

间壁塔提纯甘油发酵液中1,3-丙二醇的模拟研究

赵培*, 张辉, 张秋香
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:采用 Aspen Plus 软件和 NRTL 物性方法, 对间壁塔(DWC)中1,3-丙二醇(PDO)的分离精制进行了模拟研究。以预处理后的甘油发酵液为原料, 利用三塔等效模型, 进行简捷计算, 获得了间壁塔的初始参数。采用 Petlyuk 模块, 基于 Design Expert 软件和响应曲面法(RSM)对进料位置、侧线出料位置、互连物流量 L_{12} 和 V_{12} 进行了系统模拟与优化。同时, 利用 Sensitivity 模块, 对回流比进行了灵敏度分析。对比传统二塔精馏流程, 在回收率相同条件下, PDO 的质量分数由 99.59% 可提升至 99.82%, 再沸器负荷可降低约 25%, 节能效果显著。

关键词: Aspen Plus; 间壁塔; 1,3-丙二醇; 模拟; 优化

中图分类号: TQ223.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0161-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.042

Simulation of DWC for purification of 1,3-propanediol from glycerol fermented broth

ZHAO Pei*, ZHANG Hui, ZHANG Qiu-xiang

(College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Based on Aspen Plus, the purification of 1,3-propanediol is simulated in dividing wall column with NRTL model. With pretreated glycerol fermented broth as feedstock, the initial parameters of DWC are obtained by simplified calculation and optimization of a three-column distillation system. The rigorous simulation and optimization of feed location, side-draw location and interconnected material flow of L_{12} and V_{12} are performed by Petlyuk module, based on response surface methodology and Design Expert software. At the same time, the sensitivity of reflux ratio is also conducted by using Sensitivity analysis module. Compared with traditional two-column distillation processes, the mass fraction of PDO increases from 99.59% to 99.82% and the reboiler heat duty is decreased by 25% with no significant difference in the PDO recovery.

Key words: Aspen Plus; dividing wall column; 1,3-propanediol; simulation; optimization

作为重要的有机化工原料, 1,3-丙二醇(PDO)是一种良好的有机溶剂, 不仅广泛用作保护剂、增塑剂、抗冻剂、合成医药中的有机合成中间体, 更重要的作用是作为单体与对苯二甲酸合成新型聚酯材料——聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)。近几年的研究表明, PTT 较之乙二醇作单体的聚酯(PET)具有更优良的特性, PTT 的美好前景大大地刺激了 PDO 的发展, 全球每年对 PDO 的需求量高达 4.5 万 t, 价值约合 80 亿元。工业上 PDO 的制备主要采用化学合成方法, 其技术难度较大: ①催化剂制备和选用复杂; ②消耗可再生资源; ③造成环境污染等问题^[1]。近年来以“绿色化学”为特征的生物转化法发展迅速, 该法利用可再生资源进行清洁生产, 即以适当的有机物质为底物, 利用某些微生物的发酵作用将其

转化为 PDO, 经过分离提纯, 获得满足工业纯度要求的产品^[2]。

精馏过程的能耗问题一直以来是化工行业节能的焦点, 其关键是如何充分利用塔内物流的热量。作为一种非传统的精馏系统, 间壁塔(DWC)及其热力学等效系统——完全热耦精馏塔, 通过塔间物流的直接接触, 充分地实现能量的集成与综合利用, 大大降低能耗。其突出特点是通过预分离塔实现对多组分进料的非清晰分割, 轻组分和部分中间组分从预分离塔顶部进入主塔, 重组分和其余中间组分从塔底进入主塔, 通过主塔的分馏与提纯, 最后轻重组分分别从塔顶和塔底采出, 中间组分通过侧线采出。预分离塔的塔顶液相回流和塔釜气相回流分别从主塔某一位置导入。传统多组分精馏分离效率受限的

收稿日期: 2015-07-19; 修回日期: 2015-12-08

作者简介: 赵培(1963-), 男, 副教授, 主要从事实验教学、新型塔板开发研究和工业塔器的设计, 通讯联系人, 021-64252352, 13262903719@163.com。

