

工业技术

热泵技术在二氯甲烷和甲醇分离中的应用研究

杨祉聪¹, 龚凌诸^{1,2}, 王 多¹, 王大为³, 郑志功^{1,2}, 史荣会^{1,2*}

(1. 福建理工大学生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118;
2. 福州市绿色化工与清洁生产行业技术中心, 福建 福州 350118;
3. 福建省福能龙安热电有限公司, 福建 宁德 355208)

摘要:针对传统变压精馏技术(PSD)在分离二氯甲烷(DCM)-甲醇(MeOH)混合物时的高能耗问题,提出了一种基于热泵辅助的变压精馏(PPSD)优化工艺,并深入探讨了热泵配置的技术可行性和经济效益。通过组合曲线和经济性分析,对比了热泵方案的节能和经济效果。结果显示,与传统PSD工艺相比,热泵辅助的PPSD工艺能够降低29.96%的能耗,减少40.45%的年度总成本(TAC),同时降低44.23%的CO₂排放量,充分展现了热泵辅助变压精馏工艺的优越性。

关键词:热泵; 变压精馏; 二元共沸混合物; 分离; 模拟

中图分类号:TQ028.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0209-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.038

Research on application of heat pump technology in separation of dichloromethane and methanol

YANG Zhi-cong¹, GONG Ling-zhu^{1,2}, WANG Duo¹, WANG Da-wei³,
ZHENG Zhi-gong^{1,2}, SHI Rong-hui^{1,2*}

(1. School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China; 2. Fuzhou Green Chemical and Cleaner Production Industry Technology Innovation Center, Fuzhou 350118, China; 3. Fujian Funeng Long'an Thermal Power Co., Ltd., Ningde 355208, China)

Abstract: A heat pump-assisted pressure swing distillation (PPSD) optimization process is proposed to address the high energy consumption issue in the traditional pressure swing distillation (PSD) technology in separating dichloromethane (DCM)-methanol (MeOH) mixtures, and the technological feasibility and economic benefits of the heat pump configuration are explored. The energy-saving and economic effects of the PPSD scheme are compared through combining curves and economic analysis. It is shown by the results that compared with traditional PSD process, PPSD process is able to reduce energy consumption by 29.96%, total annual cost (TAC) by 40.45%, as well as CO₂ emission by 44.23%, demonstrating the superiority fully.

Key words: heat pump; pressure swing distillation; binary azeotropic mixture; separation; simulation

制药业常用二氯甲烷和甲醇作为反应溶剂,生产如羟苄青霉素等药物,但该混合物一般无法再次使用,从而导致大量废液产生^[1-2]。这些废液对人体健康和环境构成威胁,需高效分离处理以满足严格的环境法规并实现可持续运营。然而,由于常压下二氯甲烷与甲醇可形成最低共沸物^[3],传统蒸馏技术无法实现有效地分离,需要采用特殊类型的蒸馏技术,常见的蒸馏技术有变压蒸馏(PSD)^[4-6]、共沸蒸馏(AD)^[7-8]和常规萃取蒸馏(CED)^[9]等来确保

有效回收这2种组分。其中,变压精馏作为一种有效的分离技术,由于无需引入其他组分即可完成,已被广泛应用于共沸混合物的分离中^[10]。如乙酸甲酯-甲醇-乙酸乙酯体系中,通过变压精馏技术,保持最小化年度总费用并确保过程稳定性,可成功降低环境污染和资源浪费^[11]。变压精馏用于四氢呋喃-乙醇液体混合物^[12],双塔工艺流程可得到纯度99.5%的四氢呋喃。

但传统的PSD技术消耗非常大,因此有必要对

收稿日期:2023-11-13;修回日期:2024-05-27

基金项目:福建省自然科学基金项目(2023J01931);福建省区域发展基金项目(2022Y3008)

作者简介:杨祉聪(1998-),男,硕士生;史荣会(1982-),女,博士,副教授,研究方向为清洁化工生产及分离技术,通讯联系人,shironghui@fjut.edu.cn。

其进一步节能优化。最常见的节能技术就是热集成^[13]。如利用热集成优化变压蒸馏法分离碳酸二甲酯和甲醇的策略^[14],即使部分热集成也可实现 20.01% 的成本降低。针对二氯甲烷-甲醇二元混合物的分离过程,也有热集成辅助变压精馏的设计策略^[15],但发现热集成前后,能效及经济性相差不大,甚至热集成后变压精馏的经济性更差,因此本研究也不再讨论带热集成辅助的方案。

