

# 精馏法分离四氯化钛中有机杂质的模拟

黄森虹, 李 良

(钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

**摘 要:** 针对有机物精制除钒工艺生产的四氯化钛含有机杂质的现状, 采用 Aspen Plus 模拟软件计算了除钒后四氯化钛中有机杂质的精馏分离过程, 并结合灵敏度分析方法对精馏塔的设计参数进行了优化。结果表明, 精馏塔的最佳设计参数如下: 回流比为 100, 塔板数为 68 块, 进料位置为第 24 块塔板, 塔顶温度为 64.38 °C, 塔底温度为 155.06 °C, 塔顶馏出量为 223 kg/h。此操作条件下, 精馏后四氯化钛质量纯度可达 99.996 7%, 收率达到 99.0% 以上, 有机杂质和 SiCl<sub>4</sub> 主要汇入塔顶馏出物, 其中 CCl<sub>3</sub>COCl 的收率大于 99.0%, 满足分离要求。

**关键词:** 四氯化钛; 除钒; 有机杂质; 精馏分离; 模拟

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)03-0053-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.008

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Simulation on separation of organic impurities in titanium tetrachloride

Huang Senhong, Li Liang

(State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** Aiming at separating the organic impurities in titanium tetrachloride after vanadium removal by organics refining, Aspen Plus software was used to simulate the rectification process of TiCl<sub>4</sub>, and the design parameters of the rectification column were optimized by sensitivity analysis. The optimal design parameters of the rectification column were determined at the reflux ratio of 100, the number of column plate of 68, the feed position on the 24th plate, the top temperature of 64.38 °C, the bottom temperature of 155.06 °C, and the distillate rate of 223 kg/h. At the optimum conditions, the purity of titanium tetrachloride after rectification is up to 99.996 7%, with the yield ratio more than 99.0%. Organic impurities and SiCl<sub>4</sub> mainly flow into the distillate. The yield of CCl<sub>3</sub>COCl in the distillate is more than 99.0%, which meets the separation requirement.

**Key words:** TiCl<sub>4</sub>, vanadium removal, organic impurities, rectification separation, simulation

## 0 引言

四氯化钛是生产海绵钛和氯化法钛白粉的一种重要中间产物, 也是钛工业生产的重要原料。四氯化钛的生产工艺主要包括沸腾氯化法、熔盐氯化法

和低温氯化法。沸腾氯化法和熔盐氯化法是将富钛料与石油焦混合后在一定反应条件下与氯气反应, 再经分离冷凝得到粗四氯化钛, 其含钒量低 (VOCl<sub>3</sub> 含量 ≤ 0.2%), 适用于铝粉除钒工艺, 除钒后四氯化钛中有机杂质主要为氯化过程产生的。而低温氯化

收稿日期: 2020-08-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1900500)。

作者简介: 黄森虹 (1994—), 男, 四川内江人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事钛化工工艺方面的基础研究工作, E-mail: qinsmoon123456@163.com。

法是将攀西地区的钒钛磁铁矿经高炉炼铁后产生的高钛型高炉渣( $\text{TiO}_2$ 含量21%~25%)通过高温碳化-低温选择性氯化工艺来生产粗四氯化钛,其含钒量高( $\text{VOCl}_3$ 含量介于0.5%~1.3%),适用于有机物精制除钒工艺,除钒后四氯化钛中有机杂质( $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$ 、 $\text{COCl}_2$ 等)<sup>[1-2]</sup>含量相比前两种工艺偏高,部分为氯化工艺带来的,部分为有机物除钒过程产生的,其含量影响高品质钛产品的生产。目前,粗四氯化钛中高沸点( $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 等)和低沸点无机杂质( $\text{SiCl}_4$ 等)通过闪蒸-精馏分离的技术比较成熟<sup>[2]</sup>,但是对于四氯化钛中有机杂质的精馏分离过程进行模拟计算的相关研究未见报道。

Aspen Plus<sup>[3]</sup>是基于稳态化工模拟、优化、灵敏度分析和经济评价的大型化工过程模拟软件,为用户提供了一套完整的单元操作模块,可用于各种操作过程的模拟及从单个操作单元到整个工艺流程的模拟。全世界各大化工、石化生产厂家及著名工程公司都是 Aspen Plus 的用户,它以严格的机理模型和先进的技术赢得广大用户的信赖。

