甲醇精馏的工艺优化和节能分析

马兵超*

(陕西润中清洁能源有限公司,陕西 咸阳 713600)

摘要:在对当前甲醇精馏工艺研究的基础上,分析了影响甲醇精馏工艺的各种因素,提出了优化甲醇精馏工艺的措施,以及节能的对策与方法,期望为相关研究提供参考。

关键词:甲醇精馏;工艺优化;节能分析

中图分类号:TQ028.3;TQ223.1 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)05-0210-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.040

An analysis on process optimization and energy saving for methanol distillation

*MA Bing-chao**

(Shaanxi Runzhong Clean Energy Co., Ltd., Xianyang 713600, China)

Abstract: Based on an analysis on the existing methanol distillation process, this paper analyzes various factors affecting the process, and put forward relevant measures for optimizing the process as well as countermeasures and methods for energy saving, so as to provide a reference for related research.

Key words: methanol distillation; process optimization; analysis on energy saving

甲醇是重要的化工原料和能源燃料,无论是在生物医药、石油化工、农业生产还是在精细化工方面,均有广泛的应用。甲醇可以甲基化生成甲胺、甲烷氯化物,也可以羟基化生成乙酸、甲酸甲酯等产物,同时甲醇可作为清洁燃料,也可以作为甲醇蛋白的饲料添加剂。随着甲醇衍生物以及下游产品的应用越来越广泛,优化甲醇生产工艺,提升产品质量,降低能源消耗,成为工业发展的重要课题[1]。甲醇精馏是甲醇生产的纯化工艺,耗能占甲醇总耗能的20%,对于甲醇的生产质量和能源消耗具有关键的影响,因此需要采取有效的方式,优化甲醇精馏工艺,以达到提升质量、节能降耗的目标。碳排放和碳达峰是我国的基本政策,工业生产也需要考虑碳排放与能耗,针对甲醇精馏开展优化,能够降低能源消耗,减少工艺成本[2],也能够提升企业的竞争力。本文中以经典的甲醇精馏流程为基础,使用化工模拟软件 PRO/Ⅱ软件对甲醇精馏过程进行优化模拟[3],以指导甲醇精馏工艺,以达到工艺优化和节能的目标。

1 甲醇精馏工艺

精馏广泛应用于工业生产中,主要是用于分离不同的产物,从而得到纯度更高的产品。精馏工艺是能耗最大的操作过程,甲醇精馏工艺经过多面的发展,技术已经相对成熟,但是精馏过程能耗大,产率相对较低,需要采取有效的方法优化甲醇精馏过程。

1.1 单塔精馏工艺

单塔精馏工艺是选择 1 台精馏塔完成精馏过程。原料从精馏塔的上部送入,经过精馏工序后,轻馏分从塔顶采出,高沸点重组分和水从塔底采出[4],精馏塔塔顶下方的第二块塔板引出甲醇。单塔精馏工艺具有投入少、成本低的特点,能够减少能量损耗,但是精馏效率不高,最终产品质量不高。单塔精馏只能对甲醇进行简单分离提纯,产品精度达不到工业上的质量要求。

1.2 双塔精馏工艺

双塔精馏工艺是由主精馏塔和预精馏塔构成的精馏工艺设备。首先将粗甲醇引入到预精馏塔后,经过二级冷凝与常压操作,去除与甲醇沸点相差较大的产物,尽可能地回收甲醇。经过预精馏塔处理的甲醇产品送入主精馏塔内,进一步进行精馏操作,废水经过塔底进入污水处理,精甲醇从塔顶引出。相比于单塔精馏工艺,双塔精馏工艺的甲醇质量较高,能够满足工业生产的需求,但是能耗和成本也相对较高。