另一种广泛用于蒸馏过程以实现节能的热耦合技术是热泵技术。如通过在塔顶冷凝器处添加热泵辅助的改进工艺分离 DMC-MeOH 共沸物可以减少年度总费用的 25.97%,能耗降低 24.31%,年均费用减少 29.43%,总成本降 12.58%^[16]。根据 Wang 等^[17]的研究结果,将热泵应用于变压蒸馏(PSD)中分离异丁醇/乙酸异丁酯混合物,经过优化分析,证明 HPPSD-HEN 工艺最佳,年度总成本、能源消耗和 CO₂ 排放量分别减少了 69.8%、83.99% 和 79.58%,进一步证明了热泵辅助工艺的节能和经济优势。

基于此,本文中针对传统变压蒸馏(PSD)方案,进行参数优化。为进一步提高变压精馏的节能潜力,提出了热泵辅助变压精馏技术(PPSD)。对比了 2 种配置方案的最小化年度总成本(TAC)、二氧化碳排放(CO₂)和能源消耗等指标,探讨热泵技术用于分离二氯甲烷-甲醇二元混合物的变压蒸馏过程的可能性。

1 研究方法的制定

由于二氯甲烷和甲醇在标准大气压下可形成共沸物,难以分离,本文中设计了一个基于变压精馏的分离工艺和节能方案的总体分离策略。如图 1 所示,该方法 3 个步骤如下。

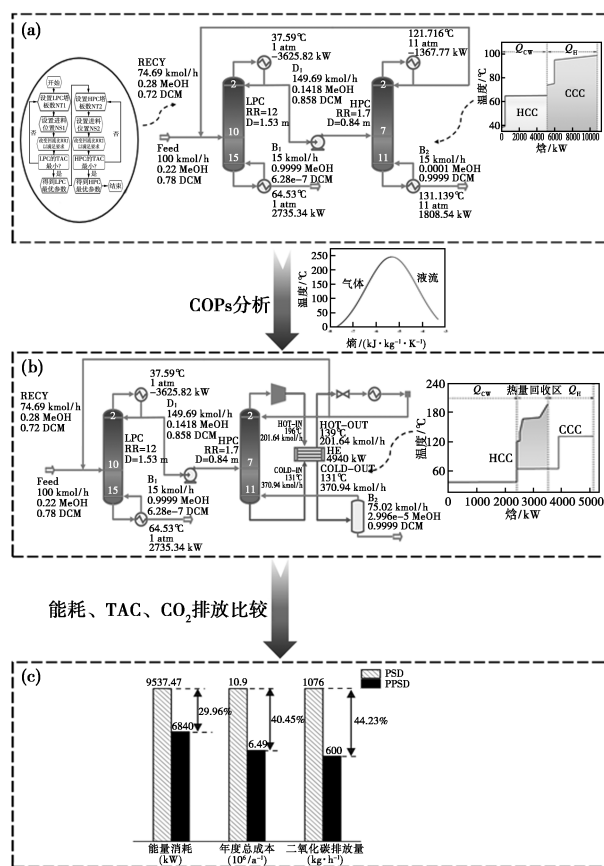
(1)传统 PSD 工艺建立。建立流程,根据顺序迭代方法进行最佳参数选择。

(2)热泵辅助节能技术。采用热泵辅助变压精馏蒸馏技术,并用温度-焓图说明每个过程的能量利用率。

(3)指标比较。能源效率、经济和环境指标进行比较,得到最优的分离方案,分别使用能耗效率、TAC 和 CO₂ 排放进行评估。

1.1 热力学方法的选择

在化学过程模拟中,热力学模型的准确性对实验至关重要。在文献[15]中将二氯甲烷和甲醇的实验气液平衡(VLE)数据用于在 Aspen 中选择液相



(a)传统变压精馏;(b)热泵辅助变压精馏;(c)指标比较

图 1 策略总体步骤

度系数模型。结果发现,NRTL 活动系数模型具有最小的 RMSD 值。因此本文中选择 NRTL 方法用于估计分离过程。

1.2 经济性和能源排放的评价

1.2.1 经济指标

TAC 通常用作经济评估新提出的蒸馏工艺的指标^[18]。TAC 由资本投资(CI)和年度运营成本(OC)组成,TAC 的计算方式如下:

$$TAC = CI / (\text{payback period}) + OC \quad (1)$$

总资本成本应该包括塔、热交换器和压缩机的成本。此处回流罐、分流器、阀门等附属设备相对于其他成本所占比例较小,因此未考虑在内。总运营成本主要涉及压缩机的蒸汽、冷却水和电力成本等。详细的设计基础、计算方程和效用价格均取自文献[17]。假设每年运行 8 000 h,投资回收期为 3 a。

