

浅谈 N- 甲基吡咯烷酮脱水减压精馏

谈如豪 (江苏塔塔资源再生有限公司, 江苏 溧阳 213300)

摘要: 精馏塔的能量消耗随回流比几乎成正比关系增加, 所以选择最佳回流比是精馏装置节能的一项重要措施。决定回流比的大小首先当然是废液的性质和产品的要求, 其次也应考虑设备投资和能源消耗。减小回流比运转费用 (主要是塔釜加热量和塔顶冷量) 将减少, 但塔板数要增多, 塔的投资要增加, 因此可看出选择回流比可直接影响企业的经济效益。

关键词: 精馏; 沸点; N- 甲基吡咯烷酮; 能耗

N- 甲基吡咯烷酮是动力电池生产企业的必备溶剂, 他沸点很高, 闪点高达 91℃, 燃点更是达到 346℃以上, NMP 的热稳定性、随水挥发性、吸湿性和光感性决定了 NMP 的提纯注定不会是简单的蒸发。密闭、节能和环保的特性使得 NMP 采用减压精馏的安全性和适用性将普遍高于一般有机溶剂。

1 减压精馏的原理和目的

减压精馏就是在减压 (低于一个大气压) 下进行分离混合物的精馏操作。在减压下, 纯物质的沸点较正常压力下要低。减压精馏就是借助降低系统压力, 使混合液的沸点下降, 在较低的压力下沸腾, 以达到降低精馏操作的温度并节约能源。

1.1 减压精馏的优势

对某些在高温下精馏时容易分解或聚合而达不到分离的目的的物质, 就必须采用减压精馏; 减压精馏可降低各物质的沸点, 从而降低分离温度。因此可减少用于加热的能源消耗, 若用蒸汽加热, 则可使用较低压力的加热蒸汽, 不但降低能耗, 更可对设备的压力等级提出较低的要求。

提高了分离能力。我们知道, 被分离混合物之间的沸点差越大, 越容易分离。在减压下, 由于 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 和水的相对沸点差异巨大, 在减压精馏下, 组分间的相对挥发度将增大, 反而越容易分离。对于目前的环保高压态势, 采用减压精馏可防止 NMP 的泄漏, 减少对环境的污染, 在保护人体健康方面是有一定意义的。

1.2 减压精馏的劣势

真空操作对设备的密封要求严格, 在技术上带来了一定的困难。特别对易燃易爆物质, 当设备内漏入空气时, 有爆炸危险。减压精馏的生产能力低于常压和加压精馏设备。

2 物料平衡

减压精馏塔的三大平衡:

2.1 物料平衡

即 $F=D+W$ (进料 NMP 含水废液 = 塔顶采出废水 + 塔底采出 NMP); $F \times F=D \times D+W \times W$

操作中必须保证物料平衡, 否则影响产品质量。精

馏设备的仪表必须设计为能使塔达到物料平衡, 以便进行稳定的操作。为了进行总体的进料平衡, 塔顶和塔底的采出量必须进行适当的控制, 进料废液不是做为塔顶废水采出, 就是作为塔底 NMP 采出。

2.2 热量平衡

$$QB+QF=QC+QD+QW+QL$$

QB- 再沸器加热剂带入的热量; QF- 进料带入热量; QC- 冷凝器冷却剂带出的热量; QD- 塔顶废水带出热量; QW- 塔底 NMP 带出热量; QL- 散失于环境的热量。

操作中要保持热量的平衡, 再沸器、冷凝器的负荷要满足要求, 才能保持平稳操作。再沸器和 NMP 废液的热量输入必须转移到塔顶冷凝器。如果试图使再沸器加热量输入和回流控制相互独立, 那么该系统就不会稳定, 因为热量不平衡。

2.3 汽液相平衡

在精馏塔板上温度较高的 NMP 蒸汽和温度较低的水蒸气相互接触时要进行传质、传热, 其结果是废水冷凝, 液相中 NMP 增加, 而塔板上液体部分汽化, 使汽相中废水浓度不断增加, 当汽液相达到平衡时, 其组成的组成不在随时间变化。在精馏塔连续操作过程中应做到物料平衡、气-液平衡和热量平衡, 这 3 个平衡互相影响, 互相制约。

