

混合型膜的使用对节能型精馏-膜分离集成工艺的优化影响

李明高, 王晓红*, 丁欣, 李文魁, 洪娟
(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:提出了基于遗传规划(GP)的更新型精馏-膜分离集成过程综合求解策略,对共沸物系分离进行优化计算;该综合求解策略可以应用于尚处于实验研究阶段的膜计算。以甲醇-甲苯共沸物系和壳聚糖膜为计算实例,研究了混合型膜应用于同一精馏-膜分离集成流程的经济效益等内容。计算结果表明,混合型膜同时应用于同一集成过程可以降低精馏-膜分离集成过程成本,提高膜的应用可行性。GP综合求解策略具备可扩展性和广泛适用性,可以适用于针对任何共沸物系分离快速计算出其最优精馏-膜分离集成流程。

关键词:共沸物分离;精馏-膜分离集成;经济性分析;遗传规划

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)09-0190-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.039

Optimization of energy-saving distillation-membrane separation integration process by using mixed membrane

LI Ming-gao, WANG Xiao-hong*, DING Xin, LI Wen-kui, HONG Juan

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: A comprehensive solution strategy based on genetic programming (GP) for integrated distillation-membrane separation process is proposed to optimize the separation of azeotropic system. This strategy can be applied to membrane calculation which is still in experimental research stage. Taking methanol-toluene azeotrope system and chitosan membrane as calculation examples, the economic benefits are studied for applying mixed membrane in the same distillation-membrane separation integration process. Calculation results show that the application of mixed membrane in the same integrated process can reduce the cost of distillation-membrane separation integration process and improve the feasibility of membrane application. This GP comprehensive solution strategy has the expansibility and wide applicability. It can be used to calculate the optimal distillation-membrane separation integration process for any azeotropic system.

Key words: separation of azeotrope; distillation-membrane separation integration; economic analysis; genetic programming

共沸物系分离的低能耗研究一直是化工分离领域的研究重点。随着膜分离技术的发展,精馏-膜分离集成工艺已经成为化工分离节能减排的可行手段。胡子益等^[1]使用膜分离技术优化了分离费托合成油水相副产物混合醇回收工艺,并已于2015年建成了1 000 t/a的工业化示范装置。张宏宇^[2]提出将膜分离模块集成于精馏塔塔顶不凝性气体出口的解决方案,每年可创造直接经济收益超过200万元。膜分离技术的发展是推进精馏-膜分离集成工艺发展的重要影响因素。伴随膜材料研究发展,膜科学技术已进入高速发展期^[3-5]。Ma等^[6]在膜处

理前使用中空纤维进行预处理,提高了NaA沸石膜的分性能。萧传敏^[7]以可降解性聚乳酸(PLA)作为成膜聚合物,二氧化硅(SiO₂)作为添加剂制备了SiO₂/PLA杂化膜。这种膜具备可降解性,可以有效提高膜的使用范围,有着良好的应用前景。

遗传规划算法(GP)是一种随机优化类算法,目前已有多个学科的大量应用实例^[8-9]。本课题组已利用GP在化工综合应用中进行了一定研究^[10-15],并结合精馏-膜分离集成工艺特性建立了一套适用于其优化计算的GP综合求解策略^[14]。

本文中在上述工作基础上,对GP算法进行更

收稿日期:2020-05-09;修回日期:2020-07-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21676151)

作者简介:李明高(1994-),男,硕士生;王晓红(1968-),女,博士,教授,研究方向为化工系统工程,通讯联系人,wxhlee@sohu.com。

新,提出了基于单位膜面积理论预测价格的评价体系。以甲醇-甲苯共沸物系分离为例,选用适用于此物系分离的壳聚糖膜^[16],探究了更新型 GP 综合求解策略应用于尚处于实验阶段膜的可行性,并对壳聚糖膜的改性进行合理预测,为今后工业应用和改性优化提供依据。

1 更新型 GP 综合策略

本文中建立的更新型 GP 精馏-膜分离集成综合求解策略是在前期工作基础上^[15-16]进一步更新扩展。GP 综合求解策略由节点定义、树状代码生成规则、初始种群生成规则、适应度计算规则、进化规则等多部分内容构成,在前述工作中已有详细描述,在此不一一赘述。本次扩展内容集中在 2 个方面:提高型膜分离节点定义和更新型个体适应度计算方法,扩展目标在于提升 GP 综合求解策略的适用范围。

