

# 生物燃料乙醇分壁塔萃取精馏新工艺的研究

朱登磊, 尚书勇, 任根宽

(宜宾学院化学与化工学院, 四川 宜宾 644000)

**摘要:**针对生物燃料乙醇生产中的“蒸馏-脱水”过程,建立基于分壁式萃取精馏塔的三塔工艺和两塔工艺,对2种工艺进行模拟计算,比较其分离效果和过程能耗。结果显示,在满足产品质量的前提下,三塔工艺比两塔工艺节约66.6%的冷凝器热负荷和77.9%的再沸器热负荷。对三塔工艺的分壁式萃取精馏塔的工艺条件进行优化,优化结果为,主塔回流比1.5,溶剂比1.0,原料进料位置为第22块板,隔板底端位置在第28块板,气相分配比为8.4。在优化工艺条件下对三塔工艺进行全流程模拟,可得到质量分数99.96%生物燃料乙醇和99.49%的水,回收萃取剂乙醇质量分数为99.97%。

**关键词:**生物燃料乙醇;分壁塔;萃取精馏

中图分类号:TQ028.3;TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0120-05

## A novel extractive distillation process for dividing wall column in production of bio-fuel ethanol

ZHU Deng-lei, SHANG Shu-yong, REN Gen-kuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644000, China)

**Abstract:** Three-column process and double-column process based on extractive dividing-wall column are established for distillation and dehydration of bio-fuel ethanol. The separation effect and energy consumption of two processes are compared through simulation using commercial software. The results show that the three-column process can save condenser duty by 66.6% and reboiler duty by 77.9% compared with the double-column process. Furthermore, operating conditions of the extractive dividing-wall column in three-column process are optimized. The optimum operating conditions are as follows: 1.5 of the reflux ratio, 1.0 of the ratio of solvent to feed, 22<sup>th</sup> tray of the feed stage, 28<sup>th</sup> tray of the bottom of dividing wall and 8.4 of the vapor distribution ratio. The full process simulation of three-column process under the optimal operating conditions indicates that 99.96% bio-fuel ethanol and 99.49% water in mass fraction can be obtained, and the mass fraction of recovered extractant can reach 99.97%.

**Key words:** bio-fuel ethanol; dividing-wall column; extractive distillation

生物燃料乙醇指以生物质为原料通过发酵等途径获得的可作为燃料用的质量分数在99.5%以上的无水乙醇,它经变性后按一定比例与汽油混合可得车用乙醇汽油<sup>[1-6]</sup>。

生物燃料乙醇生产技术目前已经发展了2代。第一代技术是以糖质和淀粉质作物为原料生产乙醇,其工艺流程一般分为5个阶段,即液化、糖化、发酵、蒸馏、脱水。第二代技术是以木质纤维素质为原料生产乙醇,与第一代技术相比,第二代燃料乙醇技术首先要进行预处理,即脱去木质素,增加原料的疏松性以增加各种酶与纤维素的接触,提高酶效率,待原料分解为可发酵糖类后,再进入发酵、蒸馏和脱水<sup>[7-11]</sup>。第二代技术很好地解决了生物燃料乙醇的生产与人畜争粮的问题,是保证国家粮食安全前提下缓解能源危机、减少污染排放的有效途径之一。

2种生物燃料乙醇的生产技术中,生物质发酵后都要经过蒸馏和脱水才能得到燃料乙醇。在普通蒸馏工段,乙醇的最高质量分数只能达到95.6%,因为乙醇和水在此质量分数形成了共沸物,难以用普通蒸馏的方法分离开来,要进一步浓缩,去除多余的水分,提高乙醇质量分数,需要采用特殊的脱水方法,主要有化学反应脱水法、萃取精馏、共沸精馏、渗透蒸发、吸附、膜分离、离子交换树脂法等<sup>[12-14]</sup>。传统的生物燃料乙醇生产工艺中,60%~70%的能量消耗集中在蒸馏和脱水这2个工段<sup>[15-16]</sup>,因此,开发燃料乙醇节能生产技术的关键在于如何降低蒸馏和脱水工段的能耗。

