

双效萃取精馏工艺制备无水乙醇的模拟与优化

周俊伟, 张雷*, 郭林樵
(西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500)

摘要:以甘油为萃取剂,通过普通萃取精馏和双效萃取精馏2种工艺萃取水与乙醇溶液制备无水乙醇,2种工艺都可以得到质量分数为99.99%的乙醇溶液,且萃取剂的回收率都较高。通过对2种工艺的工艺参数比较发现,双效萃取精馏工艺较普通萃取精馏更节能,节能率为14.91%。

关键词:萃取精馏;无水乙醇;Aspen Plus;模拟;优化

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)07-0221-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.047

Simulation and optimization of double-effect extractive distillation process for preparation of absolute ethanol

ZHOU Jun-wei, ZHANG Lei*, GUO Lin-qiao

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Using glycerol as extractant, absolute ethanol is prepared by extracting water and ethanol solution through common extractive rectification process and double-effect extractive rectification process, respectively. Both processes can give an ethanol solution with a mass fraction of 99.99%, and the recovery rates of the extractant are high. By comparing the parameters of these two processes, it is found that the double-effect extractive rectification process exhibits more energy-efficient than the common extractive distillation process, which can save 14.91% of energy consumption.

Key words: extractive distillation; absolute ethanol; Aspen Plus; simulation; optimization

无水乙醇是指液体中乙醇的质量分数不能小于99.8%,作为一种重要的化工原料,广泛应用于精细化工、制药、电子和航天等行业^[1-3]。随着新型汽车环保燃料的发展,乙醇汽油的需求也越来越大,因此,无水乙醇的需求量变得更大^[4]。目前,研究者主要通过采用共沸精馏法^[5]、膜分离法^[6]、分子筛吸附法^[7]和萃取精馏法^[8]来分离乙醇与水来最终得到无水乙醇,其中萃取精馏法具有很多优点,如消耗的能量较少,对环境的污染较小,工艺设备简易等^[9]。萃取精馏是指加入一种萃取剂到不易分离的混合物中,改变分离组分间的挥发对,使难分离组分的挥发度变大,从而将其分离出去^[10]。萃取精馏的生产工艺主要有普通萃取精馏和多效萃取精馏,其中多效精馏是一种精馏节能工艺^[11]。近年来,通过对其理论的不断深入研究,在工业生产中得到了广泛应用。多效萃取精馏工艺主要是指将单塔分成能位不同的多塔,将能位较高塔的能量用于能位较低塔^[12],最终达到节能的目的。双效精馏作为多效精馏中最普遍的一种,技术成熟,节能效果明显^[13]。其中,双效萃取精馏中有3种类型,分别为顺流型、

平流型和逆流型^[14],其中顺流型比其他2种类型更加节能。萃取精馏中萃取剂有着重要作用,高建等^[15]曾指出可以通过甘油萃取乙醇与水。Souza等^[16],常压下采用甘油萃取乙醇与水,研究发现甘油是乙醇与水的理想萃取剂。

本文中将通过 Aspen Plus 模拟,以甘油为萃取剂,采用普通萃取精馏工艺和双效萃取精馏2种工艺制备无水乙醇。

1 萃取精馏的模拟

1.1 Aspen Plus 模拟的工艺流程

图1和图2分别是普通萃取精馏工艺流程和双效萃取工艺流程,其中乙醇水溶液和甘油将分别从萃取精馏塔(F1)的底部和顶部进入塔内,F1塔顶馏出高纯度的乙醇,而F1塔釜馏出的是甘油和水溶液,并直接进入萃取剂回收塔(F2)的中部,然后,F2塔顶馏出高纯度的水,F2塔釜馏出高纯度的甘油,最后,F2塔釜流出液冷却降温后,将重新返回F1中;而对于双效萃取精馏工艺,最大的不同就是,高压萃取精馏塔(T1)塔顶馏出乙醇气体将与常压萃

收稿日期:2019-12-16;修回日期:2020-04-28

作者简介:周俊伟(1991-),男,硕士生;张雷(1967-),男,教授,博士生导师,研究方向为化工模拟过程,通讯联系人,zgc166929@sohu.com。

取精馏塔 (T2) 塔釜流出液中一部分通过换热器 (H1) 进行换热, 将乙醇气体冷凝为液体, T2 塔釜液体吸收热量后, 重新返回到 T2 中, 从而达到节能的目的。

