

文章编号:2095-0411(2017)06-0026-06

热泵自夹带共沸精馏分离乙醇-甲苯-水三元 共沸混合物

吕新宇,赵磊,汪文丞,单俊,邱滔

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:基于乙醇-甲苯-水共沸物系中的甲苯可以作为夹带剂的特点,采用自夹带共沸精馏工艺分离乙醇-甲苯-水共沸物系。为了降低自夹带共沸精馏工艺的能耗,提出了热泵自夹带共沸精馏工艺。选择 NRTL 物性方法,使用 Aspen Plus 软件,对自夹带共沸精馏工艺和热泵自夹带共沸精馏工艺进行稳态严格模拟。为了得到最优条件,提出经济优化方案,并建立优化迭代流程。结果表明:乙醇、甲苯和水的质量分数分别达到 99.9%,99.9%和 99.5%;相比于普通自夹带共沸精馏工艺,热泵自夹带共沸精馏工艺能耗降低 62.70%,全年总费用降低 8.09%。

关键词:乙醇;甲苯;水;三元共沸物;热泵共沸精馏;经济优化

中图分类号:TQ 028

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.06.004

Heat-Pump Azeotropic Distillation for Ternary Azeotrope Ethanol-Toluene-Water Separation

LYU Xinyu, ZHAO Lei, WANG Wencheng, SHAN Jun, QIU Tao

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract:Based on the characteristics of toluene in ethanol toluene water azeotrope system as an entrainer, ethanol toluene water azeotrope system was separated by self entrainment azeotropic distillation process. In order to save energy, heat-pump azeotropic distillation is proposed. The process and economic optimization for azeotropic distillation and heat-pump azeotropic distillation are performed by Aspen Plus software. NRTL model is chosen as the property package in the simulation. According to the total annual cost, optimization programs are used to get optimal configurations of the two distillation methods. The result shows that the purity of ethanol, toluene and water product can reach 99.9%, 99.9% and 99.5% respectively. It concludes that the heat-pump azeotropic distillation can save 61.94% and 9.20% in the energy consumption and total annual cost respectively compared with the azeotropic distillation.

收稿日期:2017-05-05。

作者简介:吕新宇(1977—),男,江苏泰兴人,工程师,主要从事药物合成和分离工程与计算机模拟研究。通讯联系人:邱滔(1967—),E-mail:qiutao@cczu.edu.cn

Key words: ethanol; toluene; water; ternary azeotrope; heat-pump azeotropic distillation; economic optimization

乙醇和甲苯是广泛使用在化工、染料、制药以及其他领域的重要有机溶剂。乙醇和甲苯被当作共用溶剂和浸泡剂来精制阿维菌素^[1]。因为氢键的原因,无水乙醇会很容易潮解并从空气中吸取水分。所以,工业生产中会生成乙醇-甲苯-水的三元混合物。但是,乙醇-甲苯-水体系形成3个两元共沸物和1个三元共沸物,常规精馏无法高效的分离这3个组分。共沸精馏在分离共沸混合物中应用广泛^[2-6],本文根据乙醇、甲苯和水共沸的特点,采用以原料自身含有的甲苯为夹带剂的自夹带非均相共沸精馏流程来分离乙醇-甲苯-水体系^[7]。因为不引入其他杂质,所以自夹带共沸精馏在分离三元共沸体系上具有优势。热泵精馏将精馏塔的塔顶蒸汽加压使温度上升,然后作为塔底再沸器热源,从而达到节能的目的。由于热泵精馏能显著的降低精馏过程的能耗,所以其研究应用受到了广泛关注^[8-14]。

