

正丁醇-异丁醇-水体系分离技术的研究

于文静 (山东能源集团兖矿鲁南化工有限公司, 山东 滕州 277527)

摘要: 正丁醇和异丁醇是一种重要的有机化学原料和高能替代燃料, 具有广泛的用途。近年来, 随着能源价格的不断上涨对丁醇的回收利用提出了更高的要求, 它可以有效除去废物, 促进液体中丁醇的回收再利用, 具有可观的经济、能源和环境价值。尽管最近油价上涨和二氧化碳排放再次引起了人们对生物丁醇技术的关注, 但是, 由于目前丁醇仍主要是通过石油精炼生产的, 不仅对环境造成严重危害, 也引起了重要的有机化工原料成本损失。

关键词: 正丁醇; 异丁醇; 水体系; 分离技术

正丁醇-异丁醇-水体系常规分离方法是共沸蒸馏和传统萃取蒸馏来构建混合系统的过程, 并优化所需的塔板数, 进料量位置和重要参数, 但是传统的分离方法存在能耗高的问题^[1]。

基于此, 本文提出了一种节能方案, 采用萃取蒸馏法在真空下运行, 底部沸器部分热源来自溶剂回收, 在塔顶收集高温蒸汽, 这样蒸汽的潜热被充分利用, 并且实现了节能作用。

1 丁醇水体系分离技术现状

丁醇水体系分离期间最常用的技术主要是蒸馏, 用于分离和回收含丁醇的混合产品, 但是该技术投资成本高, 能耗高和选择性低, 根据现状, 学者正在研究其他产品回收技术。

1.1 吸附技术

表现为液体或气体混合物中的颗粒优先粘附在固体表面上, 而使用交联的聚苯乙烯骨架大孔吸附树脂作为吸附剂, 能够除去丙酮-正丁醇-乙醇-水四元混合物中有机物浓度不同的正丁醇, 且丙酮和乙醇的吸附能力较小, 通常, 树脂对丙酮的共吸附作用可以改善发酵过程的性能, 尽管在吸附技术中使用的吸附剂对丁醇的选择性比水的选择性高, 但是细菌会粘附在吸附剂上并降低吸附效率^[2]。

1.2 剥离蒸汽提法

主要将气体喷入发酵罐, 将挥发物冷凝后从冷凝器中回收, 蒸汽提可以提高发酵液中丙酮、丁醇和乙醇的选择性回收率, 促进培养物产生酸的有效吸收, 从而将其转化为溶剂, 降低正丁醇的抑制作用, 该剥离工艺具有操作简单, 成本低廉, 效果好等优点, 由于生物质的存在, 结垢率或堵塞率不会受到干扰, 缺点则是在剥离过程生物反应器中产生的微小气泡会出现过多泡沫, 从而导致发酵整体增长, 产量降低。然后是液萃取液技术, 主要是一种从液体混合物与另一种溶剂萃取溶解物连续运行的膜生物反应器, 在发酵中使用汽油成分作为提取溶剂, 与其他分离技术相比, 具有萃取容量大, 正丁醇/水分离选择性高的特点, 在发酵产物回收中使用直接提取的缺点是乳液的生产和萃取剂的结垢可能会引起分离问题。

1.3 蒸馏分离技术

由于分离的组分挥发性不同而发生分离, 当包含各种挥发性物质的混合物沸腾时, 释放出的蒸汽成分将与沸腾的液体不同, 从中性染料废水中回收正丁醇其分离效果令人满意, 对于石化大型连续生产设备, 当废水中含有丁醇成分时, 精制蒸馏仍是主流操作技术。

