

基于自热回收技术的新型节能变压精馏过程 在共沸物分离中的应用

夏 慧, 陈 荣, 叶 青*, 冯申尧, 陈景行, 刘 通, 吴卫忠
(常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 基于乙酸异丁酯和异丁醇物系共沸组成随压力变化显著的特点, 可采用变压精馏技术分离乙酸异丁酯和异丁醇物系; 为了降低变压精馏过程的能耗, 应用自热回收理论设计了一种新型节能变压精馏工艺, 并用换热网络技术对过程进行了热集成设计。同时对传统变压精馏工艺及新系统进行了能耗分析对比。结果表明, 自回热系统的净能耗比原系统降低了 58.30%, 年度总费用节省了 37.89%, 二氧化碳排放量也大大降低。

关键词: 自热回收技术; 变压精馏; 能耗; TAC; 二氧化碳排放量; 节能

中图分类号: TQ021.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0193-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.045

Application of a self-heat recuperation technology-based novel energy-saving pressure swing distillation process in separation of azeotropes

XIA Hui, CHEN Rong, YE Qing*, FENG Shen-yao, CHEN Jing-xing, LIU Tong, WU Wei-zhong
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Based on the fact that the azeotropic composition of isobutyl acetate and isobutyl alcohol mixture varies with changes of pressure, the pressure swing distillation (PSD) process is recommended to separate the isobutyl acetate-isobutyl alcohol mixture. In order to reduce the energy consumption of conventional PSD process, a novel energy saving SHR-PSD process is designed by applying the self-heat recuperation technology (SHRT) and the heat integration of the SHR-PSD process is designed via the heat exchanger network (HEN). The energy consumption of the SHR-PSD process is compared with that of conventional PSD process. The results reveal that the net energy consumption of the SHR-PSD process can be reduced by 58.30% compared with that of conventional PSD process, the SHR-PSD process can also save 37.89% of TAC compared with that of conventional PSD process. Moreover, the CO₂ emissions of the SHR-PSD process can be greatly reduced compared with the conventional PSD process.

Key words: self-heat recuperation technology; pressure swing distillation; energy consumption; TAC; CO₂ emissions; energy saving

在化工分离过程中,精馏是最普遍使用的分离方法,是根据液体混合物中各组分的相对挥发度不同的原理来分离混合物^[1]。很多共沸物的共沸组成会随压强而改变,所以在理论上可以通过改变压强的方法来分离共沸物。变压精馏就是利用这一特性,利用两塔的压力差来改变共沸物的组成,因而可以有效分离共沸物^[2]。

乙酸异丁酯是一种重要的基本有机化工原料,广泛应用于医药、涂料等行业^[3]。在乙酸异丁酯生产过程中存在副反应产生异丁醇。由于乙酸异丁酯-异丁醇形成二元共沸物,应用常规的精馏方法难以对其进行有效的分离,可采用变压精馏对其进行分离^[4]。但是在传统的变压精馏过程中,塔顶蒸汽的冷凝热通常被冷却水带走而造成大量热量损失,而塔釜液气化又需要大量热量。

Kansha 等^[5]在 2009 年提出一种“自热回收”理论。Fu 等^[6]把自热回收技术应用到生物柴油生产过程中,和传统的生物柴油生产工艺相比,基于自热回收技术的生物柴油生产工艺能节省 71% 的能耗。Song 等^[7]把自热回收技术应用到 CO₂ 的变压吸附过程中,和传统的 CO₂ 变压吸附流程相比,基于自热回收技术的变压吸附流程能节省能耗到 40%。Liu 等^[8]将自热回收技术应用到生物质干燥系统中,和传统的干燥过程相比,基于自热回收技术的生物质干燥过程的能耗能大幅度降低。

用自热回收理论解决精馏、反应、干燥等领域的节能问题潜力巨大^[9],但是目前国内外研究很少。所以本文将自热回收理论应用到乙酸异丁酯和异丁醇变压精馏体系中。与传统的变压精馏流程进行对比,分析基于自热回收理论的变压精馏工艺的节

收稿日期:2017-10-25;修回日期:2018-02-23

基金项目:江苏省前瞻性联合研究项目(BY2016029-04)