Aspen Plus<sup>[3]</sup>可用于多种化工过程的模拟,其主要功能包括:对工艺过程进行严格的质量和能量平衡计算;可以预测物流的流量、组成以及性质;可以预测操作条件、设备尺寸;可以减少装置的设计时间并进行装置各种设计方案的比较;帮助改进当前工艺,主要包括可以回答“如果……,那会怎么样”的问题,在给定的约束内优化工艺条件,辅助确定一个工艺的约束部位,即消除瓶颈。

因此,笔者利用 Aspen Plus 模拟计算软件,对攀钢氯化钛白粉厂有机物精制除钒工艺生产的四氯化钛中有机杂质的精馏分离过程进行模拟计算,确定有机杂质分离时精馏塔的相关设计参数,为工业设计和操作提供理论依据。

## 1 除钒后四氯化钛的精馏分离流程

### 1.1 除钒后四氯化钛的组成

以攀钢氯化钛白粉厂有机物精制除钒工艺生产的四氯化钛为原料,其组成见表1,主要成分  $\text{TiCl}_4$  含量为98.74%,其余杂质为  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$  等。这些液体杂质基本与  $\text{TiCl}_4$  互溶,较难分离<sup>[1-2]</sup>。

### 1.2 分离要求

选择  $\text{TiCl}_4$  为重关键组分,控制塔底产品中

$\text{TiCl}_4$  的纯度大于99.99%,收率大于99.0%;由于有机杂质中  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  与  $\text{TiCl}_4$  的沸点差最小,为保证有机杂质的分离效果将  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  作为轻关键组分,控制塔顶馏出物中  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  的收率大于99.0%。

表1 有机物精制除钒后四氯化钛的组成  
Table 1 Compositions of  $\text{TiCl}_4$  after vanadium removal by organics refining

名称	分子式	沸点/°C	质量分数/%
四氯化钛	$\text{TiCl}_4$	135.85	98.74
四氯化碳	$\text{CCl}_4$	76.64	0.6
三氯乙酰氯	$\text{CCl}_3\text{COCl}$	118	0.4
光气	$\text{COCl}_2$	7.56	0.18
四氯化硅	$\text{SiCl}_4$	56.85	0.08

### 1.3 分离流程

通过 Aspen Plus 软件建立除钒后四氯化钛中有机杂质的精馏分离流程,如图1所示,进料物流(F)从精馏塔(T1)的加料板泵入,在塔内经多次反复部分汽化和部分冷凝后有机杂质和  $\text{SiCl}_4$  富集于塔顶馏出物(D)中,重组分  $\text{TiCl}_4$  富集于塔底产品物流(W)中。

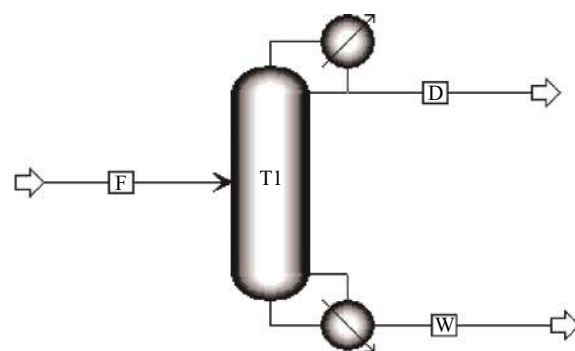


图1  $\text{TiCl}_4$  中有机杂质的分离流程  
Fig. 1 Separation process of organic impurities in  $\text{TiCl}_4$

## 2 精馏塔简捷计算

### 2.1 物性方法选择

物性方程选择将直接影响计算结果的精确度,是流程模拟成功的关键。Aspen Plus 软件提供了大量汽-液或液-液相平衡计算方法和多种传递性质方法供选择,对于各种物性体系均有相应的计算模型,如 NRTL 方程、UNIFAC 方程、UNIQUAC 方程、Wilson 方程等,每个方程都有一定的适用范围。笔者根据该物系为非理想多元物系的特点采用

Wilson 活度系数预测模型<sup>[4]</sup>进行物性参数计算, 模型如下:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[ \sum_j (x_j \Lambda_{ij}) \right] - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{kj}}{\sum_j (x_j \Lambda_{kj})}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left( -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad \Lambda_{ji} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp \left( -\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right)$$

其中,  $\gamma_i$  为组分  $i$  的活度系数;  $x_k$ 、 $x_j$  分别为组分  $k$  和  $j$  的摩尔分数;  $v_i^L$ 、 $v_j^L$  分别为组分  $i$  和  $j$  的液相摩尔体积;  $\Lambda_{ij}$ 、 $\Lambda_{ji}$  为二元交互作用参数,  $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = \Lambda_{kk} = 1$ ,  $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$ ;  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ 、 $(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$  为二元交互作用能量参数。

