

低共熔溶剂萃取精馏分离 乙醇-水共沸物的研究

王祥祥, 韩东敏*, 张倩, 郭莉莉, 王硕
(中国石油大学胜利学院化学工程学院, 山东 东营 257061)

摘要: 分别以氯化胆碱/甘油(摩尔比为 1:2)低共熔溶剂(Reline)和乙二醇为萃取剂,对乙醇脱水萃取精馏过程进行模拟研究,并以最小年度总费用 TAC 为目标函数,对 2 种工艺流程进行优化,得到了最优的操作条件。结果表明,与乙二醇萃取精馏流程相比,Reline 萃取精馏中萃取剂用量降低 20%,能消耗费用降低 21.68%,年度总费用 TAC 降低 19.66%,具有明显的节能优势。对 Reline 常规萃取精馏进行节能研究,发现对该流程进行换热网络优化后,可使年总费用 TAC 下降 7.95%;而隔壁塔并不能降低整个过程的年总费用。

关键词: 低共熔溶剂; 萃取精馏; 无水乙醇; Aspen Plus; 节能

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0223-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.051

Extractive distillation of ethanol-water azeotrope with low transition temperature mixtures

WANG Xiang-xiang, HAN Dong-min*, ZHANG Qian, GUO Li-li, WANG Shuo

(School of Chemical Engineering, Shengli College, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: The separation of ethanol and water by extractive distillation is designed and simulated by Aspen Plus with low transition temperature mixtures (LTTMs, choline chloride/urea = 1:2) and ethylene glycol as extractant, respectively. Also, the minimal total annual cost (TAC) is used as the objective function to find the optimal design for these two extractive distillation systems. The results show that compared with ethylene glycol process, the usage amount of extractant in LTTMs process is 20% less, the operation cost is 21.68% lower and the total annual cost is 19.66% lower, indicating an economic advantage. In order to reduce TAC of the LTTMs extractive distillation process, various measures are taken. After the heat exchange network is optimized, TAC can be reduced by 7.95%. However, the extractive dividing wall column distillation process cannot be helpful to reduce TAC by using such measurement. The results provide a design reference and theory basis for the industrial design of extractive distillation process to separate ethanol and water mixture.

Key words: low transition temperature mixtures; extractive distillation; absolute ethanol; Aspen Plus; energy conservation

乙醇是一种重要的有机化工原料和化工溶剂。在乙醇的生产及提浓过程中经常遇到乙醇与水的分离问题,但常压条件下乙醇与水在 78.15℃ 会形成共沸物。传统精馏方法难以得到高纯度乙醇,工业上常用于制备无水乙醇的方法包括萃取、萃取精馏、共沸精馏、膜分离、分子筛吸附法等^[1-2]。其中,萃取精馏被广泛应用于乙醇脱水过程中^[3]。

萃取精馏中,萃取剂的选择是萃取精馏的关键^[4]。目前用于乙醇脱水的萃取剂主要包括乙醇^[5]、甘油^[6]、无机盐、无机盐与有机溶剂的混合物、离子液体^[7-8]、低共熔溶剂(LTTMs)等。近年

来,低共熔溶剂作为萃取剂逐渐成为研究热点。在醇水体系的萃取精馏中,Kroon 课题组^[9-10]第一次测定了 LTTMs 对乙醇-水体系气液相平衡的影响,指出适宜的 LTTMs 可打破乙醇和水的共沸;章连众课题组^[11]也研究了不同醇-水-低共熔溶剂体系的气液相平衡问题,指出低共熔溶剂用于醇水共沸体系的萃取精馏具有独特的优势。然而,以 LTTMs 作为萃取剂的研究多集中在气液相平衡数据的测定上,而要实现工业应用必须要进行整个工艺流程的技术经济评价。本文中分别选用氯化胆碱/尿素(摩尔比为 1:2)低共熔溶剂(Reline)及乙二醇为萃

收稿日期:2018-08-22;修回日期:2019-01-02

作者简介:王祥祥(1996-),男,本科生;韩东敏(1989-),女,硕士,讲师,从事化工传质与分离的研究,通讯联系人,0546-7396241, dongminzi@126.com。

萃取剂,基于 Aspen Plus 软件对乙醇-水共沸物萃取精馏过程进行模拟优化,考察低共熔溶剂作为萃取剂的优势,并对该萃取精馏过程进行节能研究,为低共熔溶剂萃取精馏过程的工业应用提供设计理论。

1 流程模拟

1.1 热力学模型

低共熔溶剂 Reline 的物性参数,如分子量、沸点、临界常数(T_c 、 P_c 、 V_c)、偏心因子等,均来自文献[12-13],并列于表 1。再者,热力学模型的选择关系到模拟的准确性,本文中可选择 NRTL 方程,其二元交互参数见表 2^[1]。乙二醇的物性参数及 NRTL 方程的二元交互参数选择 Aspen 内置的数据。

