

分批萃取精馏回收无水乙醇的新工艺

胡 晖^{1,2}, 邬慧雄³, 徐世民², 李鑫钢^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072;
3. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要:针对分批萃取精馏法回收无水乙醇原有工艺流程中存在的问题,提出了优化方案。在原有流程的基础上,添加了一个溶剂回收釜,塔的下段液相流体直接流入溶剂回收釜。结果使得塔釜的温度变化降低,加热容易控制,操作时间变短。此方案对分批萃取精馏法回收无水乙醇的工艺改造有参考价值。

关键词:萃取精馏;乙醇;乙二醇;回收;无水乙醇

中图分类号:TQ028.8;TQ223.122

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)06-0053-03

Study on batch extractive distillation for ethanol purification

HU Hui^{1,2}, WU Hui-xiong¹, XU Shi-min², LI Xin-gang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. Chemical Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A new corresponding optimal revamping for batch extractive distillation (BED) in ethanol purification, which adds a reboiler and an additional storage tank, was put forward. In the new modification, the liquid from the bottom of the tower directly flows into the additional tank, so the liquid volume in distilling still doesn't increase during the whole process of BED. Meantime, in this new mode, the varying degree of reboiler temperature becomes smaller, and the heating control becomes easier, and the operating time becomes shorter. It is possibly useful to the modification of BED for ethanol purification.

Key words: extractive distillation; ethanol; ethylene glycol; reclamation; anhydrous ethanol

无水乙醇是一种重要的基本化工原料和溶剂,有着广泛的用途,在油漆、染料、制药、化妆品、橡胶、电子工业等领域应用广泛。另外,无水乙醇与汽油还能形成稳定的混合物——汽油醇,在美国、巴西及西欧国家等汽油醇被大力推广作汽车的环保燃料。无水乙醇的生产方法大致有以下几种:氧化钙脱水法、共沸精馏、吸附精馏、渗透汽化、吸附法、萃取精馏法和真空脱水法等^[1]。目前,实际生产中较成熟的方法是共沸精馏和萃取精馏,这2种分离方法多以连续操作的方式出现。而在制药、化妆品、电子、油漆、染料、橡胶等行业中无水乙醇的回收则有如下要求,如:设备简单、投资小,可单塔分离多组分混合物,或同一塔可处理种类和组成频繁更换的物系。分批共沸精馏可以同时满足这些要求,但是分批共沸精馏所需的塔板数较多,产品中常含有微量的苯不能应用于医药和化学试剂领域,且生产中易发生苯中毒事故。分批萃取精馏(BED)则无以上缺点,且可以同时具备分批精馏与萃取精馏两者的优点^[2]。因此BED在仅有少量的原料需被分离或者

原料组成不固定时的无水乙醇回收领域有广泛应用前景。

1 基本原理

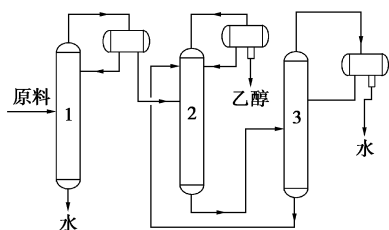
BED兼有萃取精馏与分批精馏两者的优点。但是由于它的复杂性,使得对BED技术的研究直到近年来才开始大量的工作。BED法回收无水乙醇的基本原理是:在靠近塔顶部处连续添加一种相对于乙醇与水挥发不明显的溶剂乙二醇,使得乙二醇在每块塔板上均能保持适宜的浓度。由于乙二醇与乙醇和水的作用(主要是氢键的作用)不同,因而改变了乙醇和水之间的相对挥发度,从而使分批萃取精馏在技术上可行、经济上合算^[3]。

2 工艺特点

连续萃取精馏至少需要3个精馏塔的工艺来完成:乙醇稀溶液富集到共沸组成(乙醇质量分数95.7%),萃取精馏回收无水乙醇,回收溶剂以循环使用。并且连续萃取精馏法只适于原料组成固定

的、规模较大的连续生产中。对于以上所提到的仅有少量的原料需被分离或者原料组成并不固定的场合,则必须使用 BED 法。用 BED 法生产的特点是:设备投资少,仅用单塔可完成原料富集、萃取精馏和溶剂回收 3 项任务;且精密度高,可根据实际生产的需求,灵活地调节产品纯度;节省操作成本,无需连续操作;此设备也可用于回收其他有机溶剂。