本研究在传统的萃取精馏生产生物燃料乙醇基础上,提出基于分壁塔萃取精馏新工艺,并利用流程模拟软件对新工艺进行模拟研究,确定操作条件,

收稿日期:2014-05-21

基金项目:四川省教育厅自然科学重点项目(14ZA0276);宜宾学院科研项目(2013YY03)

作者简介:朱登磊(1980-),男,副教授,主要研究方向为化工系统模拟优化与控制、化工过程强化与节能,0831-3532199, zhudenglei@foxmail.com。

优化工艺参数。

## 1 分壁塔萃取精馏新工艺的建立

原料液来自某木薯制燃料乙醇厂的发酵液,其组成为:乙醇质量分数 8.5%,水质量分数 84.4%,不溶物质量分数 7.0%,其他杂醇等有机杂质的质量分数 0.1%<sup>[17]</sup>。

### 1.1 传统燃料乙醇萃取精馏工艺

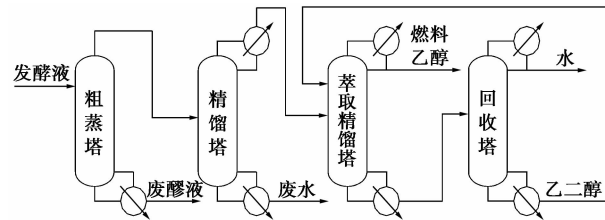


图1 生物燃料乙醇常规萃取精馏工艺

某厂基于萃取精馏工艺的生物燃料乙醇“蒸馏-脱水”工段流程简图如图1所示<sup>[18]</sup>。该工艺是包括粗蒸塔(又叫醪塔)、精馏塔、萃取精馏塔和萃取剂回收塔的四塔工艺。粗蒸塔主要除去发酵液中的不溶物,并实现乙醇的初步提浓,塔顶产品乙醇的质量分数为 47.2%,进入精馏塔精馏。精馏塔实现乙醇和水的分离,可得到接近共沸组成的乙醇溶液,同时侧线提取部分杂醇油,塔顶出来的乙醇质量分数为 92.4%,进入萃取精馏塔。萃取精馏塔采用乙二醇为萃取剂,对接近于共沸组成的乙醇和水混合

物进行萃取精馏,塔顶可制得质量分数 >99.5% 的燃料乙醇,塔底为萃取剂乙二醇和水的混合物,进入萃取剂回收塔内回收乙二醇循环使用。

### 1.2 分壁塔萃取精馏工艺

根据图1中的传统工艺,可以建立2种基于分壁塔萃取精馏的“蒸馏-脱水”工艺。

一种工艺是将图1中的萃取精馏塔和萃取剂回收塔集中到一个塔,既分壁式萃取精馏塔(extractive dividing wall column, E-DWC)中,形成一个包括粗蒸塔、精馏塔和分壁塔的二塔工艺,如图2所示。E-DWC是在精馏塔内设置一个垂直隔板,隔板左侧进行萃取精馏,在其顶部得到质量分数 >99.5% 的燃料乙醇产品。隔板右侧相当于萃取剂回收塔的精馏段,除去水中的萃取剂,在其顶部得到水。隔板下面为公共提馏段,萃取剂乙二醇在该段得到提浓,循环利用。在模拟计算时,可把 E-DWC 看成2部分,既隔板左侧和隔板下部的公共提馏段组成的主塔,和隔板右侧的侧线精馏段。

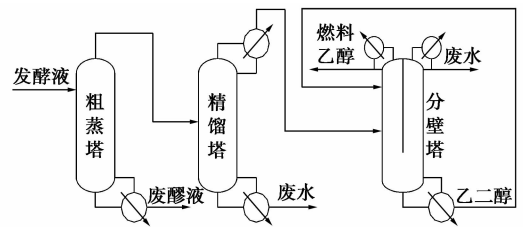


图2 分壁塔萃取精馏三塔工艺

(上接第119页)