1.2.2 环境评估

在蒸馏过程中,煤、热燃料油和天然气等化石燃料的燃烧提供了必要的热能,同时也产生了 CO₂ 的排放。CO₂ 这些气体排放量可以通过下式计算^[19]:

$$M_{\text{gas}} = A\hat{A} \cdot M_{\text{coal}} + B\hat{A} \cdot W \quad (2)$$

式中,系数 A 、 B 分别为标准煤、电力的折算系数; M_{coal} 和 W 分别为标准煤的质量和用电量。可以按照以下公式进行计算:

$$M_{\text{coal}} = [(Q_R + Q_{PR})A \cdot t] / (Q_{\text{standard}} \cdot \eta_{\text{coal}}) \quad (3)$$

$$W = Q_{\text{com}} / \eta_{\text{grid}} \quad (4)$$

式中, T 为操作时间; Q_R (kW)、 Q_{PR} (kW) 和 Q_{com} (kW) 分别为再沸器、预热器和压缩机的负荷; Q_{standard} 为标准煤的热值, 29 307.6 kJ/kg; 参数 η_{coal} 为等熵效率, 取 0.9; η_{grid} 为电网传输效率为 0.92。

2 传统变压精馏过程

基于现成某药厂的数据, 本文中取 25℃, 0.101 325 MPa 下摩尔流率为 165 kmol/h 的进料流股, 其中进料由 22% 甲醇和 78% 二氯甲烷组成。在 Aspen Plus V12 中进行仿真模拟。得到产品二氯甲烷质量分数 $\geq 99.9\%$, 甲醇质量分数 $\geq 99.9\%$ 。

2.1 PSD 过程模拟

如图 2 该工艺包含低压塔和高压塔, 分别命名为 LPC 和 HPC。LPC 用于分离原料二氯甲烷和甲醇混合液得到质量分数为 99.99% 的甲醇产品; HPC 用于分离 LPC 塔顶产品的二氯甲烷-甲醇混合物, 塔釜得到质量分数为 99.99% 二氯甲烷产品, 塔顶的流股循环至 LPC 进料混合。

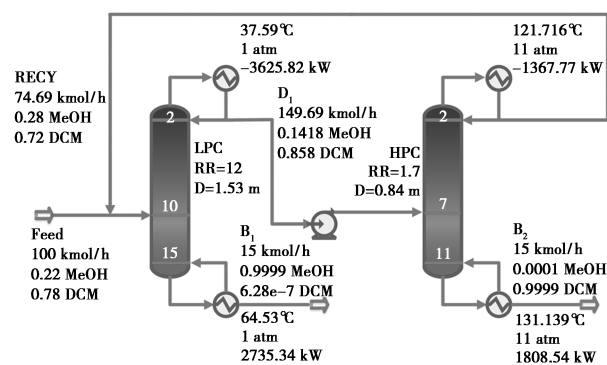


图 2 传统 PSD 过程

2.2 PSD 过程最佳参数选择

基于 Aspen Plus 软件的灵敏度分析模块对 2 个精馏塔的操作条件进行逐一考察, 包括理论板数、进料位置、馏出物进料比和回流比等变量, 以获得最优的操作条件。2 个精馏塔的工艺参数对分离效果和经济性具有显著影响, 因此采用 TAC 作为目标, 探究了不同工艺参数下的分离效率和能耗变化规律。

PSD 的优化主要采用顺序迭代方法, 目标为最小 TAC , 以追求经济最优方案^[20-22]。此方法逐步调整一个决策变量并重新模拟, 逐渐接近最优解。首先, 模型化 PSD 的相关因素并建立关系式。然后, 确定设计自由度内的决策变量。在优化过程中, 一些变量如产品流的流速被固定, 以确保产品回收率。优化流程如图 3 展示。实际优化需考虑生产效率、安全性、原材料成本及环境因素, 确保经济和社会效益均衡。

