

酒精蒸馏中杂醇油的分离过程模拟与优化

梁剑斌, 王红林, 严宗诚, 陈 砾

(华南理工大学化学与化工学院, 广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:以酒精五塔蒸馏工艺为依据, 利用流程模拟软件 Aspen Plus 建立对酒精蒸馏中杂醇油分离回收过程的模型, 模拟结果与实际工业过程数据相符。针对工艺中关于杂醇油的操作参数做出分析和优化, 模拟结果可为生产实践中调节各操作参数对杂醇油分离回收效率的影响提供参考和借鉴。

关键词:酒精蒸馏; 杂醇油; 分离过程; 模拟; 优化

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)08-0070-05

Simulation and optimization of fusel oil separation in ethanol distillation process

LIANG Jian-bin, WANG Hong-lin, YAN Zong-cheng, CHEN Li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangdong Provincial Key Lab for Green Chemical Product Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Based on the five-column distillation process, the model of fusel oil separation and recovery process in ethanol distillation is established by process simulation software of Aspen Plus. The simulation results conform with the actual industrial process data. The operational parameters about fusel oil separation and recovery are analyzed and optimized by the software. The result would provide reference to the actual production process about the influence of operational parameters on the separation and recovery efficiency of fusel oil.

Key words: ethanol distillation; fusel oil; separation process; simulation; optimization

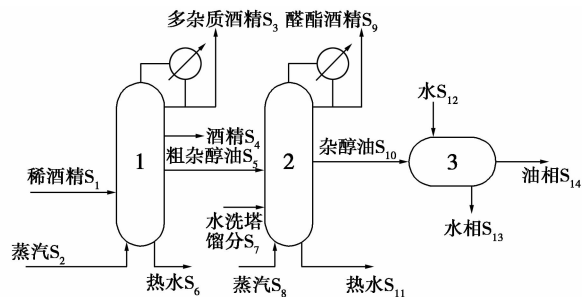
杂醇油产生于酒精发酵过程, 是碳原子数超过 2 的高级醇混合物, 其代表成分为异戊醇、异丁醇以及正丙醇。一方面, 杂醇油是饮用酒中的风味物质, 正是杂醇油以及其他风味物质在酒中差异性的存在导致不同酒种的酒香各不相同, 但由于杂醇油的致毒和麻醉作用高于乙醇, 单位含量过高会对人体产生毒害作用, 国家标准《食用酒精》(GB 10343—2002)对食用酒精中杂醇油含量做出严格规定^[1]; 另一方面, 杂醇油是一些具有高附加值精细化工产品的优质原料, 在酒精蒸馏过程中回收杂醇油能提高资源的利用率, 创造经济价值^[2]。本文利用流程模拟软件 Aspen Plus 对酒精蒸馏工艺进行模拟计算, 分析杂醇油的分离、回收过程, 并对操作参数提出优化方案。

1 工艺流程与模拟

1.1 工艺流程简介

酒精发酵醪液成分复杂, 除水和乙醇之外, 还含有数目众多的挥发性杂质及干物质杂质, 工业上一般用五塔蒸馏工艺对酒精醪液中挥发性各异的杂质进行分离, 五塔分别为粗醪塔、水洗塔、精馏塔、甲醇塔以及回收塔。

根据五塔蒸馏的生产运行状况, 将涉及杂醇油分离及回收的操作单元自全流程中抽离并建立稳态模型作独立考察, 流程图如图 1 所示。



1—精馏塔 T₁; 2—回收塔 T₂; 3—杂醇油分离器 D₁

图 1 杂醇油的分离与回收的工艺流程

1.2 流程模拟

1.2.1 热力学方法选择

酒精蒸馏体系中, 除目标组分乙醇外, 尚含有几十种非目标组分, 构成了复杂的被分离体系, 其中占主导地位的强极性体系水-醇体系具有高度的非理想性, 建模时使用活度系数法 (Activity Coefficient Method)^[3]。液相活度系数计算采用 NRTL (Non-Random Two-Liquid) 方程, 方程以二元体系的交互参数直接估算多元体系, 在强极性体系 VLE 与 LLE