作者简介:夏慧(1992-),男,研究生;叶青(1964-),女,教授,研究方向为化工分离过程,通讯联系人,huagonglou508@126.com。

能潜力。

1 变压精馏 (PSD) 流程

1.1 变压精馏 (PSD) 工艺流程

乙酸异丁酯、异丁醇混合物以 15.91 kmol/h 进料,乙酸异丁酯的摩尔分数为 48%。采用常压-减压两塔精馏流程来分离该混合物,减压塔(LPC)的操作压力为 20 kPa。常压塔(HPC)的塔底出料为乙酸异丁酯,摩尔分数为 99.5%,减压塔(LPC)的塔底出料为异丁醇,摩尔分数为 98.5%。减压塔塔顶物料返回常压塔继续精馏。

图 1 是变压精馏工艺流程图,由常压塔和减压塔组成。常压塔的塔板数为 43,减压塔的塔板数是 31,乙酸异丁酯和异丁醇的进料混合物在 H1 预热后从第 28 块板进入常压塔,在常压塔塔底得到高纯度的乙酸异丁酯。常压塔塔顶的组成接近常压下乙酸异丁酯和异丁醇的共沸物组成。常压塔塔顶的物流在 Cooler 2 冷却后作为原料从第 6 块板进入减压塔,在减压塔塔底得到高纯度的异丁醇。减压塔顶的组成接近减压条件的乙酸异丁酯和异丁醇的共沸物组成。减压塔塔顶的物流在 H2 加热后从第 9 块板循环到常压塔。在这个过程中,加热器 H1、H2,再沸器 HPC-B、LPC-B 均使用低压蒸汽作为加热热源,而冷却器 Cooler 1-3,冷凝器 HPC-C、LPC-C 均使用冷却水作为冷却介质,消耗了大量的冷、热公用工程。

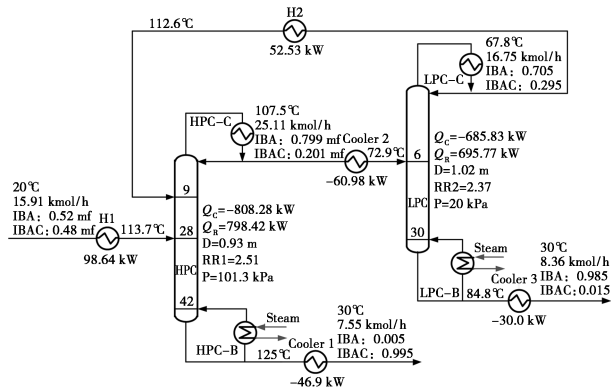


图 1 乙酸异丁酯和异丁醇变压精馏流程图

1.2 变压精馏 (PSD) 流程的用能分析

温焓图可以用来对变压精馏流程的能耗进行分析^[10]。温焓图可以表示物流的特性,以温度 T 为纵坐标,焓为横坐标。热物流的走向从高温到低温,冷物流的走向从低温到高温。如图 2 所示,横坐标之间的差值表示焓变;纵坐标之间的差值便是温差。此时,热物流与冷物流在 H 轴上的投影完全没有重

叠的部分。这就表示在变压精馏基础流程的过程中,热量没有充分利用,所以,全部的冷物流由热公用工程加热,全部的热物流则由冷公用工程冷却。此时,加热公用工程提供的热量 Q_H 和冷却公用工程所提供的冷却量 Q_{CW} 达到最大值。从图 2 也可以看出变压精馏流程需要的冷公用工程为 1 632.89 kW,热公用工程为 1 645.36 kW。

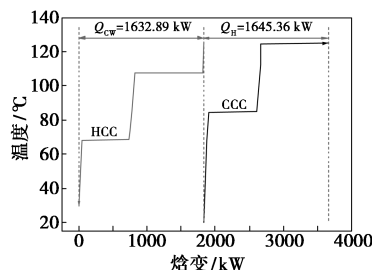


图 2 变压精馏的温焓图

2 基于自热回收理论的变压精馏 (SHR-PSD) 工艺

2.1 基于自热回收理论的变压精馏 (SHR-PSD) 工艺流程

基于自热回收理论的变压精馏工艺是将精馏过程产生的塔顶蒸汽经压缩机压缩后,提高蒸汽的压力、温度和焓值,再将此高温高压蒸汽给再沸器和预热器加热,充分利用蒸汽的潜热和显热,以达到大幅度节能的效果。本文将基于自热回收理论的变压精馏工艺应用于乙酸异丁酯-异丁醇体系的分离。