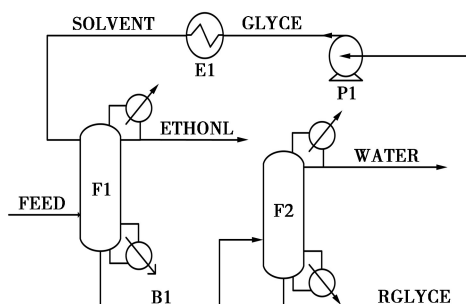


图 1 普通萃取精馏工艺

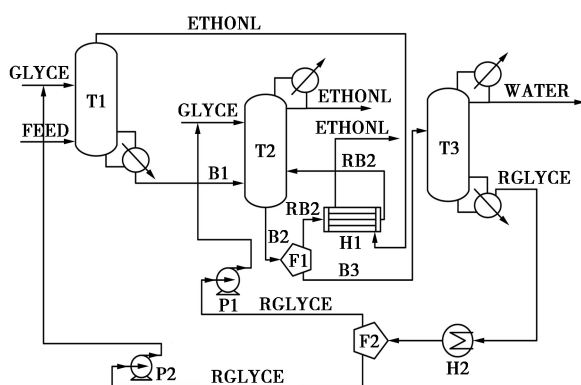


图 2 双效萃取精馏工艺

1.2 过程模拟与优化

在模拟计算过程中, 物性方法的选择尤为重要, 对计算结果物理性能的准确程度有一定的影响。在 Aspen Plus 中有许多种物性方法, 其中极性和非极性化合物的混合物可以通过使用 NRTL 物性来模拟, 而且能够准确模拟非理想溶液的 VLE 和 LLE 性质^[17-19]。通过 RK 方程来计算气相中的逸度系数^[20], 因此本文中选择的物性方法为 NRTL-RK, 既包含有活度系数 NRTL 方程, 又包含有逸度系数 RK 方程。

1.3 进料组成及模拟条件

Aspen Plus 模拟时, 所有塔将采用精馏核算和设计的严格模型 (RedFRac), 此模型可用于多股进料与侧线采出的模拟。根据文献资料及精馏简捷计算模块 (DSTWU) 确定 T2 塔 RedFRac 模块所需的理论塔板数和回流比等基本参数。根据文献资料及经验值对 T1 塔的理论塔板数和回流比进行初步确定。2 种工艺的进料方式都采用泡点进料。乙醇与水溶液的进料流量为 100 kg/h, 乙醇和水的质量分数分

别为 80% 和 20%, 普通萃取精馏两塔的操作压力为 0.1 MPa, 双效萃取精馏三塔中, T1 的操作压力为 0.6 MPa, T2 和 T3 的操作压力为 0.1 MPa。

2 不同萃取精馏工艺操作参数及结果的比较

通过 Sensitivity 工具对全塔理论板数、甘油流量、甘油进料位置和原料进料位置进行优化得到相应参数, 最后调整回流比使无水乙醇产品达到国标工业用无水乙醇优等品规定的质量分数 $\geq 99.98\%$, 优化后的结果如表 1 所示。

表 1 不同工艺优化后的各工艺参数

	普通萃取精馏		双效萃取精馏		
	F1	F2	T1	T2	T3
全塔理论板数	29	11	22	25	10
甘油流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	90	—	7	93	—
甘油进料位置	3	—	3	3	—
原料进料位置	25	3	21	19	3
回流比	1.70	0.29	2.00	1.70	0.50
乙醇质量分数/%	99.99	—	99.99	99.99	—
水质量分数/%	—	99.96	—	—	99.96
塔釜热负荷/kW	41.76	23.01	1.93	32.03	10.63