收稿日期: 2010-04-02

基金项目: 广东省科技计划项目 (2002C20809, 2004B50101001, 2006A50102002)

作者简介: 梁剑斌 (1985-), 男, 硕士生, 研究方向为可再生资源利用, liang.jb@scut.edu.cn; 陈砾 (1958-), 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事可再生资源、天然资源开发利用、化工节能技术等方面的研究, 通讯联系人, 020-87111109, celichen@scut.edu.cn。

计算中取得令人满意的结果^[4];气相逸度系数计算采用SRK(Soave-Redlich-Kwong)方程,以物质的临界性质关联真实气体的流体特性且提高了原方程对极性物质 $p-V-T$ 计算的准确度^[5]。

1.2.2 模块选择

Aspen Plus使用序贯模块法(Sequential Modular Method)描述过程系统,建模时,塔器采用Radfrac模块,泵采用Pump模块,杂醇油分离器用Decanter模块,换热器使用Heater模块,对过程进行稳态模拟。

1.2.3 数据获得

建模时,物质二元交互参数从Aspen Plus数据库调用,所缺参数由UNIFAC模型估算;设备参数、操作参数和实际工况运行数据取自作者所设计的泰国某产能2.5万t/a酒精装置采集所得。处理实际数据时,与实际处理量相关的物流参数整理为无因次的数群,取精馏塔稀酒精进料质量流量为1,其余物流数据均作相应整定。

2 模拟计算与结果讨论

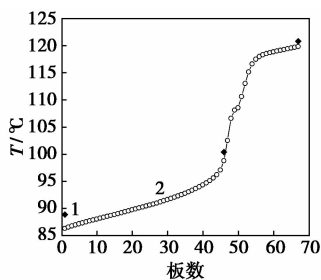
2.1 精馏塔

精馏塔塔板数为67,其中进料板为第50块板,进料为经稀释脱除醛、酯杂质的稀酒精,塔釜采用蒸汽直接加热,塔顶馏出浓度较高但杂质较多的酒精,流量为进料量的0.3%,两侧线分别抽取酒精和杂醇油。根据精馏塔的职能以及现场数据的采集分析对涉及组分进行简化,如表1所示。

表1 精馏塔进料

物流	温度/ ℃	流量	摩尔分数				
			水	乙醇	正丙醇	异丁醇	异戊醇
S ₁	98.4	1	0.958	0.042	199 × 10 ⁻⁶	31 × 10 ⁻⁶	27 × 10 ⁻⁶

精馏塔塔内模拟和实际工况温度分布如图2所示,由图2可知模型的结果与实际工况基本吻合,说明模型和物性方法选择合理,可以用于后续分析优化。

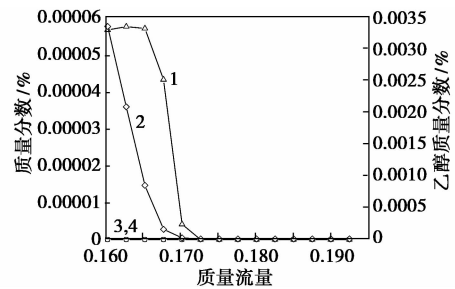


1—实际值;2—模拟值

图2 精馏塔温度分布

2.1.1 蒸汽量

在传统酒精生产中,酒精生产过程是一个高能耗过程,其中蒸馏过程所需的能耗占总量的60%~70%^[6]。水-醇体系中水是难挥发组分,酒精蒸馏时将蒸汽自塔底直接通入蒸馏塔,对塔中易挥发组分进行汽提。蒸汽量由汽提效率确定,汽提效率与釜液中易挥发组分含量负相关。图3是塔底蒸汽流量与塔釜液挥发性物质质量分数的灵敏度分析,图4是塔底蒸汽流量与酒精侧线中乙醇质量分数的灵敏度分析,其中蒸汽温度为160℃,压力为0.49 MPa。