表 1 低共熔溶剂 Reline 的热力学参数

	M_w	T_b / K	T_c / K	P_c / MPa	V_c /($\text{cm}^3 \cdot$ mol^{-1})	ω	凝固 点/K
Reline	86.58	445.6	644.4	4.935	0.661	0.952	285.15

表 2 乙醇/水/Reline 体系的二元交互参数

组分 i	乙醇	水	乙醇
组分 j	水	Reline	Reline
A_{ij}	0	0	0
A_{ji}	0	0	0
B_{ij}	-29.228	145.898	7698.22
B_{ji}	613.423	-672.841	502.646
C_{ij}	0.3	0.3	0.3

1.2 工艺流程

乙醇脱水萃取精馏流程由萃取精馏塔和溶剂回收塔组成(图 1)。原料进料量为 3 000 kg/h,乙醇占质量分数 60%,经分离后,要求乙醇、水及萃取剂的质量分数均达到 99.9%。

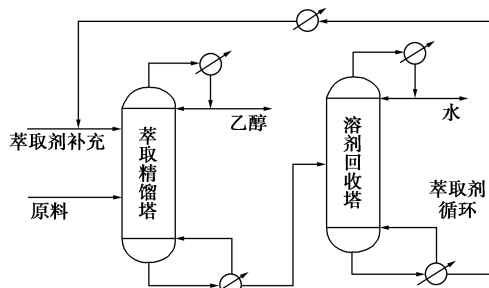


图 1 乙醇脱水萃取精馏工艺流程

2 工艺参数优化

2.1 年总费用模型

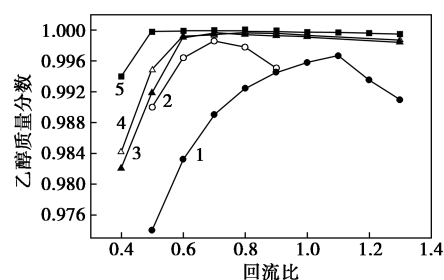
以最小年度总费用(total annual cost, TAC)为目标函数对工艺参数进行优化。 TAC 的计算公式如下:

$$TAC = TCC/i + TOC \quad (1)$$

式中, TCC 为设备费用,主要包括塔设备、冷凝器、再沸器和冷却器的费用; i 为固定资本回收期,本文中取回收期为 3 年; TOC 为年操作费用,主要包括蒸汽消耗费用,其中高压蒸汽(537 K)的价格为 9.88 美元/GJ,中压蒸汽(457 K)的价格为 8.22 美元/GJ,低压蒸汽(433 K)的价格为 7.88 美元/GJ。此外,考虑到隔壁塔结构的复杂性,隔壁塔塔设备成本乘以 1.2 倍的校正系数^[14]。

2.2 萃取剂用量的确定

萃取剂的用量关系到产品的纯度及整个装置的能耗,利用灵敏度分析考察萃取剂用量及回流比对产品乙醇质量分数的影响,结果如图 2 所示。由图可知,在不同萃取剂流量下,随着回流比的增大,塔顶乙醇质量分数先增大后减小;再者,为了保证乙醇质量分数大于 99.9%,萃取剂的流量必须大于 1 200 kg/h。



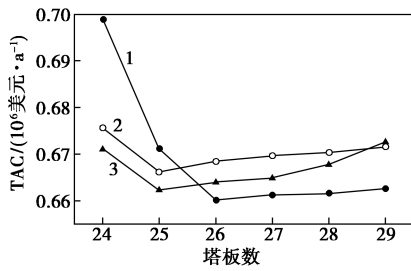
1— $S_1 = 1\ 000\ \text{kg/h}$; 2— $S_2 = 1\ 100\ \text{kg/h}$; 3— $S_3 = 1\ 200\ \text{kg/h}$;

4— $S_4 = 1\ 300\ \text{kg/h}$; 5— $S_5 = 1\ 400\ \text{kg/h}$

图 2 萃取剂流量及回流比对乙醇产品质量分数的影响

2.3 萃取精馏塔塔板数的优化

精馏塔塔板数与年度总费用 TAC 密切相关,在保证达到各产品纯度的前提下,考察精馏塔塔板数及萃取剂流量对年总费用 TAC 的影响,结果如图 3 所示。由图可知,在不同萃取剂流量下,随着塔板数的增多, TAC 呈现先减小后增大的趋势,当萃取剂流量为 1 200 kg/h,萃取精馏塔塔板数为 26 时, TAC 最低。