通过表 1 可以发现, 双效萃取精馏工艺要比普通萃取精馏的能量消耗少很多, 因此双效萃取精馏工艺更加节能, 故进一步对双效萃取精馏工艺进行优化。

3 过程的模拟与优化

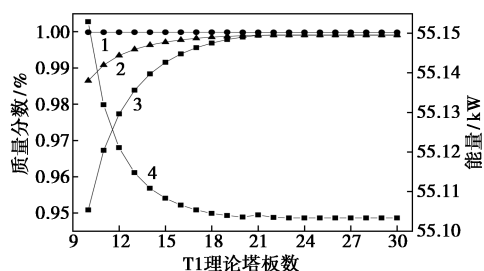
通过表 1 发现, 2 种工艺都可以制备出质量分数为 99.99% 的乙醇, 其中双效萃取精馏工艺能耗较低, 因此, 将继续对双效萃取精馏工艺的操作参数进一步进行优化, 根据原始数据的优化结果, 萃取剂在 T1 和 T2 的加入量分别为 7、93 kg/h, T1 的理论塔板数为 22, 原料和萃取剂的进料位置为 3、21, T2 理论塔板数为 25, 原料和萃取剂的进料位置为 3、19, 最终都可以馏出质量分数为 99.99% 的乙醇。然后, 通过 Sensitivity 工具研究不同参数对 T1 塔顶馏出乙醇质量分数、T2 塔顶馏出乙醇质量分数、T3 塔顶馏出水质量分数和 T1、T2、T3 的总能量的影响。

3.1 高压萃取精馏塔优化

3.1.1 理论板数影响

图 3 为 T1 理论塔板数对乙醇气体 (液体) 质量分数及总能耗的影响, 当 T1 塔板数为 20 时, T2 馏出液的质量分数保持不变, T1 和 T3 顶部馏出液的质量分数都达到最高, 而且总能量也降到最低, 在塔

板数为 23 时,总能量最低和馏出质量分数最高,所以, T1 的理论塔板数为 23。

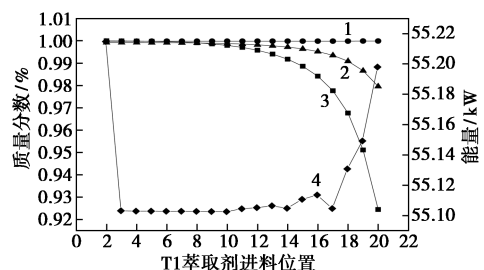


1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 3 T1 理论塔板数对乙醇气体(液体)质量分数及总能耗的影响

3.1.2 萃取剂进料位置影响

图 4 为 T1 萃取剂进料位置对乙醇气体(液体)质量分数及总能耗的影响,萃取由第 3 块塔板进料时, T2 馏出液的质量分数保持不变, T2 和 T3 顶部馏出液的质量分数将慢慢减小,而总能量则慢慢增加,因此,萃取剂的最佳进料塔板为第 3 块塔板。

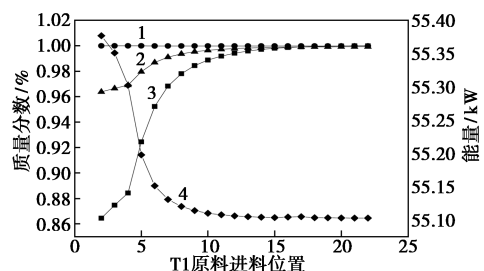


1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 4 T1 萃取剂进料位置对乙醇气体(液体)质量分数及总能耗的影响

3.1.3 原料进料位置影响

图 5 为 T1 原料进料位置对乙醇气体(液体)质量分数及总能耗的影响,原料进料位置与萃取剂的



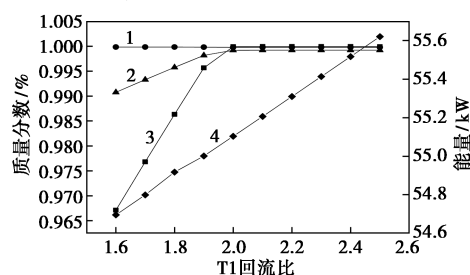
1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 5 T1 原料进料位置对乙醇气体(液体)质量分数及总能耗的影响

进料位置相反, T2 馏出液的质量分数保持不变, T1 和 T3 顶部馏出液的质量分数随着塔板的下移逐渐增大,而且总能量则是逐渐降低,所以,原料的进料塔板为第 22 块塔板。