分离乙醇-甲苯-水三元共沸混合物具有明显的经济、社会和环境效益。目前使用特殊精馏分离二元共沸混合物的研究有很多,但是使用特殊精馏分离三元共沸混合物的研究比较少。本文提出使用自夹带共沸精馏分离乙醇-甲苯-水三元共沸混合物;在此基础上,为了使共沸精馏的能耗有所下降,提出了热泵自夹带共沸精馏;最后,使用 Aspen Plus 对自夹带共沸精馏以及热泵自夹带共沸精馏工艺进行模拟和经济优化,并得到流程操作参数,为其他三元共沸混合物的分离提供借鉴。

1 分离原理

1.1 分离物料及分离要求

进料量1 000kg/h,298.15K,其中乙醇、甲苯和水的质量分数分别是61.25%,32.97%和5.51%。规定乙醇质量分数 $\geq 99.9\%$,甲苯质量分数 $\geq 99.9\%$,水质量分数 $\geq 99.5\%$ 。

1.2 物性方法选择

物性方法的选择对精馏模拟结果的准确性有很大的影响。乙醇-甲苯-水混合物是含水非理想体系,依据体系的这一特点以及类似体系的分离文献[15],本文选用 NRTL 物性方法进行模拟。

1.3 自夹带共沸精馏分离乙醇-甲苯-水可行性分析

乙醇、甲苯和水的沸点分别是351.45,383.75K和373.15K。对于乙醇-甲苯-水体系,1个三元共沸混合物和3个两元共沸混合物的共沸组成和共沸温度见表1。其中的1个三元共沸混合物的性质令人满意,因为它是非均相的,并且它的共沸温度(347K)是体系中最小的。另外3个两元共沸物的共沸温度分别是357.68,351.30K和350.01K。所以可以使用共沸精馏来分离乙醇-甲苯-水三元共沸混合物,并得到高纯度的乙醇、甲苯以及符合排放标准的水。

表1 乙醇-甲苯-水体系的共沸温度和共沸组成

温度/K	类型	组分数	$\omega/\%$		
			甲苯	乙醇	水
347.00	非均相	3	47.49	42.75	9.77
357.68	非均相	2	80.09	0	19.91
351.30	均相	2	0	95.62	4.38
350.01	均相	2	31.92	68.08	0

1.4 经济优化函数

在化工优化设计中常采用 Douglas^[16]提出的“全年总费用”(Total Annual Cost, $C_{T,A}$)作为参考依

据。本文将 $C_{T,A}$ 作为目标函数,对 3 个塔的塔板数、进料位置和回流比进行优化,使 $C_{T,A}$ 最小,从而得到最优参数值。通常情况下, $C_{T,A}$ 包括操作费用和设备费用两部分。热泵精馏体系中最主要的设备包括塔器(高度和直径分别为 L 和 D)、换热器(冷凝器和再沸器,换热面积为 A)以及热泵(压缩机,功率为 P)。因为分相器、回流罐、泵、管路、阀的费用比塔器、换热器和热泵便宜的多,所以其费用一般不考虑。全年总费用经济核算依据见表 2。

2 自夹带共沸精馏流程模拟

2.1 工艺流程

图 1 表示自夹带共沸精馏工艺流程。这个流程主要由 3 个精馏塔和 1 个分相器组成,即乙醇回收塔(T_1)、甲苯回收塔(T_2)和水回收塔(T_3)。乙醇-甲苯-水混合物物流 F 进入 T_1 塔, T_1 塔塔底采出的物流 B_1 是高纯度的乙醇,塔顶采出的物流 D_1 是接近乙醇-甲苯-水三元共沸温度和共沸组成的非均相混合物。物流 D_1 在分相器中分相,其中含甲苯多的有机相物流 F_2 进入 T_2 塔,含水多的水相物流 F_3 进入 T_3 塔。 T_2 塔和 T_3 塔的塔底采出的物流 D_2 和 D_3 分别是高纯度的甲苯和水。 T_2 塔和 T_3 塔的塔顶采出的物流 D_2, D_3 混合到一起并循环回到 T_1 塔。