1.1 扩展型膜分离节点定义

在前期研究阶段,膜分离节点所选取的膜大部分是已有规模应用的成熟商用膜,这是由于商用膜可以相对精确地估算应用价格^[17]。伴随研究的进一步深入,综合求解策略计算还未工业化应用、尚处于实验研究阶段膜的设想被提出^[15]。为实现这一目标,本节将对膜分离节点(PV)定义进行扩展。下面将分别给出可以描述实验研究阶段膜的 PV 节点的特征属性值。

(1)分离因子(α)是 PV 节点的第一个特征参数,可以描述膜分离节点的分离效率。实验研究阶段膜的 α 通常是由实验研究直接获得的,因此 α 与 m_{PV} 之间通常存在一一对应的关系。分离因子是指渗透侧出口物流某组分相对组成与进料物流中该组分相对组成的比例,表达式如式(1)所示^[18],式中 Y_B 、 Y_C 分别代表渗透侧 2 物质的质量分数, $X_{B,F}$ 和 $X_{C,F}$ 分别代表进料液中 2 种物质的质量分数:

$$\alpha = (Y_B/Y_C)/(X_{B,F}/X_{C,F}) \quad (1)$$

(2) $J[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 是 PV 节点的第二个特征参数,表示单位膜面积的总通量,含义为单位时间内透过单位膜面积物质的总质量。总通量可用于计算当前膜模块处理量下所需要的膜面积,从而计算膜的费用。

(3) $A_{PV}(\text{m}^2)$ 是 PV 的第三个特征参数,表示 PV 的膜面积。

(4) $T(^{\circ}\text{C})$ 是 PV 的第四个特征参数,表示膜的操作温度。

至此扩展型 PV 定义完成,扩展后的 PV 可描述尚处于实验室研究阶段的理论膜。图 1 为扩展型 PV 及其对应的膜分离操作和相应的特征参数。

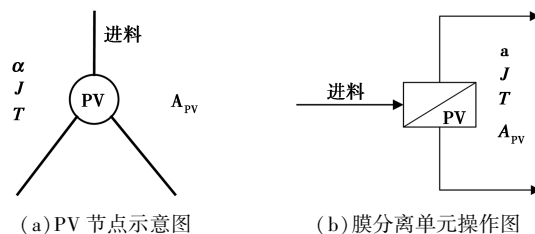


图 1 膜分离节点与对应膜分离单元操作图

1.2 更新型个体适应度计算规则

在前期工作中,曾将年度总费用(TAC)作为 GP 算法的个体适应度值。但是当研究尚处于实验研究阶段未工业化应用的膜时,由于难以精确估算膜未来工业应用价格,因此无法计算其参与的精馏-膜分离集成工艺 TAC。为解决这一问题,在 GP 个体适应度计算部分提出了单位膜面积价格理论预测的评价体系,从膜的理论预测价格入手评价不同膜和集成工艺的优劣。

单位膜面积价格理论预测评价体系:当 GP 算法计算得到某一精馏-膜分离集成过程及其参数后,若规定其目标 TAC 值就可以反推出膜分离模块总费用,进而计算出单位膜面积的费用,即当前目标 TAC 值下的单位膜面积理论预测价格。本文将目标 TAC 值设定为相同进料情况和分离目标下采用传统特殊精馏工艺的最低 TAC 值,则此时获得的单位膜面积理论预测价格就是单位膜面积理论预测上限价格[以下简称 P_{\max} , 美元/ $(\text{m}^2 \cdot \text{a})$]。

P_{\max} 也可以作为膜是否具备工业应用价值的判断依据。若某种膜的工业应用预期成本远远超出 P_{\max} ,则在实际工业应用中很难创造经济收益,可能需要进一步优化才具备商用价值。综上,对于成本相似的膜而言, P_{\max} 值越高则其工业应用的可能性就越高。通过计算膜的 P_{\max} 可以直观地评估其分离效果,也可以通过对比不同膜的 P_{\max} 对不同膜的应用进行评价。

