

完全热集成变压精馏分离 甲酸和水的模拟

刘冬, 曾嵘, 周宝强, 高瑞昶*
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:利用 Aspen Plus 模拟软件对完全热集成变压精馏分离甲酸和水的过程进行了模拟, 选用 NRTL-HOC 物性计算模型, 模型的二元交互作用参数通过实验数据进行回归。在完全热集成下, 分析了理论板数、回流比及进料位置对产品质量分数和塔釜能耗的影响。确定了较佳工艺条件: 减压塔理论板数为 34, 回流比为 7, 原料和循环物料进料位置分别为第 6 和第 14 块塔板, 塔顶甲酸质量分数为 0.991; 常压塔理论板数为 32, 回流比为 8.6, 进料位置为第 17 块塔板, 塔顶水质量分数为 0.994。与传统变压精馏比较, 完全热集成变压精馏降低加热蒸汽能耗 48.6%, 冷凝水能耗 48.9%, 且无需附加再沸器或冷凝器。通过间歇变压精馏实验, 验证了工艺的可行性。

关键词:甲酸-水; 完全热集成; 变压精馏; 流程模拟; 节能

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0137-05

Simulation of pressure-swing distillation with full heat integration for separation of formic acid and water

LIU Dong, ZENG Rong, ZHOU Bao-qiang, GAO Rui-chang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Pressure-swing distillation with full heat integration for separation of formic acid and water is investigated. The simulation is performed by Aspen Plus using the NRTL-HOC equation with binary interaction parameters obtained by experimental data of vapor-liquid equilibrium. The influences of stage numbers, reflux ratio and feed stage on the product yield and energy consumption are studied. For vacuum column, the mass fraction of formic acid can reach 0.991 at the top of column under the following conditions: 34 of theoretical plate number, 7 of reflux ratio, 6 and 14 of feed and recycle stream location, respectively. For atmospheric column, the mass fraction of the water at the top of column is 0.994 when theoretical plate number, reflux ratio and feed location are 32, 8.6 and 17, respectively. Compared with conventional distillation, pressure-swing distillation with full heat integration can save the steam energy by 48.6% and cooled water energy by 48.9%. The experiment of batch pressure-swing distillation demonstrates the possibility of the process.

Key words: formic acid-water; full heat integration; pressure-swing distillation; simulation and optimization; energy saving

甲酸是重要的有机化工原料, 广泛应用于有机合成、纺织业、造纸业和橡胶工业中。此外, 甲酸还可用于饲料的保鲜贮存^[1]。目前, 国内市场上销售的甲酸多为质量分数 85% 产品, 原因在于甲酸和水形成最高共沸物, 用常规的精馏方法不能将二者完全分离。陶红等^[2]提及可用甲酸丁酯作为共沸剂对甲酸-水进行共沸蒸馏。国外也有一些专利^[3-4]采用萃取剂, 如脂肪酸、芳香族长碳链高沸点有机酸及衍生物等进行萃取精馏。相比于萃取精馏、共沸精馏, 变压精馏具有不引入第三组分、能实现热集成、操作简单等优点。变压精馏可用于最低共沸物和最高共沸物的分离。Luyben^[5-6]对变压精馏分离均相最低、最高共沸物进行了研究, 结果发现二

者在压力敏感性和能耗上几乎相同, 他还比较了萃取精馏和变压精馏分离最高共沸物丙酮-氯仿的优缺点。

热集成变压精馏是在变压精馏的基础上实现能量的集成。国内外对于部分热集成研究较多, 完全热集成要求低压塔塔釜能耗与高压塔塔顶能耗相等, 能最大限度地节省能量, 但由于低压塔塔釜加热量不能单独改变, 导致系统控制较难。一些研究者通过设置压力补偿-温度控制结构实现了完全热集成的良好控制, 拓展了完全热集成的应用范围^[7]。