主要原因是返混的影响,预分离塔的非清晰分割大大降低了返混,同时,由于可以适当调节中间组分在塔顶和塔底的分配,使进料组成更为接近某一塔板上的组成。有研究表明,这两大特点使之与传统精馏序列相比节约能耗可达 30%^[3]。

1 原料的预处理

本研究以来自甘油发酵生产 1,3-丙二醇的发酵液为原料,对已加热灭菌的发酵液进行预处理。得到的原料液组成如表 1 所示。

表 1 原料组成

| 组分名称 | 分子式 | 质量分数/% | 沸点/°C |
|---------------|--|--------|---------|
| 乙酸 | C ₂ H ₄ O ₂ | 0.27 | 117.90 |
| 2,3-丁二醇 | C ₄ H ₁₀ O ₂ | 2.27 | 180.70 |
| 1,2-丙二醇 | C ₃ H ₈ O ₂ | 0.17 | 184.99 |
| 丙二醇二乙酸酯 | C ₇ H ₁₂ O ₄ | 0.35 | 183.04 |
| 丙酸 | C ₃ H ₆ O ₂ | 1.36 | 141.17 |
| 1,3-二甲氧基-2-丙醇 | C ₅ H ₁₂ O ₃ | 9.32 | 169.05 |
| 1,3-丙二醇 | C ₃ H ₈ O ₂ | 73.35 | 214.40 |
| 3-甲氧基-1,2-丙二醇 | C ₄ H ₁₀ O ₃ | 0.15 | 218~220 |
| 2,4,4-三甲基己烷 | C ₉ H ₂₀ | 0.01 | 130.66 |
| 丁酸丁酯 | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 0.5 | 165.00 |
| 十二酸 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 0.01 | 298.70 |
| 辛酸正丁酯 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 0.01 | 239.83 |
| 甘油 | C ₃ H ₈ O ₃ | 12.23 | 287.85 |

据文献[4]报道,适合热偶精馏的进料组成一般应满足中间组分含量最多,轻组分和重组分含量较少且相当的情况,尤其当中间组分的分离要求较高时热偶精馏的节能优势可以更充分地体现出来。分析该进料组成可知,1,3-丙二醇为中间组分,质量分数为 73.35%,要求其质量分数达到 99.5% 以上,同时轻组分、中间组分、重组分的质量比约为 1:6:1,理论上应比较适合采用热偶精馏进行分离提纯。

2 简捷计算与优化

DWC 与传统精馏序列相比,在节能和减少设备投资方面具有很大的优越性,然而由于主塔和预分离塔互连物流的复杂性,传质和传热更加复杂,增加了其设计与操作难度。采用 Carlberg 等提出的同 Petlyuk 塔等效的三塔模型^[5],结合适当的设计规定,从而减小系统的自由度,其结果可以作为严格计算的初值。

三塔等效模型如图 1 所示,其中塔 1 相当于 DWC 的预分离塔,塔 2 精馏段和塔 3 提馏段相当于 DWC 的塔顶和塔底部分,塔 2 提馏段和塔 3 精馏段相当于 DWC 的间壁部分。塔 2 的塔釜出料和塔 3 的塔顶出料相当于 DWC 的侧线出料,在塔 1 上添加部分冷凝器和再沸器,互连流股对应关系如图 1 所示。

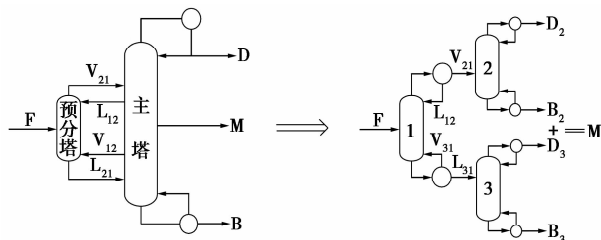


图 1 三塔等效模型示意图

本研究所用进料为低压下极性非电解质物系,故采用 NRTL 物性方法,简捷计算采用 Aspen Plus 中的 DSTWU 模块,使用 Fenske 改善后的 Winn 方程估算最小理论板数;通过 Underwood 方程计算最小回流比,并采用 Gilliland 关联曲线来确定实际回流比与实际所需理论板数的关系^[6]。通过调试使之满足以下约束条件:塔 1 的理论板数等于塔 2 提馏段与塔 3 精馏段的理论板数之和;塔 2 提馏段的气相流率等于塔 3 精馏段的气相流率;B2 出料与 D3 出料中的中间组分 PDO 含量相同;PDO 的回收率满足要求。简捷计算结果如表 2 所示。