2.2 经济优化方法

在乙醇回收塔 T_1 塔中,优化变量包括塔板数(N_{T1})、原料进料位置(N_{F1})、循环液进料位置(N_{FR})和回流比 R_1 。在甲苯回收塔 T_2 塔中,优化变量包括塔板数(N_{T2})、原料进料位置(N_{F2})和回流比 R_2 。在水回收塔 T_3 塔中,优化变量包括塔板数(N_{T3})、原料进料位置(N_{F3})和回流比 R_3 。由于需要优化的变量多,所以需要设计合适的迭代过程。图 2 表示整个迭代过程。

2.3 模拟结果

使用 Aspen Plus 中的 RadFrac 严格精馏模块对自夹带共沸精馏流程进行模拟,以 $C_{T,A}$ 最低为目的,对塔板数、进料位置和回流比进行优化。优化后, $C_{T,A}$ 最低,并且乙醇的质量分数达到 99.9%,甲苯的质量分数达到 99.9%,水的质量分数达到 99.5%。表 3 显示优化后的自夹带共沸精馏流程操作参数。表 4 显示优化后的自夹带共沸精馏流程物流参数。

表 2 经济核算依据

参数	数值
冷凝器	传热系数: $K = 0.852 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$
	设备成本($\$$) = $7\,296 \times A^{0.65}$
	传热面积: $A = \frac{Q}{K \times \Delta t}$
再沸器	传热系数: $K = 0.568 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$
	设备成本($\$$) = $7\,296 \times A^{0.65}$
	传热面积: $A = \frac{Q}{K \times \Delta t}$
塔器热泵	设备成本($\$$) = $17\,640 \times D^{1.066} \times L^{0.802}$
	塔高 = $1.2 \times 0.61 \times (N_T - 2)$
	设备成本($\$$) = $5\,840.43 \times P^{0.82}$
每吉焦耳能耗	低压蒸汽: $\$7.78$
	中压蒸汽: $\$8.22$
	高压蒸汽: $\$9.88$
	电费: $\$16.8$
	$C_{T,A} = \frac{\text{总设备成本}}{\text{回收期}} + \text{能耗成本}$
回收期	3 a