从图 3 可见,高压塔的塔顶蒸汽经 COM1 压缩后,形成高温高压蒸汽,此蒸汽通过塔釜再沸器释放热量直接给塔釜供热,然后再经过 Cooler 2 进一步降温后,部分回流,部分进料到减压塔。减压塔的塔顶蒸汽经 COM2 压缩后,形成高温高压蒸汽,此蒸汽通过塔釜再沸器释放热量直接给塔釜供热,然后再经过 Cooler 4 进一步降温后,部分回流,部分经过 H2 加热后循环到常压塔进一步精馏。该工艺充分利用了塔顶蒸汽的潜热,不仅省去了大量的新鲜蒸

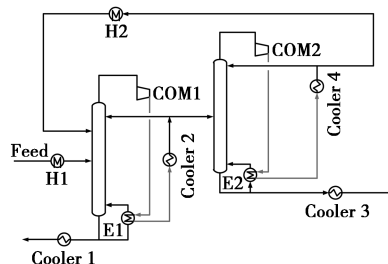


图 3 基于自热回收技术的变压精馏工艺流程

汽的使用,同时还节省了部分塔顶冷却水,大幅度提高了节能效果。

2.2 基于自热回收技术的变压精馏系统的能耗分析

图4是基于自热回收技术的变压精馏系统的能耗分析,横坐标之间的差值表示焓变;纵坐标之间的差值便是温差。图4中的阴影部分表示热物流与冷物流在H轴上的投影有重叠的部分。这就表示在阴影部分范围内,热物流的热量可以给冷物流加热,所以在阴影区域内,热物流避免了额外冷公用工程的使用,冷物流避免了额外热公用工程的使用。在图4中,阴影区域以外的区域显示的是物流需要被冷却的区域,这部分需要消耗207.4 kW的冷公用工程。

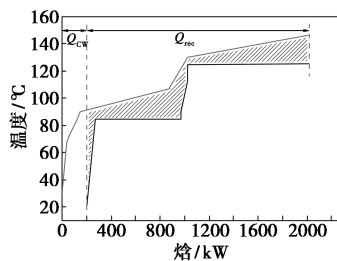


图4 基于自热回收技术的T-Q示意图

总复合曲线能够很直接地用来观察过程中能循环使用的热量和冷热公用工程^[11]。图5显示的是基于自热回收技术的变压精馏系统的总复合曲线,图5中的阴影部分称为“口袋”,表明系统内部冷热物流可以交换的能量。根据图5,这个过程不需要消耗热公用工程,这个过程消耗的冷公用工程为207.4 kW。

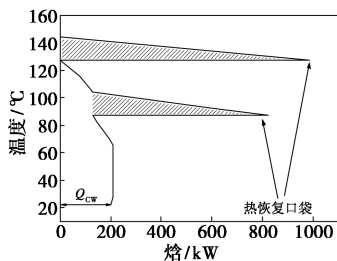


图5 基于自热回收技术的总复合曲线

2.3 换热网络设计

换热网络通常用来对过程的热集成进行设计^[12]。因此换热网络可以用来对基于自热回收技术的变压精馏系统进行热集成设计,这个过程换热网络设计是在Aspen Analyzer中完成的。图6是优化后的换热网络图,图7是结合换热网络的最终