连续萃取精馏法回收无水乙醇的流程如图 1 所示。



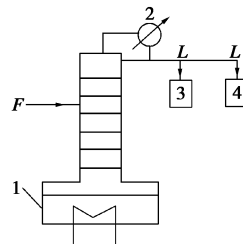
1—乙醇富集塔;2—乙醇回收塔;3—溶剂回收塔

图 1 连续萃取精馏法回收无水乙醇流程图

3 工艺流程优化

BED 法回收无水乙醇的常规流程如图 2 所示。无水乙醇从塔顶馏出,溶剂乙二醇连续从塔的上部

加入塔内,并且不断地在再沸器内积累。因此常规的 BED 法要求有大容积的塔釜^[4],而大容积的塔釜不利于设备结构的合理设计;另一方面,由于溶剂乙二醇在塔釜内的累积,使得混合物料的沸点不断增高,若加热条件不变,则由于传热温差的不断减小,使上升蒸汽流量不断减小,使得加热控制变得复杂。因此需要进一步优化 BED 法回收无水乙醇的工艺流程,优化后的工艺流程有如下特点。



1—再沸器;2—冷凝器;3,4—产品罐

图 2 BED 法回收无水乙醇流程图

首先,优化的 BED 塔的下段液相流体直接流入溶剂回收釜而被采出,即富含溶剂的液相流体不经过 BED 塔的再沸器,减少了用于加热溶剂的热量损失;塔釜中的持液量也得到了降低。

第二,优化的 BED 工艺在开工过程中,通过阀

(上接第 52 页)

表 4 改造后各脱光气塔脱除光气量

	脱除光气流量/kg·h ⁻¹	占总光气总量比例/%
高压光气脱除塔	3476	92.82
常压光气脱除塔	215	5.74
负压光气脱除塔	54	1.44

4 改造效果

从上述分析可知,整个流程改造只是增加了 1 台低压脱光气塔的塔底再沸器,低压脱光气塔改为常压操作,不需对任何设备进行改动,只需改变控制参数即可。从改造效果看,改造后的流程明显优于原流程。

(1) 低压脱光气塔改为常压操作,塔的操作更容易控制。

(2) 对低压脱光气塔增加塔底再沸器,一方面使得塔顶出料和塔底出料组成更容易控制,可以保证塔顶光气纯度达到可以循环使用的要求,避免了将塔顶光气再送光气回收系统,使得去光气回收系统的光气量由原来的 269 kg/h 降低到改造后的

54 kg/h,光气回收系统的负荷降低了 79.93%;另一方面,塔底再沸器的增加使得整个流程的操作弹性增加,当高压脱光气塔操作不稳定时,可以通过调整常压脱光气塔来保持稳定后续负压脱光气塔操作的效果,从而增加了流程的操作弹性,使流程更加稳定。

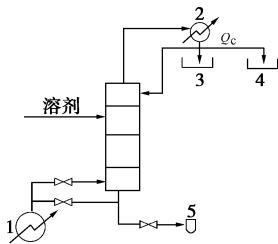
(3) 经过上述 2 个方面的改造后,从低压脱光气塔脱除的光气流量由原来的 138 kg/h 增加到 215 kg/h,而相应的从负压脱光气塔脱除去真空系统的光气量从原来的 131 kg/h 降低到 54 kg/h,对真空系统吸气量的要求降幅达 58.78%,使得真空系统调节余度大大增加,进一步增加了操作弹性。

参考文献

- [1] 李井辉. 甲苯二异氰酸酯生产技术研究进展[J]. 辽宁化工, 2005, 34(6): 255-270.
- [2] 李文丽, 海春旭, 张晓迪, 等. 光气对小鼠 MDA、GSH 和 SOD 的影响[J]. 癌变·畸变·突变, 2005, 17(2): 90-92.
- [3] 杨霞, 毕荣山, 李玉刚, 等. TDI 装置光气回收系统的节能改造[J]. 化工进展, 2004, 23(10): 1125-1127.
- [4] 吴俊生, 邵惠鹤. 精馏设计、操作和控制[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 304-308. ■

门来切换回流液的流路,即在第1步与第2步的操作中,BED塔的回收釜被断开。这样操作之后,优化的BED开工过程如同常规的BED开工。

第三,优化的BED操作采用多次循环操作,即一次操作结束之后,回收釜中集存的中间产品可作为下一次操作的原料。如此循环若干次,直至回收釜中集存中间产品的乙醇浓度降到一定的值为止。最后,将每次操作后蒸馏釜中的残余物收集在一起,准备进行溶剂回收。最终的BED的优化流程如图3所示。