1.3 新型 GP 综合求解策略计算步骤

改进 GP 计算步骤后,新型 GP 综合求解策略工作框图如图 2 所示。在判断最优集成过程 TAC 与特殊精馏最低 TAC 差值是否小于最大允许范围时,若已低于最大允许范围,停止计算,此时的单位膜面积理论预测价格即为 P_{\max} ;若超出最大允许范围,则需要重新调整单位膜面积理论预测价格。

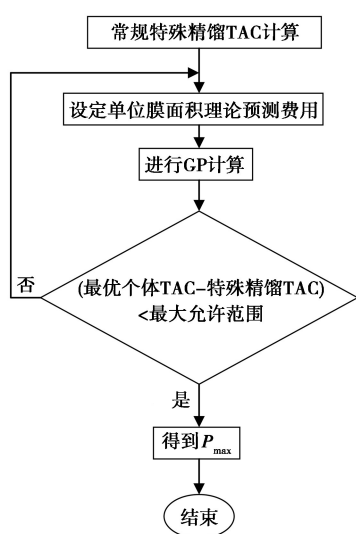


图 2 GP 综合求解策略流程框图

2 使用混合型壳聚糖膜的精馏-膜分离集成过程优化计算及分析

本节将讨论同时使用 2 种膜的精馏-膜分离最优集成流程,根据前述研究,改性前后壳聚糖膜 P_{max} 分别为 131、246 美元/($m^2 \cdot a$)。本节将以这 2 个价格作为基准,计算多种情况下共同使用 2 种膜的精馏-膜分离集成过程。实验结果表明,壳聚糖膜是一种透甲醇膜。研究人员将 TEOS 作为交联剂添加到壳聚糖膜后获得了更高的分离因子和通量,本文中将其称之为改性后壳聚糖膜,未添加交联剂的壳聚糖膜称为改性前壳聚糖膜^[16]。改性前、后壳聚糖膜分离因子 α 和通量 J 见公式(2)~(5),式中所有 x_f 均为膜进料处甲醇浓度(kg/kg)。

改性前壳聚糖膜公式:

$$\alpha = \begin{cases} 229.64 \times e^{-5.481 \times x_f} (x_f \leq 0.5) \\ 143.78 \times e^{-3.883 \times x_f} (x_f > 0.5) \end{cases} \quad (2)$$

$$J = 0.1227 \times x_f^2 + 0.0043 \times x_f + 0.0975 \quad (3)$$

改性后壳聚糖膜公式:

$$\alpha = \begin{cases} -6596.6 \times x_f^3 + 9405.5 \times x_f^2 - \\ 4431.3 \times x_f + 756.66 (x_f \leq 0.6) \\ 320.49 \times e^{-2.608 \times x_f} (x_f > 0.6) \end{cases} \quad (4)$$

$$J = 0.0523 \times x_f^2 + 0.00437 \times x_f + 0.0766 \quad (5)$$

2.1 萃取精馏最低 TAC 计算

根据更新型 GP 算法的个体适应度计算规则,必须首先计算使用特殊精馏分离所需的最低 TAC。萃取精馏是分离甲醇-甲苯共沸物系的常规分离方法,本文中将其作为对比参照。以邻二甲苯作为萃取剂^[19],分离要求为甲醇、甲苯质量分数 $\geq 99.5\%$ 。

采用序贯迭代法优化该流程。表 1 列举了不同进料情况下优化得到的对应最优 TAC 值。

表 1 甲醇甲苯共沸物系萃取精馏优化计算结果

进料流量/ ($kg \cdot h^{-1}$)	进料组成(甲醇 质量分数)/%	最低年度总费用/ (美元 $\cdot a^{-1}$)
100	10	54230.8
300	10	116222.2
500	10	166562.8

2.2 壳聚糖膜价格固定时使用混合型壳聚糖膜的精馏-膜分离集成过程

本节将改性前、后的壳聚糖膜的单位面积使用价格固定为 131 美元/($m^2 \cdot a$)和 246 美元/($m^2 \cdot a$),计算此时精馏-膜分离集成过程的表现。图 3 为使用混合型壳聚糖膜的精馏-膜分离集成过程流程图示意图。表 2 列举了计算得到的最优以及部分次优流程及流程参数。