1—异戊醇;2—乙醇;3—异丁醇;4—丙醇

图3 蒸汽流量与塔釜液挥发性物质质量分数的灵敏度分析

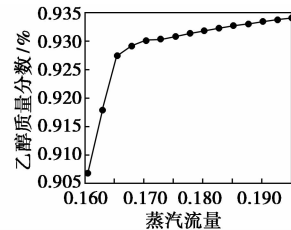


图4 蒸汽流量与酒精侧线中乙醇质量分数的灵敏度分析

从图3可以看到,在酒精蒸馏过程中,釜液中易挥发组分浓度与塔釜蒸汽量呈负相关,杂醇油物质中最易落入塔釜的是异戊醇,完全汽提异戊醇所需的蒸汽量大于完全汽提乙醇所需的蒸汽量。从图4可以看到,酒精侧线流股中乙醇浓度与塔釜蒸汽量呈正相关,但由于水-醇体系形成共沸物的缘故,酒精质量分数达到92.75%后乙醇浓度对蒸汽流量变化的敏感度大为降低。鉴于蒸汽能耗在过程能耗中所占的比重较大,蒸汽量的确定需在蒸馏效率、产品质量和能耗成本之间权衡取舍,由图4可知侧线酒精质量分数达到93%、蒸汽完全汽提乙醇、蒸汽完全汽提异戊醇所需的蒸汽量分别为0.1711、0.1704、0.1729,可得蒸汽量的取值范围为0.1711~0.1729,考虑到将杂醇油分离并回收的目的,确定

蒸汽量时可在范围内适当向右取值。

2.1.2 杂醇油侧线位置

精馏塔内,杂醇油物质在乙醇浓度不同时具有不同的运动特征:乙醇浓度较低时,杂醇油物质在气相含量较高,运动方向随蒸汽向上;乙醇浓度较高时,杂醇油物质在液相含量较高,运动方向随液相向下^[7]。从整体浓度分布上看,塔体上下两端的杂醇油物质均向塔中部运动并形成集聚,故此,分离酒精与杂醇油物质时需要在塔中设置侧线抽取。图 5 是杂醇油侧线位置与该侧线中杂醇油物质回收率的灵敏度分析。

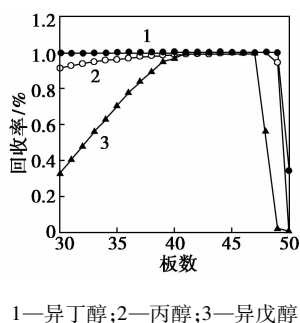


图 5 杂醇油侧线位置与杂醇油物质回收率的灵敏度分析

蒸馏过程中,以液相方式抽取杂醇油时,侧线位置需在进料板以上设置,由于塔板上的蒸汽压力并不均匀,塔内酒精负荷也有变动,故此杂醇油侧线出口需设置在一定区段的数块塔板上以分散其不稳定性,实际生产中以区段温度作依据判断油区^[7]。取杂醇油侧线流量为固定值,考察第 30~50 块板作为侧线位置时侧线流股中杂醇油物质的回收率。从图 5 可以看到,当侧线位置从上往下靠近进料板时,异丁醇回收率稳定,正丙醇、异戊醇的回收率缓慢上升,直至侧线位置接近或直接设于进料板上时各物质的回收率降低甚至回收失效。由图 5 可知,最优取油区段为第 45~47 块板,杂醇油物质在侧线中的回收率可接近 1,此时油区温度为 97.58~104.41℃。

2.1.3 侧线流量

在酒精蒸馏过程中,酒精是最终产品,杂醇油既是杂质,也是副产品^[2],精馏塔的最优操作可描述为:酒精抽取率尽可能高,酒精中的杂醇油含量尽可能低,侧提的杂醇油尽可能完全。由于上述三者相互联系,蒸馏操作中与其关联的 2 个因素:酒精侧线和杂醇油侧线之设定显得尤为重要。图 6(a)、(b)、(c)、(d)为酒精侧线流量、杂醇油侧线流量与杂醇油物质回收率的灵敏度分析。