3.1.4 回流比影响

图 6 为 T1 回流比对乙醇气体(液体)质量分数及总能耗的影响,随着回流比的增大, T2 馏出液的质量分数保持不变, T1 和 T3 顶部馏出液的质量分数慢慢增大最后保持不变,而且总能量则是一直增大,考虑到能耗,回流比选择 2.0 最为合适。



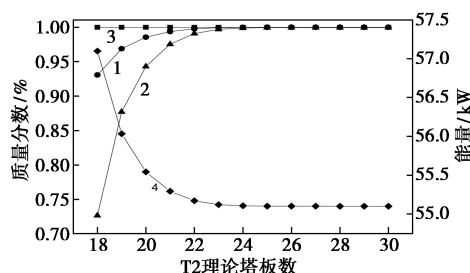
1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 6 T1 回流比对乙醇气体(液体)质量分数及总能耗的影响

3.2 常压萃取精馏塔优化

3.2.1 理论板数影响

图 7 为 T2 理论塔板数对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响,当 T2 塔板数为 24 时, T1 馏出液的质量分数保持不变, T2 和 T3 顶部馏出液的质量分数将达到最高,而且总能量也降到最低,所以, T2 的理论塔板数为 25。



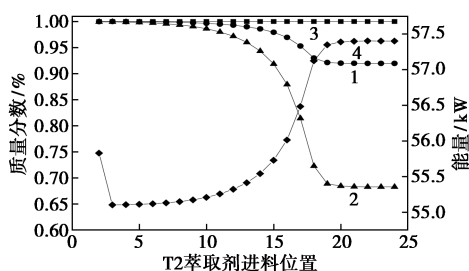
1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 7 T2 理论塔板数对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响

3.2.2 萃取剂进料位置影响

图 8 为 T2 萃取剂进料位置对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响,随着萃取进料塔板的下移, T1 馏出液的质量分数保持不变, T2 和 T3 顶部馏出液的质量分数都先保持最高,然后逐渐下降,而

且总能量则是慢慢增大直接达到最高保持不变,所以,T2 萃取最佳的进料塔板为第 3 块。

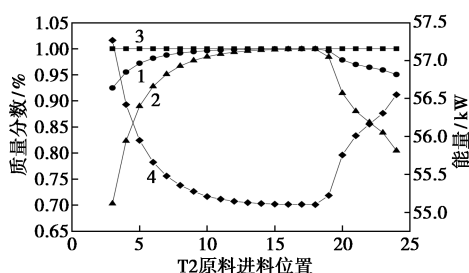


1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 8 T2 萃取剂进料位置对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响

3.2.3 原料进料位置影响

图 9 为 T2 原料进料位置对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响,随着进料塔板的下移,T1 馏出液的质量分数保持不变,T2 和 T3 顶部馏出液的质量分数将先增大后降低,而且总能量则是先降低后增大,所以,T2 原料的最佳进料塔板为第 18 块塔板。

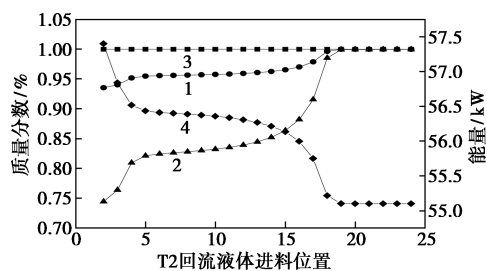


1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 9 T2 原料进料位置对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响

3.2.4 回流液进料位置影响

图 10 为 T2 回流液体进料位置对乙醇液体(气



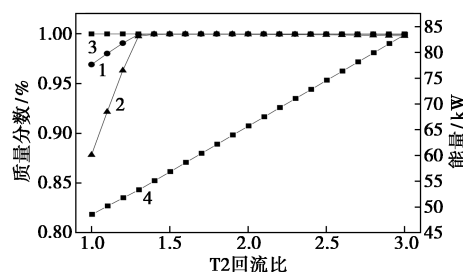
1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 10 T2 回流液体进料位置对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响