流程图。

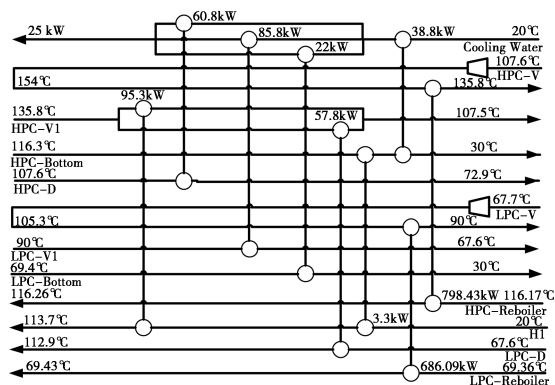


图6 SHR-PSD流程的换热网络设计图

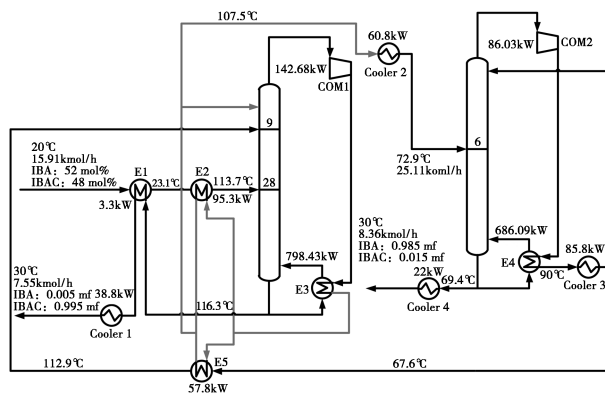


图7 SHR-PSD流程的最终流程图

乙酸异丁酯和异丁醇的进料混合物在E1和E2预热到113.7℃从第28块板进入常压塔,在常压塔塔底得到摩尔分数为0.995的乙酸异丁酯,常压塔塔底产品首先给E1加热,然后在Cooler 1中冷却到30℃。常压塔塔顶蒸汽在COM1加压形成高温高压蒸汽,此蒸汽在E3中冷凝放热,这样E3中所需要的798.43 kW的加热量全部由常压塔塔顶蒸汽的冷凝热提供,极大地节约了低压蒸汽的用量。塔顶蒸汽在E3释放热量后,多余的显热可以给E2和E5加热,这时,塔顶蒸汽冷却到107.5℃,部分回流,部分在Cooler 2作用下冷却到72.9℃从减压塔的第6块塔板进料到减压塔,在减压塔塔底得到摩尔分数为0.985的异丁醇,减压塔塔底产品在Cooler 4的作用下冷却到30℃。减压塔塔顶蒸汽在COM2加压形成高温高压蒸汽,此蒸汽在E4中冷凝放热,这样E4中所需要的686.09 kW的加热量全部由减压塔的塔顶蒸汽的冷凝热来提供,大大减少了低压蒸汽的使用。塔顶蒸汽在E4中释放热量后在Cooler 3中冷却至回流温度,部分回流到减压塔的塔顶,部分在E5加压回流到常压塔的第9块塔板。在这个

过程中,常压塔和减压塔的塔顶蒸汽在压缩机加压后可以直接给塔釜再沸器供热,极大地节约了低压蒸汽的用量。

3 经济评价方法

能耗(Q_{Cons})通常用来评价流程的节能效果。根据文献[13],能耗可以根据如下公式进行计算:

$$Q_{\text{Cons}} = Q_{\text{R}} + 3Q_{\text{Comp}}$$

式中, Q_{R} 为再沸器的热负荷; Q_{Comp} 为压缩机的功。

年度总费用(TAC)通常用于计算设备投资以及能耗。根据文献[14],TAC可以通过如下公式进行计算:

$$\text{TAC} = \text{资本成本} / \text{投资回收期} + \text{能耗成本}$$

式中,资本成本包括塔费用、设备费用、压缩机费用;能耗成本包括蒸汽费用、冷凝水费用、电费,投资回收期为3年。

二氧化碳排放量 $[\text{CO}_2]_{\text{Emissions}}$ 是可以用来分析二氧化碳排放的一个关键因素。二氧化碳排放量一般与能源投入有关。在工业上,蒸汽通常是由燃烧化石燃料产生的,电能一般是由热能提供的。根据文献[15],蒸汽燃烧消耗的二氧化碳可以计算为224 kg/t,电能消耗的二氧化碳可以计算为51.1 kg/GJ。