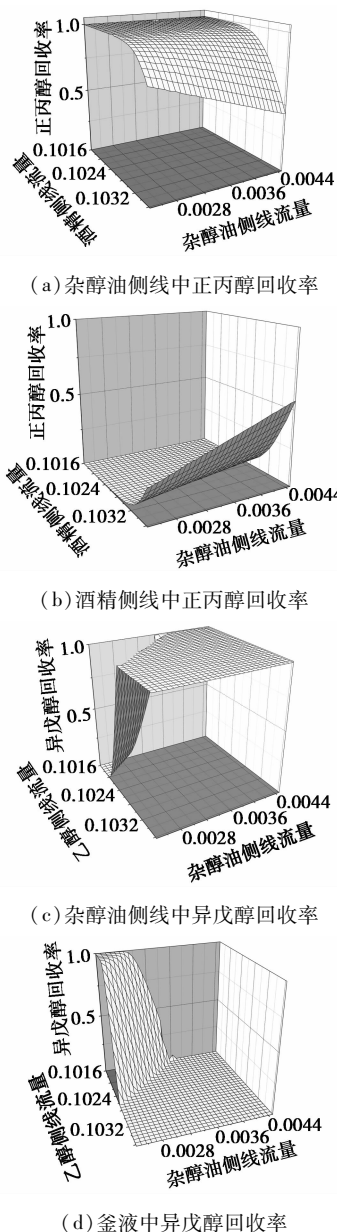


图 6 精馏塔酒精侧线、杂醇油侧线流量对正丙醇、异戊醇回收率的灵敏度分析

当精馏塔酒精侧线位置设置在第 6 块板、杂醇油侧线设置在第 46 块板时,考察两侧线的流量变化对杂醇油回收率的影响。由生产现场调研的经验可知,图 6(a)和 6(b)描述了杂醇油抽取低效的蒸馏现象:酒精侧线流量过大或者杂醇油侧线流量过低时,正丙醇会经由酒精侧线采出,杂醇油侧线尽管回收一定的杂醇油,但成品酒精中的杂醇油含量仍然较高;图 6(c)和 6(d)描述了杂醇油落塔的蒸馏现象:酒精侧线流量与杂醇油侧线流量均过低时,异戊醇会落入塔釜,蒸馏过程中成品酒精杂醇油含量虽然很低,杂醇油侧线却未能回收杂醇油。鉴于杂醇油抽取失效影响成品酒精品质,杂醇油落塔导致

塔釜同时损失杂醇油和酒精,2种蒸馏现象均非最优操作^[8]。由图6所示,在模拟过程取最优化操作时,侧线流量的取值应以使得图6(a)、(c)曲面与底面平行的取值作为约束区间,以保证杂醇油侧线最大限度地回收杂醇油物质,在取值约束区间取酒精侧线的最大值以及杂醇油侧线的最小值,以保证酒精抽取率尽可能高,损失率尽可能小:可得该操作下酒精侧线流量为0.1031,杂醇油侧线流量为0.003112。

2.2 回收塔

回收塔塔板数为50,其中有2股进料,一股为精馏塔杂醇油侧线采出流股,另一股为水洗塔塔顶馏出流股,进料板分别为第33、43块板,塔釜通入蒸汽直接加热,侧线采杂醇油,塔顶回收酒精。根据现场数据的采集分析对进料组分进行简化,如表2所示。

表2 回收塔进料

物流	温度/ ℃	质量 流量	摩尔分数				
			水	乙醇	正丙醇	异丁醇	异戊醇
S ₅	92.9	0.01220	0.975	0.0593	415 × 10 ⁻⁶	257 × 10 ⁻⁶	痕量
S ₇	97.7	0.00311	0.779	0.0240	0.008	0.013	0.011

回收塔出塔物流数较精馏塔少,物流间相互影响的程度较精馏塔低,塔顶流量、塔底蒸汽量可由进料的乙醇流量、出塔的工业酒精质量确定。利用设计规定,将酒精的目标回收率设为0.95,生产工业酒精的目标质量分数设为93%,可确定塔顶流量为0.001821,塔底蒸汽流量为0.004544。回收塔塔内的温度分布如图7所示,由图7可知模型的结果与实际工艺操作参数基本相符,可用于后续分析优化。