1— $S_1=1\ 200\ \text{kg/h}$; 2— $S_2=1\ 400\ \text{kg/h}$; 3— $S_3=1\ 300\ \text{kg/h}$

图 3 萃取剂流量及萃取精馏塔塔板数对 TAC 的影响

2.4 溶剂回收塔塔板数的优化

在满足产品纯度要求的前提下,考察溶剂回收塔塔板数对年度总费用 TAC 的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,当溶剂回收塔塔板数为 7 时,年总费用最小。

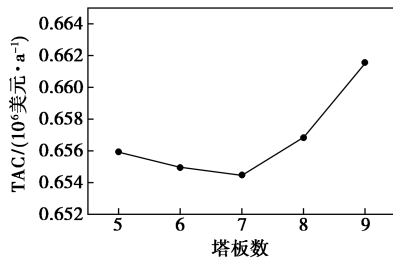


图 4 溶剂回收塔塔板数对 TAC 的影响

3 Reline 工艺节能研究

3.1 换热网络优化 (OHCED)

为了降低整个过程的能耗费用,将溶剂回收塔塔底高温萃取剂与原料进行换热,一方面降低萃取剂的温度,另一方面提高原料进料温度,以降低萃取精馏塔再沸器的能耗,具体流程见图 5。以最小年总费用 TAC 为目标函数对该过程进行优化,优化后的结果见表 3。

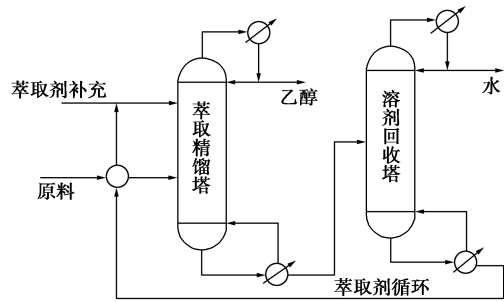


图 5 换热网络优化流程

3.2 隔壁塔萃取精馏 (EDWC)

为了降低常规萃取精馏流程的能耗及年总费用,考察隔壁塔在 Reline 萃取精馏过程中的应用,图 6 给出了萃取隔壁塔的流程示意图。以最小年总费用 TAC 为目标函数对隔壁塔进行优化,优化后的结果见表 3。

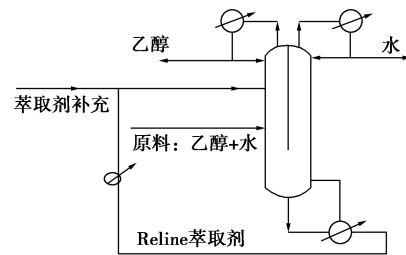


图 6 隔壁萃取精馏塔的流程

4 过程优化结果

通过上述分析,得到以低共熔溶剂为萃取剂时常规萃取精馏流程 (Reline CED)、换热网络优化后的萃取精馏流程 (OHCED) 及隔壁塔萃取精馏流程 (EDWC) 最优的操作参数;再者,对于以乙二醇为萃取剂的萃取精馏过程 (EG CED) 以同样的方法进行模拟优化。为方便比较,4 种工艺流程优化后的操作参数及经济费用情况均列于表 3。

表 3 不同萃取剂条件下萃取精馏流程参数比较

参数	Reline CED		EDWC		OHCED		EG CED	
	EDC	ERC	主塔	副塔	EDC	ERC	EDC	ERC
萃取剂流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	1200	—	1200	—	1200	—	1500	—
操作压力/MPa	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
塔板数	26	7	30	7	26	7	30	8
原料进料位置	20	3	21	3	20	3	25	4
萃取剂健康 TSS]3	—	3	—	3	—	5	—	—
回流比	0.5	0.07	0.5	0.06	0.53	0.05	1.6	0.2
再沸器热负荷/MW	0.814	0.972	1.720	—	0.643	0.952	1.337	1.006
冷凝器热负荷/MW	-0.635	-0.815	-0.609	-0.799	-0.647	-0.796	-1.1	-0.906

续表

参数	Reline CED		EDWC		OHCED		EG CED	
	EDC	ERC	主塔	副塔	EDC	ERC	EDC	ERC
操作费用/(10 ⁶ 美元·a ⁻¹)	0.502		0.446		0.454		0.641	
设备费用/10 ⁶ 美元	0.456		0.643		0.444		0.518	
TAC/(10 ⁶ 美元·a ⁻¹)	0.654		0.661		0.602		0.814	