3 减压精馏控制方案

包括进料温度、塔顶压力、回流量、回流温度, 操作时尽量保持这几个参数的稳定, 特别是塔顶的压力, 其他三个参数可以作微调, 或是从节能的角度考虑进行调节。

根据操作经验和馏出口分析确定塔顶重关键组分的量和塔底轻关键组分的量。

塔顶采出 = 废液进料量 * 进料中废水含量

塔底采出 = 废液进料量 * 进料中 NMP 含量

塔底采出 = 废液进料量 - 塔顶采出量

塔顶采出 = 废液进料量 - 塔底采出量

在压力一定的情况下, 精馏塔内各点的组分越重, 其温度越高, 这就意味着可以通过温度去表征组分含量, 也就是表征产品质量。一般精馏塔上会有一些测温点, 特别是精馏段的测温点, 这些点的组分很接近最终的产

品组分,因此我们选择精馏段的一个测温点为操作的控制点,通过对产品质量的分析,确定在一定原料组成、塔顶压力、回流量和回流温度下控制点的准确温度,通过这个温度去指导操作。

确定了控制点后,我们要做的就是收集在废液中水和 NMP 的不同比例、不同压力、不同回流量、不同回流温度下的控制点温度。最后只要通过调节塔底再沸器的加热量来控制塔底温度,通过塔底温度的调节来改变控制点温度。

影响塔顶压力变化的因素是多方面的,例如:塔顶温度、塔釜温度、进料组成、进料流量、进料温度、回流量、冷剂量、冷剂压力等的变化以及仪表故障,设备管线堵冻等,都可以引起塔压的变化。例如,釜温突然升高、冷剂量减少、进料中废水含量增加或废液进料量加大、采出管线堵塞都会引起塔压升高。另外,塔顶调节阀失灵也会引起塔压波动。

在生产过程中当上述因素发生变化时,塔压发生变化,控制塔压的调节机构就会自动动作,使塔压恢复正常。塔压发生变化时,首先要判断引起压力变化的原因,而不是简单的只从调节上使塔压恢复正常,要从根本上消除变化的因素,才能不破坏塔的操作。例如,塔顶冷剂量不足引起塔压升高,若不提高冷剂量,而是通过增加塔顶采出来调节压力,这样部分 NMP 会进入精馏段,使塔顶废水中 NMP 含量超标,造成浪费;又如釜温过低引起塔压下降,若不提釜温,而是通过减少塔顶采出来控制压力,会使部分废水到塔底,使 NMP 产品不合格。

减压控制—补氮气:在使用真空泵时,可以用补氮气的方式来控制塔压。在真空抽出线上接氮气线,通过调节氮气量来控制真空度。

精馏塔的能量消耗随回流比几乎成正比关系增加,所以选择最佳回流比是精馏装置节能的一项重要措施。决定回流比的大小首先当然是废液的性质和产品的要求,其次也应考虑设备投资和能源消耗。减小回流比运转费用(主要是塔釜加热量和塔顶冷量)将减少,但塔板数要增多,塔的投资要增加,因此可看出选择回流比可直接影响企业的经济效益。

4 塔底热量的调节

塔底热量主要来自塔底再沸器,此热量主要由导热油调节阀控制,在操作过程中导热油的压力、温度都随时变化,为了维持塔的热量平衡都要随时调整其流量,同时还要配合进料组份的变化和回流情况做出相应的调节。通常若水蒸汽量增大或减小过大除调节流量外最直接的办法就是调节回流量。

塔压差是衡量塔内气体负荷大小的主要因素,也是判断精馏操作的进料、出料是否均衡的重要标志之一。在进料、出料保持平衡,回流比不变的情况下,塔压差基本是不变的。当正常的物料平衡遭到破坏,或塔内温度、压力改变时,都会造成塔内上升蒸汽流速的改变,