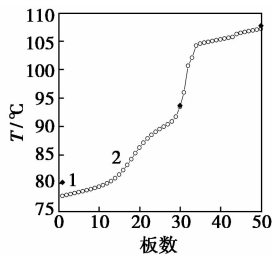
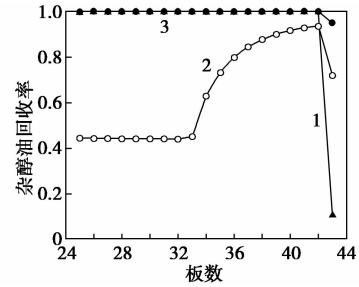


图7 回收塔温度分布
1—实际值;2—模拟值

2.2.1 侧线位置

杂醇油物质在蒸馏过程中具有向塔中部运动并形成集聚的特性,液相抽取杂醇油时侧线位置应设置于进料板以上,考虑到回收塔有33、43两块进料板,应该以较低的进料板为基准作分析,图8是取油

侧线位置与侧线流股中杂醇油物质回收率的灵敏度分析。



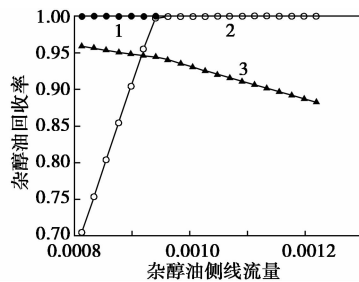
1—异戊醇;2—丙醇;3—异丁醇

图8 杂醇油侧线位置与杂醇油物质回收率的灵敏度分析

杂醇油侧线流量固定时,考察第25~43块板作为侧线位置时侧线流股中杂醇油物质回收率。从图8可以看到,当侧线位置在第33块板以上时,杂醇油物质的回收率基本不变,除正丙醇外其余物质的回收率接近1;侧线位置在2块进料板之间时,正丙醇的回收率持续提高;侧线位置在第43块板上时,出现与精馏塔类似的杂醇油抽取失效的情况。考虑到在实际生产过程中抽取杂醇油操作的不稳定性,由图8可知最优取油区段为第41~43块板,区段温度为104.9~105.7℃。

2.2.2 侧线流量

回收塔侧线流股既要考虑其杂醇油回收量,又要考虑其乙醇含量,原因在于:回收塔于塔顶回收乙醇,侧线的乙醇含量与目标产物的损失程度呈正相关;杂醇油物质难溶于水和稀乙醇溶液^[9],侧线中乙醇含量较低有利于后续杂醇油分层过程。因此,侧线操作时应考虑在保证侧线流股中杂醇油回收率的前提下,尽量降低侧线流量。图9为侧线流量与流股中杂醇油物质回收率的灵敏度分析。



1—异丁醇;2—异戊醇;3—丙醇

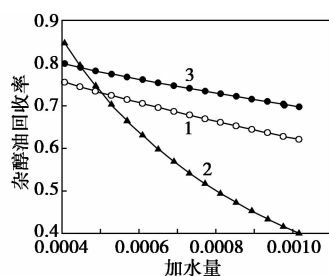
图9 侧线流量与杂醇油物质回收率的灵敏度分析

从图9可以看到,回收塔塔中侧线流量自0.0008~0.0012内变化时,正丁醇回收率稳定且

值接近 1, 正丙醇回收率与侧线流量成反比, 异戊醇回收率与侧线流量成正比直至回收完全。根据塔中侧线的最优操作, 在保证杂醇油分离效率的前提下, 侧线流量尽可能向左取值, 考虑到图 9 中异戊醇曲线前半段斜率的绝对值比正丙醇曲线斜率的绝对值大, 即异戊醇的回收率对侧线流量更为敏感, 因此侧线流量取值为异戊醇回收率曲线到达最大值的拐点 0.0009415。

2.3 杂醇油分离器

杂醇油分离器内的分离过程实质上是一个液液萃取过程, 萃取剂为水, 萃取物为酒精, 加水稀释分层时, 下水层富含水和酒精, 上油层富含杂醇油。图 10 为杂醇油分离器中加水量与油相中各组分的灵敏度分析。



