

常规变压精馏和变压热集成精馏 分离乙腈和水的模拟

高晓新*, 王天宇, 陈梦圆, 李涛, 杨德明
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:利用 Aspen Plus 软件对乙腈和水的分离分别采用常规变压精馏工艺和变压热集成精馏工艺进行模拟, 选用 UNIQUE 物性方法进行计算, 以能耗最低为目标函数, 满足乙腈和水的质量分数都不低于 99%, 对常规变压精馏和变压热集成精馏进行了分析, 从而确定最佳工艺。对于常规变压精馏工艺, 高压塔理论板数为 14, 进料板位置 9, 回流比 1.1; 常压塔理论板数为 12, 进料板位置 8, 回流比 1.6。对于变压热集成精馏工艺, 高压塔进料板位置为 7, 回流比为 1.17; 常压塔进料板位置为 8, 回流比为 1.6。与常规变压精馏相比, 变压热集成精馏再沸器能耗降低 49.75%, 冷凝器能耗降低 51.53%, 且无需增加再沸器和冷凝器。

关键词:乙腈-水; 变压精馏; 变压热集成; 节能

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)05-0219-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.048

Simulation for separation of acetonitrile-water by conventional pressure-swing distillation and pressure-swing heat integrating distillation

GAO Xiao-xin*, WANG Tian-yu, CHEN Meng-yuan, LI Tao, YANG De-ming
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The separation of acetonitrile-water mixture is simulated by Aspen Plus software using conventional pressure-swing distillation process and pressure-swing heat integrating distillation process, respectively. Selecting UNIQUE physical property method to calculate, taking the lowest energy consumption as the objective function and meeting the requirements that both the mass fractions of acetonitrile and water are not less than 99%, the conventional pressure-swing distillation process and the pressure-swing heat integrating distillation process are analyzed to determine the optimum process. As for the conventional pressure-swing distillation process, the number of theoretical plates, the feed plate and the reflux ratio are 14, 9th plate and 1.1, respectively in the high pressure column; and the number of theoretical plates, the feed plate and the reflux ratio are 12, 8th plate and 1.6, respectively in the atmospheric column. As for the pressure-swing heat integrating distillation process, the feed plate and the reflux ratio are 7th plate and 1.17 respectively in the high pressure column; and the feed plate and the reflux ratio are 8th plate and 1.6 respectively in the atmospheric column. Compared with the conventional pressure-swing distillation process, the pressure-swing heat integrating distillation process can reduce energy consumption of the reboiler by 49.75% and energy consumption of the condenser by 51.53%. In addition, it is not necessary to add reboiler and condenser.

Key words: acetonitrile-water; pressure-swing distillation; pressure-swing heat integrating distillation; energy conversation

近年来,一些学者比较了不同的均相和非均相夹带剂,用于分离乙腈生产装置的产品混合物^[1-2],提高乙腈的回收率和纯度,其纯度是作为溶剂应用所需的 99%。Shen 等^[3]、Zhang 等^[4]、Luyben 等^[5]使用不同的方法来分离二元共沸混合物,例如渗透蒸发、吸附、变压精馏、萃取精馏和均相或非均相共沸精馏,以及结合这些选择的混合方法。渗透蒸发是一种在膜的辅助下分离近沸混合物或共沸物的节能方法,但是不利于大规模分离,而膜再生非常困难以至于很难适合于工业生产。

采取变压精馏能分离最小沸点或最大沸点共沸物^[6-8]。Zhang 等^[9]研究了四氢呋喃/甲醇、正庚烷/异丁醇和甲苯/乙醇的实例中的变压精馏性能。

Luyben^[10]以四氢呋喃/水、丙酮/甲醇和二异丙醚/异丙醇为例,研究了变压精馏过程的稳态以及动态控制,Shirzad 等^[11]、Luyben^[10]和 Wang 等^[12]也分别用乙酸甲酯/甲醇、乙酸乙酯/乙醇、甲醇/氯仿和水/乙二胺的混合物进行了探索。然而,对分离最大沸点共沸物的经济性和可控性的研究相对少见,有些研究解决了(包括变压精馏)对含乙腈混合物的分离^[13-14],本文中将在已有基础上提出一种更加节能的方法来分离乙腈/水。

