 |

的正庚烷-环己烷体系, 计算体系在不同双溶剂中的相对挥发度 (图 1- 图 4).

由图 1- 图 4 可知, 双溶剂的复合作用效果随着双溶剂体积比例的不同而变化. 通过分析得到最佳配比的相对挥发度 (表 3). 由表 3 可知, 双溶剂的组合效果比单溶剂的效果好, 尤其是环己醇-三甘醇的

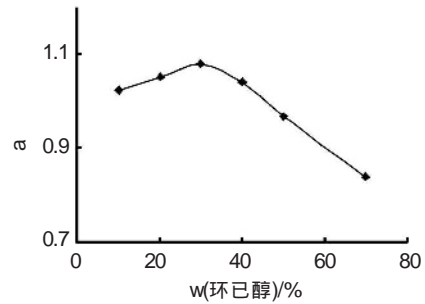


图 1 环己醇和 N-甲基吡咯烷酮双组分相对挥发度
Fig.1 relative volatility of cyclohexanol and N-methyl-Pyrrolidone

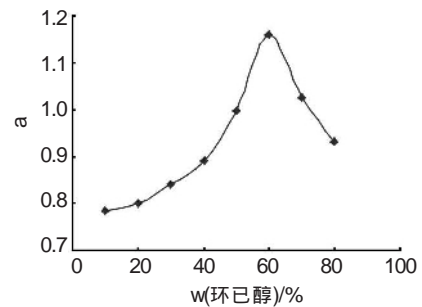


图 2 环己醇和三甘醇双组分相对挥发度
Fig.2 relative volatility of cyclohexanol and triethylene glycol

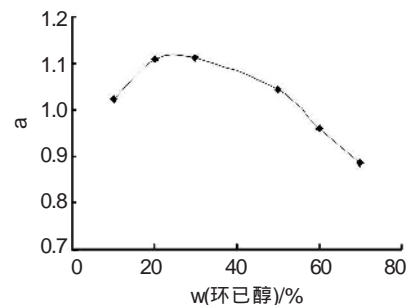


图 3 环己醇和四甘醇双组分相对挥发度
Fig.3 relative volatility of cyclohexanol and tetraethylene glycol

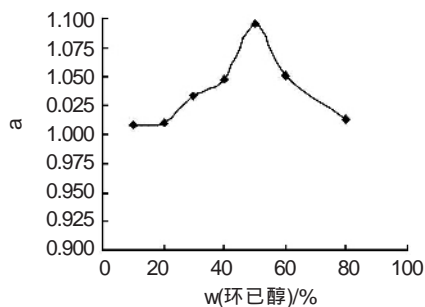


图4 N-甲基吡咯烷酮和三甘醇双组分相对挥发度
Fig.4 relative volatility of N-methylpyrrolidone and triethylene glycol

双组分溶剂,对正庚烷-环己烷的相对挥发度提高效率较明显.

表3 复合溶剂筛选相对挥发度

Tab.3 relative volatility of mixed solvent

| 溶剂 | VV | $\alpha_{\text{实}}$ | $\alpha_{\text{文献}}$ |
|--------------|-------|---------------------|----------------------|
| 无溶剂 | | 0.680 1 | 0.661 0 |
| 环己醇-N-甲基吡咯烷酮 | 30 70 | 1.078 6 | 1.050 0 |
| 环己醇-三甘醇 | 60 40 | 1.159 6 | 1.130 0 |
| 环己醇-四甘醇 | 25 75 | 1.110 0 | 1.100 0 |
| N-甲基吡咯烷酮-三甘醇 | 50 50 | 1.094 7 | 1.070 0 |

5 结语

运用改进的 UNIFAC 模型预测相对挥发度来进行溶剂筛选的方法,克服了纯理论模型预测准确度不高和实验法工作量大的缺点.改进的模型适用单一溶剂和混合溶剂的选择,是目前一种快速有效的溶剂选择方法.

鉴于混合溶剂分离性能大大优于单一溶剂的特点,该方法是萃取精馏溶剂未来发展的一个重要方向.

参考文献:

[1] KRUMMEN M, GRUBER D, GMEHLING J. Measurement

of activity coefficients at infinite dilution in solvent mixtures using the dilutor technique[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(6): 2 114- 2 123.

- [2] 时钧,汪家鼎,余国琮,等.化学工程手册[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [3] EWELL R H, HARRISON J M, BERG L. Rapid Screening of extraction distillation solvents[J]. Ind Eng Chem, 1944, 36(3): 871.
- [4] TASSIONS D P. In azeotropic and extractive distillation[M]. Washington D C: American Chemical Society, 1972.
- [5] 倪力军,张立国,倪进方,等.链烷烃分子结构设计 I: 分子构成集团的确定[J]. 计算机与应用化学, 1998, 15(5): 298- 302.
- [6] GANI R, NIELSEN B, FREDENSLUND A. A group-contribution approach to computer-aided molecular design[J]. A J Ch E, 1991, 37(9): 1 318- 1 332.
- [7] PETERSEN R, FREDENSLUND A, RASMUSSEN P. Artificial neural networks as a predictive tool for vapor-liquid equilibrium[J]. Comput Chem Eng, 1994, 18 (Supple): 563- 567.
- [8] 青义学. 模糊数学入门[M]. 上海: 知识出版社, 1987.
- [9] WEIDLICH U, GMEHLING J. A modified UNIFAC model(2): Prediction of VLE, h^E , and ΔG^E [J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 1 372- 1 381.
- [10] GMEHLING J, JIDING L, MARTIN S. A modified UNIFAC model(2): Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(1): 178- 193.
- [11] GMEHLING J, LOHMANN J, JAKOB A, et al. A modified UNIFAC (Dortmund) model(3): Revision and Extension[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 4 876 - 4 882.
- [12] GMEHLING J, WITTIG R, LOHMANN J, et al. A modified UNIFAC (Dortmund) model(4): Revision and Extension[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 1 678- 1 688.
- [13] 程能林, 胡声闻. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [14] 杨玉和. 从油田轻烃萃取精馏回收环己烷的工艺开发[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2003.
- [15] 宋华, 武显春. 萃取精馏回收环己烷的双组分溶剂的研究[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(7): 25- 27.

Application on modified UNIFAC in cyclohexane recovery by extraction-distillation

LIU Hai, LI Si-fang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to select solvent rapidly and efficiently and acquire high purity cyclohexane from light hydrocarbon by extraction-distillation in oil field, based on the modified group contribution, the separability of candidates solvent were investigated, and the relative volatility of the system composed of 85% cyclohexane or heptane which dissolved in triethylene glycol, N-methyl-2-pyrrolidone, cyclohexanol, triethylene glycol, were calculated. The results showed that the relative deviation from the comparison between the experiment and calculation were less than 5%. Additionally, on the basis of single solvent, the bi-components were also studied. The relative volatility of heptane vs cyclohexane could be increased from 1.0 in single solvent to 1.1596 in bi-components solvent composed of cyclohexanol and triethylene glycol, when the ratio of solvent and oil was 7:1.

Key words the modified UNIFAC; extractive distillation; cyclohexane