1—异丁醇; 2—正丙醇; 3—异戊醇

图 10 加水量与油相中杂醇油物质回收率的灵敏度分析

杂醇油分离器加水萃取目的是实现酒精与杂醇油的分离, 从图 10 可知, 当加水量增加时, 油相的各组分含量均下降, 可知因分层导致的杂醇油损失不可避免, 因此杂醇油分离器最优操作为寻找最佳分层效果的加水量。前苏联学者 Андреев 研究了正丁醇-水-乙醇和异戊醇-水-乙醇系统中各组分的互溶情况, 求得两体系的分配曲线, 认为油相乙醇质量分数控制在 8.3% 时效果最理想, 另外由于温度过高时系统的多相区域缩小, 对分层不利, 因此杂醇油的分离在常温下操作即可。图 11 为常温下加水量与油相中乙醇浓度的灵敏度分析, 当加水量为 0.0008753 时, 油相的乙醇质量分数为 8.30%, 由此

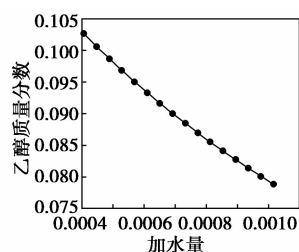


图 11 加水量与油相中乙醇浓度的灵敏度分析

判断加水量最优操作。

3 优化结果

在保证酒精成品质量、降低能耗的前提下, 以提高杂醇油回收率为目标, 将以上优化方案应用到模型的模拟计算中, 最终得到产品物流情况的模拟计算结果, 如表 3 所示。

表 3 产品物流情况

物流	质量流量	摩尔分数				
		水	乙醇	正丙醇	异丁醇	异戊醇
S ₄	0.103000	0.152	0.846	13 × 10 ⁻⁶	Trace	Trace
S ₁₄	0.000374	0.701	0.061	0.044	0.104	0.090

4 结论

(1) 通过流程模拟软件 Aspen Plus 建立五塔蒸馏中杂醇油的分离和回收过程模型, 模拟结果与实际工况吻合, 满足工业建模的要求。

(2) 通过模拟分析, 对杂醇油的分离和回收过程相关的操作参数进行理论分析, 在参考的处理量下, 优化后的参数为: 当稀酒精进料流量为 1 时, 对于精馏塔, 塔底蒸汽流量为 0.1711 ~ 0.1729, 杂醇油侧线位置为第 45 ~ 47 块板, 酒精侧线流量为 0.1031, 杂醇油侧线流量为 0.003112; 对于回收塔, 塔底蒸汽流量为 0.004544, 杂醇油侧线位置为第 41 ~ 43 块板, 侧线流量为 0.0009415; 对于杂醇油分离器, 加水量为 0.0008753。

(3) 从产品物流状况可知, 优化的蒸馏操作参数保证了杂醇油物质的分离效率, 酒精产品正丙醇摩尔分数为 13 × 10⁻⁶, 异丁醇和异戊醇为痕量, 产品的杂醇油含量符合国家食用酒精 (GB 10343—2002) 标准优级以上; 乙醇 (精馏塔导出酒精产品)、正丙醇、异丁醇、异戊醇回收率分别为 96.16%、48.98%、71.61%、72.86%。模拟结果可为采用同类型工艺设备之生产者改进生产操作、提高产品质量提供理论依据。

参考文献

- [1] 王蓬际. 酒精中杂醇油和甲醇的分离特性[J]. 酿酒科技, 2005, 134(8): 84-85.
- [2] 熊道陵, 李金辉, 钟洪鸣. 杂醇油提纯分离技术及应用[J]. 酿酒科技, 2008, 166(4): 65-68.
- [3] Aspen technology. Aspen Physical Property Methods and Models 11.1 [M]. Massachusetts: AspenTech, 2001.