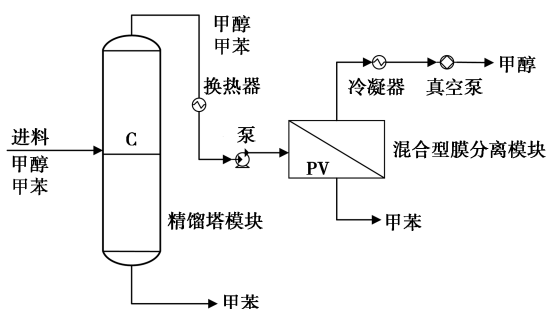


图 3 使用混合型膜的精馏-膜分离集成过程流程图示意图

表 2 进料流量为 100 kg/h、进料甲醇质量分数为 10%时,使用混合型壳聚糖膜的部分计算实例

	76.6	74.0	75.8	72.2	66.5
改性前壳聚糖膜使用面积/ m^2	76.6	74.0	75.8	72.2	66.5
改性后壳聚糖膜使用面积/ m^2	63.1	66.3	65.8	68.8	77.2
塔板数	7	7	7	7	6
回流比	0.7	0.6	0.6	0.5	1.0
总操作费用/(美元 $\cdot a^{-1}$)	2014	1952	1952	1874	2258
总设备费用/(美元 $\cdot a^{-1}$)	18394	18357	18357	18309	17413
膜模块费用/(美元 $\cdot a^{-1}$)	25557	26000	26120	26380	27696
精馏塔费用/(美元 $\cdot a^{-1}$)	20409	20309	20309	20183	19671
年度总费用/(美元 $\cdot a^{-1}$)	45965	46308	46429	46564	47368

表 2 中数据表明,使用改性前、后 2 种膜集成流程计算得到的最优 TAC 为 45 965 美元/a,低于相同进料下萃取精馏流程的最优 TAC。这表明在改性

前、后壳聚糖膜 P_{\max} 不变的前提下,相对于使用单一膜的集成过程,使用混合膜的集成过程可以产生至少 8 265.8 美元/a 的收益。从精馏塔计算参数可以发现,在使用混合膜的集成过程优化计算中,精馏塔节点已不会成为优化计算的重点。

2.3 壳聚糖膜价格不固定时使用混合型壳聚糖膜的精馏-膜分离集成过程

本节将依据更新型个体适应度计算规则,将改性前、后壳聚糖膜价格进行更改,使同时使用 2 种膜的精馏-膜分离集成流程的 TAC 与相同进料下的萃取精馏 TAC 相近。但是影响壳聚糖膜价格的因素具有多样性,本节将讨论改性前、后壳聚糖膜价格同时上升时的 2 种可能性:①改性前、后壳聚糖膜价格增加相同数值;②改性前、后壳聚糖膜价格增加相同比例。

表 3 列举了基准数据与其他 2 种情况下搜索出的最优流程参数。

表 3 壳聚糖膜价格改变搜索出的最优流程参数

编号	1	2	3
改性前壳聚糖膜价格/(美元·m ⁻² ·a ⁻¹)	131	174	157
改性后壳聚糖膜价格/(美元·m ⁻² ·a ⁻¹)	246	289	295
改性前壳聚糖膜使用面积/m ²	76.6	77.8	76.1
改性后壳聚糖膜使用面积/m ²	63.1	60.8	63.1
塔板数	7	11	10
回流比	0.7	0.4	0.7
总操作费用/(美元·a ⁻¹)	2014	1798	2005
总设备费用/(美元·a ⁻¹)	18394	21176	21657
膜模块费用/(美元·a ⁻¹)	25557	31234	30594
精馏塔费用/(美元·a ⁻¹)	20409	22973	23663
年度总费用/(美元·a ⁻¹)	45965	54207	54256

表 3 中第一行是基准计算数据;第二行是不同壳聚糖膜价格增加相同数值方案的计算结果,此时壳聚糖膜价格增加数值为 43 美元/(m²·a);第三行数据是壳聚糖膜价格增幅相同方案的计算结果,此时改性前、后壳聚糖膜价格均增加 20%。计算结果中,增加相同数值方案搜索出的最优流程使用的膜总面积较小,但膜费用更高。这表明此方案下壳聚糖膜的总体价格更高,此时的壳聚糖膜具备更高理论可用价格,具备更强的应用可能性。