表1 新型铂网催化剂回收提纯装置中  
尾气处理效果对比表

处理工况	排放量/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	处理前(体积 分数)/%	处理后/ ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	国标(GB 16297— 1996)表2中二级 标准和《恶臭污 染物排放标准》 (GB 14554—1993) 等)/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
酸洗装置 废气	48	HCl:20 其余为水蒸汽	HCl:97 其余为水蒸汽	HCl:100
回收提纯 装置 废气	120	HCl:15.7 $\text{NO}_x$ :6.9 其余为水蒸汽	$\text{NO}_x$ :200 HCl:97 $\text{Cl}_2$ :50	HCl:100 $\text{NO}_x$ :240

99.97%,氯气的去除效率达 95%,外排废气氮氧化物质量浓度 <200  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,氯化氢质量浓度 <97  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,氯气质量浓度 <50  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,由于废气产生量较少,污染物的排放量远低于《大气污染物综合排放标

准》二级标准要求。

## 3 结语

综上所述,采用本技术和设计处理铂网催化剂回收提纯装置中的尾气,可以同时处理酸洗和提纯装置产生的废气,也可以分别处理酸洗和提纯装置单独排放尾气,操作灵活方便,处理费用低,无二次污染,HCl和氮氧化物去除效率高,完全满足国标(GB 16297—1996)中二级标准和《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)对于HCl和氮氧化物的处理要求。

## 参考文献

- [1] 曹忠宇.含氮氧化物( $\text{NO}_x$ )工业废气治理[J].石油化工环境保护,1999,(1):47-51.
- [2] 梁伟.石墨降膜吸收器吸收HCl的工艺计算及设备选型[J].氯碱工业,2002,(5):42-43.
- [3] 王军,曾庆福,陈磊,等.间歇式高浓度氮氧化物废气的治理技术[J].武汉科技学报,2003,16(5):26-30. ■

另外一种分壁塔萃取精馏工艺是将图 1 中精馏塔也集中在分壁塔中,也就是利用 E-DWC 将从粗蒸塔塔顶出来的质量分数为 47.2% 乙醇溶液直接萃取精馏得到质量分数 >99.5% 的燃料乙醇产品,形成一种只有粗蒸塔和分壁塔的两塔工艺,如图 3 所示。

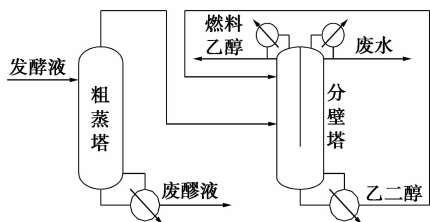


图 3 分壁塔萃取精馏两塔工艺

2 种工艺的主要区别在于 E-DWC 是直接将粗蒸塔塔顶出来的乙醇溶液一步萃取精馏得到燃料乙醇产品,还是将乙醇溶液先精馏到接近共沸组成后再用 E-DWC 萃取精馏得到产品。这 2 种工艺的优劣可以通过产品的质量和过程的能耗来抉择。

## 2 2 种分壁塔萃取精馏工艺的比较

为了比较前面提出的 2 种分壁塔萃取精馏工艺的优劣,利用 Aspen Plus 对 2 种工艺进行初步模拟。2 种工艺第一个塔为相同的粗蒸塔,模拟时可先不考虑粗蒸塔,以粗蒸塔塔顶产物 47.2% 的乙醇溶液为原料,流量为 10 000 kg/h,对 2 个工艺粗蒸塔之后流程进行初步模拟,比较它们精馏效果和过程能耗。

### 2.1 精馏效果

初步模拟结果显示,三塔工艺和两塔工艺可分别得到质量分数 99.95% 和 99.96% 的燃料乙醇,分离出的水质量分数分别为 99.34% 和 99.98%,回收乙二醇的质量分数均能达到 99.99% 以上。说明 2 种工艺都能满足精馏要求,得到质量分数 99.5% 以上的生物燃料乙醇产品。

### 2.2 过程能耗

2 种工艺的能耗如表 1 所示。三塔工艺冷凝器总热负荷为 10 839.7 kW,只是两塔工艺冷凝器热负荷 32 468.0 kW 的 33.4%,三塔工艺再沸器总热负荷 7 062.8 kW,为两塔工艺再沸器热负荷 31 935.3 kW 的 22.1%,三塔工艺能比两塔工艺节约 66.6% 的冷量和 77.9% 的热量。这主要有 2 个方面的原因,一方面,三塔工艺的精馏塔已经将 47.2% 乙醇溶液中的大部分水分离出来,这部分水