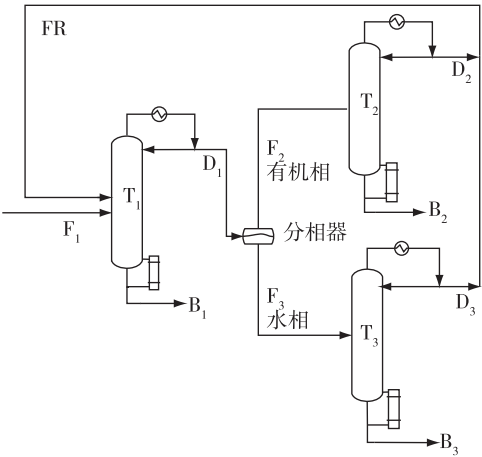


图 1 自夹带共沸精馏工艺流程

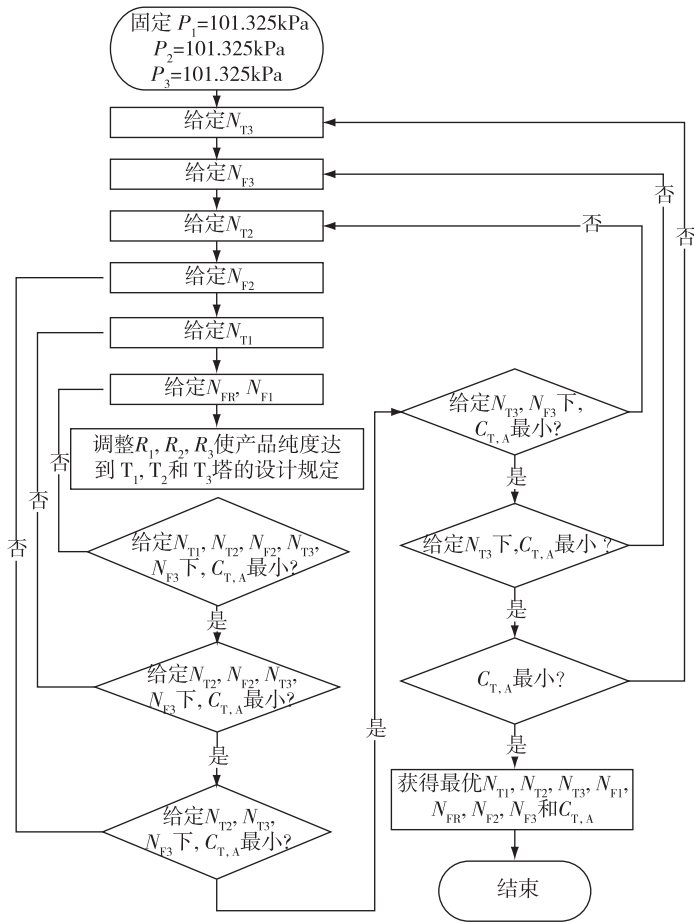


图 2 优化迭代流程

3 热泵自夹带共沸精馏

3.1 热泵自夹带共沸精馏流程

图 3 表示的是热泵自夹带共沸精馏工艺流程。为了利用精馏塔塔顶蒸汽的冷凝潜热以达到降低能耗的目的,本文在自夹带共沸精馏工艺的 T_1 塔和 T_3 塔上各增加一个热泵。由于 T_2 塔再沸器所需的热负荷很少,所以 T_2 塔不添加热泵。乙醇-甲苯-水混合物物流 F 进入 T_1 塔, T_1 塔塔底采出的物流 B_1 是高纯度的乙醇, T_1 塔塔顶得到的接近乙醇-甲苯-水三元共沸温度和共沸组成的气相物流 S_1 进入热泵 C_1 增压。增压后的气相物流 S_2 作为 T_1 塔的再沸热源为 T_1 塔提供热量,经过再沸器 H_1 冷凝成液相物流 S_3 。物流 S_3 经过减压阀减压、辅助冷凝器冷凝成物流 S_4 。 S_4 一部分作为回流液 S_5 回到 T_1 塔,一部分作为采出物流 D_1 进入分相器。

表 3 自夹带共沸精馏流程工艺操作参数

	T_1	T_2	T_3
理论板数	59	5	22
操作压力/kPa	101.325	101.325	101.325
回流比	1.8	1	1.8
原料进料位置	4	2	15
循环液进料位置	9	—	—
再沸器热负荷/kW	699.80	46.34	466.33
冷凝器热负荷/kW	657.10	29.29	434.56
塔顶温度/K	347.08	349.38	348.25
塔底温度/K	360.15	384.67	376.32
设备费用/($\$ 10^5$)	4.90		
操作费用/($\$ 10^5 \cdot a^{-1}$)	2.44		
$C_{T,A}/(\$ 10^5 \cdot a^{-1})$	4.08		

塔底再沸器热负荷从 699.80kW 降低到 42.00kW,塔顶的冷凝负荷从 657.10kW 降到 53.11kW。 T_3 塔底再沸器热负荷从 466.33kW 降低到 33.63kW,塔顶的冷凝负荷从 434.56kW 降到 52.30kW。

将热泵自夹带共沸精馏与自夹带共沸精馏的热负荷进行对比,表 7 显示,热泵自夹带共沸精馏比自夹带共沸精馏再沸器节能 1 090.50kW;冷凝器可节能 986.25kW;操作费用降低 62.70%,TAC 降低 8.09%。

4 结 论

1)不引入第 4 组分的自夹带共沸精馏和热泵自夹带共沸精馏能够很好的分离乙醇-甲苯-水三元共沸混合物,并且乙醇的纯度达到 99.9%,甲苯的纯度达到 99.9%,水的纯度达到 99.5%。

