

特优级糠醛生产过程的计算机模拟及工业应用

李家兴 张保勇 杨佳宁 李群生*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 针对我国糠醛产品纯度不高的现状,设计出适合于特优级糠醛产品生产分离的工艺流程,运用化工流程模拟软件 Aspen Plus 对糠醛精制过程进行计算机模拟优化。通过灵敏度分析得出最佳的操作参数为:一级分离塔理论板数 20,进料位置第 6~8 块板,回流比 5~6,二级分离塔理论板数 25,进料位置第 19~21 块板,回流比 1.4。同时,通过实验室小试装置对糠醛原料进行分离提纯,实验结果与模拟结果基本吻合,证实了非随机(局部)双液体模型(NRTL)可适用于糠醛物系。经济效益分析的结果表明,年产 1 万吨特优级产品的企业每年可以获得 1181 万元的经济效益,显著提高了企业的竞争力。

关键词: 糠醛; 特优级; 精制; Aspen Plus 模拟优化; 经济效益

中图分类号: TQ353 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.004

引言

糠醛又称呋喃甲醛,广泛应用于合成树脂、合成纤维、医药、农药、合成橡胶、塑料以及食品工业等多个行业领域。糠醛是一种迄今为止尚不能被合成的有机物^[1-3],主要通过农林废料水解生成,被美国能源部评为最具价值的生物质基平台化合物之一^[4]。

我国是世界上最大的糠醛生产大国,也是最大的出口国,年产量约为 30 万吨,占据全球总产量的 70% 以上^[5-6]。但是在国内行业中,糠醛厂家均为中小企业,根据工业糠醛的国标要求,多数产品只能达到二级品的质量标准,纯度仅为 98.5%^[7],价格较为低廉,在出口过程中经常受到国际市场的打压,很多企业严重缺乏市场竞争力,被迫停产甚至出现破产的情况。而如果将糠醛精制为特优级产品,远超国标要求的优级品技术指标,即产品纯度达 99.9%^[7],每吨糠醛价格可提高 40% 左右。由此可见,糠醛行业向精细化发展是必然的趋势,提高糠醛纯度对改善我国糠醛行业现状,提高国际竞争力具有重要的意义。

糠醛精制工段主要采用三塔精制流程,包括初馏塔、脱水塔及精制塔。低沸物从初馏塔中采出,醋酸和水经脱水塔分离,高沸物从精制塔塔釜采出。

由于糠醛在分离过程中易聚合和氧化的特性^[8],导致糠醛产品中杂质较多,纯度不高。本文通过 Aspen Plus 对糠醛精制过程进行模拟计算,系统考察塔板数、进料位置以及回流比对分离效果和能耗的影响,确定最佳工艺参数,并通过小试装置进行实验验证,进而达到提高经济效益的目的。

1 工艺流程设计及稳态模拟

1.1 糠醛精制工艺流程设计

糠醛精制过程拟采用二级高效复合塔分离技术,利用新型高效导向筛板和 BH 型填料^[9]复合塔对糠醛原料进行提纯,具体流程如图 1 所示。

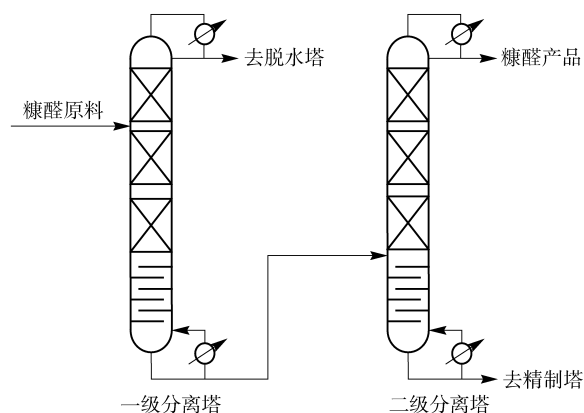


图1 糠醛二级高效复合塔分离流程

Fig. 1 Process flow diagram for the two-column process

根据二级高效复合塔流程可以得知,糠醛原料通过一级分离塔将原料中的轻质馏分分离出来,再通过二级分离塔将重质馏分出,进而达到提纯的

收稿日期: 2017-06-08

第一作者: 男,1993 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

目的。由于糠醛易聚合的特性,因此回流比不宜过高,故从一级分离塔和二级分离塔采出的轻质馏分和重质馏分均为糠醛质量分数 70% 以上的物料,可返回原有工艺流程中的脱水塔和精制塔进一步分离。在糠醛精制过程中并无任何废料产生,只是在原有流程的基础上通过高效复合塔对产品进行了提纯,既提高了经济效益,又无污染物的产生,达到了节能减排的效果,满足国家节能环保的要求。