是以釜液的形式从塔釜出料,而在两塔工艺中,所有的水都从塔顶蒸出,是塔顶馏出物,所以两塔工艺分离从 47.2% 乙醇溶液到接近共沸组成乙醇溶液中的这部分水要消耗更多的能量;另一方面,两塔工艺的分壁塔直接萃取精馏分离 47.2% 的乙醇溶液,三塔工艺只需分离接近共沸组成的乙醇溶液,所以两塔工艺的萃取剂加入量要比三塔工艺多,根据模拟计算,要达到前述分离效果,两塔工艺需要的萃取剂量是三塔工艺的 3 倍,所以萃取剂回收过程中会比三塔工艺消耗更多的能量。

表 1 2 种工艺能耗比较

热负荷	三塔工艺			两塔工艺
	精馏塔	分壁塔	总量	
冷凝器	6770.6	4069.1	10839.7	32468.0
再沸器	2321.9	4740.9	7062.8	31935.3

根据上述 2 种工艺精馏效果和能量消耗的比较,本研究确定以图 2 所示的三塔工艺作为分壁塔萃取精馏生产生物燃料乙醇的“蒸馏-脱水”新工艺。

## 3 E-DWC 工艺条件优化

针对图 2 所示的三塔工艺中的分壁塔,研究回流比、溶剂比、原料进料位置、隔板位置以及气相分配比对分离效果的影响,确定各最优工艺条件。

### 3.1 主塔回流比

主塔回流比增大,燃料乙醇和水的质量分数先升高后降低,塔底乙二醇的质量分数变化不大。这是因为若塔顶回流比过小,会导致乙醇和水的分离不彻底,两者的浓度都会降低,而回流比若过大,塔顶回流液体过多,就会超出萃取剂的萃取负荷,使得乙醇和水的浓度也降低。因此要达到产品质量要求,必须取一个合适的回流比,从表 2 可以看出,回流比在 1.5 ~ 2.5 能保证三者都达到较高的质量分

表 2 回流比对 E-DWC 分离效果的影响

R	产物质量分数/%		
	燃料乙醇	乙二醇	水
0.5	99.87	99.92	98.44
1.0	99.94	99.95	99.21
1.5	99.95	99.97	99.34
2.0	99.95	99.97	99.33
2.5	99.94	99.97	99.25
3.0	99.93	99.98	99.10

数,考虑到回流比的增大会增加过程的能耗,最佳回流比取 1.5。

### 3.2 溶剂比

萃取剂与原料的流量之比为溶剂比,溶剂比过低,萃取剂的量太少,萃取精馏达不到分离要求,而溶剂比过大,会增加分离过程中的能耗。根据表 3 可以看出,溶剂比在 1.0 时,燃料乙醇和回收乙二醇质量分数都能达到 99.9% 以上,而分离出来的水质量分数也达到 99.35%,因此,选择溶剂比为 1.0。

表 3 溶剂比对 E-DWC 分离效果的影响

溶剂比	产物质量分数/%		
	燃料乙醇	乙二醇	水
0.4	98.87	99.95	86.22
0.6	99.64	99.96	95.68
0.8	99.88	99.97	98.59
1.0	99.95	99.97	99.35
1.2	99.96	99.98	99.52
1.4	99.96	99.98	99.56

### 3.3 原料进料位置

由表 4 可以看出,随着原料进料位置下移,产品燃料乙醇质量分数先升高后降低,回收乙二醇质量分数几乎无变化,分离出来的水的质量分数也是先升高后降低。进料板在第 20~24 块板时,三者的质量分数均在较高水平,因此本研究选取原料进料板为第 22 块板。

