

减压精馏法制备无水乙醇的研究

孙德芳, 邵 旻, 周 政, 许开天, 张志炳
(南京大学化学化工学院, 江苏 南京 210093)

摘要: 通过实验对减压精馏法制备无水乙醇进行了初步的研究, 同时利用文献数据对 ASPEN PLUS 11.1 进行拟合修正。在此基础上提出了热泵减压精馏生产新工艺, 通过模拟计算, 可知该工艺生产单位体积的无水乙醇与其他现有工艺比, 可以节省 40% ~ 80% 的能耗。

关键词: 减压精馏法; 无水乙醇; 热泵

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0074-04

Study on production of anhydrous ethanol from vacuum distillation

SUN De-fang, SHAO Min, ZHOU Zheng, XU Kai-tian, ZHANG Zhi-bing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The process of producing anhydrous ethanol from distillation decompressed is studied through experiment, and based on the regression of literature data, ASPEN PLUS 11.1 is fitted and revised, which is used in chemical processes extensively. Then a new process added with heat pump technology is proposed. The simulative results demonstrate that the best energy-saving effect is 40% - 80% compared with the other processes, with per unit volume of anhydrous ethanol production known.

Key words: distillation decompressed; anhydrous ethanol; heat pump

无水乙醇的生产方法较多, 主要包括共沸精馏法^[1-3]、加盐萃取法^[4-5]、吸附法^[6]、膜分离法^[7-10]、减压精馏法^[11]。其中共沸精馏法是目前工业化生产无水乙醇的主要方法, 已经发展了很多年, 但仍然存在能耗较高, 夹带剂易引起污染等问题。例如, 苯作为一种夹带剂, 相应的工艺已相当成熟, 但由于苯有剧毒, 因此不能生产用于化妆品、医药和国防等用的无水乙醇。有鉴于此, 能耗较低且绿色环保的减压精馏法就开始显现出市场潜力。目前对于减压精馏法制备无水乙醇的研究几乎未见报道, 笔者通过实验对此法进行初步的研究, 同时应用化工过程模拟软件 ASPEN PLUS 11.1 模拟计算实验结果。通过比较实验值与模拟值, 再结合文献数据回归修正模拟软件中 NRTL 方程的二元参数, 使其能够较为准确地预测乙醇-水体系的减压精馏过程, 在此基础上对本文中提出的一种热泵减压精馏生产无水乙醇新工艺进行模拟, 并着重讨论其能耗的情况。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

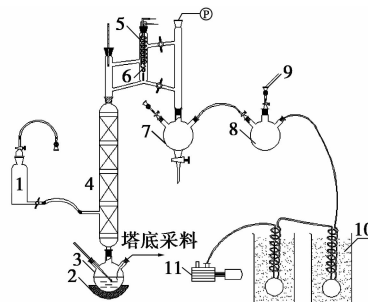
无水乙醇及质量分数 95% 的乙醇, 分析纯, 南

京化学试剂有限公司; 分子筛, 4A 型, 国药集团化学试剂有限公司; θ 环不锈钢填料, $\Phi 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 天津天大天久科技股份有限公司。

调温电热器, 通州市申通电热器厂; 旋片式真空泵, 2XZ-2 型, 临海市谭氏真空设备有限公司; 回流比控制器, (ZN72) JSQ-2000C, 南京工业大学; 密度仪, DMA 5000, 美国彼岸 (FILR) 公司。

1.2 实验流程

实验装置流程示意图如图 1 所示。



1—原料储罐; 2—调温电热器; 3—釜液瓶; 4—精馏塔; 5—冷凝管; 6—回流比控制器; 7—出料瓶; 8—调压瓶; 9—干燥管; 10—冷阱瓶; 11—真空泵