4 结果对比

PSD流程和SHR-PSD流程从能耗(Q_{Cons})、二氧化碳排放量($[\text{CO}_2]_{\text{Emissions}}$)、年度总费用(TAC)等方面进行对比,表1显示了2种流程的对比结果。和PSD流程相比,SHR-PSD流程能节省58.30%的能耗。SHR-PSD流程也能大大减少二氧化碳的排放量。在SHR-PSD流程中,由于使用了压缩机,所以,SHR-PSD流程的总设备费用(TCC)要大于PSD流程。但是,精馏塔的塔顶蒸汽在压缩机加压后可以直接给塔釜物流加热,大大减少了热公用工程的使用,所以SHR-PSD流程的年度操作费用(AOC)要远远小于PSD流程的AOC。和PSD流程相比,SHR-PSD流程能节省37.89% TAC。因此,SHR-

表1 2种流程的能耗、二氧化碳排放量、年度总费用对比

项目	PSD 流程	SHR-PSD 流程
能耗(Q_{Cons})/kW	1645.36	686.13
二氧化碳排放量($[\text{CO}_2]_{\text{Emissions}}$)/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	410.73	42.07
总设备投资(TCC)/万美元	71.8	130.0
年度操作费用(AOC)/万美元	41.2	8.5
年度总费用(TAC)/万美元	55.6	34.5

PSD有更好的经济效益。

5 结论

对变压精馏技术和基于自热回收技术的变压精馏技术对乙酸异丁酯-异丁醇共沸物的分离过程进行了模拟,利用T-Q曲线对过程的能耗进行了比较,利用年度总费用(TAC)对2个过程的经济效益进行了对比,并对2个过程的二氧化碳排放量进行了对比。

(1)和变压精馏(PSD)流程相比,带自热回收技术的变压精馏(SHR-PSD)流程使用了压缩机,减压塔和高压塔的塔顶蒸汽可以给塔釜物流加热,所以SHR-PSD流程的能耗大大降低,SHR-PSD流程能够节省58.30%的能耗。

(2)因为SHR-PSD流程能够大大节省蒸汽的使用,大大减少了二氧化碳的排放量,所以SHR-PSD流程是一种环境友好型的工艺。

(3)虽然在SHR-PSD流程中使用了2个压缩机,总的设备投资费用大于PSD流程,但是SHR-PSD流程中的操作费用要远远小于PSD流程,和PSD流程相比,SHR-PSD流程能节省37.89% TAC。因此,SHR-PSD有更好的经济效益。

参考文献

- [1] Perry R H, Green D W. Perry's chemical engineers' handbook [M]. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [2] Luyben W L. Pressure-swing distillation for minimum- and maximum-boiling homogeneous azeotropes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(33): 10881-10886.
- [3] 刘杰, 刘岗, 王洪志. 从异丙醇装置副产中分离精制异丙醚的工艺研究 [J]. 化工技术与开发, 2004, 33(5): 12-15.
- [4] Munoz R, Monton J B, Burguet M C, et al. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(2): 175-183.
- [5] Kansha Y, Tsuru N, Sato K, et al. Self-heat recuperation technology for energy saving in chemical processes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(16): 7682-7686.
- [6] Fu Q, Song C, Kansha Y, et al. Energy saving in a biodiesel production process based on self-heat recuperation technology [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 278: 556-562.
- [7] Song C, Kansha Y, Ishizuka M, et al. Conceptual design of a novel pressure swing CO_2 adsorption process based on self-heat recuperation technology [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 94: 20-28.
- [8] Liu Y, Aziz M, Kansha Y, et al. Application of the self-heat recuperation technology for energy saving in biomass drying system [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 117: 66-74.

(下转第198页)

司生产。

实验仪器:FM200 高剪切分散乳化机、LC-223 电热恒温鼓风干燥箱、XS204 电子天平、DPY-3ZT 全自动破乳剂评选及电脱盐性能测试仪、JFH-2A 全自动混合器等。

实验方法:针对老化原油破乳脱水的评价采用瓶试法进行,通过测定在相同时间内不同药剂的油水分分离速度进行比较,同时观察不同药剂的出水水质及挂壁现象。该方法参考《SY/T 5281—2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》进行。