表 4 原料进料位置比对 E-DWC 分离效果的影响

原料进料板	产物质量分数/%		
	燃料乙醇	乙二醇	水
14	99.89	99.97	98.70
16	99.93	99.97	99.11
18	99.95	99.97	99.33
20	99.96	99.97	99.45
22	99.96	99.97	99.50
24	99.96	99.97	99.49
26	99.77	99.97	97.21
28	93.60	99.99	22.09

### 3.4 隔板位置

E-DWC 的隔板顶端固定在塔顶,隔板位置由隔板的底端确定。隔板底端位置对 E-DWC 分离效果的影响如表 5 所示。隔板位置太靠上,导致主塔精馏段和侧线精馏段都太短,乙醇和水质量分数下降;隔板位置太靠下,导致公共提馏段太短,对萃取

剂乙二醇的提浓不够,回收乙二醇质量分数降低。从表 5 看出,隔板位置在 24~30 块板可以维持较高的分离效果。本研究取隔板底端位置在第 28 块板。

表 5 隔板位置对 E-DWC 分离效果的影响

隔板位置	产物质量分数/%		
	燃料乙醇	乙二醇	水
18	93.6005	99.9877	22.0876
20	99.7628	99.9722	97.1119
22	99.9158	99.9716	98.9747
24	99.9389	99.9716	99.2566
26	99.9441	99.9720	99.3198
28	99.9451	99.9716	99.3312
30	99.9452	99.9718	99.3334
32	99.9453	99.9264	98.7389

### 3.5 气相分配比

从隔板下端公共提馏段进入隔板左侧的气相流量和进入隔板右侧的气相流量之比为气相分配比<sup>[19]</sup>,它对 E-DWC 分离效果影响如表 6 所示。气相分配比在 4.0~15.9 变化时,对燃料乙醇质量分数几乎无影响,主要影响水和回收乙二醇的质量分数,气相分配比过高,进入侧线精馏段的气相流量太小,导致两者分离不充分,在气相分配比 < 8.4 时,水和乙二醇质量分数维持在较高水平,而气相分配比过小,进入侧线精馏段的气体过多,会使得侧线精馏部分的冷凝器热负荷增加,因此,最佳气相分配比取 8.4。

表 6 气相分配比对 E-DWC 分离效果的影响

气相分配比	产物质量分数/%		
	燃料乙醇	乙二醇	水
15.9	99.9451	97.3025	96.0057
13.1	99.9451	98.2305	96.1686
11.0	99.9452	99.1771	96.2856
9.5	99.9451	99.9650	99.2441
8.4	99.9451	99.9716	99.3317
6.0	99.9451	99.9717	99.3313
5.0	99.9451	99.9717	99.3312
4.0	99.9451	99.9719	99.3311

## 4 全流程模拟

对粗蒸塔和精馏塔工艺参数进行优化,并在上述优化的分壁塔工艺条件基础上,对图 2 所示的三

塔工艺进行全流程模拟,优化参数和全流程模拟结果如表 7 所示。结果显示,本工艺可以得到质量分数 99.96% 的生物燃料乙醇,99.49% 的水,并可以回收质量分数为 99.97% 的萃取剂乙二醇。全流程再沸器总热负荷为 11 250.1 kW,冷凝器总热负荷为 10 104.3 kW,其中分壁式萃取精馏塔 E-DWC 的再沸器热负荷为 4 003.0 kW,冷凝器热负荷为 3 333.5 kW,比优化前分别节能 15.6% 和 18.1%。

表 7 优化参数和全流程模拟结果

参数	粗蒸塔	精馏塔	E-DWC	
			主塔	侧线精馏部分
塔板数	18	44	34	28
原料进料位置	2	39	22	—
萃取剂进料位置	—	—	3	—
回流比	—	4	1.5	1.3
溶剂比	—	—	1	—
隔板位置	—	—	28	—
气相分配比	—	—	0.11	—
塔顶产物	47.18%	92.41%	99.96%	99.49%
	乙醇	乙醇	乙醇	水
塔釜产物	废醪液	废水	99.97%	—
			乙二醇	
冷凝器热负荷/kW	—	6770.8	2771.0	562.5
再沸器热负荷/kW	4925.0	2322.1	4003.0	—