图 1 实验装置流程示意图

实验在自行设计的玻璃精馏塔中进行, 塔高

2 m,塔径为 30 mm,塔内装 θ 环填料,填料高度 1.9 m(据厂家提供的数据,每米 θ 环填料约为 10 块理论板,因此本文中的玻璃精馏塔约为 20 块理论板)。采用连续精馏方式进行,塔体抽真空,并在塔体外裹 1 层石棉以达保温绝热的目的。塔釜为三口瓶,由调温电热器加热,用调压器调节釜温和汽化速率,以稳压器稳压。塔顶为循环式冷凝冷却器,塔顶蒸汽经冷凝器冷凝后部分回流,采用回流比控制器控制回流比。

1.3 实验步骤

将一定比例的乙醇和水的混合物加入原料储罐中,控制活塞开度保持一定的滴液速度,开启循环冷却水,然后启动调温电热器和真空泵,调节至一定的加热电压和真空度。待操作稳定后采出塔顶馏出物和塔釜残液。不同浓度的酒精溶液对应不同的密度,用密度仪测定其浓度。

2 结果与讨论

2.1 减压精馏实验结果

乙醇质量分数分别为 94.348%、96.213%、97.075%、98.020%、98.747%、99.260% 的酒精溶液在真空度为 -0.092 MPa(即压力为 9.3 kPa)下进行减压精馏,回流比为 4,在第 15 块塔板进料,分别得到不同浓度的塔顶馏出物,结果见表 1。

表 1 减压精馏实验结果

序号	1	2	3	4	5	6
操作条件						
真空度/MPa	-0.092	-0.092	-0.092	-0.092	-0.092	-0.092
回流比	4	4	4	4	4	4
进料板	15	15	15	15	15	15

进料

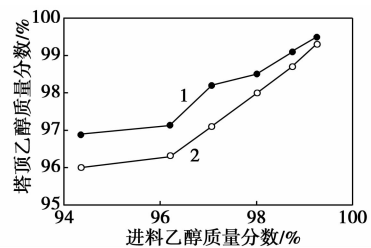
温度/°C	23	24	24	24	25	25
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.80599	0.80066	0.79813	0.79532	0.79312	0.79156
乙醇质量分数/%	94.348	96.213	97.075	98.020	98.747	99.260

出料

温度/°C	16	16	16	17	17	17
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.79869	0.79797	0.79479	0.79395	0.79204	0.79007
乙醇质量分数/%	96.888	97.133	98.200	98.500	99.100	99.500

2.2 减压精馏模拟计算值与实验值对比

对上述的实验过程进行模拟,采用 ASPEN PLUS 11.1 软件和 NRTL 热力学物性方程。将模拟计算值与实验值进行对比,结果见图 2。



1—实验值;2—模拟计算值

图 2 减压精馏模拟计算值与实验值的对比

由图 2 可以看出,采用减压精馏时,在进料质量分数小于 97% 时,出料浓度和模拟计算值偏差较大;当进料质量分数大于 97% 时,塔顶乙醇浓度模拟计算值反倒与进料浓度基本一致(即没有分离效果),这些都是与实验结果不相吻合的。可见在

(上接第 73 页)

[5] 孙灵革,吕满金. 浅谈 DCS 系统发展趋势[J]. 黑龙江电力, 2004, 26(3): 229-234.

[6] 鲁明休, 罗安. 化工过程控制系统[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.

[7] 秦仲雄. 石油化工装置应用 ESD 浅见[J]. 石油化工自动化, 2002(6): 14-19.

[8] 朱小本, 孟祥生. 紧急停车及安全联锁系统设计[J]. 石油规划设计, 2006, 17(1): 44-46.

[9] 缪煜新. 石油化工装置中 SIS 的安全功能[J]. 石油化工自动化, 2004(3): 10-20.

[10] 饶洪凌, 张红梅, 冯仁铭. SIS 在赛科项目中的应用[J]. 石油化工自动化, 2006(3): 1-4.

[11] 张勇. 烯烃技术进展[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008.

[12] 金宗贤. 先进控制在燕化乙烯装置上的全面实施[J]. 乙烯工业, 2008, 19(增刊): 485-492.