1.3 三塔精馏工艺

从 20 世纪 70 年代开始,能源价格飙升,传统甲醇精馏工艺能耗较高,甲醇纯度也逐渐无法满足工艺生产的需求,逐渐被三塔精馏工艺所取代。三塔

收稿日期:2022-05-24;**修回日期**:2023-03-29

作者简介:马兵超(1990-),男,大专,助理工程师,研究方向为甲醇精馏,通讯联系人,386079648@qq.com。

精馏工艺主要是由预精馏塔、加压精馏塔和常压精馏塔构成[5],如图 1 所示,预精馏塔的作用与二塔精馏工艺相同,经过预精馏塔的甲醇蒸气进入加压塔冷凝器冷却后,再送入常压精馏塔进行精馏。三塔精馏工艺可以利用甲醇蒸气作为加热热源,从而可以节约能源。三塔精馏工艺可以形成双效精馏的效果,符合节能环保的要求,所生产的甲醇产品精度较高。

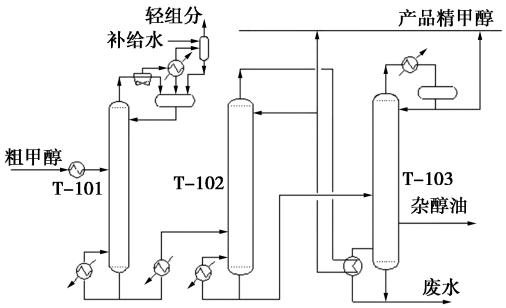

图 1　传统三塔精馏工艺示意图

1.4　四塔精馏工艺

四塔精馏工艺设备包括脱醚塔、加压精馏塔、常压精馏塔和甲醇回收塔,可以进一步降低杂质和水的含量,提升甲醇回收率。但是四塔精馏工艺塔的数量较多,导致甲醇从塔顶被带出,影响产品质量[6],而且操作难度较大。

2　甲醇精馏工艺影响因素

甲醇精馏工艺受到多种因素的影响,其中物料平衡、热量平衡与气液平衡是影响甲醇精馏的关键因素。

2.1　物料平衡

甲醇的物料平衡是指在生产过程中,为了保障精馏过程顺利进行,需要科学设置物料的进料状态以及进料位置。当精馏物料较多的时候,会出现塔压差较高,造成甲醇的初馏点较低,从而影响精馏效率,物料过少会影响产品纯度。为了确保精馏工艺质量,需要结合工艺情况,控制物料状态,包括物料的数量、温度等。同时需要严格控制进料位置,对精馏过程进料位置进行优化,减少能耗。

2.2　热量平衡

热量平衡是指在精馏过程中,采用蒸汽量对热量进行控制,从而达到热量平衡的状态。热量平衡主要受到 2 个因素的影响,一个是蒸汽量,精馏过程中蒸汽量升高会导致塔内温度上升,如果蒸汽量控制不佳,会影响甲醇生产质量,严重时会出现液泛等问题;另一个是对中间换热器进行控制,中间换热器包括中间冷凝器和中间再沸器,可以对精馏过程热量进行有效控制。

2.3　气液平衡

气液平衡需要通过塔板气液接触和调节器进行控制。在精馏过程中,物料平衡时可以实现气液接触,从而达成较好的气液平衡状态。在精馏过程中,甲醇液体吸收热量变成气体,通过加压精馏塔再沸器到较高的压力后,进入冷凝器变成气体,完成一个热量循环。在精馏过程中,需要控制热量平衡,因为热量平衡是气液平衡和物料平衡的基础。

3　工艺优化原理和方法

PRO/Ⅱ是一种化工稳态流程模拟软件,可以对化工生产过程进行模拟。本文中选择 PRO/Ⅱ作为甲醇精馏工艺优化的工具,利用 PRO/Ⅱ软件的设备设计、物料计算等,对甲醇精馏过程的能量和物料平衡进行计算,从而为后续的甲醇精馏工艺进行指导。

3.1　粗甲醇组分分析

采用色谱法对粗甲醇进行定性和定量分析,研究显示,除了甲醇和水之外,粗甲醇中还存在甲醛、二甲醚、甲胺、乙醛、甲酸甲酯、丙酮等杂质。从粗甲醇的组分来看,可以将粗甲醇分为以下几类:①还原性物质,可以选择高锰酸钾变色反应鉴别还原性物质,并且分析还原性物质的含量;②溶解性杂质,粗甲醇中的杂质可分为水溶性杂质、醇溶性杂质、不溶性杂质;③无机杂质,甲醇生产过程中的机械杂质、设备溶解后的杂质等,会被带入到粗甲醇中,无机杂质的存在对甲醇精馏过程影响很大;④电解质与水,由于电解质和水的存在,会影响甲醇的导电率。