塔液位的改变,引起塔压差的变化。精馏参数的调节方法—塔压差的调节精馏操作中,要针对引起塔压差变化的原因相应的进行调节,常用的方法有三种。

进料量不变的情况下,用塔顶的废水采出量来调节塔压差。产品采出多,则塔内上升蒸汽的流速减小,塔压差下降;采出量减少,塔内上升蒸汽的流速增大,塔压差上升。在采出量不变的情况下,用废液进料量调节压差。进料量加大、塔压差上升;进料量减小、塔压差下降。在工艺指标允许的范围内,可以通过釜温的变化来调节塔压差。提高釜温,塔压差上升;降级釜温,塔压差下降。对于因设备问题造成的压差变化,应具体问题具体对待,严重时应停车处理。

5 异常情况的处理

5.1 液泛的处理

精馏塔操作出现液泛现象时,正常的操作要受到破坏,这时要分析产生液泛的原因,作出相应的处理。若是设备问题引起的,应该停车检修;若是操作不当,釜温突然上升引起的,则应停止或减少进料量,稍降釜温,停止塔顶采出,进行全回流操作,使带到塔顶的难挥发组分慢慢的流到塔釜。当生产不允许停止进料时,可将釜温控制在稍低与正常的操作温度下,加大塔顶采出量,减小回流比,当塔压差降到正常值后,再将操作条件全面恢复正常。但是这种操作只能保证产品的数量,而不能保证产品的质量。

5.2 淹塔的处理

由于液相负荷过大,液体充满了整个降液管,从而使上下塔板的液体连成一体,精馏效果被完全破坏的现象称为淹塔。精馏操作期间若发生淹塔时,现象为塔各点温度接近,塔压差下降。操作应减少回流量,以便使塔盘内液体回落,减少进料量,适当增加塔底物料采出。并通知外操塔顶采出改进不合格罐,分析合格后再改向 NMP 产品罐。

6 开停工步骤

6.1 开工步骤

①氮气置换、气密;②冷油运;③投用塔顶冷凝器;④抽真空;⑤投用塔底再沸器,升温;⑥塔顶回流罐建立液位后启动回流泵建立全回流操作;⑦调整操作至产品质量合格。

6.2 停工步骤

①降负荷,停止产品采出,全回流操作;②降温;③退油;④轻油冲洗;⑤置换,吹扫;⑥蒸塔。开停工中注意升降温速度控制好,投用冷换设备按操作规程进行,开工调整操作中注意物料平衡和热量平衡,防止组分在塔中积累,影响产品合格时间。

7 总结

精馏塔的控制目标是在保证产品质量合格的前提下,使塔的回收率最高、能耗最低。在精馏操作中会有多方面原因影响它的正常进行,精馏操(下转第 195 页)

琐且收率较低、成本较高,不利于实现规模化生产;制得的氢氧化钙纯度低,粒度粗,活性低,难以满足工业生产需要。

亟待开发一种简易、高效的合成工艺,生产出价格适中、兼具多种功能性的氢氧化钙产品,并使其能真正应用到环保领域(水处理、大气处理、固废处理等),能适应未来更高要求、更大批量的污染物处理工艺需求。

在其他高端领域应用上,还可作为高档填料应用于高档涂料及高档塑料领域;还可用于高档牙膏、高档食品、电子陶瓷、特种玻璃、催化剂载体、药物载体等多种高端领域,具有极大的市场与应用前景。

参考文献:

- [1] 侯瑞琴,杜玉成,刘铮,等. 纳米氢氧化钙颗粒制备、表征及NO_x捕获性能研究[J]. 非金属矿,2010,33(05):5-7+12.
- [2] 李公胜,龚克岳. 铵盐法制高纯Ca(OH)₂的研究[J]. 湖南化工,1996,26(1):29-33.
- [3] 刘依伟,黄小凯,徐斌,等. 一种氢氧化钙的生产方法[P]. 中国专利:109336420,2019-02-15.
- [4] James W. Bunker, Don Cogswell, Jerald W. Wiser. Process for purifying highly impure calcium hydroxide and for producing high-value precipitated calcium carbonate and other calcium products[P]. 美国专利:5846500,1998-12-08.
- [5] 池汝安,颜钦武,丁春华,等. 一种高纯度和高活性氢氧化钙的制备方法[P]. 中国专利:101254935,2010-06-16.
- [6] 邓金营,邓长征,杨雷. 一种高纯高品质氧化钙和氢氧化钙粉体的制备方法[P]. 中国专利:110078390,2019-08-02.
- [7] Valeria Daniele, Giuliana Taglieri. Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results[J]. Journal of Cultural Heritage,2012,13:40-46.
- [8] Juan Antonio Madrida, Marcos Lanzónb. Synthesis and morphological examination of high-purity Ca(OH)₂ nanoparticles suitable to consolidate porous surfaces[J]. Applied Surface Science,2017,424:2-8.
- [9] Zahra Mirghiasi, Fereshteh Bakhtiari, Esmael Darezereshki. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)₂ by direct thermal decomposition method[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2014,20:113-117.
- [10] Majid Darroudia, Maryam Bagherpour, Hasan Ali Hosseini. Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles[J]. Ceramics International,2016,42:3816-3819.
- [11] Giuliana Taglieri, Valeria Daniele, Giovanni Del Re. A New and Original Method to Produce Ca(OH)₂ Nanoparticles by Using an Anion Exchange Resin[J]. Advances in Nanoparticles,2015,4:17-24.
- [12] Zhen-Xing Tang, David Claveau, Ronan Corcuff. Preparation of nano-CaO using thermal-decomposition method[J]. Materials Letters,2008,62:2096-2098.
- [13] Mohammad Amin Alavi, Ali Morsali. Ultrasonic-assisted synthesis of Ca(OH)₂ and CaO nanostructures[J]. Journal of Experimental Nanoscience,2010,5(2):93-105.
- [14] 吴志芳. 高比表面积氢氧化钙的生产及应用[C]. 中国石灰工业技术交流与合作大会论文资料汇编,2008,93-100.
- [15] 薛用芳,王世珍,吴志芳. 干法脱硫用高比表面积氢氧化钙制备方法[P]. 中国专利:101774620,2010-07-14.
- [16] 郝志飞,张印民,张永锋,等. 湿法改性制备高比表面积氢氧化钙及表征[J]. 无机盐工业,2015,47(12):19-21.
- [17] 韩向娜,黄晓,张秉坚,等. 纳米氢氧化钙的制备及其在文物保护中的应用[J]. 自然杂志,2016,38(1):23-32.
- [18] If Nurcahyo, Karna Wijaya, Arief Budima, et al. Synthesis and Characterization of Natural Ca(OH)₂ /KF Superbase Catalyst for Biodiesel Production from Palm Oil[J]. Oriental Journal of chemistry,2018,34(2):750-756.

作者简介:

吕汶骏(1988-),男,广西河池人,中级工程师,主要从事碳酸钙资源深、精加工工作。

(上接第192页)作的影响因素主要有以下几个方面:
①塔的温度和压力;②进料状态;③进料量;④进料组成,⑤进料温度;⑥回流量;⑦再沸器的加热量;⑧塔顶冷却水的温度和压力;⑨塔顶采出量;回塔底采出量。知道了精馏操作的影响因素,我们就应该对以上因素进行实时监控,保证以上指标在正常范围内。在生产过程中,塔釜蒸发量与气体流速成正比关系,而流速与塔压差也成正比关系,所以控制好塔顶、塔底压力就能保证一定的蒸发量,而在操作中,塔顶压力可通过塔顶压力调节系统进行稳定调节,为此,稳定好塔压力就特别重要。当导热油温度突然升高,塔底难挥发组分蒸发量增

加,灵敏板温度上升,必须采取加大回流量或减少导热油流量来控制灵敏板温度,保证塔顶产品质量;但在实际操作中蒸发量过大,则会造成雾沫夹带,结果造成气液两相之间传质效果降低,严重影响产品的质量,严重时还会产生液泛现象;当导热油温度突然下降,塔底难挥发组分蒸发量减少,灵敏板温度下降,若不及时减少回流量,那么灵敏板温度会大幅度下降,易挥发组分很容易带入塔底,造成后序产品质量下降;在精馏操作过程中还应遵循三个平衡,一是物料平衡;二是汽液平衡,三是热量平衡,只有达到了这三个平衡,才能得到合格的产品,才能使产品收率最大化。