(上接第 160 页)

参考文献

[1] 韩德虎,胡耀青,王进尚.煤热解影响因素分析研究[J].煤炭技术,2011,30(7):164-166.
 [2] 田贯三,陈洪涛,王学栋.城市燃气爆炸极限计算与分析[J].山东建筑工程学院学报,2002,17(2):56-60.
 [3] 胡锐,吴小华,胡耀元.(H₂ + CO + CH₄ + Air)多元爆炸性混合气体爆炸形态与波形的区划[J].化学学报,2010,68(7):623-

632.

[4] 郭艳丽.二元混合可燃气体爆炸极限实验研究[J].武警学院学报,2013,29(2):18-19.
 [5] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A, et al. A study on flammability limits of fuel mixtures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 144:440-448.
 [6] 刘天舒.BP 神经网络的改进研究及应用[D].哈尔滨:东北农业大学,2011:10-50.
 [7] 王惠文.偏最小二乘回归方法及其应用[M].北京:国防工业出版社,1999:178-234. ■

表2 简捷计算结果整理表

| 主要参数 | 塔1 | 塔2 | 塔3 |
|----------|-----------|---------|-----------|
| 回流比 | 0.045 | 5.74 | 3.18 |
| 理论板数 | 27 | 20 | 30 |
| 进料位置 | 13 | 11 | 18 |
| 塔内温度/℃ | 137.4~149 | 88~130 | 130~188.6 |
| 冷凝器负荷/kW | 3047.1 | 13607.1 | 20236.2 |
| 再沸器负荷/kW | 13944.4 | 2279.5 | 20654.9 |

3 DWC的严格模拟与RSM优化

严格模拟采用 Aspen Plus 中的 Multfrac-Petlyuk 模块,该模块对于多个多级精馏装置相互连接的系统具有较高的精确度。严格模拟初值通过简捷算法获得,主塔理论板数相当于塔2和塔3的理论板数之和,预分塔理论板数相当于塔1的理论板数,主塔回流比采用塔2的回流比,主塔和预分塔的连接位置即为塔2和塔3的进料位置。即主塔理论板数50,回流比5.74;预分塔理论板数27,泡点进料,进料量为1000 kmol/h,进料位置为第13块板,预分塔塔顶和塔底分别与主塔第11块板和第38块板相连,互连物流 L_{12} 为40 kmol/h, V_{12} 为500 kmol/h。将以上参数作为初始值运行模拟,然后根据分离要求,通过塔内浓度分布曲线初步确定主塔理论板数为26,预分塔理论板数为15。

3.1 单因素分析与RSM优化

响应曲面法^[7-9]是一种通过统计学试验设计来优化多个过程变量的方法,该法通过建立连续变量曲面模型,对影响过程的因子及其交互作用进行评价,从而确定各个因子的最佳水平范围。其响应曲面通常是一个多项式:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

式中, Y 为响应值,即侧线出料中 PDO 的质量分数; X_i 为变量,分别为进料位置、侧线出料位置、液相流量 L_{12} 和气相流量 V_{12} ; β_0 为常数, β_i 、 β_{ii} 、 β_{ij} 分别为线性系数,二次系数和交互作用系数; ε 为误差项;函数中各项系数均由实验数据通过最小二乘法拟合而来。

以侧线出料中 PDO 的质量分数为目标,依次对进料位置、侧线出料位置、互连物流 L_{12} 流量、 V_{12} 流量进行灵敏度分析,结果表明均存在最优值,即在一定范围内,随着自变量的改变, PDO 的质量分数均呈现先增加后减小的趋势。通过简单优化,初步确

定进料位置为第6块板,侧线出料位置为第15块板, L_{12} 流量为60 kmol/h, V_{12} 流量为470 kmol/h。通过单因素分析确定各因子的大致范围以后,采用基于 Box-Behnken 响应曲面法的三水平试验设计进行规划,本研究采用的因子水平方案设计如表3所示。