3.2　热力学模型

PRO/Ⅱ软件提供物料热力学性质以及相关状态计算方法,可用于分析精馏过程热力学分析。由于甲醇和水属于强非理想液体混合体系,因此选择软件中的 NRTL 液相活度模型以及 ALGOHOL 热力学集作为热力学分析模型,该模型拥有醇类物质的计算[7],并且对热力学行为进行预测。

甲醇精馏过程的 PRO/Ⅱ模拟过程,需要对精馏过程存在的精馏塔、换热器、冷凝器等进行模拟计算。根据软件自带的简洁塔模型,可以对精馏过程进行分析。选择 IO 算法,适用于整个精馏过程。

3.3　精馏过程能量分析

根据热力第二定律,精馏过程需要消耗一定的能量,精馏体系的热量传递不可逆,对精馏过程进行能量分析有助于后期工艺优化。将精馏塔当作一个

热机,对其能量运用进行分析,能够了解精馏过程的能量消耗过程,从而有助于分析体系的能量转换情况。精馏过程中,高温热源吸收热量并且将能量转移到低温热源,在此过程中,可以产生分离功。对于整个体系而言,精馏过程能量损耗不可避免。根据热力学第一定律,可以对其能量进行分析,研究显示,精馏过程的冷凝器热量损失大于再沸器热量损失,而且是精馏过程的主要能量损失。因此,降低精馏过程能耗的关键在于降低冷凝器的能量损失,利用相变潜热提升能量利用率。

4 甲醇精馏工艺优化措施

针对传统三塔精馏工艺的特点,为了进一步提升产品质量,降低精馏工艺能耗,本文中结合国内外三塔精馏工艺特点,从不同的角度优化精馏工艺,以改善甲醇精馏效果。

4.1 合理利用隔塔板

传统的三塔精馏工艺存在着以下不足:①预精馏塔塔底温度低于常压塔塔底温度,而常压塔塔顶利用塔顶蒸汽作为热源,预精馏塔选择低压蒸汽作为热源[8];②三塔精馏能耗较高,回收利用效率不高。

针对三塔精馏工艺,在精馏塔内设置垂直隔板,可以将精馏塔分成 2 个部分,从而节省冷凝器、精馏塔和再沸器等设备的投入,减少生产成本。隔塔板适用于三元或多元体系的分离,可用于甲醇精馏工艺。在甲醇精馏过程中使用隔塔板,可以利用隔塔板的作用减少浓度返混,并且充分利用能源,提升能源利用效率。利用隔塔板降低能量损耗,也减少了设备投入,能够达到提升精馏效率,节能降耗的目的。

4.2 多效精馏技术

多效精馏技术是通过扩展工艺流程,利用多塔代替单塔,从而实现不同能级之间精馏塔的能量传递,达到节能的目的。精馏塔之间存在一定的压力梯度和温度梯度,利用多效精馏技术,按照压力高低顺序进行排列,可以让相邻塔之间的高压蒸汽为低压塔底的再沸器加热,从而实现热量传递[9]。多效精馏技术使用冷凝器和再沸器的热量传递,从而达到节能的效果。多效精馏技术可以合理利用蒸汽的热传导效应,而且随着效数的增加,能量损耗降低,但是效数会增加设备投入。因此在甲醇工业生产中,通常选择双效节能技术,可以通过加压塔再沸器的负荷实现热量传递。

4.3 逆流双效技术

根据物料流向和压力梯度之间的关系,可以将双效精馏分为顺流双效、并流双效和逆流双效。根据甲醇精馏体系来看,结合经典的三塔精馏工艺,逆流双效的作用效果更加明显。因为在精馏过程中,精馏塔之间的甲醇浓度以此降低,因此在相同压力情况下,沸点温度依次升高。在三塔精馏体系中,将第二精馏塔作为常压塔,所得到的塔釜温度低于传统三塔精馏的塔釜温度,因此可以降低加热源的蒸汽要求,从而提升能量利用效率,具有节能的效果。