体)质量分数及总能耗的影响,随着进料塔板的下移,T1 馏出液的质量分数保持不变,T2 和 T3 顶部馏出液的质量分数逐渐增大直至达到最大保持不变,而且总能量则是慢慢降低到保持不变,所以,T2 回流液体的最佳进料塔板为第 20 块塔板。

3.2.5 回流比影响

图 11 为 T2 回流比对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响,随着回流比的增大,T1 馏出液的质量分数保持不变,T2 和 T3 顶部馏出液的质量分数逐渐增大直至达到最大保持不变,而且总能量则是一直增大,考虑能耗问题,所以,T2 最佳回流比为 1.4。



1—T2 塔顶馏出乙醇质量分数;2—T1 塔顶馏出乙醇质量分数;
3—T3 塔顶馏出水质量分数;4—总能量

图 11 T2 回流比对乙醇液体(气体)质量分数及总能耗的影响

3.3 能耗

表 2 为双效萃取精馏工艺与普通萃取精馏工艺中各塔能耗比较,发现双效萃取精馏工艺节能明显,且节能率为 14.91%,其中节能一部分的原因是由于 T1 和 T2 中能量的交换,而 F1 顶部气体和 F2 塔釜流出液气交换的热量为 1.04 kW。

表 2 2 种工艺的各塔能热负荷

	普通萃取精馏		双效萃取精馏		
	F1	F2	T1	T2	T3
冷凝器热负荷/kW	51.07	15.38	2.07	42.57	15.38
再沸器热负荷/kW	41.76	23.01	1.93	26.70	23.01
总负荷/kW	131.22		111.66		
节能率/%	0		14.91		

4 结果与讨论

通过使用 Aspen Plus 软件,采用甘油为萃取剂,在双效萃取精馏工艺条件下,制备无水乙醇,通过优化,工艺最终的操作参数为:T1、T2 的理论塔板数为 23、25,萃取进料流量分别为 7、93 kg/h,T1 中,萃取

剂和原料的进料塔板为第3块和第22块,回流比为2.0,而T2中,萃取剂、原料和回流液体的进料塔板分别为第3块、第18块和第19块,回流比则为1.4,然后,可以制备质量分数为99.99%的乙醇,而且甘油的回收率高,相比普通萃取精馏工艺节能率为14.91%。因此,从能耗方面考虑,双效萃取精馏工艺制备无水乙醇更加合适。