1.2 进料状况及产品要求

根据某年产 1 万吨的糠醛工厂数据,在常温下进料,具体进料状况及产品要求如表 1 所示。

表 1 进料状况及产品要求

Table 1 Feed parameters and requirements of separation

进料状况	组分流率/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	质量分数/%	纯度要求/%
糠醛	1379	98.5	≥ 99.5
5-甲基糠醛	14	1	—
醋酸	0.7	0.05	≤ 0.008
水	1.26	0.09	≤ 0.05
甲基呋喃	2.24	0.16	—
乙酰呋喃	1.4	0.1	—
对羟基苯甲酸	1.4	0.1	—
合计	1400	100	—

糠醛沸点在常压下为 $161.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,若直接进行精制,由于沸点较高,能耗较大,更重要的是在高温下有醋酸和水的作用时,糠醛容易树脂化,不仅对产品的纯度造成影响,而且也会引起设备堵塞,导致维修费用增加。因此,糠醛精制过程需要在真空条件下进行操作,真空度为 0.095 MPa 。

2 糠醛精制过程的模拟与优化

运用 Aspen Plus 流程模拟软件对糠醛精制过程进行计算机模拟。由于糠醛物系属于极性非理想体系,不含电解质,分离压力为真空操作,因此采用非随机(局部)双液体模型(NRTL)物性方法分离该物系^[10]。通过灵敏度分析工具^[11-12],在上述稳态设计和进料状况下以全流程能耗最小化和分离指标最大化为目标,通过研究塔板数、进料位置和回流比对高效复合塔的影响,得出最佳的操作参数。

2.1 理论塔板数

在完成生产和分离任务的前提下,通过模拟计算,可以得到不同理论板数(N_T)与回流比(R)的变化关系,如图 2 所示。由图 2 可知,随着理论板数的

增加,回流比逐渐减小,但是变化趋势逐渐趋于平缓。塔设备的费用随着理论板数的增加而增加,因此综合考虑设备费用和操作费用,应选择拐点附近的理论板数,故一级分离塔理论板数为 20,二级分离塔理论板数为 25。

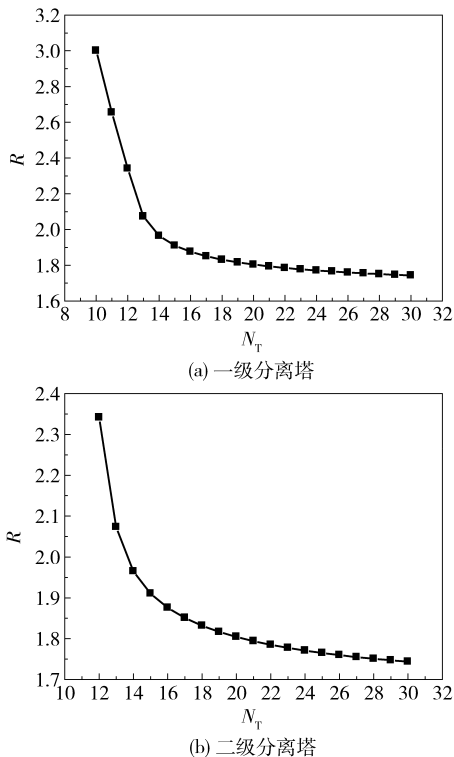


图 2 塔板数对回流比的影响

Fig. 2 Effect of different stages on the reflux ratio

2.2 进料位置

在塔板数和回流比不变的条件下,改变塔板位置,对两个复合塔分别进行灵敏度分析。对于一级分离塔而言,塔顶轻质馏分中水和醋酸流量是重要的技术指标。根据灵敏度分析,进料位置(N_F)对一级复合塔塔顶产品中水流量($W_{\text{水}}$)、醋酸流量($W_{\text{醋酸}}$)以及能耗(Q)的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,进料位置在 6~8 块塔板时,能耗达到最低谷,而塔顶馏出的醋酸量 and 水的流量几乎保持不变。在进料位置大于 12 后,醋酸和水流量略微减小,但醋酸和水仍基本从塔顶采出。因此,一级复合塔进料位置应为 6~8。