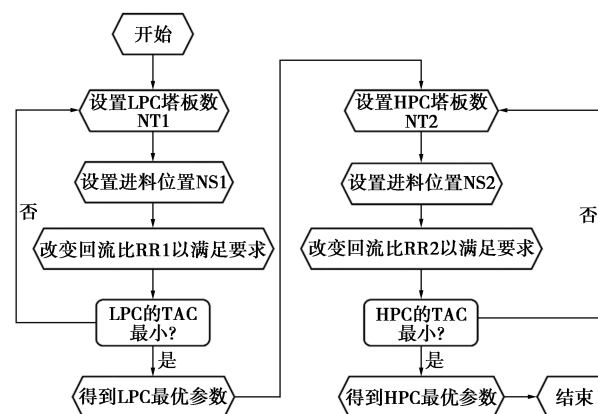


图 3 优化流程

例如其中此过程中的优化变量包括 2 个塔 (LPC、HPC) 的塔板数 (NT_1 、 NT_2) 和 LPC、HPC 的进料位置物流 (NF_1 、 NF_2)。优化过程中引入设计规范模块, 保证在最小回流比下达到分离要求。

优化后的工艺参数为: LPC 的理论板数是 16 块, 原料液第 10 块板进料, 回流比为 2, HPC 理论塔板数为 12, 第 8 块板进料, 回流比为 1.7。

2.3 能源利用率分析

温焓 (T-H) 图是评估优化方案热集成可行性的有力工具之一^[23], 在 PSD 过程中的应用也得到了广泛关注。图 4 为 PSD 过程的 T-H 图, 其中热负荷曲线 (HCC) 为左曲线, 冷负荷曲线 (CCC) 为右曲线。

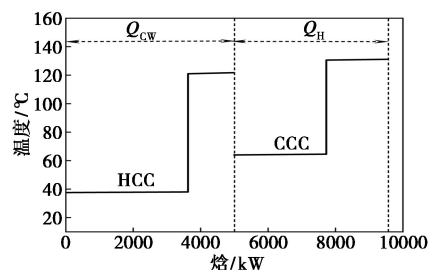


图 4 PSD 过程 T-H 图

值得注意的是, 在 PSD 过程中, 再沸器使用低压蒸汽, 而冷凝器则采用冷却水进行制冷。因此,

HCC 的置换量代表了所有需要冷却的热流和机组的冷效要求 (Q_{CW}), 其中包括当前 PSD 工艺中的 LPC 冷凝器 (3 625.82 kW) 和 HPC 冷凝器 (1 367.77 kW)。相反, CCC (QH) 的偏移代表了整个过程的总热量需求, 即 LPC 再沸器负荷 (2 735.34 kW) 和 HPC 再沸器负荷 (1808.54 kW) 在 PSD 过程中的总负荷。图 4 为组合相应每个区间温度热流或冷流后绘制而成。

2.4 经济性分析

在此最优条件下, 计算得到最低 TAC 为 1.09×10^7 元/a, 投资回收期为 3 a。

3 热泵辅助变压精馏方案 (PPSD)

3.1 热泵可行性分析

根据 Pleşu 等^[24]的观点, 性能系数 (COPs) 对于评估蒸汽再压缩技术在节能方面的应用非常重要。当 COPs 超过 10 时, 热泵技术在该过程中的适用性非常高。COPs 是衡量热泵性能的重要指标, 公式如下:

$$COPs = 1/\eta_c = T_c/(T_r - T_c) \quad (5)$$

式中, η_c 为卡诺效率; T_c 和 T_r 分别为精馏塔的冷凝器和再沸器的温度, K。

经过计算, HPC 的 COPs 为 12, 表明在此 PSD 过程适合应用热泵技术。必须考虑的是, 热泵系统中的压缩机应保持干式压缩^[17]。对于潮湿的工作流体, 饱和蒸汽曲线具有负斜率 ($dT/ds < 0$), 所以本研究中应用热泵的一个基本条件是避免在压缩机中形成液滴。如图 5, T-S 图说明热泵工作过程的可靠性。因此在增加热泵前计算出塔顶蒸汽为湿流体 ($dT/ds < 0$) 时, 可直接压缩而无液体, 无需提前预热。