2 正丁醇-异丁醇-水体系概述

正丁醇闻起来像杂醇油刺激性无色液体, 折射率非常强, 燃烧时火焰明亮, 可以与多种有机溶剂混溶的, 例如乙醇、苯、醚和其他有机溶剂, 并且可以与水部分混溶, 正丁醇接触强氧化剂会发生燃烧, 并产生有毒烟雾。异丁醇具有戊醇气味的刺激性无色液体, 是易燃产品, 蒸汽和空气混合后很容易发生加热时爆炸, 也会释放有毒物质, 异丁醇可与多种有机溶剂混合, 易溶于乙醇和乙醚等有机溶剂, 但微溶于水^[3]。在常压共沸温度和三元体系组成下, 正丁醇和水的二元体系将形成共沸温度为 92.7℃ 的共沸物, 其中, 正丁醇为 57.5%, 水为 42.5% (质量分数), 而在异丁醇和水的组分系统中, 将形成共沸温度为 90℃ 的共沸物, 其中, 异丁醇为 67.7%, 水为 32.3% (质量体积分数)。一般来说, 正丁醇和水可以部分混溶, 在常压下, 正丁醇在 25℃ 的水中溶解度为 7.7% (质量分数), 水在正丁醇中的溶解度为 20.1% (质量分数), 在 0-50℃, 正丁醇在水中的溶解度随温度的升高而降低, 而在 60-120℃ 时, 正丁醇在水中的溶解度随着温度的升高而增加。

3 正丁醇-异丁醇-水体系分离流程模拟

3.1 选择分离流程单元操作

正丁醇-异丁醇-水体系分离流程经常使用的单元操作包括精馏和热交换等, 该流程操作模式的顶部输出是气相流, 罐底输出是液相流, 经由两种输出可以提升分离的效果。同时需要注意的是, 分离期间所有运行参数均由要分离的物流参数确定, 其中包括要分离的物流流量, 物流组成和分离目标, 并在确保分离物体之后就可以在精馏塔上进行简单的计算, 经计算后估算回流比和塔板数的分数, 为分离作为基础准备。在选择传热单元模型时, 可以使用加热器模型来模拟加热器和冷却器, 在加热器模型的实验后可以查看到可能出现的问题, 并

针对其问题能够及时调整加热器模型, 包括对模型参数的更改, 通过设置要更改的参数以提升模型的有效性, 这样可以有效提升分离流程的质量, 提高正丁醇-异丁醇-水体系分离技术的具体使用情况。

3.2 热力学模型

每个化学模拟计算过程中, 都必须选择热力学模型, 因为热力学模型计算结果具有可行且准确的特点, 在机械模型中, 如果物理特性不合适, 则过程模拟结果将有很大偏差, 严重影响最终分离效果。因此, 正丁醇-异丁醇-水体系分离流程热力学模型的模拟应根据分离的实际情况, 将其分为几个部分或切成小块, 通过实验方法测量这些参数并建立模型, 为了建立一个准确且可使用的模型, 首先需要获得描述气液平衡的表达式, 保证气液平衡可以得到相平衡, 这样可以为分离试验做好准备工作, 并将其在系统范围内使用, 然后引入一个新参数, 这个新参数的使用可以准确反映系统的特性, 提升分离技术的使用情况。同时, 热力学模型的建立能够将局部组成和格状模式概念作为理论基础, 通过模拟分离流程的方式计算准确的结果, 这种模型在使用期间具有广泛的应用性, 且需注意在实际分离期间, 任何溶剂之间的差异都较大, 而热力学模型的使用可以提升其效果, 即使是对于聚合物溶液(分子大小差异非常大)和分层溶液来说, 在应用期间热力学模式也可以更准确的预测分离效果。

4 正丁醇-异丁醇-水体系分离技术

4.1 分离技术阐述

正丁醇-异丁醇-水体系分离技术在真空状态下仍可轻松满足分离要求, 将压力降低至一定程度上, 溶剂回收塔的塔顶蒸汽可用作塔釜再沸的热源, 具有温差大的特点, 当 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 时, 能够达到节能的效果, 也可以在塔底安装一个辅助再沸器, 以防止塔顶蒸汽不能提供足够的热量。通常, 溶剂是最重要的部分, 丁醇几乎全部从塔底收集调节溶剂进料量以控制塔的底部温度, 以使塔底温度与塔顶蒸汽温度之间的温差不低于 20°C , 塔釜料流的温度相对较高, 因此, 通过循环冷却水将其直接冷却, 能够使料流浪费热量和循环冷却水。为了实现蒸汽潜热的回收利用, 需要对萃取蒸馏塔进行减压, 从理论上讲, 压力越低, 温差越大, 这更有利于热量的回收, 但是当压力低至一定水平时, 塔顶温度会过低, 冷却水无法冷凝, 随着工作压力的降低, 塔顶温度继续降低, 当塔顶温度低于 50°C 时, 冷却水通常难以冷却。