5 流程模拟与优化分析

5.1 设计依据

以安徽某厂的甲醇精馏生产工艺为研究对象。该厂建有年产 50 万 t 精甲醇装置,根据生产规模,粗甲醇的进料量为 73 t/h,在 40℃的温度下,粗甲醇中含有 18 种组分。从甲醇生产工艺来看,粗甲醇中含有水、乙醇、二甲醚、异丁醇、丙酮、甲酸甲酯等成分,其中以水和乙醇的占比最高。乙醇质量分数为 2.4%。精馏过程的蒸汽压力为 600 kPa,采用循环水进行冷却,上水温度为 33℃,回水温度为 40℃。甲醇精馏选择逆流双效技术。为了保证甲醇品质与能耗,控制双效精馏换热温差≥15℃。根据工业生产参数,利用软件对生产工艺进行模拟,结果具有一定的代表性。以国家标准 GB 338—2011 作为甲醇精馏工艺的质量标准,满足工业生产的质量要求,并且塔底废水中甲醇质量分数<0.1%。

5.2 模拟条件

选择 PRO/Ⅱ作为模拟软件。根据甲醇性质以及甲醇精馏工艺特性,选择气液平衡模式,并且选择用于甲醇、乙醇等极性组分计算的模式 Alcohol Package。根据工厂的精馏工艺参数以及操作条件,确定甲醇精馏工艺参数,包括进料状态、进料位置、塔板数量等。结合具体的工艺情况,确定精馏过程中的冷凝器、再沸器以及逆流双效精馏过程的能量转换情况,引入虚拟物流的方法,将换热器依附于精馏塔中进行能量计算。

优化后的三塔精馏选择隔塔板和逆流双效精馏工艺。隔塔板的模拟选择 2 个精馏塔模块进行分析,选择 Petlyuk 塔模型,用交叉物流将塔顶和塔底相连,从而开展相应的模拟计算。甲醇预精馏塔内没有冷凝器与再沸器,而精馏塔中有冷凝器和再沸器,在模拟中需要进行区分。

5.3 工艺流程分析

在经典的三塔精馏的基础上,选择隔塔板和逆

流双效进行工艺优化。根据相应的优化思路,在三塔的基础上,选择在预精馏塔内设置隔塔板。如图 2 所示,优化后的设备主要为预精馏塔,常压精馏塔和加压精馏塔。含有许多杂质的粗甲醇经过预精馏塔后,通过二级冷凝的方式进行冷凝,在塔顶加入脱盐水,提升萃取效率,并且增加甲醇的稳定性和水溶性。甲醇在加入隔塔板的预精馏塔中为中间沸点产物,所以预精馏塔中间位置可以提取精甲醇产品,低沸点产物从塔顶脱除。经过预精馏塔处理后的甲醇样品,进入常压塔以及加压塔后进行精馏处理,可以得到精甲醇产品。在整个工艺过程中,蒸汽是加压塔再沸器的热源,并且从加压塔塔顶采出的蒸汽可以作为其他 2 个塔的热源。常压塔的预精馏塔选择冷却介质进行冷凝处理。

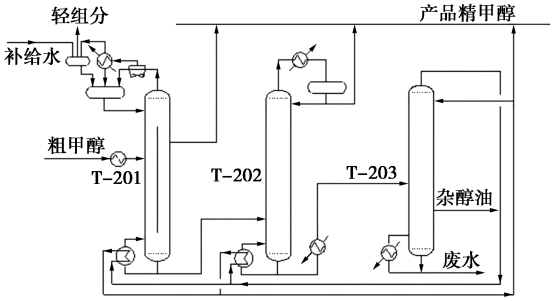

图 2　优化后工艺甲醇精馏工艺示意图

5.4　水力学计算

根据软件对三塔精馏过程进行模拟,可以了解三塔的气液相负荷,以此为依据计算水力学。选择软件中的 Zehua Tray 进行计算。优化后的塔设备选择浮阀塔装置,塔板间距为 450 mm。根据工艺参数、塔板结构等参数,确定塔的参数。

5.5　模拟结果

借助软件对工艺优化前后的甲醇精馏过程进行模拟,2 种工艺均选择三塔精馏工艺。根据工艺环境分析精馏塔的操作条件和结果,采用软件中的 case study 功能,对工艺参数进行分析,从而选择最优工艺条件和参数,见表 1。