3 结论

(1)在前期研究的基础上提出了一套扩展 GP

综合求解策略的改进措施。通过扩展 PV 定义和更新个体适应度计算规则使得改进后的 GP 综合求解策略可以应用于尚处于实验研究阶段、难以精确估算工业应用价格的膜。

(2)以甲醇-甲苯共沸物系和适用于此物系的壳聚糖膜为例进行了详细计算。首先计算了分别使用改性前、后壳聚糖膜的 P_{\max} ,得到了此时壳聚糖膜的最高改性成本。随后计算了进料流量改变对壳聚糖膜改性产生的影响。最后计算了多种情况下同时使用混合型壳聚糖膜的精馏-膜分离最优集成过程,计算结果表明,同时使用混合型壳聚糖膜可以降低成本,提高收益。

(3)提出的 GP 综合求解策略具备通用性和广泛适用性,可以适用于不同共沸或沸点接近物系分离。通过 P_{\max} 计算了壳聚糖膜的改性成本,随着未来研究的深入,可以通过此参数进一步为膜的改性提供帮助。

参考文献

- [1] 胡子益,李洪波,谭宇鑫,等.分子筛膜-精馏耦合用于费托合成水相副产物混合醇回收的工艺流程模拟[J].化工进展,2016,35(S2):56-60.
- [2] 张宏宇.膜法回收精馏尾气中氯乙烯单体[J].聚氯乙烯,2003,(4):61-62.
- [3] James J B,Lang L,Meng L,*et al.* Postsynthetic modification of ZIF-8 membranes via membrane surface ligand exchange for light hydrocarbon gas separation enhancement[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2020,12(3):3893-3902.
- [4] Roy P, Das N.A lithium-aluminosilicate zeolite membrane for separation of CO₂ from simulated blast furnace gas[J]. Journal of Porous Materials,2020,27(3):745-754.
- [5] Zhou H,Niu H,Wang H,*et al.* A versatile,highly effective nanofibrous separation membrane[J]. Nanoscale,2020,12:2359-2365.
- [6] Ma N,Wang R,He G,*et al.* Preparation of high-performance zeolite NaA membranes in clear solution by adding SiO₂ into Al₂O₃ hollow-fiber precursor[J]. Aiche Journal,2018,64(7):2679-2688.
- [7] 萧敏敏.聚乳酸分离膜制备及性能研究[D].天津:天津工业大学化学与化工学院,2019.
- [8] 孙煜飞,马良荔,解嘉宇.基于遗传规划和主动学习的本体实例匹配[J].计算机应用研究,2018,35(5):1380-1385.
- [9] 张宇祯,陶砚蕴,谢诚,等.基于遗传规划与进化策略的华法林剂量预测模型[J].生物医学工程研究,2018,37(2):182-186,194.
- [10] Wang Xiaohong,Li Yugang.Integration of multicomponent products separation sequences via stochastic GP method[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2008,47(22):8815-8822.

(下转第 197 页)

续表

设计参数	热耦合萃取精馏分离	双塔串联萃取分离
MAIN/T2		
塔板数	9	8
回流比	0.037	0.5
冷凝器负荷/kW	-16.02	-22.87
再沸器负荷/kW	53.74	32.12

由表2知,双塔串联萃取分离工艺分离提纯甲醇和四氢呋喃,总塔板数为34,冷凝器总负荷为 $(-12.78)+(-22.87)=-35.65$ kW;再沸器总负荷为 $23.11+32.12=55.22$ kW。热耦合萃取精馏分离工艺分离提纯甲醇和四氢呋喃,总塔板数为37,冷凝器热负荷为 $(-16.76)+(-16.02)=-32.78$ kW,再沸器负荷为53.74 kW。

与双塔串联萃取分离工艺相比,热耦合萃取精馏分离工艺节省1个再沸器,设备投资减少;将2个塔耦合在一个塔体内,节省占地面积;冷凝器负荷节能2.87 kW,约8.05%;再沸器热负荷节能1.48 kW,约2.68%。

3 结论

热耦合萃取精馏工艺可以用于甲醇-四氢呋喃共沸体系分离提纯,且与传统双塔串联工艺相比,不仅节省设备投资(减少1个再沸器及其他相关管线)和减少占地面积(将2个塔耦合在1个塔体内),而且冷凝器负荷节能2.87 kW,约8.05%;再沸