同样,对二级复合塔进料位置进行灵敏度优化,塔顶采出的糠醛质量分数(w)、5-甲基糠醛流量(W)和能耗(Q)是重要的技术指标,具体变化关系如图 4 所示。由图 4 可以看出,能耗和糠醛产品的质量分数均随着进料位置的下移而逐渐增大,而 5-

甲基糠醛的流量逐渐减小。当进料位置在 19 ~ 21 时 5-甲基糠醛流量最小,而糠醛浓度和能耗较高,但是能耗的数值变化并不大,因此,进料位置选择为 19 ~ 21。

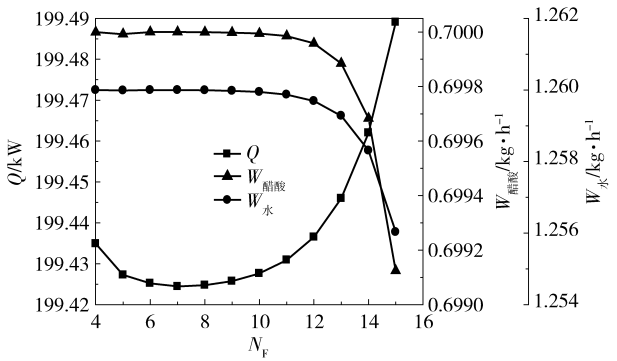


图 3 进料位置对醋酸和水流量以及能耗的影响
Fig. 3 Effect of different feed-stages on the mass flow of acetic acid and water and energy consumption

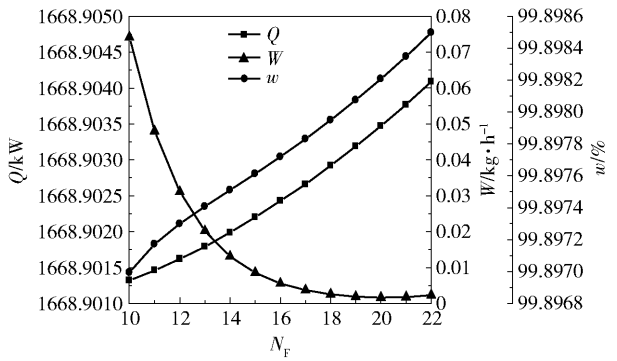


图 4 进料位置对甲基糠醛流量、糠醛质量分数和能耗的影响
Fig. 4 Effect of different feed-stages on the mass flow, separation and energy consumption

2.3 回流比

回流比是高效复合塔精馏过程中的一个重要的参数,增大其数值,可以提高产品纯度,但是冷凝器和再沸器负荷也随之增大。因此,合理的回流比需要综合考虑能耗和产品纯度。对于一级复合塔而言,塔顶采出水的流量几乎不随回流比变化,即可轻易除去,而能耗(Q)和醋酸流量(W)随 R 的变化曲线如图 5 所示。可以看出,回流比在大于 5 ~ 6 时醋酸基本从塔顶排出,而能耗却越来越大,因此,回流比应选择为 5 ~ 6。

二级复合塔回流比对能耗(Q)、糠醛质量分数(w)以及产品中 5-甲基糠醛流量(W)的影响如图 6 所示。回流比在 1.4 附近时,产品中糠醛浓度达到最大值,回流比再继续增大糠醛浓度略微减小,这是

由于乙酰呋喃的沸点与糠醛接近,回流比过大导致乙酰呋喃从塔顶采出,从而影响了产品浓度。塔顶馏出的 5-甲基糠醛的流量随着回流比的增大而减小,当大于 1.4 后,甲基糠醛流量基本保持不变。可见回流比大于 1.4 后,甲基糠醛几乎全部从塔釜采出。因此,综合产品纯度以及能耗两者影响,回流比应选择为 1.4。