## 2.2 模拟计算条件

进料物流(F)为饱和液体(热状态参数  $q=1$ ), 流量为 10 000 kg/h, 压力为 124.83 kPa。精馏塔(T1)塔顶采用全凝器, 冷凝液部分回流部分排出, 回流比取最小回流比的 1.1 ~ 2 倍(即  $R=1.1 \sim 2R_{\min}$ )<sup>[5]</sup>; 塔底采用再沸器, 如图 1 所示。

## 2.3 精馏塔简捷设计结果

Aspen Plus 软件中的精馏塔简捷设计模块

(DSTWU)假定恒摩尔流和恒定的相对挥发度, 采用 Winn-Underwood-Gilliland 方法计算仅有一股进料和两股出料的简单精馏塔, 其中, 采用 Winn 方程计算最小理论板数, 通过 Underwood 公式计算最小回流比, 依据 Gilliland 关联式确定指定回流比下所需要的理论板数和进料位置, 或指定理论板数下所需要的回流比和进料位置<sup>[3]</sup>。

精馏塔简捷计算过程为: 进入 Aspen Plus 软件界面, 创建模拟文件; 输入组分, 选择物性方法; 选择模块, 建立流程图; 输入进料条件; 规定回流比或理论板数、塔顶产品中轻、重关键组分的回收率、冷凝器和再沸器压力及冷凝器类型; 运行模拟进行计算。计算后可得到精馏塔的最小回流比、最小理论板数、规定回流比所需的理论板数、进料位置、塔顶馏出量及塔顶冷凝器和塔底再沸器的热负荷等设计参数, 结果见表 2。模拟计算结果中, 有机杂质和  $\text{SiCl}_4$  主要从塔顶排出, 收率为 99.9%;  $\text{TiCl}_4$  主要从塔底排出, 纯度大于 99.99%, 收率为 99.8%, 满足分离要求。

表 2 精馏塔简捷设计结果

Table 2 Shortcut design results of the rectification column

最小回流比	实际回流比	最小理论板数	理论板数	进料位置	再沸器负荷/kW	冷凝器负荷/kW	塔顶温度/℃	塔底温度/℃	塔顶馏出量/(kg·h <sup>-1</sup> )
63.998	75.805	25.929	48	21.358	1 046.61	1 037.91	64.62	148.67	224.66

## 3 精馏塔严格计算及灵敏度分析

### 3.1 灵敏度分析和设计参数的优化

在简捷算法中, 引入了恒摩尔流及恒定的相对挥发度等假设, 同时也采用了由逐板计算法得到的某些经验关系, 如 Gilliland 图等, 故由简捷法求得的内流比及理论板数具有一定的偏差。尤其是在高压及塔顶、塔釜温差较大等情况下, 偏差较为显著<sup>[5]</sup>。因此, 对于非理想多组分混合物, 需要采用精馏塔严格计算模块(RadFrac)进行严格的模拟计算。其计算结果与简捷设计模块常有一定的偏差, 此时需调整回流比或理论板数, 使塔顶、塔底产品组成满足分离要求。

采用 Aspen Plus 中的灵敏度分析模块(Sensitivity Analysis)可以考查关键操作变量和设计变量对模拟过程的影响, 即一个或多个流程变量变化对其它流程变量的影响<sup>[3]</sup>。故本文使用灵敏度分析方

法对精馏塔的关键参数进行优化, 结果如图 2 ~ 6 所示。

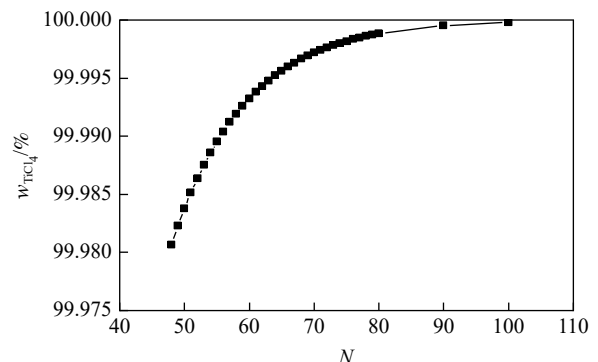


图 2 塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数随实际塔板数变化曲线  
Fig. 2 Curve of mass fraction of  $\text{TiCl}_4$  in tower bottom product with actual number of plates