甲酸-水是压力敏感物系, 可以采用变压精馏实现二者的分离。国内专利^[8]提及采用加压-减压

收稿日期: 2014-01-24

作者简介: 刘冬 (1989-), 女, 硕士生; 高瑞昶 (1965-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化工传质与分离, 通讯联系人, 022-27400850, gaoruichang@tju.edu.cn。

塔双塔联用的方法实现高纯度甲酸的制备,此方法主要针对甲酸甲酯水解生产甲酸的路线。为提高市售 85% 甲酸价值,同时降低能耗,本文中提出完全热集成减压-常压精馏流程,利用 Aspen Plus 软件对分离过程进行模拟与优化,并通过实验室小试验证工艺的可行性。

1 完全热集成变压精馏工艺

1.1 物性方法的选择

甲酸分子中含有羧基,分子间易发生强烈的氢键缔合作用,导致含有甲酸的物系严重偏离理想状态。本文选用 NRTL-HOC 模型描述该体系,其中 NRTL 活度系数方程用以描述液相非理想性,HOC 状态方程描述气相。

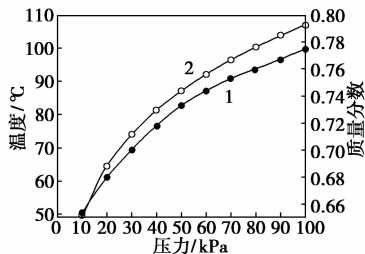
为使模拟结果具有可靠性,利用文献[9]报道的常压和减压下甲酸-水物系的汽液平衡数据,对 NRTL-HOC 模型中的二元交互作用参数进行了回归,结果见表 1。所得模型的压力适用范围为 13.33 ~ 101.33 kPa。

表 1 NRTL-HOC 模型中的二元交互作用参数

a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}	c_{12}
-2.586	4.258	725.017	-1432.084	0.300
c_{21}	d_{12}	d_{21}	e_{12}	e_{21}
0	0	0	0	0

1.2 变压精馏工艺原理

在适当压力范围内,当共沸物组成变化 > 5% 时,此物系即可采用变压精馏进行分离。利用回归得到的模型计算不同压力下的共沸物组成和温度,结果如图 1 所示。随着体系压力的变化,共沸物的组成和温度发生明显改变。



1—共沸物温度;2—共沸物组成

图 1 压力对共沸物组成、温度的影响

低压塔操作压力的选择应能保证自来水可用于冷凝塔顶蒸汽物料,而高压塔操作压力的选择则应保证水蒸汽可用于加热塔釜物料,本体系选定低压塔为 20 kPa,高压塔为 101.33 kPa。图 2 为 2 个压

力下的 $y-x$ 相图。当压力由 101.33 kPa 降低到 20 kPa 时,共沸组成中甲酸的质量分数由 0.775 降低到 0.670,共沸物温度则由 107.5°C 降低到 64.5°C,由此确定了工艺的可行性。

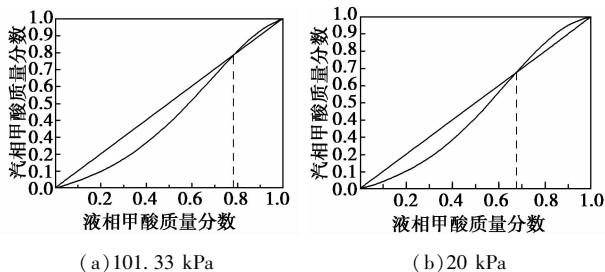
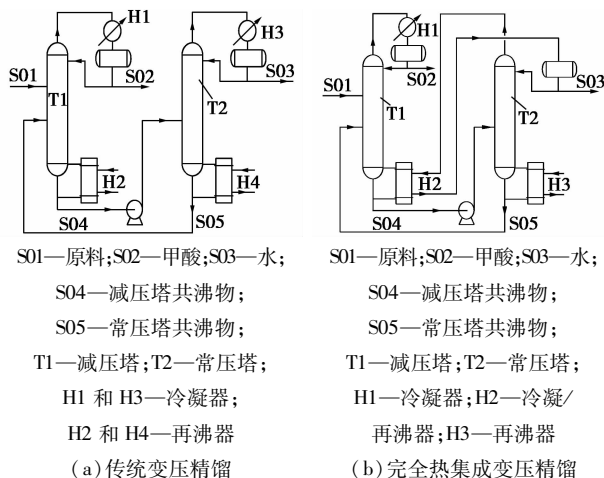