1 乙腈-水体系常规变压精馏工艺

1.1 乙腈-水体系基础数据及常规变压精馏流程

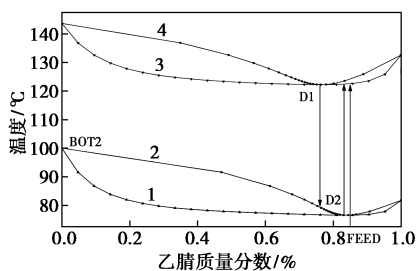
乙腈-水体系的处理量 2 500 kg/h,其中乙腈质

收稿日期:2019-07-11;修回日期:2020-03-03

作者简介:高晓新(1979-),男,博士,副教授,研究方向为化工分离及模拟计算研究,通讯联系人,0519-86330253, gxx@cczu.edu.cn。

量分数 85%、水质量分数 15%。分离要求为乙腈和水不低于质量分数 99%。常见的极性溶液由于液相非理想性较强,一般的状态方程并不适用,该类溶液中各组分的逸度可以通过活度系数模型来计算。乙腈和水体系是极性物系,因此选择活度系数法,最后确定 UNIQUAC 物性方程来模拟^[15]。

乙腈和水体系形成最小的共沸物,图 1 为乙腈-水体系在 101.325 kPa 和 400 kPa 下的气液平衡 T-x-y 图。从图中可以看出,在 101.325 kPa 时,共沸物的组成在 76.63℃ 时乙腈的质量分数为 82.52%。在 400 kPa 时,共沸物的组成在 121.45℃ 时乙腈的质量分数为 75.15%。从图中可以看出,改变压力能使共沸组成发生变化,因此可以使用变压精馏来获得高纯度产品。



1—y 101.325 kPa; 2—y 400 kPa; 3—x 101.325 kPa; 4—x 400 kPa

图 1 乙腈-水体系在 101.325 kPa 和 400 kPa 下的气液平衡 T-x-y 图

乙腈-水体系常规变压精馏的流程如图 2 所示,乙腈质量分数为 0.85 的乙腈-水混合物 F (与低压塔塔顶物流 D2 混合后) 进入高压塔,经过高压塔 HPC 的分离作用,在 HPC 塔底得到所要求的乙腈产品,塔顶出料 D1 为乙腈和水在此压力下的共沸物,该物流进入常压塔 LPC,经常压塔 LPC 的分离作用,在 LPC 塔底得到所要求的水,在塔顶形成常

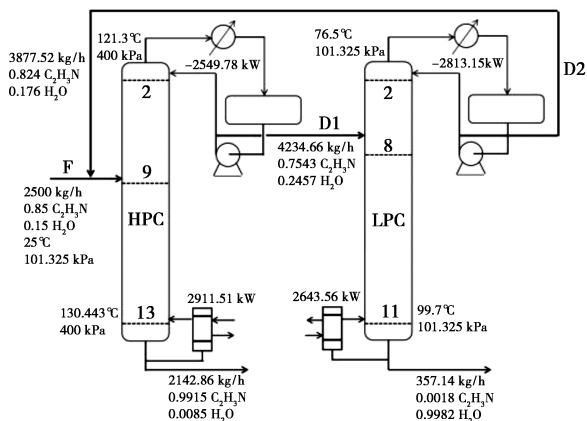


图 2 乙腈-水体系常规变压精馏流程

压下该体系的共沸物 D2,以循环液的形式和新鲜物料 F 混合后进入高压塔 HPC 中继续进行分离。

1.2 乙腈-水体系常规变压精馏理论塔板数的优化

理论塔板数是精馏分离工艺的一个重要指标,通常理论塔板数多有利于产品的分离,但是,随着理论塔板数的增大,设备的成本也会随之增大,因此计算了高压塔、常压塔理论板数对塔釜产品纯度的影响如图 3、图 4 所示。