表3 因子水平设计表

| 因子 | 因子水平 | | |
|---|------|-----|-----|
| | -1 | 0 | 1 |
| 进料位置 | 3 | 6 | 9 |
| 侧线出料位置 | 13 | 15 | 17 |
| 液相流量 $L_{12}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$ | 30 | 60 | 90 |
| 汽相流量 $V_{12}/(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$ | 440 | 470 | 500 |

本研究使用 Design Expert 软件,以侧线出料中 PDO 的质量分数为目标函数,以29次模拟试验结果为基础数据,进行二阶多项式及其系数的拟合,得到目标函数的解析式。结合精馏过程实际情况,响应曲面法优化结果为:进料位置为第4块板,侧线出料位置为第14块板,液相流量为88 kmol/h,气相流量为485 kmol/h。其四因子两两交互作用如图2所示。

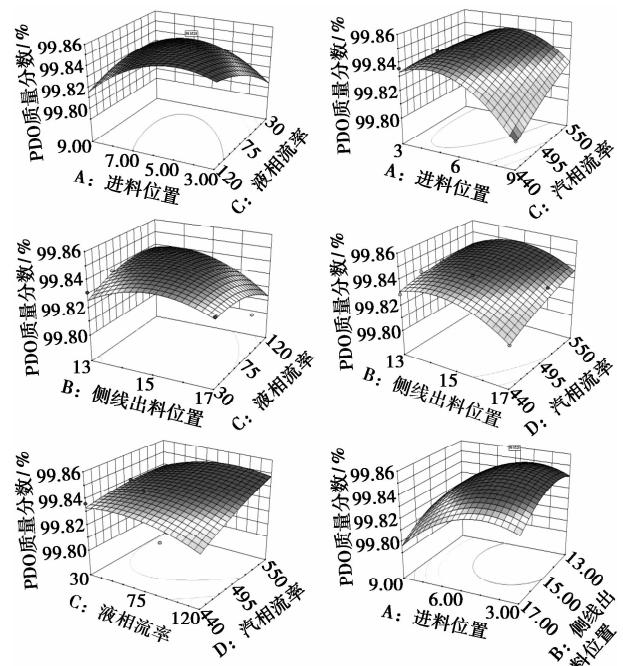


图2 四因子两两交互作用响应曲面图

3.2 回流比对提纯效果及再沸器负荷的影响

回流比 R 是精馏过程中设计和操作的重要参数,直接影响精馏塔的分离效果和能耗。以 PDO 的质量分数及再沸器负荷为目标函数,使用 Sensitivity

模块对 R 进行灵敏度分析,结果表明,在 R 允许的范围内,随着 R 的增加,PDO 质量分数基本保持不变,再沸器负荷增加明显。通过简单分析可以发现,1,3-PDO 的质量分数每增加 0.01%,再沸器负荷将增加 3.81%,所以,在满足分离要求及操作约束的前提下, R 取较小值为宜,综合分析,本研究取 R 为 9。

4 DWC 与传统多塔串联流程的对比

多组分的分离一般采用多塔串联流程,分别采用流程 1 和流程 2^[10] 进行 DSTWU 模块简捷计算,采用 RadFrac 模块严格计算并优化,具体流程如图 3 所示,将其结果与 DWC 设计结果对比。