图 2 甲酸和水的 $y-x$ 相图

1.3 完全热集成变压精馏工艺流程

传统变压精馏流程见图 3(a),其主要由减压塔 T1 和常压塔 T2 组成。原料 S01 进入 T1 塔后,在塔顶得到甲酸产品 S02,接近减压下共沸组成的塔釜料 S04 通过增压泵加压作为 T2 塔进料。T2 塔顶蒸汽冷凝后一部分回流入塔,另一部分 S03 可以直接排放,T2 塔釜 S05 为接近常压下的共沸组成,返回减压塔。T2 塔塔顶蒸汽温度为 100°C,T1 塔塔釜温度接近减压下共沸物温度 64.5°C,两者相差近 40°C,可以实现能量的完全热集成。

完全热集成工艺流程见图 3(b),T2 塔顶蒸汽进入 H2 换热器为塔釜供热,外界只需为 T1 塔冷凝器 H1 和 T2 塔再沸器 H3 提供能量,大大节省能耗。



S01—原料;S02—甲酸;S03—水;
S04—减压塔共沸物;
S05—常压塔共沸物;
T1—减压塔;T2—常压塔;
H1 和 H3—冷凝器;
H2 和 H4—再沸器
(a) 传统变压精馏

S01—原料;S02—甲酸;S03—水;
S04—减压塔共沸物;
S05—常压塔共沸物;
T1—减压塔;T2—常压塔;
H1—冷凝器;H2—冷凝/再沸器;H3—再沸器
(b) 完全热集成变压精馏

图 3 工艺流程

2 流程模拟与优化

2.1 分离任务

根据市场情况分析,本研究以 85% 甲酸为原料

进行分离提纯,处理量则依照化工厂制定。具体模拟规定见表2。

表2 分离规定

物流	处理量/(kg·h ⁻¹)	组成	质量分数
S01	1500	甲酸	0.85
		水	0.15
S02		甲酸	≥0.99
S03		水	≥0.99

2.2 初步模拟

利用 Aspen Plus 中的 RadFrac 模块建立模拟流程,使用流程设计规定,改变 T2 塔回流比,实现 T1 塔釜和 T2 塔顶的完全热集成。将循环物料 S05 作为撕裂流,通过对工艺流程做总物料衡算和组分物料衡算,为物流 S02、S03 和 S05 赋初值。

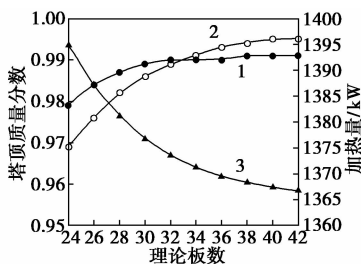
在初步模拟的基础上,以塔顶产品纯度为约束变量,以 T2 塔塔釜能耗最低为目标函数,运用灵敏度分析工具优化工艺参数。

2.3 流程工艺参数优化

影响精馏塔分离效果和塔釜能耗的主要参数包括塔板数、回流比及进料位置。流程涉及 T1 塔和 T2 塔,先对 T1 塔进行优化,而后再优化 T2 塔。

2.3.1 T1 塔理论板数的影响

理论板数的影响如图4所示,随着塔板数的增多,甲酸和水的纯度均提高,塔釜能耗明显降低,当塔板数增至34时,甲酸质量分数达到0.990,水的质量分数达到0.991,达到分离要求。继续增加塔板数,产品纯度增加和塔釜能耗降低均变缓。权衡操作费用和投资费用,T1塔理论板数选为34。