表 1　优化前后设备参数对比

项目	常规流程			优化流程		
	预精馏塔	加压塔	常压塔	预精馏塔	加压塔	常压塔
塔径/mm	3000	3000	4100	4300	3400	2300
再沸器负荷/MW	19.05	32.66	32.46	31.33	12.63	44.37
冷凝器负荷/MW	−16.52	−32.46	−35.03	−30.58	−44.09	−12.79
蒸汽耗量/(t·h^{-1})		88.93				76.3
冷却水耗量/(t·h^{-1})		3283.7				1268.46

经过研究显示,优化后的甲醇精馏工艺具有明显的优势,主要表现在以下几点。

(1)节能优势,相比于经典的三塔精馏工艺,逆流双效搭配隔塔板的工艺流程能够提升能源利用效率,功耗更低。相比于传统的三塔精馏工艺,总耗能明显减少,节能效果显著。

(2)节约冷却水,经过优化的工艺流程,加压塔的压力能够满足传热温差,可以有效降低蒸汽和冷却水消耗量。第三,获得高精度甲醇产品,经过优化后的工艺得到精甲醇产品,纯度高,质量满足国家标准,且丙酮质量分数低于 0.01%。

(3)操作难易程度。经过改良后的新工艺,虽然中间工序有所变化,但是整体操作没有明显变化,操作参数变化不大。因此可以沿用经典三塔精馏操作工艺,加强参数控制。工艺过程中的精甲醇采储量和回流比也没有明显变化。因为塔底温度有所降低,为多效精馏技术提供条件,所以可以得到纯度更高的精甲醇产品。但是操作难度并没有明显增大。

5.6　经济效益分析

对传统三塔精馏工艺进行改造,需要增加设备数量,主要为预精馏塔塔径和塔板数增加,提升了相应的成本。但是优化后的方案中,常压精馏塔和加压精馏塔的塔径有所减少。因此相比于传统的三塔精馏模式,优化后的方案成本费用增加并不算多。为了提升三塔精馏的效果,需要增加换热器和管路,以达到逆流双效的效果。综合各方面的费用,总成本会增加 80 万元左右。根据该工厂现有生产规模,可以参考表 1,对冷却水和蒸汽进行概算可知,冷却水耗量由 4 427.80 t/h 降至 3 873.2 t/h,蒸汽耗量由 106 t/h 降至 89.813 t/h,相比于传统的三塔精馏工艺,优化后的工艺冷却水和蒸汽量明显减少。2022 年前 3 个月蒸汽和冷却水的单价分别为 110 元/t 和 4.0 元/t,做简单经济计算,吨精甲醇生产成本由 1 627.99 元降至 1 610.55 元。根据本年度计划产量,每年可以产生大约 1 433.6 万元的经济效益。虽然优化改造需要一些成本,但是总体经济效益可以加快设备投资回收,产生较高的经济效益。

6　结语

选择 PRO/Ⅱ模拟软件对甲醇精馏工艺进行分析,在对传统的三塔精馏工艺研究的基础上,采用有效的方式进行工艺优化。通过软件对优化后的数据进行分析,结论如下。

(下转第 219 页)

大小头(100×50)改为 DN100 的直管以降低流体通过大小头时产生的压力变化,同时采用 DN100 的调节阀,降低弯头前流体流速的变化,从而避免产生气液两相流对弯头造成冲蚀;在现场空间允许的范围内,可适当增加该处弯头的弯径比,减缓流体流过弯头时流体速度和压力的变化,以减少对弯头造成的冲蚀。

针对常一线精馏塔,充分考虑提负荷下的泛点率;再沸器的运行,初步判定单体设备提负荷可以满足换热需求,但需结合系统运行,充分考虑流体循环动力,在工艺调控上,要保障塔釜内液面高度高于再沸器的蒸发液面;针对分液罐的调节,工艺上确保液位稳定,避免外送凝液窜气而出现两相流引发的管道振动及磨蚀。