(下转第 76 页)

改造后原料油掺渣比略大。

表1 改造前后混合原料油性质

项目	改造前	改造后
密度(20℃)/kg·m ⁻³	888.6	892.1
馏分/℃		
HK	194	254
10%	376	381
30%	404	417
50%	428	470
70%	466	518
350℃馏出物质量分数/%	6	4
500℃馏出物质量分数/%	81	62
水分(质量分数)/%	痕迹	痕迹
残炭(质量分数)/%	1.05	1.06
总硫(质量分数)/%	0.19	0.21
凝固点/℃	35	39

1.4 平衡催化剂性质

由表2可知,改造前后反应系统平衡催化剂性质基本不变。因此,工业标定结果具有对比性。

表2 改造前后平衡催化剂性质

项目	改造前	改造后
灼烧减量(质量分数)/%	3.1	3.2
孔体积/mL·g ⁻¹	0.20	0.21
微反活性(烧白)	66.5	65.4
微反活性(带炭)	63.7	62.2
再生剂含炭质量分数/%	0.03	0.03
铁质量分数/×10 ⁻⁶	4135.38	3971.64
镍质量分数/×10 ⁻⁶	4092.37	3967.43
铜质量分数/×10 ⁻⁶	69.26	74.63
钒质量分数/×10 ⁻⁶	352.83	313.93
钠质量分数/×10 ⁻⁶	3804.35	3677.01
不同粒度范围的质量分数/%		
0~20 μm	4.94	1.48
20~40 μm	20.15	18.07
40~80 μm	45.28	45.11
80~110 μm	17.53	19.54
>110 μm	12.09	15.80

(上接第74页)

- [4] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid Mixtures [J]. AIChE J, 1968, 14 (1): 135 - 144.
- [5] Soave G. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation-of-state [J]. Chem Eng Sci, 1972, 27 (6): 1196 - 1203.
- [6] Mathias P M. A versatile phase equilibrium equation-of-state [J]. Ind

2 改造内容与效果

2.1 油浆蒸汽发生器

蒸汽发生器操作条件见表3。由表3可知,改造后油浆蒸汽发生器产汽量由25.0 t/h上升到31.6 t/h,多产蒸汽6.6 t/h。原因是油浆蒸汽发生器出口蒸汽管径由原来的DN150扩至DN250,降低了管路压力降,因此产汽压力由1.64 MPa下降到1.34 MPa,提高油浆蒸汽发生器产汽量。改造后油浆返塔温度由245℃下降到现在的215℃,由于循环油浆产汽量增加,取热量多,因此油浆循环量降低;上返塔油浆循环量由265 t/h下降到251 t/h,下返塔油浆循环量由143 t/h下降到111 t/h,温度较低油浆直接进入塔底后也有利于防止分馏塔底结焦。

表3 改造前后油浆蒸汽发生器操作参数

项目	改造前	改造后
油浆蒸汽发生器产汽量/t·h ⁻¹	25.0	31.6
油浆蒸汽发生器给水量/t·h ⁻¹	30	38
油浆蒸汽发生器液位/%	42	42
油浆蒸汽发生器产汽压力/MPa	1.64	1.34
分馏塔下部温度/℃	342	333
分馏塔液相温度/℃	335	326
油浆返塔温度/℃	245	215
中压蒸汽温度/℃	195.0	194.2
低压脱氧水温度/℃	79.0	78.3
油浆上返塔循环回流/t·h ⁻¹	265.0	250.7
油浆下返塔循环回流/t·h ⁻¹	143.0	110.7

2.2 余热炉

余热炉蒸发段进行改造后,余热炉蒸发段整体更换,改造后运行状态良好,增加了取热负荷与产汽量。余热炉操作条件见表4。由表4可知,余热炉产汽量由6 t/h上升到8 t/h,多产蒸汽2 t/h。把外取热汽包产汽和油浆蒸汽发生器产汽并入余热锅炉过热段进行过热,提高了蒸汽的品质,达到了外供蒸汽的使用条件。改造后外供蒸汽18 t/h,为全厂动力的优化配置提供了有效的保证。

Eng Chem Process Des Dev, 1983, 22(3): 385 - 391.

- [7] 陶忠华, 顾兆林, 李云. 酒精生产过程用能状况的诊断和调优 [J]. 化工进展, 2005, 24(2): 182 - 185.
- [8] 章克昌. 酒精与蒸馏酒工艺学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [9] 王君高. 对酒精蒸馏杂醇油分离提取的见解 [J]. 酿酒科技, 2002, 94(4): 37 - 38. ■