1—再沸器;2—冷凝器;3—过渡馏分罐;4—产品罐;5—溶剂回收釜

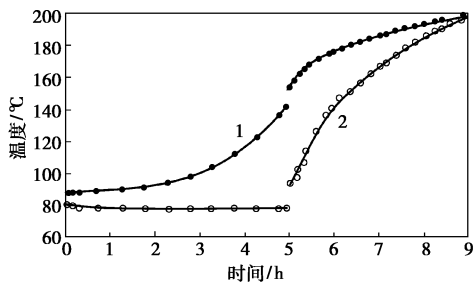
图3 BED法回收无水乙醇的优化流程图

4 优化流程分析

4.1 原有BED流程与优化BED流程的比较

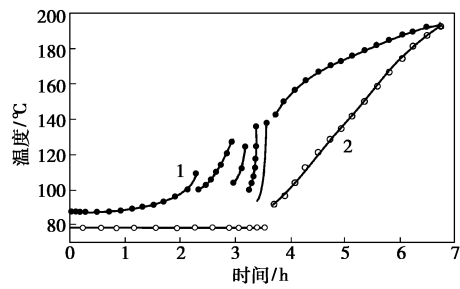
由图4和图5可知,在优化流程最初的、主要的循环操作中,优化流程BED的塔釜温度分布要比普通BED塔釜温度分布的更均匀,即优化流程塔釜内物料浓度分布要较普通BED塔釜内的更为均匀。所以改进流程的过程自动控制要比普通BED容易实现。同时由于不再有大量的溶剂连续地流入塔釜中,使得BED对再沸器体积的要求如同普通的分批精馏对再沸器体积的要求一样。

同时由表1可知,在原料和收率相同的条件下,优化流程的BED,无论是用于萃取精馏的时间还是用于溶剂回收的时间都要比普通的BED中的时间短。



1—塔釜;2—塔顶

图4 原有BED法回收无水乙醇的温度分布图



1—塔釜;2—塔顶

图5 优化BED法回收无水乙醇的温度分布图

表1 不同BED流程的操作时间比较

操作步骤	原有的BED流程	优化的BED流程
第1次萃取精馏时间	4.94	2.30
第2次萃取精馏时间		0.65
第3次萃取精馏时间		0.25
第4次萃取精馏时间		0.20
第5次萃取精馏时间		0.15
合计萃取精馏时间	4.94	3.55
回收溶剂时间	4.00	2.98

注:优化流程的第3、4、5次循环操作,由于乙醇的浓度实际上已经很低,实际操作时只需进行第1、2次循环操作。

4.2 主要操作参数对优化分批萃取精馏流程的影响

由图6可知,当回流比大于1.8后继续增大回流比,产品的收率如同普通的分批萃取精馏一样,出现了负的增长。这是由于大的回流液量降低了持液中乙二醇的含量,从而降低了乙醇与水间相对挥发度的缘故。另外由图7可知,当溶剂摩尔流率增加

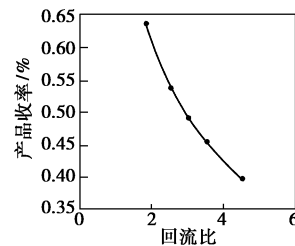


图6 回流比对优化BED流程的影响

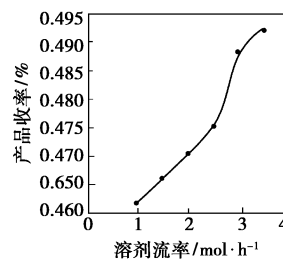
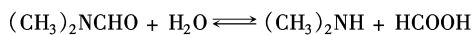


图7 溶剂流率对优化BED流程的影响

(下转第57页)

抽提法生产丁二烯的3种主要生产工艺中所使用的溶剂都要在汽提塔中进行分离,汽提塔塔釜温度是塔釜物料的泡点温度。乙腈、二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮3种溶剂的沸点分别为82、153、205℃,由于工艺条件的不同、溶剂中含水量的差异使得这3种丁二烯抽提工艺的汽提塔塔釜温度在实际生产中分别为163(DMF法)、148(NMP法)、130℃(CAN法)^[2]。不难看出DMF法是3种丁二烯抽提工艺中循环溶剂温度最高的,DMF法抽提工艺的高釜温加速了系统中聚合物的生成。另外,DMF法中所使用的萃取剂DMF在生产过程中易与微量水发生水解反应,反应式如下:



系统的高温及水含量的上升均会促进DMF的水解,DMF水解后生成甲酸,水解产生的甲酸对设备有较强的腐蚀作用,对萃取系统高温设备的正常运行构成威胁,设备一旦严重腐蚀就必须切出检修;而水解产生的二甲胺与水溶性醛类物质缩合,产生的褐色聚合物也易堵塞设备。

尽管目前各企业已针对上述问题做了一些富有成效的改造和优化,但是一旦出现必须停车才能处理的设备堵塞、腐蚀等问题时,生产必然将因停车检修而造成较大的损失。借助现有条件进行流程的集约化改造,将有助于把损失降到最低;对于2套相同工艺的丁二烯抽提装置,流程的集约化则可以保证装置在非正常状况下的平稳运行,进而延长装置的运行周期,提高装置的经济效益。

2 工艺流程的集约化

2.1 蒸汽再沸器流程的集约化

如图1所示,EA203A和EA203B为第一萃取精

馏塔的溶剂再沸器(串联操作),用来回收第一、第二汽提塔塔釜出来的热溶剂显热,给第一萃取精馏塔塔釜物料加热,使第一萃取精馏塔第116块塔板和第117块塔板上的物料温度从85℃上升至116℃左右。EA203A/B任何一台出现堵塞将必然导致EA203A/B整体换热效果的降低,进而导致第一萃取精馏塔塔釜温度达不到工艺操作的要求。

由于EA203A/B为串联操作,因此当2台再沸器中任何1台再沸器发生堵塞,不能满足正常的生产需要时,则必须全线停车将EA203A/B切出系统进行清理检修。通过对EA203A/B 2台再沸器工艺流程的集约化改造,适当增加管线阀门,将原来再沸器的串联流程改为并联,改造结果如图1所示,图中虚线示意部分为新增管线。改造后使EA203A/B 2台再沸器实现了在线切换、在线清理的功能,当其中任一再沸器发生堵塞时就可以将其单独切出清理而不用将装置全线停车,保证了装置的平稳运行。

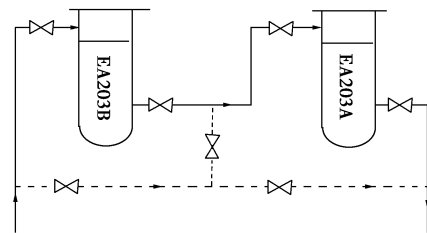


图1 EA203A/B 集约化流程

2.2 蒸汽再沸器流程的集约化

DMF法第二萃取精馏系统包括第二萃取精馏塔DA203塔、丁二烯回收塔DA204塔、第二汽提塔DA205塔。3塔釜蒸汽再沸器分别为EA211、EA213、EA215,其中DA203塔、DA205塔能否正常运行直接影响到能否生产出合格的产品、能否保证整个装置

乙醇的工业化提供了一条可行的参考途径。

参考文献

- [1] Pinto R T P, Wolf-Maciel M R, Lintomen L. Saline extractive distillation process for ethanol purification[J]. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24(2-7): 1689-1694.
- [2] Lelkes Z, Lang P, Benadda B, et al. Feasibility of extractive distillation in a batch rectifier[J]. AIChE Journal, 1998, 44(4): 810-822.
- [3] Seader J D, Ernest J H. Separation Process Principles[M]. New York: Wiley, 1998.
- [4] Lang P, Yatim H, Moszkowicz P, et al. Batch extractive distillation under constant reflux ratio[J]. Computers and Chemical Engineering, 1994, 18(11/12): 1057-1069. ■

(上接第55页)

时,改进流程中的产品收率与普通分批萃取精馏的变化相反,即产品收率随溶剂流率的增大而增加。因此可以适当增加溶剂流率以获得一个合理的产品回收率。

5 结语

在制药、化妆品、电子、油漆、染料、橡胶等生产行业中,有效地回收和再利用无水乙醇,对降低生产成本意义重大。优化的BED工艺流程避免了溶剂乙二醇在再沸器中的累积,使得分批萃取精馏塔的设计和釜温的控制更容易,从而为BED法回收无水