## 5 结论

(1) 针对生物燃料乙醇生产中的“蒸馏-脱水”过程,建立基于分壁式萃取精馏塔的三塔工艺和两塔工艺。模拟结果显示,2 种工艺均能达到分离要求,但三塔工艺比两塔工艺节约 66.6% 的冷凝器热负荷和 77.9% 的再沸器热负荷,因此确定三塔工艺作为本研究的分壁塔萃取精馏生产生物燃料乙醇的“蒸馏-脱水”新工艺。

(2) 研究三塔工艺中分壁式萃取精馏塔的各工艺条件对分离效果的影响,确定其最优工艺条件为:主塔回流比 1.5,溶剂比 1.0,原料进料位置为第 22 块板,隔板底端位置在第 28 块板,气相分配比为 8.4。

(3) 全流程模拟结果显示,本研究建立的分壁塔萃取精馏生产生物燃料乙醇的“蒸馏-脱水”新工艺可以得到质量分数 99.96% 生物燃料乙醇和 99.49% 的水,回收萃取剂乙二醇质量分数为 99.97%,说明本工艺在技术上是可行的。

## 参考文献

- [1] Hahn-Hagerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund M F, et al. Bio-ethanol-the fuel of tomorrow from the residues of today[J]. Trends in Biotechnology, 2006, 24(12): 549-556.
- [2] Sanchez O J, Cardona C A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13): 5270-5295.
- [3] Sun Z Y, Tang Y Q, Morimura S, et al. Reduction in environmental impact of sulfuric acid hydrolysis of bamboo for production of fuel ethanol[J]. Bioresource Technology, 2013, 128(1): 87-93.
- [4] 冯文生, 张天云, 杨国勋, 等. 世界生物燃料乙醇发展现状及预测[J]. 现代化工, 2013, 33(8): 18-20.
- [5] 李振宇, 李项杰, 黄格省, 等. 燃料乙醇发展现状及思考[J]. 化工进展, 2013, 32(7): 1457-1467.
- [6] 钱伯章. 我国纤维素乙醇开发进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3): 41-43.
- [7] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review[J]. Bioresource Technology, 2002, 83(1): 1-11.
- [8] Zaldivar J, Nielsen J, Olsson L. Fuel ethanol production from lignocellulose: A challenge for metabolic engineering and process integration[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 56(1): 17-34.
- [9] 崔永强, 林燕, 华鑫怡, 等. 木质纤维素为原料的燃料乙醇发酵技术研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(10): 1868-1876.
- [10] 杨斌, Charles E W. 中国纤维素乙醇技术的研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(7): 1072-1075.
- [11] 张宁, 蒋剑春, 李翔宇, 等. 我国非粮燃料乙醇产业发展现状及前景展望[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(4): 47-50.
- [12] 李沫林, 陈砺, 严宗诚, 等. 燃料乙醇脱水工艺的研究与展望[J]. 食品工业科技, 2010, (5): 410-413.
- [13] 李鑫钢, 李学刚, 李洪, 等. 节能型乙醇蒸馏及脱水集成工艺[J]. 化工进展, 2010, 29(1): 178-182, 33.
- [14] 陈昌旭, 谢红伟. 直接精馏法提取纤维素乙醇[J]. 化学工程, 2012, 40(12): 24-27, 35.
- [15] 董丹丹, 赵黛青, 廖翠萍, 等. 生物基燃料乙醇生产工艺的能耗分析与节能技术综述[J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1596-1601.
- [16] Yang H, Chen L, Yan Z, et al. Emergy analysis of cassava-based fuel ethanol in China[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(1): 581-589.
- [17] 齐向娟, 孙灵栋, 王燕. 一种新型多效节能生物乙醇精馏工艺[J]. 化工进展, 2011, 30(s2): 154-157.
- [18] 杨慧, 陈砺, 严宗诚, 等. 燃料乙醇精馏工艺的模拟优化与节能研究[J]. 酿酒科技, 2009, (10): 43-47.
- [19] 黄国强, 靳权, 王红星. 隔板精馏塔分离氯化亚砷的模拟及工艺优化[J]. 化学工程, 2014, 42(3): 18-23. ■