2)热泵自夹带共沸精馏相比于自夹带共沸精馏,再沸器节能 1 090.5 kW;冷凝器可节能 986.25kW;操作费用降低 62.70%, $C_{T,A}$ 降低 8.09%。

3)利用体系含有的甲苯作为夹带剂的热泵自夹带共沸精馏分离乙醇-甲苯-水三元共沸混合物的工艺,可以为特殊精馏分离其他三元共沸混合物提供参考。

表 7 自夹带共沸精馏与热泵自夹带共沸精馏结果比较

	自夹带 共沸精馏	热泵自夹带 共沸精馏
再沸器热负荷	1 212.47	121.97
冷凝器热负荷	1 120.95	134.70
压缩机功率/kW	—	106.22
设备费用/($\$10^5$)	4.90	8.53
操作费用/($\$10^5 \cdot a^{-1}$)	2.44	0.91
$C_{T,A}/(\$10^5 \cdot a^{-1})$	4.08	3.75
节省操作费用/%	62.70	
节省年总费用/%	8.09	

参考文献:

- [1]戴君裕,叶德勇. 恒沸精馏法分离回收阿维菌素生产残液中的甲苯和乙醇[J]. 化工环保,2003, 23(5): 306-307.
- [2]张鸾,朱宏吉,白鹏. 共沸精馏分离乙醇-异丙醇[J]. 化工进展, 2012, 31(10): 2187-2190.
- [3]李春利,张明禄,方静,等. 间歇共沸精馏分离乙二醇单甲醚-水物系[J]. 化工进展, 2012, 31(6): 1220-1223.
- [4]汪洋,刘宗健,袁浩. 共沸精馏分离醋酸-水模拟研究[J]. 现代化工,2010, 30(s1): 90-91.
- [5]陈果,王煤. 共沸精馏分离醋酸-丁烯醛的模拟及优化[J]. 现代化工,2012, 32(8): 97-100.
- [6]LUYBEN W L. Control of the heterogeneous azeotropic *n*-butanol/water distillation system[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(6): 4249-4258.
- [7]李彦芬. 共沸精馏法分离丁醇-乙酸丁酯-水的工艺过程研究[D]. 天津:河北工业大学,2007.
- [8]袁俊,杨建明,赵伟伟,等. 热泵变压精馏分离乙二醇水溶液的模拟[J]. 化学工程,2015, 43(4): 75-78.
- [9]杨德明,叶梦飞,杜鹏,等. 基于 MVR 热泵精馏的乙醇-异丙醇分离工艺[J]. 化工进展,2014, 33(5): 1344-1347.
- [10]杨德明,谭建凯,王颖,等. 基于 MVR 热泵精馏的混合醇热集成分离工艺[J]. 化工进展,2015, 34(11): 4120-4125.
- [11]唐超,胡存,陈亚中,等. 热泵精馏应用于异丁烷精馏过程的节能改造[J]. 化工进展,2015, 34(2): 581-585.
- [12]丁良辉,陈俊明,李乾军,等. 基于中间再沸器的氯化苄热泵精馏工艺模拟[J]. 化学工程,2016, 44(1): 23-27.
- [13]OLIVERIA S B M. Modelling of an ethanol-water distillation column with vapour recompression[J]. International Journal of Energy Research, 2001, 25(25): 845-858.
- [14]LI R, YE Q, SUO X, et al. Improving the performance of heat pump-assisted azeotropic dividing wall distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(22): 6454-6464.
- [15]赵俊彤,李玲,许春建,等. 热集成变压精馏分离乙醇-甲苯体系的过程模拟和优化[J]. 化工进展,2013, 32(7): 1495-1499.
- [16]BAUER M H, STICHLMAIR J. Design and economic optimization of azeotropic distillation processes using mixed-integer nonlinear programming[J]. Computers & Chemical Engineering, 1998, 22(9): 1271-1286.

(责任编辑:殷丽莉)