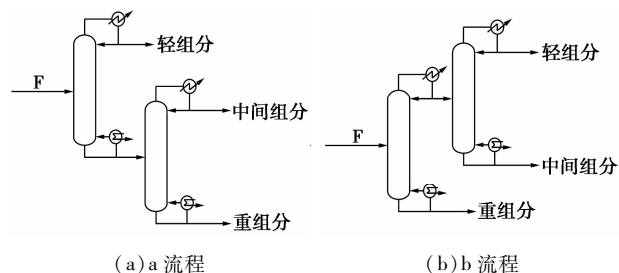


图 3 传统多塔串联流程示意图

表 4 传统流程与 DWC 流程重要参数对比

| 参数 | a 流程 | | b 流程 | | DWC | |
|----------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | 塔 1 | 塔 2 | 塔 1 | 塔 2 | 预分塔 | 主塔 |
| 理论板数 | 19 | 31 | 26 | 26 | 15 | 26 |
| 进料位置 | 9 | 19 | 14 | 14 | 4 | — |
| 侧线出料位置 | — | — | — | — | — | 16 |
| 回流比 | 3.6 | 0.08 | 0.06 | 3.72 | — | 9 |
| 操作压力/kPa | 9 | 8 | 9 | 8 | — | 9 |
| 温度范围/℃ | 99.7 ~ 146.7 | 140.9 ~ 184.3 | 126.4 ~ 187.9 | 97.0 ~ 141.0 | 135.9 ~ 143.4 | 96.9 ~ 183.8 |
| 冷凝器负荷/kW | 8210.8 | 14677.1 | 16933.3 | 8466.6 | — | 17828.8 |
| 再沸器负荷/kW | 8734.1 | 14758.5 | 17119.4 | 8850.4 | — | 18375.4 |

对比情况如表 4 所示,结果表明,流程 a 需要理论板数 50,流程 b 需要理论板数 51,而 DWC 需要理论板数为 26,理论板数的大量减少使设备的投资费用大大降低。

为便于比较,规定 3 种流程的 PDO 回收率相同,均为 96.7%,流程 a、流程 b 和 DWC 的产物中 PDO 质量分数分别达到 99.59%、99.76%、99.82%;反之,即意味着在满足质量分数为 99.5% 的要求情况下,采用 DWC 流程可以使 PDO 的回收率进一步增加。

再沸器负荷一般作为衡量操作过程中能耗的重要指标,在均采用泡点进料,流量为 1 000 kmol/h 的条件下,流程 a 再沸器负荷共 23 492.6 kW,流程 b 负荷共 25 969.8 kW,而采用 DWC 流程时,负荷为 18 375.4 kW,较之两塔流程降低约 25%,节能效果明显。同时,由于只使用了 1 台再沸器和 1 台冷凝器,降低了设备费用。

5 结论

针对传统分离序列能耗高、设备投资大的缺点,提出采用 DWC 提纯甘油发酵液中的 PDO。通过预分塔对多组分进料的非清晰分割,降低返混,提高了分离效率;通过主塔和预分塔互连物流之间的能量耦合,热量充分利用,能耗降低约 25%;同时,由于减少了再沸器和冷凝器的使用,降低了设备费用。该 DWC 分离流程可以为多组分物料分离的工业化设计和生产提供指导。

参考文献

- [1] 岳桂淑,吴红军,王宝辉. 1,3 丙二醇合成方法研究进展[J]. 化工时刊,2010,(9):4-8.
- [2] Leea C S, Arouaa M K, Dauda W M A W, et al. A review: Conversion of bioglycerol into 1,3-propanediol via biological and chemical method[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2015,42: 963-972.
- [3] Amminudin K A, Smith R, Thong D Y C, et al. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns[J]. Chemical Engineering Research and Design,2001,79(7):701-715.
- [4] 叶青,袁兆蓉,韶晖,等. 热偶精馏技术与应用进展[J]. 天然气化工:C1 化学与化工,2006,(4):53-56.
- [5] Long N V D, Kwon Y, Lee M. Design and optimization of thermally coupled distillation schemes for the trichlorosilane purification process[J]. Applied Thermal Engineering,2013,59(1/2):200-210.
- [6] 包宗宏,武文良. 化工计算与软件应用[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- [7] Long N V D, Lee M. Dividing wall column structure design using response surface methodology[J]. Computers and Chemical Engineering,2012,37(10):119-124.
- [8] Mcconville C J C, Zamora M B R, Hernandez J G S. Design and optimization of thermally coupled distillation schemes for the separation of multicomponent mixtures[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2006,45(2):724-732.
- [9] Minh L Q, Husnil Y A, Park J. Design and optimization of fully thermally coupled distillation scheme for the naphtha splitter process[J]. Energy Procedia,2014,(68):568-571.
- [10] 胡雨奇,方静,李春利. 用于分离三氯氢硅合成过程中主副产品的隔壁塔模拟[J]. 化工进展,2015,34(5):1488-1492. ■