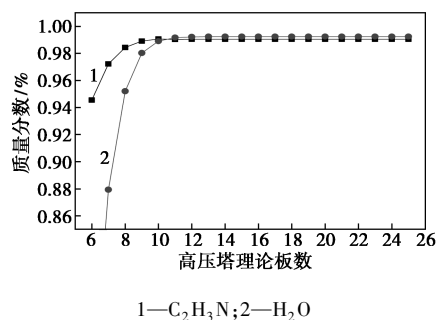


图 3 高压塔理论塔板数对分离效果的影响

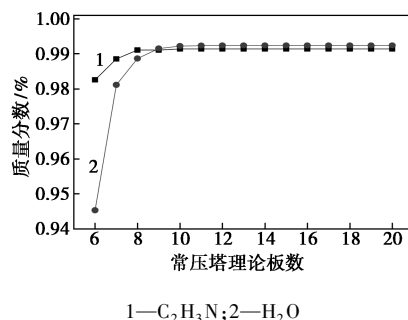


图 4 常压塔理论塔板数对分离效果的影响

由图 3 可知对于高压塔而言,理论塔板数的增多有利于乙腈的分离,当理论塔板数为 14 时,塔釜乙腈纯度超过 99%;当理论塔板数继续增大,乙腈纯度基本保持不变,但增加塔板数会增大设备费用,所以确定高压塔的塔板数为 14。

由图 4 可知对于常压塔理论塔板数对塔釜出料水的纯度的影响与高压塔相似。随着常压塔理论塔板数的增大,塔釜水的纯度逐渐升高。当达到 12 块板后,水的纯度基本呈平稳趋势。因此,常压塔的合理理论塔板数为 12。

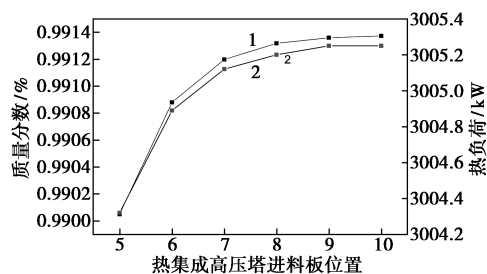
1.3 乙腈-水体系常规变压精馏进料板位置的优化

进料板位置对精馏过程的能耗产生一定的影响,适宜的进料板位置对产品的收率和纯度影响很大。因此选择合适的进料板位置对结果的优化产生影响。选取塔底产品组成为控制指标,进行灵敏度

塔塔顶流股(D2)换热后的液体一部分进入低压塔 LPC,经低压塔的分选作用,在塔底得到所需质量分数的水,低压塔塔顶形成共沸物 Recycle 流股和新鲜物料流股混合后进入高压塔进行分离。

2.2 乙腈-水体系变压热集成精馏进料料板位置的优化

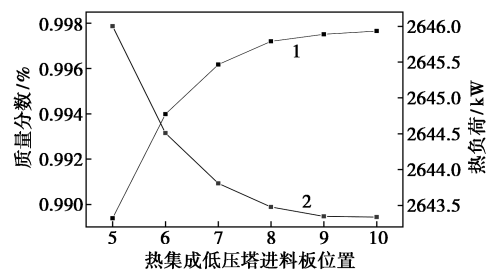
高压塔进料位置对乙腈质量分数和塔底再沸器热负荷的影响如图 10 所示,从图 10 中可以看出,当塔板位置增大,乙腈质量分数和塔釜热负荷均随之增大,当进料位置为 7 时,乙腈质量分数大于 99.1%,并且进料位置继续增大时乙腈质量分数变化不大。因此选择第 7 块塔板为进料位置。



1— C_2H_3N ; 2—热集成高压塔再沸器热负荷

图 10 高压塔进料位置对乙腈纯度和塔底再沸器热负荷影响

常压塔进料位置对乙腈质量分数和塔底再沸器热负荷的影响如图 11 所示,从图中可以看出,当进料板位置增大,乙腈质量分数增大,而常压塔再沸器热负荷一直减小,这是因为高压塔温度较高,塔顶出料温度比低压塔任何位置温度高。而在第 8 块塔板后,乙腈质量分数和塔釜热负荷基本不变,因此选择第 8 块塔板为常压塔进料位置。