[13] 韩启策, 王建军. 先进控制在裂解炉上的应用[J]. 数字石油和化工, 2009(7): 9-12.

[14] 厉峥嵘, 何琨, 肖励雄, 等. 气相色谱分析和工业质谱分析技术在乙烯装置裂解炉中的应用与比较[J]. 石油化工, 2008, 37(增刊): 108-110.

[15] 曲卫方. 在线色谱仪在乙烯装置裂解炉上的应用[J]. 乙烯工业, 2008, 19(增刊): 334-339.

[16] 涂丽蓉, 王建军, 马亚军. PY-GAS3000 型裂解气取样器在北方寒冷地区的应用[J]. 乙烯工业, 2007, 19(2): 25-27.

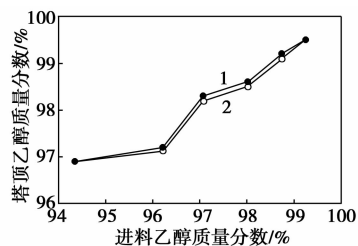
[17] 张志橦. 实验室信息管理系统在石化行业的应用及进展[J]. 数字石油和化工, 2006(8): 2-10.

[18] 张志橦, 王群, 王海芹. 化工实验室信息管理系统 LIMS[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. ■

真空下, ASPEN 软件数据库中乙醇-水体系的共沸组成需要利用文献中实测的数据来进行修正。

2.3 低压下模拟模型的数据回归

使用文献[12]中3个不同压力下的数据分别进行数据回归,这3个压力分别为6.7、12.7 kPa和13.3 kPa,步骤如下:启动 ASPEN PLUS 创建1个新的运行模型,选择 Data Regression 作为 Run Type,在 Components Specifications Selection 组分规定选择页上输入组分乙醇和水,然后在 Properties Specifications Global 全局物性方法页选择物性方法 NRTL,用 Properties Data Mixture 混合物性数据窗口输入 $T-P-X-Y$ 气液平衡数据,最后运行回归工况,检查在 Regression Results 回归结果表中的结果。根据精馏塔的原始设计数据以及 2.1 节的操作条件和进料状况,用回归后的 ASPEN 模型进行模拟计算,发现使用 6.7 kPa 的气液平衡数据修正后的计算值与实验值最接近,结果见图 3。



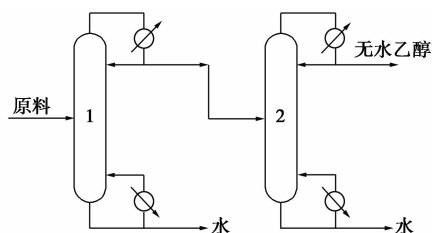
1—修正后计算值;2—实验值

图3 低压下修正后计算值与实验值的比较

由图3可以看出,通过回归修正后的 ASPEN 模拟的减压精馏计算值与实验值基本吻合,相对误差很小,可以预测减压精馏后的相关结果。

2.4 热泵减压精馏生产新工艺

本文针对生产能力1万 t/a 无水乙醇(质量分数99.5%,一年以300天计)工艺进行设计和模拟,原料为质量分数20%的乙醇水溶液,如图4所示。采用二塔流程,该流程由预精馏塔和主精馏塔组成,主精馏塔减压操作。具体工艺流程是:经预精馏塔将原料常压精馏得到质量分数约93%的酒精溶液,

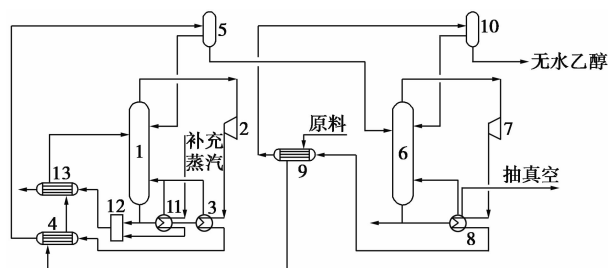


1—预精馏塔;2—主精馏塔

图4 二塔流程简图

再进入主精馏塔减压精馏得到无水乙醇。操作压力为12.7 kPa(因为此压力下,乙醇-水的共沸组成为99.5%)。

运用修正后的 ASPEN 软件对流程的主要设备预精馏塔和主精馏塔先进行单独模拟,然后再对整个流程进行模拟和优化。根据所得的最佳工艺条件模拟得出能耗约为5000 kJ/L。为了减少过程有效能的损失、提高热能的品位,本文采用热泵技术^[13-18]对工艺流程进行改进,最终的流程示意图见图5。