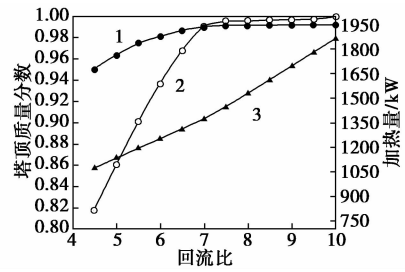
1—甲酸质量分数;2—水质量分数;3—T2塔釜加热量

图4 理论板数的影响

2.3.2 T1 塔回流比的影响

回流比对工艺流程的影响见图5。随回流比的增加,产品纯度的提高呈现先快后慢的趋势,当回流比为7时,甲酸和水的质量分数均达到0.990。继续增加回流比,两者变化缓慢,但塔釜能耗一直升

高,操作费用明显增大,因此回流比选为7。

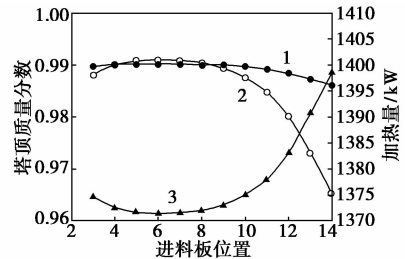


1—甲酸质量分数;2—水质量分数;3—T2塔釜加热量

图5 回流比的影响

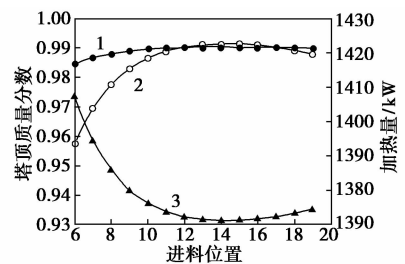
2.3.3 T1 塔进料位置的影响

原料 S01 和循环物料 S05 进料位置影响见图6和图7。可以看出,存在最优进料位置,使得塔顶产品纯度最高且 T2 塔釜能耗最低。原料和循环物料最优进料板分别为第6和第14块塔板。



1—甲酸质量分数;2—水质量分数;3—T2塔釜加热量

图6 原料进料位置的影响



1—甲酸质量分数;2—水质量分数;3—T2塔釜加热量

图7 循环物料进料位置的影响

2.3.4 T2 塔工艺参数的优化

与 T1 塔的优化操作相比,T2 塔优化参数中不包括回流比的影响,原因在于其回流比用于实现两塔的完全热集成。运用相类似的优化方法,得到 T2 塔的操作参数为:理论塔板数为32,进料位置为17。

2.4 结果与分析

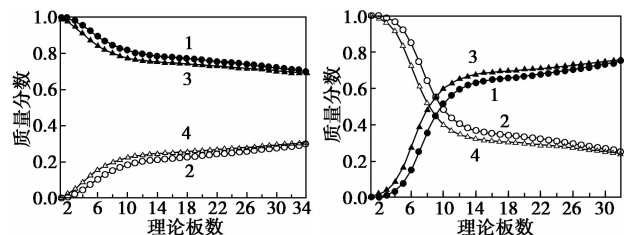
在各优化操作参数下进行工艺流程的模拟,得到塔顶产品的工艺数据见表3,二者均达到纯度要求。

表 3 产品分离结果

物流	温度/℃	流量/(kg·h ⁻¹)	甲酸质量分数	水质量分数
S02	54.35	1285.7	0.991	0.009
S03	100.05	214.3	0.006	0.994

2.4.1 塔内组成分布

T1 和 T2 塔内汽液相浓度分布如图 8 所示。T1 塔中,塔顶甲酸质量分数接近于 1,随塔板数的增加,气液相中甲酸质量分数不断减少,且气液相中甲酸质量分数之差也不断减少,直至气液相组成相等,出现共沸。T2 塔中,塔顶组成中几乎不含甲酸,随塔板数的增加,两相中水的含量和气液相中水质量分数之差均逐渐减少,最后塔底共沸。