1— C_2H_3N ; 2—热集成低压塔再沸器热负荷

图 11 常压塔进料位置对水纯度和塔底再沸器热负荷影响

2.3 常规变压精馏和变压热集成精馏工艺的对比

通过常规变压精馏工艺和变压热集成精馏 2 种工艺分离乙腈和水得到计算结果如表 1,变压热集成工艺利用高压塔和常压塔的压力差,进行高压塔

和低压塔热耦合,使高压塔塔顶蒸汽的冷凝潜热作为低压塔再沸器的热源,比传统变压精馏工艺再沸器节能 49.75%,冷凝器节能 51.53%。

表 1 2 种工艺优化模拟计算结果

参数	常规变压精馏工艺		变压热集成精馏工艺	
	高压精馏塔	常压精馏塔	高压精馏塔	常压精馏塔
塔顶压力(绝压)/kPa	400	101.325	400	101.325
塔顶温度/°C	121.3	76.5	121.322	76.523
塔底温度/°C	130.4	99.7	130.379	99.4883
理论板数/块	14	12	14	12
进料板位置	9	8	7	8
回流比	1.1	1.6	1.17	1.6
塔底再沸器热负荷/kW	2911.51	2643.56	2791.46	0
塔顶冷凝器热负荷/kW	-2549.78	-2813.15	0	-2599.47

3 小结

(1)由气液平衡相图 T-x-y 图可以看出,乙腈-水体系对压力较为敏感,共沸组成乙腈质量分数随压力的增大而减小,选择变压精馏工艺分离乙腈-水混合物,并确定高压塔的压力为 400 kPa。

(2)对理论塔板数、进料板位置、回流比等参数用灵敏度进行分析并且进行了优化,得到最佳工艺参数。对于变压热集成精馏工艺,高压塔理论塔板数为 14,进料板位置为第 7 块,回流比为 1.17,常压塔理论塔板数为 12,进料板位置为第 8 块塔板,回流比为 1.6。

(3)利用高压塔和常压塔的压力差,进行高压塔和低压塔热耦合,使高压塔塔顶蒸汽的冷凝潜热作为低压塔再沸器的热源。与常规变压精馏工艺相比,变压热集成精馏工艺再沸器可以节能 49.75%,冷凝器节能 51.53%。

参考文献

- [1] Tripodi A, Manzini D, Compagnoni M, *et al.* Alternative integrated distillation strategies for the purification of acetonitrile from ethanol ammoxidation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59: 35-49.
- [2] Tripodi A, Compagnoni M, Ramis G, *et al.* Pressure-swing or extraction-distillation for the recovery of pure acetonitrile from ethanol ammoxidation process: A comparison of efficiency and cost[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 127: 92-102.
- [3] Shen W F, Benyounes H, Song J. A review of ternary azeotropic mixtures advanced separation strategies[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016, 50(1): 28-40.

(下转第 226 页)

平行测定 5 份), 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 平均加标回收率为 96.5%~104.5%, 相对标准偏差为 1.8%~2.7%, 表明该方法具有较高的准确度和精密度, 可用于实际样品中多巴胺的定量分析。

表 1 样品分析结果及回收试验 ($n=5$)

样品	加入标准量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测得平均值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/ %	相对标准 偏差/%
1 [#]	4.0	4.06	101.5	2.3
	8.0	8.28	103.5	1.9
	12.0	11.58	96.5	2.6
2 [#]	5.0	4.91	98.2	1.8
	10.0	10.45	104.5	2.1
	15.0	14.94	99.6	2.7

3 结论

建立基于煤基碳点“关-开”型荧光探针检测多巴胺含量的荧光分析法。该方法具有操作简单快速、灵敏度高及选择性好等优点, 可用于人血清和尿液中多巴胺的快速定量分析。

参考文献

- [1] 冯娟娟, 赵祎曼, 王海燕. 纳米银比色法检测多巴胺[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(7): 1269-1274.
- [2] 张翠忠, 王丽伟, 卢永课, 等. 基于单壁碳纳米管/Nafion/铜纳米粒子复合材料的多巴胺传感器的研制[J]. 分析化学, 2016, 44

(8): 1263-1269.