器热负荷节能1.48 kW,约2.68%,总能耗可节约5%左右。

参考文献

- [1] 王俊,王克良.萃取精馏分离甲醇-四氢呋喃共沸体系的流程模拟[J].山东化工,2017,46(19):153-154.
- [2] 李静,王克良,连明磊,等.[Emim]AC萃取精馏分离乙酸甲酯和甲醇工艺模拟[J].化学工程,2018,46(5):69-72.
- [3] 王伊楠,杨景轩,李春成,等.PVFC与萃取精馏工艺回收高纯度糠醛的流程模拟及能量对比分析[J].太原理工大学学报,2018,49(2):184-189.
- [4] 张波,许松林.萃取精馏分离丙酮-环己烷共沸体系的模拟与实验[J].现代化工,2018,38(3):218-222.
- [5] Iqbal A, Ahmad S A. Separating iso-propanol-toluene mixture by azeotropic distillation[J/OL]. American Institute of Physics Conference Series, 2018, DOI: 10.1063/1.5032351.
- [6] Khaledi R, Motahhari H R, Boone T J, et al. Azeotropic heated vapour extraction-A new thermal-solvent assisted gravity drainage recovery process [J/OL]. SPE Canada Heavy Oil Technical Conference, 2018, DOI: 10.2118/189755-MS.
- [7] Lee E J, Kim Y H. Energy saving in acetic acid process using an azeotropic distillation column with a side stripper [J]. Chemical Engineering Communications, 2018: 1-12.
- [8] Liping L, Hang L I, Bing L I, et al. Dynamic control of pressure-swing distillation for separating azeotropic system of methanol/benzene [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(5): 1003-1012.
- [9] Zhao T, Geng X, Qi P, et al. Optimization of liquid-liquid extraction combined with either heterogeneous azeotropic distillation or extractive distillation processes to reduce energy consumption and carbon dioxide emissions [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2018, 132: 399-408. ■
- [10] Wang Xiaohong, Hu Yangdong, Li Yugang. Intergration of nonsharp distillation sequences via genetic programming [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(3): 402-408.
- [11] Wang Xiaohong, Li Yugang, Hu Yangdong, et al. Intergration of heat-integrated complex distillation systems via genetic programming [J]. Computers and Chemical Engineering, 2008, 32: 1908-1917.
- [12] Wang Xiaohong, Li Yugang. Stochastic GP intergration of heat integrated nonsharp distillation sequences [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88: 45-54.
- [13] 张远鹏.基于遗传规划的醇-水共沸物系精馏-膜分离集成工艺优化研究[D].青岛:青岛科技大学化工学院,2019.
- [14] Wang Xiaohong, Li Minggao, Zhang Yuanpeng, et al. Research on the integration process of energy saving distillation-membrane separation based on genetic programming to achieve clean production [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020, 151: 107885.
- [15] Moulik, Siddhartha, Vani, et al. Chitosan-polytetrafluoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation [J]. Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2018, 69(193): 28-38.
- [16] Van Hoof V, Van den Abeele L, Buekenhoudt A, et al. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 37(1): 33-49.
- [17] 姚路路,叶辉,宋影,等.水性聚氨酯膜渗透蒸发分离苯/环己烷的条件及过程[J].化工学报,2016,67(S1): 289-295.
- [18] 张穹,张锦威,朱宏吉,等.萃取精馏分离甲醇-甲苯共沸物的研究[J].化学工业与工程,2013,30(5): 71-75. ■

(上接第193页)

- [11] Wang Xiaohong, Hu Yangdong, Li Yugang. Intergration of nonsharp distillation sequences via genetic programming [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(3): 402-408.
- [12] Wang Xiaohong, Li Yugang, Hu Yangdong, et al. Intergration of heat-integrated complex distillation systems via genetic programming [J]. Computers and Chemical Engineering, 2008, 32: 1908-1917.
- [13] Wang Xiaohong, Li Yugang. Stochastic GP intergration of heat integrated nonsharp distillation sequences [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88: 45-54.
- [14] 张远鹏.基于遗传规划的醇-水共沸物系精馏-膜分离集成工艺优化研究[D].青岛:青岛科技大学化工学院,2019.
- [15] Wang Xiaohong, Li Minggao, Zhang Yuanpeng, et al. Research on the integration process of energy saving distillation-membrane separation based on genetic programming to achieve clean production [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020, 151: 107885.