1,6—精馏塔;2,7—压缩机;3,4,8,9,11,13—换热器;
5,10—回流罐;12—混合器

图5 减压精馏与热泵技术结合的优化系统

如图5示,含乙醇质量分数20%、温度为25℃的原料进入换热器9,温度上升至30℃左右;再进入换热器4,温度上升至60℃左右;继续进入换热器13,换热后温度为75℃左右,进入精馏塔1,进行增浓提纯。精馏塔1塔顶气相经压缩式热泵2压缩升温后进入精馏塔1的再沸器3,冷凝放热作为再沸器3的热源,冷凝液通过换热器4预热原料乙醇液后,进入回流罐5,一部分回流,另一部分进入精馏塔6进行减压精馏。精馏塔1塔釜残液、精馏塔1再沸器补充加热蒸汽的冷凝液进入混合器12混合后,继续进入换热器13作为原料液预热的热源。精馏塔6塔顶气相经压缩式热泵7压缩升温后进入精馏塔6的再沸器8,冷凝放热作为再沸器8热源,冷凝液通过换热器9加热原料液后,进入回流罐10一部分回流,另一部分采出无水乙醇。

该工艺流程具有以下特征:①结合热泵技术充分利用了精馏塔1和2塔顶蒸汽中的热量和塔底废热(低品质热量)。精馏塔1、6塔顶气相各自经压缩式热泵2、7压缩升温后分别进入两塔再沸器3、8,冷凝放热作为再沸器3、8热源;原料液依次通过换热器9、4分别与2精馏塔再沸器8、3排出液换热;同时,精馏塔1塔釜残液、精馏塔1再沸器补充加热蒸汽的冷凝液亦可作为原料液预热的热源。②压缩式热泵2、7的使用不但节省塔顶冷却水的

用量,减少热量的散失,更降低了精馏塔1塔底加热蒸汽的消耗。③精馏塔6不需要额外添加热源,其再沸器8热源由精馏塔6塔顶蒸气经压缩式热泵7压缩升温后提供。因此,本热泵减压精馏生产新工艺可以利用化工厂低品质热源高效节能地生产无水乙醇。通过模拟计算得出,得到生产单位体积(L)的无水乙醇消耗的能量为1 200 kJ,大大低于不采用热泵技术时的能耗,与现有的几种方法进行比较也很有优势,结果见表2。

表2 几种方法生产无水乙醇的能耗对比^[19-20]

方法	乙醇质量分数/%	能耗/kJ·L ⁻¹
普通两塔式蒸馏	10~100	7600
CO ₂ 萃取	10~100	2200~2800
溶剂萃取	10~100	1000
普通蒸馏	10~95	5000
普通共沸蒸馏	95~100	2600
吸附脱水	95~100	330
汽油低温萃取	95~100	840
分子筛	95~100	1300~1750
热泵减压精馏	20.0~99.5	1200
真空蒸馏	10~100	10000
“多效”真空蒸馏	10~95	2000

从表2看出,热泵减压精馏工艺与传统的真空蒸馏相比,生产单位体积的无水乙醇可以节约40%~80%的能耗;与普通蒸馏相比,则可以节约85%的能耗;与溶剂萃取^[21]相比,热泵减压精馏工艺所消耗的能量略大些,但是溶剂萃取后塔底排出的盐水需浓缩结晶后才能返回重用,盐在输送加料过程中易产生腐蚀。