4　结论

针对现有装置变化进行相应技术改造提升装置运载能力是一个系统工程,需要充分考虑传热、传质以及动量传递。一般情况装置建成后受制于设计情况及动静设备现有条件,很难进一步进行较大负荷调整,裂化常一线油提质装置本身就是一套煤制油装置提质改造装置,由于设计时留有一定余量以应对费托油轻质化,因此通过系统衡算后,通过技术改造可以有效将系统负荷提升至 130%~150%。系统改造后要重点关注机泵及冷却器的运行情况,着重关注电机容量、扬程及外送备压。煤制油装置的产品多样化任重道远,需要充分利用费托油碳数连续、α-烯烃含量高的特点延伸煤炭间接液化下游产业链,提高产品附加值,实现产品多元化、精细化和煤炭清洁高效利用。

参考文献

[1] 代铁军,张飞跃,庄壮,等.费托合成油品提质生产轻质白油产品工业应用[J].山东化工,2021,50(12):105-107.
[2] 金吉海.加氢柴油掺炼减一线加氢生产轻质白油和变压器油的研究[J].现代化工,2022,42(12):247-251.
[3] 孙国权,姚春雷,全辉,等.费托合成轻油加氢生产轻质白油技术[J].当代化工,2019,48(5):985-991.
[4] 刘涛刚.精馏塔控制和节能优化研究综述[J].石化技术,2021,28(2):173-174.
[5] 聂莉莎.精馏装置操作的研究[J].广东化工,2020,47(16):31-32.
[6] 李志宇.精馏装置节能改造分析[J].化学工程与装备,2014,(11):58-60.
[7] 罗利杰.精馏塔通用动态模拟与研究[D].北京:北京化工大学,2017.
[8] 李惠成,刘凯凯,李小菊.Aspen Plus 在精馏实验中的模拟优化[J].广州化工,2021,49(6):112-114.
[9] 孙兰义.化工过程模拟实训-Aspen Plus 教程[M].北京:化学工业出版社,2017.
[10] Kamal I M Al-Malah.Aspen Plus 化工应用实例教程[M].北京:化学工业出版社,2019.
[11] William L Luyben.Aspen 模拟软件在精馏设计和控制中的应用[M].上海:华东理工大学出版社,2015:39-47.
[12] 孙兰义,李军,朱大亮,等.填料塔压降计算的新关联[C].中国化工学会:第二届全国塔器及塔内件技术研讨会会议论文集,2007:85-87.
[13] 中石化上海工程有限公司.化工工艺设计手册[M].北京:化学工业出版社,2018.■

(上接第 213 页)

(1)选择在预精馏塔加入隔塔板和逆流双效的方式对工艺进行优化,整体工艺设备成本有所增加,需要加大设备投入成本。

(2)利用软件进行分析可知,优化后的加压塔可以减少蒸汽和冷却水的消耗,具有较好的节能效果,同时获得更高质量的精甲醇。相比起设备成本,能源和蒸汽节约效果显著,有助于设备成本的回收。在本文中研究的工厂中,优化后的工艺 1 年可产生 1 000 多万元的经济效益。

参考文献

[1] 王学丽,王富丽,张毅,等.乙酸异丙酯催化合成研究进展[J].工业催化,2006,14(3):29-33.
[2] 吕高伟.甲醇精馏工艺技术改进研究[J].中国化工贸易,2019,11(11):86-86.
[3] 朱莉莉.甲醇精馏三塔工艺技术[J].同煤科技,2018,(6):27-28.
[4] 李佩东.甲醇精馏工艺的优化分析[J].中国化工贸易,2020,12(3):107-108.
[5] 渠兵,王明清,李春兰,等.甲醇精馏工艺的优化分析[J].化工管理,2019,(4):190-191.
[6] 叶田友.甲醇精馏工艺参数的优化[J].山西化工,2020,40(2):58-60.
[7] 郭慧冬."3+1"塔甲醇精馏工艺优化[J].化工设计通讯,2019,45(3):12.
[8] 刘芸.甲醇精馏工艺自动控制系统的应用[J].山西化工,2018,38(6):103-105.
[9] 余美琼,杨金杯,郑志功.变压精馏和萃取精馏分离乙腈和水工艺模拟及优化[J].中南大学学报:自然科学版,2014,45(9):2966-2971.■