(a) T1 塔
(b) T2 塔
1—气相中甲酸质量分数;2—气相中水质量分数;
3—液相中甲酸质量分数;4—液相中水质量分数

图 8 组成分布

2.4.2 工艺流程能耗

在各优化操作参数下,T2 塔的回流比为 8.6。各换热器能耗见表 4。

表 4 换热器热负荷 kW

换热器	H1	H2	H3	H4
热负荷	-1350	1291	-1291	1368

与传统变压精馏相比较,完全热集成变压精馏可节约蒸汽能耗 48.6%,冷凝水能耗 48.9%,同时无需附加冷凝器或再沸器,在大大降低能耗的同时,也减少了设备投资。

2.4.3 设备尺寸

换热器面积由相应的热负荷进行计算,其中冷凝器传热系数为 0.852 kW/(K·m²),再沸器传热系数为 0.568 kW/(K·m²)^[10]。所采用的公用工程条件为:冷却水进水温度为 30℃,回水温度为 38℃,加热蒸汽为 150℃ (0.38 MPa) 的饱和蒸汽。结果见表 5。

表 5 换热器面积 m²

换热器	H1	H2/H3	H4
面积	78.9	63.9	56.5

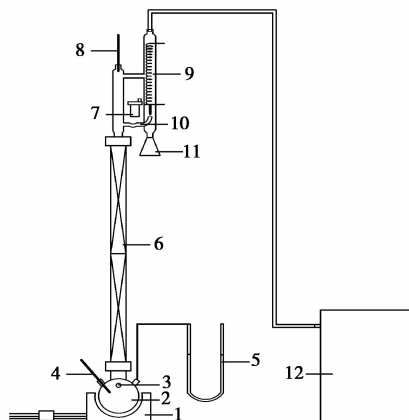
3 实验验证

3.1 实验试剂

主要试剂:甲酸,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;水为去离子水。

3.2 实验装置

实验装置示意图见图 9。精馏塔内径为 20 mm,内装 2 mm×2 mm 的不锈钢 θ 环填料,有效填料高度为 1 200 mm;塔釜为 1 000 mL 四口瓶,可进行测温、测压与取样;塔顶安装有电偶测温计,可用于控制塔顶温度,通过回流比控制器调节回流比与采出量。



1—电加热;2—塔釜;3、10—取样口;4、8—测温计;
5—测压计;6—精馏塔;7—回流比控制器;9—冷凝管;
11—产品收集罐;12—真空泵

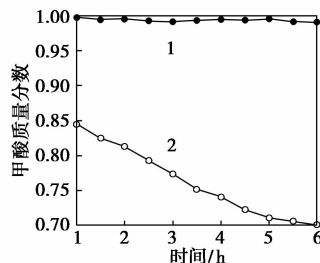
图 9 间歇精馏装置

3.3 实验结果

配置质量分数 85% 的甲酸水溶液后,采用间歇变压精馏进行分离,先减压精馏,后常压操作。

3.3.1 减压精馏

塔顶、塔釜产品组成随时间的变化如图 10 所示。前 1 h 为全回流阶段,随分离的进行,回流比由 5 不断加大,塔顶产品中甲酸质量分数维持在 0.99 以上,塔釜中甲酸的质量分数则不断减少,当塔釜组



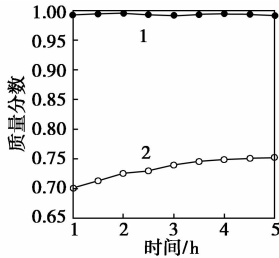
1—塔顶;2—塔釜

图 10 减压精馏产品组成变化

成接近至减压下的共沸组成时,停止采出。

3.3.2 常压精馏

将减压操作的塔釜产品作为原料进行常压分离,结果见图11。初始回流比为6,通过不断增加回流比,塔顶中水的质量分数一直维持在0.99以上,塔釜中甲酸的质量分数则不断增加,最终接近常压下共沸组成。