3 结语

(1)在真空条件下,ASPEN中乙醇-水体系NRTL方程并不能准确预测其共沸组成,通过回归修正后的ASPEN模拟的减压精馏计算值与实验值基本吻合,相对误差很小,可以预测减压精馏后的相关结果,对今后的工业放大、工艺改造以及生产调整具有一定的预测作用。

(2)热泵减压精馏生产新工艺可以利用化工厂低品质热源高效节能地生产无水乙醇。与其他工艺相比,生产单位体积的无水乙醇可以节省40%~80%的能耗。此工艺具有能耗低、效率高、无污染等优点。

参考文献

- [1] 岳国君,董红星,蒋秋黎.共沸精馏制取无水乙醇的实验研究[J].工程师园地,2009(9):53-54.
- [2] Alicia Font, Juan C Asensi, Francisco Ruiz, *et al.* Application of isooctane to the dehydration of ethanol. Design of a column sequence to obtain absolute ethanol by heterogeneous azeotropic distillation[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 140-144.
- [3] Adnan M Al-Amer. Investigating polymeric entrainers for azeotropic distillation of the ethanol/water and MTBE/methanol systems[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 3901-3906.
- [4] 毛棣辉.加盐萃取蒸馏制取无水乙醇的研究[J].湖南师范大学:自然科学学报,1987,10(4):42-45.
- [5] Ligerio E L, Ravagnani T M K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation—a comparative analysis between processes with salt recovery[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42: 543-552.
- [6] 韩秀丽,鲁锋,董科利.生物质吸附法制取无水乙醇的研究进展[J].酿酒科技,2007(1):84-86.
- [7] 常秀莲.膜法分离无水乙醇研究进展[J].酿酒科技,2000(2):49-50.
- [8] Huu Hieu Nguyen, Namjin Jang, Soo Hyoung Choi. Multiresponse optimization based on the desirability function for a pervaporation process for producing anhydrous ethanol[J]. Korean J Chem Eng, 2009, 26(1):1-6.
- [9] Côté P, Noël G, Moore S. The chatham demonstration: From design to operation of a 20 m³/d membrane-based ethanol dewatering system[J]. Desalination, 2010, 250: 1060-1066.
- [10] Sato K, Aoki K, Sugimoto K, *et al.* Dehydrating performance of commercial LTA zeolite membranes and application to fuel grade bio-ethanol production by hybrid distillation/vapor permeation process[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 115: 184-188.
- [11] 许开天.酒精蒸馏技术[M].北京:轻工业出版社,1990:630.
- [12] 章克昌,吴佩琮.酒精工业手册[M].北京:轻工业出版社,1989:204-205.
- [13] Meili A. Heat pumps for distillation columns[J]. Chem Eng Prog, 1990, 86(6):60-65.
- [14] 郁永章.热泵原理与应用[M].北京:机械工业出版社,1993.
- [15] Ward A. Consider mechanical recompression evaporation[J]. Chem Eng Pro, 1994, 90(4):65.
- [16] McCabe W L, Smith J C, Harriott P. Unit operations of chemical engineering[M]. New York: Mc Graw-Hill, 2001: 567-572.
- [17] Oliveira S B M, Parise J A R, Pitanga Marques R. Modelling of an ethanol-water distillation column assisted by an external heat pump[J]. Int J Energy Res, 2002, 26: 1055-1072.
- [18] Oliveira S B M, Pitanga Marques R, Parise J A R. Modelling of an ethanol-water distillation column with vapour recompression[J]. Int J Energy Res, 2001, 25: 845-858.
- [19] 唐嗣荣.吸附法生产无水乙醇的技术进展[J].化工设计,1988(4):43-47.
- [20] 秦统福.吸附法制取无水乙醇[J].河南化工,1988(4):22-23.
- [21] 夏珊珊,裘兆蓉,叶青.隔离壁精馏塔萃取精馏制无水乙醇[J].江苏工业学院学报,2009,21(1):34-37. ■