由图 2 可见, 随着实际塔板数  $N$  的增加, 塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数先迅速增加, 随后逐渐增加至最大值。当实际塔板数大于 67 块时, 塔底产品

中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数大于 99.996%，满足分离要求。为保留一定的富余量且控制设备投资成本，取该塔实际塔板数为 68 块。

由图 3 可见，随着回流比  $R$  的增加，塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数先迅速增加，随后趋于平缓，回流比大于 180 时，呈下降趋势。当回流比大于 98 时，塔底产品满足分离要求。为保留一定的富余量且控制操作成本，取该塔回流比为 100。

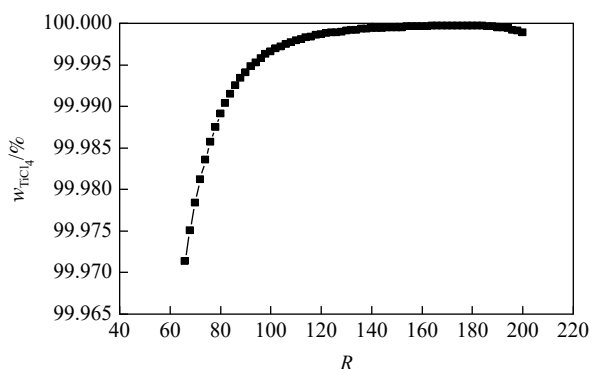


图 3 塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数随回流比变化曲线  
Fig. 3 Curve of mass fraction of  $\text{TiCl}_4$  in tower bottom product with the reflux ratio

由图 4 可见，随着进料位置  $N_F$  的增加，塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数先迅速增加至最大值，随后呈下降趋势。当进料位置为第 24 块塔板时，塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数最大。因此，取该塔进料位置为第 24 块塔板。

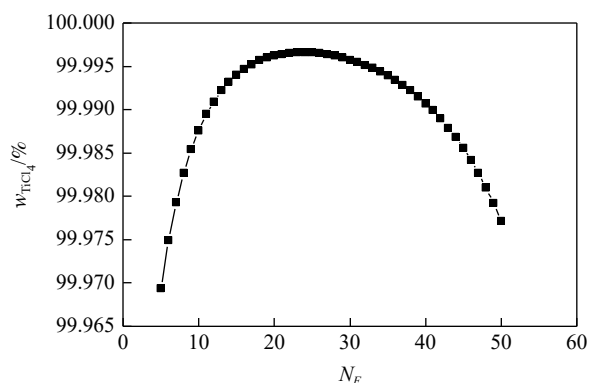


图 4 塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数随进料位置变化曲线  
Fig. 4 Curve of mass fraction of  $\text{TiCl}_4$  in tower bottom product with the feed position

由图 5、6 可见，塔顶馏出量  $D$  过小，则塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数和塔顶产品中  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  的收率不能满足分离要求；馏出量  $D$  过大，则导致较多的  $\text{TiCl}_4$  进入塔顶产品，塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的收

率降低。因此，适宜的塔顶馏出量应控制在 223 kg/h。

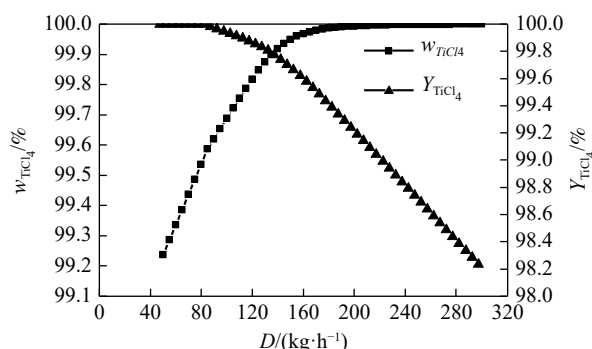


图 5 塔底产品中  $\text{TiCl}_4$  的质量分数和收率随塔顶馏出量变化曲线

Fig. 5 Curves of mass fraction and yield of  $\text{TiCl}_4$  in tower bottom product with the distillate rate