1—塔顶水;2—塔釜甲酸

图11 常压精馏产品组成变化

通过实验室间歇变压精馏,分离得到了高纯度甲酸和几乎不含甲酸的水,说明变压精馏可以用于制备高纯度甲酸,具有实际应用价值。

4 结论

(1)利用 Aspen Plus 模拟最高共沸物甲酸-水体系的分离过程,通过使用流程设计规定改变高压塔回流比,实现完全热集成。通过灵敏度分析,得到完全热集成下两塔最优的操作参数。最终减压塔甲酸质量分数为0.991,常压塔塔顶水质量分数为0.994。

(2)相比于传统变压精馏,完全热集成变压精馏可节约蒸汽能耗48.6%,冷凝水能耗48.9%。

(3)通过实验室小试,验证了变压精馏分离甲酸-水共沸物的可行性,为制备高纯度甲酸提供了方法。

参考文献

- [1] 杨华,王光裕. 国内外甲酸生产概况及对我公司的建议[J]. 化工生产与技术,1995,(3):38-41.
- [2] 陶红,畅伟贤,万辉,等. 甲酸-水-甲酸丁酯体系的等压汽液相平衡研究[J]. 化学工程,2007,35(7):38-42.
- [3] Berg Lloyd, Yeh An-I. Dehydration of impure formic acid by extractive distillation; US,4735690[P]. 1988-04-05.
- [4] Berg Lloyd, Szabados R J, Wendt K M. Dehydration of formic acid by extractive distillation; US,4935100[P]. 1990-06-19.
- [5] Luyben W L. Pressure-Swing distillation for minimum- and maximum-boiling homogeneous azeotropes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(33):10881-10886.
- [6] Luyben W L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation[J]. Computers & Chemical Engineering,2013,50:1-7.
- [7] Yu Baoru, Wang Qiaoyi, Xu Chunjian. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 2: Pressure swing distillation with full heat integration[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(3):1293-1310.
- [8] 四川天一科技股份有限公司. 一种甲酸的制备方法: CN, 200710050154.1[P]. 2009-12-02.
- [9] Gmehling J, Onken U. Vapor-liquid equilibrium data collection, Dechema Chemistry data series[M]. Frankfurt:Dechema,1977.
- [10] Luyben W L. Distillation design and control using aspen TM Simulation[M]. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ,2006. ■

浙江力普纳米钙粉碎成套生产线获发明专利

浙江力普粉碎设备有限公司研发的“一种纳米钙粉碎成套生产线”荣获国家发明专利(专利号:ZL201210379555.2)。在此之前,该产品已获实用新型专利,并列入2013年度浙江省新产品,通过了专家鉴定。专家认为该产品自主研发了旋风粉碎机、分级机、集料装置、除尘装置、回料回风装置等设备,优化布置组成用于纳米碳酸钙粉碎的成套生产线,实现了粉料超细粉碎的连续、高效和清洁生产。该生产线能耗低、噪声小,其解聚后的纳米碳酸钙的粒径分布均匀。核心技术已申请7项国家专利保护,处于国内领先水平。整条生产线集粉碎、分级、集料、除尘于一体,处于封闭状态下完成,不会产生粉尘污染,清洁环保,实现纳米钙的规模化生产。

据了解,目前国内用于粉碎纳米钙的设备一般都为单

台粉碎设备,即通常都是用旋风磨将纳米钙粉碎一段时间后再用一定目数的筛进行筛分,不符合粒度要求的物料继续投入到粉碎机中粉碎,如此往复,直到所有的物料都粉碎完并符合要求。这种粉碎方式固然能将纳米钙粉碎到一定的粒度使其变成合格的产品,但生产效率过低,不适合规模化生产;且粉碎过程中会产生大量的粉尘,在没有吸尘装置的情况下,对环境会造成很大的粉尘污染。为此,浙江力普从客户需求出发,加强生产线内部结构调整,配套升级换代,改进工艺,破解了当前粉碎纳米钙粉碎设备效率低、粉尘污染大的难题,解决了碳酸钙由粗变细的诸多技术难题,使碳酸钙产业向纳米级转型升级提供了技术装备支撑。

(丁文)