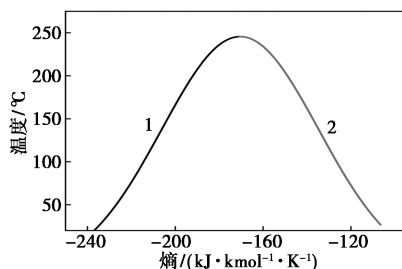


图 5 HPC 过程 T-S 图

3.2 热泵辅助变压精馏过程

设计流程如图 6 所示, 与 PSD 相比, 来自 HPC 塔顶的流股在压缩机的作用下被压缩。然后出压缩机的流股和来自 HPC 塔釜的流股热集成。热流股

将冷流股加热完后, 塔顶的热流股此时送入 valve 将液流泄压回 1.11 MPa。再经冷凝后分流, 一部分在 122°C 下回流至 HPC 塔顶, 其余部分循环至 LPC 进料。同时, 塔釜的流股加热再沸后进入闪蒸罐中闪蒸, 气相流股重新回流 HPC 塔釜, 液相流在 131°C 的条件下排出质量分数为 99.99% 的二氯甲烷产品。

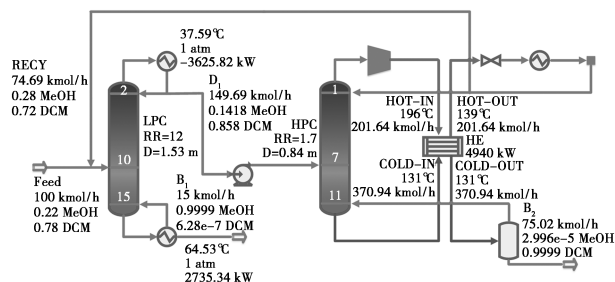


图 6 热泵辅助 PSD 过程 (PPSD)

3.3 能源利用率分析

图 7 为热泵辅助萃取精馏的温焓图, 可看出有 1 629.5 kW 的显著热量回收。LPC 塔的冷凝器由冷却水降温, 再沸器所需热量由低压蒸汽提供。

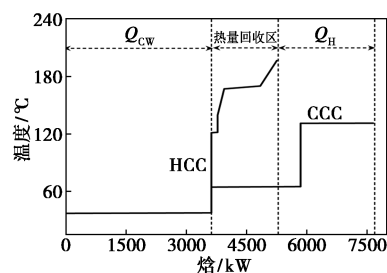


图 7 PPSD 过程 T-H 图

3.4 经济性分析

在此最优条件下, 计算得到最低 TAC 为 9.49×10^6 元/a, 投资回收期为 3 a。

4 指标讨论

在化学工程领域, 采用节能工艺至关重要。如表 1 所示, 热泵辅助变压精馏 (PPSD) 相比于传统变压精馏 (PSD) 工艺表现出了明显的改进, 可以节约更多的能源。其中, PPSD 工艺使用热泵技术后, 能量消耗 (TEC) 降低了 29.96%。

表 1 能源消耗、TAC 和 CO₂ 排放数据

方案/指标	能源消耗/ kW	年度总成本/ (10 ⁶ 元·a ⁻¹)	二氧化碳排放量/ (kg·h ⁻¹)
PSD	9537.47	10.90	1076
PPSD	6840.00	6.49	600

作为另一个重要的指标,经济性方面也非常重要。如表1所示,与PSD工艺相比,PPSD工艺表现出了更为优越的经济性能, TAC 减少了40.45%。

环境性能方面指标,PPSD也表现突出,如表1所示,与传统PSD工艺相比,PPSD工艺可减少44.23% CO_2 排放。这与能源消耗密切相关,因为 CO_2 气体主要是由于使用蒸汽和电力而产生的,尤其是大量使用蒸汽,这导致了温室气体排放。

5 结论

提出了采用变压精馏技术,旨在分离最低共沸的二元混合物MeOH-DCM。针对传统PSD工艺选用最佳参数的基础上,将蒸汽压缩热泵技术应用于PSD过程以进一步节能。由T-H图可知,采用热泵辅助方案的PPSD实现了1 629.5 kW的热量回收。并且对于2种方案结果表明,工艺优化后的PPSD过程比传统PSD过程更具前景。因此,从能量、经济、环境方面对工艺的性能进行了评估。PPSD过程在节能、 TAC 和气体排放方面分别减少了29.96%、40.45%和44.23%。因此,PPSD工艺是最具有实际应用前景的方案之一。