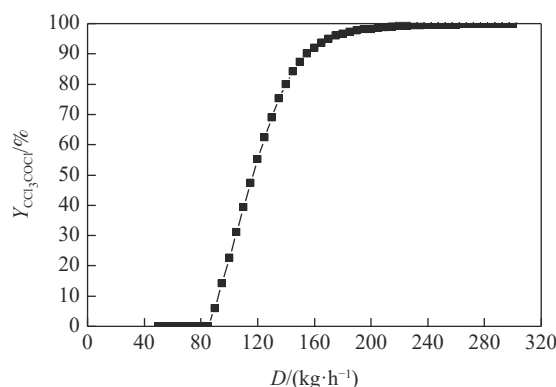


图 6 塔顶产品中  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  的收率随塔顶馏出量变化曲线  
Fig. 6 Curve of yield of  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  in tower top product with the distillate rate

### 3.2 精馏塔严格计算结果

通过 Aspen Plus 中的精馏塔严格计算模块 (RadFrac) 和灵敏度分析模块 (Sensitivity Analysis) 对精馏塔的设计参数进行优化，结果见表 3。对比表 2、3 的计算结果可知，由于严格计算模型考虑了塔板效率与物系的非理想性等实际情况，塔板数与回流比都增大。回流比增大，塔顶回流量增加，塔内上升蒸汽量增加，塔顶冷凝器的冷负荷与塔底再沸器的热负荷增加，两者变化的幅度都为 560 kW 左右。由于塔顶操作压力没变，利用严格计算模块与简捷设计模块计算出的塔顶温度变化很小。塔板数增加，全塔压降增加，塔底操作压力增加，因此，利用严格计算模块与简捷设计模块计算出的塔底温度存在差异。由表 4 可知，有机杂质和  $\text{SiCl}_4$  主要汇入塔顶馏出物中，塔底产品的组成满足分离要求。

表3 精馏塔严格设计参数结果  
Table 3 Results of rigorous design parameters for the rectification column

实际回流比	实际板数	进料位置	再沸器负荷/kW	冷凝器负荷/kW	塔顶温度/°C	塔底温度/°C	塔顶馏出量/(kg·h <sup>-1</sup> )
100	68	第24块塔板	1 607.36	1 586.04	64.38	155.06	223

表4 精馏塔物流的严格计算结果  
Table 4 Rigorous calculation results of material streams for the rectification column

项目	质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	温度/°C	压力/kPa	w/%				
				TiCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>3</sub> COCl	COCl <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>
进料物流	10 000	139.87	124.83	98.74	0.6	0.4	0.18	0.08
塔顶馏出物	223	64.38	116.52	43.64	26.91	17.79	8.07	3.59
塔底产品	9 777	155.06	161.60	99.996 7	3.48×10 <sup>-9</sup>	3.33×10 <sup>-3</sup>	3.66×10 <sup>-55</sup>	2.91×10 <sup>-29</sup>

## 4 结论

1) 采用化工模拟软件 Aspen Plus 中的精馏塔简捷设计模块(DSTWU)对有机物精制除钒后四氯化钛中有机杂质的精馏分离过程进行了模拟计算,得到了精馏塔的最小回流比、最小理论板数、规定回流比所需的理论板数、进料位置、塔顶馏出量及塔顶冷凝器和塔底再沸器的热负荷等设计参数。

2) 在简捷计算的基础上,结合精馏塔严格计算

模块(RadFrac)和灵敏度分析模块(Sensitivity Analysis)对精馏塔的设计参数进行优化,确定了满足分离要求的最佳设计参数:回流比为100,塔板数为68块,进料位置为第24块塔板,塔顶温度为64.38 °C,塔底温度为155.06 °C,塔顶馏出量为223 kg/h。

3) 此操作条件下,精馏后四氯化钛质量纯度可达99.996 7%,收率达到99.0%以上,有利于高品质钛产品的生产。

## 参考文献

- [1] Song Yuping. Analysis of organic impurities in titanium tetrachloride[D]. Guiyang: Guizhou University, 2008. (宋玉萍. 四氯化钛中的有机杂质分析[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.)
- [2] Deng Guozhu. Titanium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2010. (邓国珠. 钛冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.)
- [3] Sun Lanyi. Chemical process simulation practice-Aspen Plus tutorial(2nd ed.)(M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017. (孙兰义. 化工过程模拟实训—Aspen Plus教程(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.)
- [4] Chen Guangjin. Chemical engineering thermodynamics(2nd ed.)(M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2018. (陈光进. 化工热力学(第二版)[M]. 北京: 石油工业出版社, 2018.)
- [5] Sinopec Group Shanghai Engineering Co., Ltd.. Chemical process design handbook(5th ed., Vol. 1)(M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018. (中国石化集团上海工程有限公司. 化工工艺设计手册(第五版上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.)

编辑 杨冬梅