参考文献

- [1] 胡晖,郭慧雄,徐世民,等.分批萃取精馏回收无水乙醇的新工艺[J].现代化工,2006,26(6):53-57.
- [2] Liu X, Lei Z, Tao Wang T, *et al.* Isobaric Vapor-liquid equilibrium for the ethanol+water+2-aminoethanol tetrafluoroborate system at 101.3 kPa[J]. J Chem Eng Data, 2012, 57(12):3523-3537.
- [3] 席晓敏.萃取精馏法分离乙醇水体系的实验研究及流程模拟[D].北京:北京化工大学,2014.
- [4] 马晓建,吴勇,牛青川.无水乙醇制备的研究进展[J].现代化工,2005,25(1):26-29.
- [5] Meirelles A, Herfurth H, Weiss S, *et al.* Azeotropdistillation von ethanol-wasser mit cyclohexan als schleppmittel[J]. Chemische Technik, 1987, 39(8):331-334.
- [6] 张鹏霞.渗透气化膜分离技术如何在燃料乙醇的生产中发挥作用[J].现代化工,2008,(S2):144-146.
- [7] Carmo M J, Gubulin J C. Ethanol-water adsorption on commercial 3A zeolites; Kinetic and thermodynamic data[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 1997, 14(3):1-10.
- [8] Ravagnani M, Reis M H M, Maciel Filho R, *et al.* Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2010, 88(1):67-73.
- [9] 王洪海,李春利,方静,等.加盐萃取精馏制取无水乙醇过程的模拟[J].石油化工,2008,37(1):258-261.
- [10] 刘绪江,张雷.醋酸-水萃取精馏萃取剂的选择及过程模拟和优化[J].现代化工,2015,35(8):165-168.
- [11] 王桂云,张述伟,刘长厚.双效精馏节能影响因素的研究[J].节能技术,2007,(2):148-151.
- [12] Li L, Tu Y, Sun L, *et al.* Enhanced efficient extractive distillation by combining heat-integrated technology and intermediate heating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(32):8837-8847.
- [13] Luyben, William L. Control comparison of conventional extractive distillation with a new split-feed configuration[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 107:29-41.
- [14] 李鑫钢,李学刚,李燕,等.乙醇-水体系双效精馏过程模拟[J].化工进展,2009,28(S2):374-377.
- [15] 高建,王克良,李琳,等.萃取精馏分离乙醇/水过程中萃取剂的选择[J].化工技术与开发,2018,47(9):40-41,62.
- [16] Souza W L R, Silva C S, Meleiro L A C, *et al.* Vapor-liquid equilibrium of the (water+ethanol+glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 67:106-111.
- [17] 付勇.醋酸乙酯生产装置中精馏分离系统的模拟和优化[J].现代化工,2015,35(2):161-165.
- [18] 沈冬平.萃取精馏分离水-乙腈二元共沸物[D].杭州:浙江工业大学,2017.
- [19] 梁燕.加盐萃取-精馏耦合分离乙醇-甲苯恒沸物的研究[D].烟台:烟台大学,2017.
- [20] 王明,赵兴科,冯立品,等.乙二醇萃取精馏制取无水乙醇的模拟和优化[J].赤峰学院学报:自然科学版,2018,34(12):33-36. ■
- [1] 胡晖,郭慧雄,徐世民,等.分批萃取精馏回收无水乙醇的新工艺[J].现代化工,2006,26(6):53-57.
- [2] 徐宝财,聂红艳,屈志强.脂肪酰氧乙基磺酸盐类表面活性剂的研究进展[J].现代化工,2008,28(2):366-368.
- [3] Pfirrmann R W. Oxathiazine derivatives as antibacterial and anti-cancer agents: US, 20150182534[P]. 2015-07-02.
- [4] Bai R, Zhang R, Qi H, *et al.* Preparation of sodium sulfonates using by copper as catalyst[J]. International Journal of Biology & Biotechnology, 2014, 26(21):7226-7228.
- [5] Longley K D. Preparation of isethionic acid: US, 4499028[P]. 1985-02-12.
- [6] Saprnonov N S, Gavrovskaya L K, Krylova I B, *et al.* Synthesis and antiarrhythmic activity of *n*-(1-methyl-2-phenylethyl) aminoethane-sulfonic acid isopropylamide hydrochloride[J]. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2007, 41(11):585-587.
- [7] 陈晓晖,许锡恩,陈宪,等.H₂O₂在绿色化工生产中的应用进展[J].化工进展,1999,18(2):30-32.
- [8] Wei D, Wang R, Jiang H, *et al.* Synthesis, characterization and thermal analysis of alkaline earth metal isethionates[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(6):3865-3872.
- [9] 佚名.日本实现羟乙基磺酸的工业化生产[J].现代化工,2004,24(10):69-69.
- [10] 张恭孝,王者辉.微反应器技术及其研究进展[J].现代化工,2015,35(2):52-56.
- [11] 刘兆利,张鹏飞.微反应器在化学化工领域的应用[J].现代化工,2016,36(1):10-17.
- [12] 卞贺,张士国,夏道宏.CH₃SH与H₂O₂气相反应机理的理论研究[J].化学学报,2009,67(18):2053-2059.
- [13] Kazuhiko S, Mamoru H, Masao A. Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent and halogen-free conditions[J]. Tetrahedron, 2001, 57(13):2469.
- [14] Kitamura H, Kobayashi H, Kushibe K, *et al.* Process for the production of pure alkanesulfonic acids: US, 0854136A1[P]. 1990-06-15.
- [15] 张俊杰,蒋婷婷,麦裕良,等.Fe₂O₃/AC催化剂上对甲基苯磺酚的水相催化氧化偶联[J].化工进展,2019,38(4):1768-1774.
- [16] 王燕,马航,何俊杰,等.微反应器合成磷酸三丁酯工艺研究[J].现代化工,2019,39(7):185-188.
- [17] 谷杰,王名贤,陈文霆,等.微通道连续流反应器用于传统搅拌釜的工艺改造[J].现代化工,2012,32(3):71-75. ■

(上接第220页)