4.2 分离技术流程优化

丁醇水体系分离技术流程首先应将正丁醇-异丁醇-水三元系混合物在 50°C 的压力下进入分析器, 将其分离为醇相和水相, 醇相直接进入随后的分离单元, 由于水相中丁醇含量低, 因此认为水相中丁醇应通过汽提塔从塔顶汽提, 使塔底可以获得符合排放标准的水, 汽提塔顶部的气相流通过冷凝器冷凝为液体, 然后返回分

析器。其次是萃取精馏过程的模拟优化, 当溶剂进料为 90t/h 时, 溶剂进料位置、进料温度和混合物进料位置是固定的, 在这种情况下, 为了探究塔板数量和底部再沸器的热负荷影响, 可以将进料预热至 70°C , 并设置两个设计规范来调整最高产量和回流比, 以控制最高产量以及底部产品的纯度。最后是溶剂量和回流比的影响, 当产品满足分离要求时, 有必要优化搜索以寻找合适的溶剂量, 通常增加溶剂量将增加顶部产品的纯度, 但回流比的影响曲线不是单调的, 如果回流比太大或太小, 都会影响塔顶的纯度, 原因可能是回流太大, 更多的成分水返回塔中以稀释溶剂, 故塔中溶剂含量变得相对不足, 使得更多的丁醇被带到塔顶。

4.3 分离技术经济评价

与传统分离工艺相比, 为了更直观地评估所有工艺的经济性, 本次研究引入了运营成本、设备投资和年度总成本三个评估指标, 当进料压力保持在 100t/h , 组成完全相同, 其 TOC 包括冷却水以及低压和中压蒸汽消耗, TIC 包括冷凝器, 再沸器, 热交换器, 当共沸蒸馏塔水壶最高温度为 116.8°C 时, 水塔底部温度约为 100°C , 两个塔都使用低压蒸汽。正丁醇-异丁醇-水体系分离技术在经济评价中分析, 当理论塔板数为 30 时, TAC 最小, 当理论塔板数增加或减少时, TAC 将增加, 如果理论板数超过 4 个, 则无法满足分离要求, 因为精馏段级数不够, 如果混合物的进料位置接近底部, 汽提段中的级数不足, 这使得该段中从丁醇中提取水更加困难。换句话说, 需要增加回流比以弥补萃取段中不足的级数, 最佳进料位置实际上是 19 个板, 在确定每种溶剂质量条件下的所有最佳参数之后, 当 $S=90\text{t/h}$ 时, TAC 最低, 与数百万 TAC 相比, 仅约 $1\text{--}2\text{kg/h}$ 的新鲜补品填充溶剂的成本可以忽略不计。

5 结束语

总之, 正丁醇-异丁醇-水体系分离技术就能耗而言, 共沸蒸馏比传统萃取蒸馏工艺具有明显优势, 因为在传统萃取蒸馏过程中, 添加了高沸点溶剂丁二醇, 并将该溶剂用于萃取蒸馏塔中, 这导致塔釜液的温度升高。新工艺利用溶剂回收塔顶高温蒸汽的潜热和萃取蒸馏塔底的液体进行热耦合, 可以节省大量额外的蒸汽和冷却水使用量, 从而使新工艺具有显著优势。与共沸蒸馏相比, TAC 可以节省约 47.77% 的成本, 潜力巨大。

参考文献:

- [1] 乔树华, 刘海军, 史嘉桢, 等. 环己烷/异丁醇共沸体系的共沸精馏和变压精馏流程模拟与优化[J]. 精细与专用化学品, 2019, 027(001): 6-11.
- [2] 刘曼, 蒋春月, 李晨晨, 等. 水合物法分离技术的研究进展[J]. 化工管理, 2019, 511(04): 104-105.
- [3] 汪风华, 任琦, 胡寿荣, 等. 油茶根正丁醇萃取部位的化学成分研究[J]. 中国药房, 2019, 30(17): 70-74.