参考文献

- [1] 邵少花,顾正桂.二氯甲烷-甲醇-丙酮-水体系汽液平衡测定和关联[J].化学工程,2012,40(10):40-43.
- [2] 杨京霞,张志艳,徐智策.二氯甲烷回收方法的研究进展[J].河北化工,2011,34(9):14-15.
- [3] 程能林.溶剂手册[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [4] 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, 2018, 211: 40-53.
- [5] Zhang Q, Liu M, Li C, *et al.* Heat-integrated pressure-swing distillation process for separating the minimum-boiling azeotrope ethyl-acetate and ethanol[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 189: 310-334.
- [6] Zhu Z, Xu D, Liu X, *et al.* Separation of acetonitrile/methanol/benzene ternary azeotrope via triple column pressure-swing distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 169: 66-77.
- [7] Ma S, Shang X, Zhu M, *et al.* Design, optimization and control of extractive distillation for the separation of isopropanol-water using ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 209: 833-850.
- [8] Yi C, Shen W, Chen I L. Design and control of an energy-efficient alternative process for the separation of methanol/toluene/water ternary azeotropic mixture [J]. Separation and Purification Technology, 2018, (207): 489-497.
- [9] 韩淑萃,杨金杯,王爱琴.萃取精馏分离二氯甲烷和甲醇的过程研究[J].应用化工,2018,47(6):1190-1194.
- [10] Li X, Zhao Y, Qin B, *et al.* Optimization of pressure-swing batch distillation with and without heat integration for separating dichloromethane/methanol azeotrope based on minimum total annual cost [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 4104-4112.
- [11] 向晟,王超,庄钰,等.变压精馏分离乙酸甲酯-甲醇-乙酸乙酯体系的设计与控制[J].化工进展,2022,41(8):4065-4076.
- [12] 邢跃军,景昆,夏慧敏,等.变压精馏分离四氢呋喃-乙醇工艺流程模拟[J].化工设计通讯,2022,48(6):3-5,148.
- [13] 张青瑞,彭家瑶,张凯.热集成变压分离碳酸二甲酯-甲醇的优化与控制[J].化学工程,2017,45(1):60-65.
- [14] Zhang Q, Peng J, Zhang K. Separation of an azeotropic mixture of dimethyl carbonate and methanol via partial heat integration pressure swing distillation[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2017, 12(1): 50-64.
- [15] Iqbal, Ahmad S A, Ojasvi. Design and control of an energy-efficient alternative process for separation of Dichloromethane-Methanol binary azeotropic mixture[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 219: 137-149.
- [16] 林子昕,田伟,安维中.热泵辅助变压精馏分离碳酸二甲酯/甲醇工艺及系统模拟优化[J].化工进展,2022,41(11):5722-5730.
- [17] Wang Y, Ye Q, Ren X, *et al.* Performance enhancement of heat pump with preheater-assisted pressure-swing distillation process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(10): 4742-4755.
- [18] Zhao M, Ma K, Bai W, *et al.* Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol[J]. Energy, 2018, 148: 296-308.
- [19] Gadalla M, Oluic Ž, De Rijke A, *et al.* Reducing CO_2 emissions of internally heat-integrated distillation columns for separation of close boiling mixtures[J]. Energy, 2006, 31(13): 2409-2417.
- [20] Li G, Geng X, Cui P, *et al.* Thermodynamic efficiency enhancement of pressure-swing distillation process via heat integration and heat pump technology [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 154: 519-529.
- [21] You M, Ma T, Qiu T. Design and optimization of sustainable pressure swing distillation for minimum-boiling azeotrope separation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(47): 21659-21670.
- [22] Zhu H, Hao L, Wei H. Sustainable concept design including economic, environment and inherent safety criteria; Process intensification-reactive pressure swing distillation[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 314: 127852.
- [23] Mao C, Cao Y, Shen R, *et al.* Heat integrated technology assisted pressure-swing distillation for the mixture of ethylene glycol and 1, 2-butanediol [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116740.
- [24] Plešu A, Bonet Ruiz A E, Bonet J, *et al.* Simple equation for suitability of heat pump use in distillation [J]. In Computer Aided Chemical Engineering, 2014, 33: 1327-1332. ■