2 结果与讨论

2.1 蓬莱老化原油一般性质

实验中所选原油为渤海蓬莱油田老化原油,具体原油性质如表 1 所示。

表 1 蓬莱老化原油一般性质

分析项目	分析数据	分析项目	分析数据
20℃ 密度/(g·cm ⁻³)	0.9575	元素分析/%	
40℃ 黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	483.6	C	85.04
盐含量/(mg·L ⁻¹)	1013.7	H	12.03
水分/%	47.5	S	0.449
残炭/%	7.68	N	0.375
沥青质/%	1.54	金属元素分析/(μg·g ⁻¹)	
胶质/%	35.08	Fe	2660
沉淀物/%	1.88	Ca	719
凝点/℃	-24	Na	4929
酸值/(mg·g ⁻¹)	4.6	Mg	448
灰分/%	1.43	Si	960
		P	80.2
		Al	537

针对表 1 蓬莱老化原油性质进行分析可知,该老化原油 20℃ 密度为 0.957 5 g/cm³,属于重质原油;老化油含水量为 47.5% 左右,盐含量高达 1 013.7 mg/L,同时老化油中的铁、钙、钠、镁含量远高于正常原油含量。由于老化油中过高的金属含量,导致其沉淀物含量高达 1.88%,灰分含量高达

1.43%。另外值得注意的是,未经过任何处理的老化油中 P 含量为 80.2 mg/L, Ni 含量为 34.6 mg/L, Al 含量为 537 mg/L 等。因此,需要特别注意对下游炼厂加工的影响。

该老化油中胶质、沥青质以及硫、氮和金属化合物等天然乳化剂的存在,有利于在油水界面形成稳定的界面膜;另外,该老化油的酸值高达 4.6 mg/g,这些有机酸同含金属的微小颗粒(如氧化铁、硫化亚铁、硫酸钙等)产生很强的化学作用,将固体颗粒物分散在油水界面,形成强度更高的界面膜,从而使得单纯靠重力自然沉降分离几乎不可能实现。

综上所述,蓬莱老化油性质具有“四高”的特点,即密度、黏度、胶质、沥青质含量高;另外老化油中除了含大量的胶质、沥青质,还含有较高的 Fe、Na、Ca、Mg 等金属元素,这些因素正是引起老化油高含水、脱水难的主要因素。为了达到破乳脱水效果,从脱出金属元素的影响机理入手筛选适当的化学药剂并结合破乳剂协同使用^[3],来降低老化油乳状液的稳定性,达到破乳脱水目的。

2.2 化学法处理蓬莱老化油脱水实验

通过对渤海蓬莱油田老化原油的形成原因进行分析可知,该老化油成分复杂,含有许多导电性较强的金属离子等机械杂质,造成破乳脱水困难。为了达到破乳脱水目的,实验计划首先采用不含磷的化学药剂对老化油中的杂质络合脱出,然后加入破乳剂进行热化学沉降破乳脱水。

按照配方 1 号(500 μg/g 复合络合剂 1[#]+2 000 μg/g TS860F 破乳剂)对上游现场 2P、5S 不同乳化油舱的老化油进行化学药剂脱水效果对比考察。实验中分别取 2P 舱、5S 舱老化油于样品瓶中,编号 1~4 号,然后加入配方 1 号化学药剂用量于各样品瓶中,用手摇动 80 次。将各样品瓶放入 65℃ 恒温水浴中进行热化学沉降,记录不同时间的脱水效果。实验结束后取油水界面乳化层上部老化油进行分析,结果见表 2 所示。

(上接第 196 页)

- [9] Matsuda K, Kawazuishi K, Hipochi Y, *et al.* Advanced energy saving in the reaction section of the hydro-desulfurization process with self-heat recuperation technology [J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(16): 2300-2305.
- [10] Smith R. Chemical process: Design and integration [M]. John Wiley & Sons, 2005.
- [11] Johnson E. Sustainability in the chemical industry [M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] 张俊峰, 罗雄麟. 换热网络设计方法的研究进展 [J]. 化工进展, 2005, 24(6): 625-628.

- [13] Iwakabe K, Nakaiwa M, Huang K, *et al.* Performance of an internally heat-integrated distillation column (HIDiC) in separation of ternary mixtures [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006, 39(4): 417-425.
- [14] Luyben W L. Distillation design and control using Aspen simulation [M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [15] Waheed M A, Oni A O, Adejuyigbe S B, *et al.* Performance enhancement of vapor recompression heat pump [J]. Applied Energy, 2014, 114: 69-79. ■