由表 3 可知,在达到相同的产品纯度要求前提下,采用低共熔溶剂 Reline 为萃取剂时,用量为 1 200 kg/h,比乙二醇流量减少 20%;对比 2 种工艺的能耗及总年度费用可知,Reline 工艺的能耗费用为 0.502×10^6 美元/a,比乙二醇工艺降低了 21.68%;Reline 工艺的年度总费用 TAC 为 0.654×10^6 美元/a,比乙二醇工艺降低了 19.66%。综合分析,Reline 工艺萃取剂用量更少、能耗更低、年总费用也更低,因此采用低共熔溶剂 Reline 作为乙醇脱水萃取精馏萃取剂有一定的应用前景。

对 Reline 常规萃取精馏的节能研究发现,通过对常规萃取精馏过程进行换热网络优化后,再沸器热负荷下降 10.7%,操作费用降低 9.6%,年总费用下降 7.95%,具有较好的节能效果;再者,虽然隔壁塔萃取精馏可以降低能耗费用(降低 11.5%),但由于隔壁塔结构更为复杂,设备费用反而有所增加,最终导致年总费用 TAC 增加了 1.06%,因此隔壁塔在 Reline 萃取精馏中并不能起到很好的节能效果。

5 结论

(1)以氯化胆碱/尿素(摩尔比为 1:2)低共熔溶剂 Reline 为萃取剂,利用 Aspen Plus 软件模拟研究了乙醇脱水萃取精馏过程。结果表明,与传统萃取剂乙二醇相比,低共熔溶剂 Reline 对乙醇/水体系的选择性更大;以最小年度总费用 TAC 为优化目标,对 Reline 萃取精馏流程进行优化,在萃取精馏塔塔板数为 26,回流比为 0.5,溶剂回收塔塔板数为 7,回流比为 0.07,萃取剂流量为 1 200 kg/h 条件下,年总费用最低,为 0.654×10^6 美元/a。

(2)与乙二醇萃取精馏流程相比,Reline 萃取精馏中萃取剂用量降低 20%,能耗费用降低 21.68%,年度总费用 TAC 降低 19.66%,具有明显的节能优势。

(3)对 Reline 萃取精馏进行换热网络优化后,可有效降低整个过程的能耗,使年总费用 TAC 下降 7.95%;而 Reline 隔壁塔萃取精馏并不能有效降低整个过程的年总费用。

参考文献

- [1] Peng Y, Lu X Y, Liu B J, et al. Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2017, 448: 128-134.
- [2] Rodriguez N R, Gonzalez A S B, Tijssen P M A, et al. Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2015, 385: 72-78.
- [3] Kumar S, Singh N, Prasad R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2010, 14: 1830-1844.
- [4] Zhu Z Y, Ri Y S, Jia H, et al. Process evaluation on the separation of ethyl acetate and ethanol using extractive distillation with ionic liquid[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 181: 44-52.
- [5] 林子昕, 安星, 安维中, 等. 萃取精馏制取无水乙醇过程不同节能方案的对比[J]. *化工进展*, 2018, 37(5): 2016-2022.
- [6] 冯树波, 赵亚男. 萃取精馏沸点对于萃取精馏制取无水乙醇总能耗的影响分析[J]. *计算机与应用化工*, 2015, 32(7): 851-854.
- [7] Gjineci N, Boli E, Tzani A, et al. Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 424: 1-7.
- [8] 李静, 王克良, 连明磊, 等. [DMIM]MS 萃取精馏制取无水乙醇的过程模拟[J]. *现代化工*, 2018, 38(2): 20-24.
- [9] Francisco M, Gonzalez A S B, Kroon M C, et al. Comparison of a low transition temperature mixture (LTTM) formed by lactic acid and choline chloride with choline lactate ionic liquid and the choline chloride salt: Physical properties and vapour-liquid equilibria of mixtures containing water and ethanol[J]. *RSC Adv*, 2013, 3: 23553-23561.
- [10] Rodriguez N R, Gonzalez A S B, Kroon M C, et al. Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2015, 385: 72-78.
- [11] 章连众, 邓东顺, 张卫东, 等. 低共熔溶剂存在下醇水共沸体系气液相平衡[C]. 中国化学会第十七届全国化学热力学和热分析学术会议, 2014.
- [12] Leron R B, Li M H. Molar heat capacities of choline chloride-based deep eutectic solvents and their binary mixtures with water[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 530: 52-57.
- [13] Mirza N R, Nicholas N J, Wu Y, et al. Estimation of normal boiling temperatures, critical properties, and acentric factors of deep eutectic solvents[J]. *J Chem Eng Data*, 2015, 60: 1844-1854.
- [14] Zhang H, Ye Q, Qin J W, et al. Design and control of extractive dividing-wall column for separating ethyl acetate-isopropyl alcohol mixture[J]. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2014, 53: 1189-1205. ■