- [3] 彭小珊, 苏安梅, 文辉忠, 等. 以香烟过滤嘴为原料制备碳量子点应用于多巴胺的测定[J]. 发光学报, 2018, 39(3): 388-393.
- [4] 吴霖生, 崔华, 晋冠平, 等. 长光程薄层紫外-可见光谱电化学法测定多巴胺[J]. 分析化学, 2000, 28(5): 617-620.
- [5] 申晨凡, 张直峰, 郭瑜桢, 等. 基于 CdSe/ZnS 量子点构建多巴胺荧光检测方法的研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(8): 949-954.
- [6] 刘洋, 李敏, 侯悦, 等. 高效液相色谱-电化学法测定大鼠脑微透析液中多巴胺的方法建立及应用[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(2): 255-258.
- [7] 贺全国, 梁静, 李广利, 等. 基于 MnO₂ 纳米线-还原石墨烯复合修饰电极的多巴胺电化学检测[J]. 分析化学, 2018, 46(3): 438-445.
- [8] 甘杰, 赵书林, 王盛才, 等. 毛细管电泳光纤发光二极管诱导荧光检测法同时测定肾上腺素和多巴胺[J]. 分析试验室, 2010, 29(5): 93-97.
- [9] 张卜, 哈丽丹·买买提, 张云飞, 等. 荧光碳点的研究综述[J]. 现代化工, 2017, 37(10): 43-47.
- [10] 胡月芳, 张亮亮, 林丽云, 等. 基于枸杞为原料的碳量子点制备及作为荧光探针高灵敏检测 D-青霉素[J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(2): 258-266.
- [11] 刘晓莉, 马红燕, 任岗, 等. 菜花碳量子点的一步合成及其与塞克硝唑的相互作用[J]. 分析试验室, 2017, 36(7): 768-771.
- [12] 王靖原, 张越诚, 马红燕, 等. 红枣碳量子点“关-开”型荧光探针检测芦丁的研究[J]. 发光学报, 2018, 39(4): 600-607.
- [13] 武文波, 张越诚, 马红燕, 等. 基于油菜籽碳量子点荧光恢复测定盐酸米诺环素的研究[J]. 分析测试学报, 2019, 38(4): 471-476. ■

(上接第 222 页)

- [4] Zhang Q, Liu M, Li C, et al. Heat-integrated pressure-swing distillation process for separating the minimum-boiling azeotrope ethylacetate and ethanol[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 189: 310-334.
- [5] Luyben W L. Design and control of a pressure-swing distillation process with vapor recompression[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 123: 174-184.
- [6] 何晓旭, 钱欣瑞, 鄢烈祥, 等. 热集成变压精馏分离乙二胺-水共沸体系的模拟优化[J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2426-2431.
- [7] 高晓新, 王新兵, 杨德明. 热集成变压精馏分离苯-异丙醇的工艺模拟[J]. 精细石油化工, 2011, 28(3): 66-69.
- [8] 刘艳杰, 王桂英, 潘高峰, 等. 变压精馏分离异丁醇-乙酸异丁酯工艺模拟[J]. 现代化工, 2018, 38(12): 182-185.
- [9] Zhang Q, Liu M, Li W, et al. Heat-integrated triple-column pressure-swing distillation process with multi-recycle streams for the separation of ternary azeotropic mixture of acetonitrile/methanol/benzene[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 40-53.

- [10] Luyben W L. Comparison of flowsheets for THF/water separation using pressure-swing distillation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2018, 115: 407-411.
- [11] Shirzad M, Ajarostaghi S S M, Delavar M A, et al. Improve the thermal performance of the pillow plate heat exchanger by using nanofluid; Numerical simulation[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(7): 1356-1365.
- [12] Wang X, Xie L, Tian P, et al. Design and control of extractive dividing wall column and pressure-swing distillation for separating azeotropic mixture of acetonitrile/N-propanol[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 110: 172-187.
- [13] Hosgor E, Kucuk T, Oksal I N, et al. Design and control of distillation processes for methanol-chloroform separation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2014, 67: 166-177.
- [14] Xia H, Ye Q, Feng S, et al. A novel energy-saving pressure swing distillation process based on self-heat recuperation technology[J]. Energy, 2017, 141: 770-781.
- [15] 侯涛, 高晓新. 乙腈-水共沸体系的变压精馏模拟与优化[J]. 石油化工高等学校学报, 2014, 27(2): 42-45, 73. ■