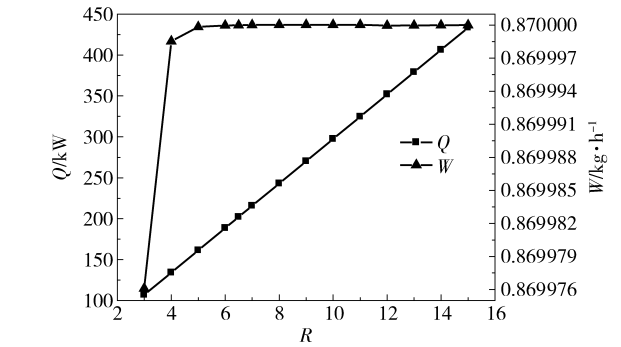


图 5 回流比对能耗和醋酸流量的影响
Fig. 5 Effect of different reflux ratios on the mass flow of acetic acid and energy consumption

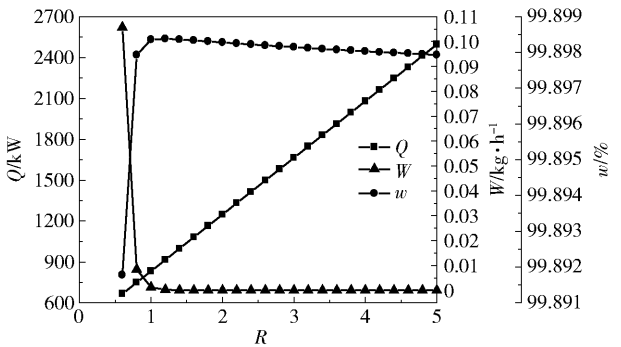


图 6 回流比对能耗、甲基糠醛流量以及糠醛质量分数的影响
Fig. 6 Effect of different reflux ratios on the energy consumption, mass flow and separation

2.4 流程模拟结果

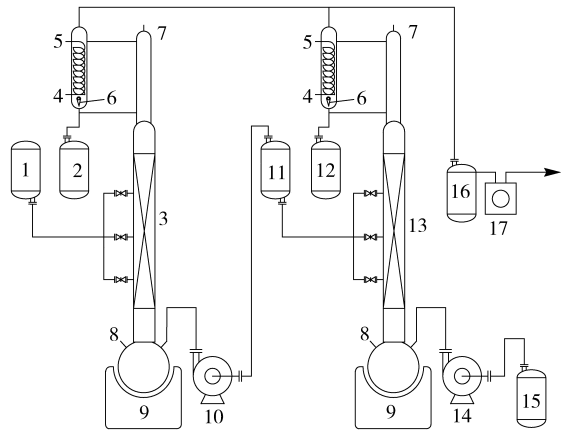
基于上述优化结果,对图 1 所示的流程进行模拟,按年产 1 万吨特优级糠醛产品计,年操作时间为 8000 h。模拟最终得到的总物料平衡结果见表 2。从表中可以看出,糠醛的流量为 1263.5 kg/h,纯度可达 99.9%,远远超过国家优等品的质量要求。

3 小试装置运行及对 Aspen 模拟结果的验证

根据第 2 章糠醛精制的具体参数,搭建实验室连续精馏小试装置,如图 7 所示。塔内径为 100 mm,总高 2m,塔釜为 3L 三口烧瓶,塔内装填特制

表2 物料平衡
Table 2 Material equilibria

组分	质量分数		
	1 塔塔顶	2 塔塔釜	产品
糠醛	0.93921	0.76742	0.99898
5-甲基糠醛	16×10^{-6}	0.21051	5.5×10^{-8}
醋酸	0.01	0	痕量
水	0.18	0	痕量
甲基呋喃	0.032	0	痕量
乙酰呋喃	776×10^{-6}	1023×10^{-6}	1010×10^{-6}
对羟基苯甲酸	0	0.21050	痕量
流率/kg·h ⁻¹	70	66.5	1263.5



1—原料罐; 2—低沸物采出罐; 3——级分离塔; 4—冷凝水上水口; 5—冷凝水出水口; 6—回流控制仪; 7—温度测定点; 8—温度控制仪; 9—加热套; 10——级分离塔塔釜采出泵; 11—中间缓冲罐; 12—产品罐; 13—二级分离塔; 14—二级分离塔塔釜采出泵; 15—高沸物罐; 16—真空缓冲罐; 17—真空泵; 图中泵后均有流量计及调节阀。

图7 小试装置示意图

Fig.7 Diagram of the small-scale device

的金属压延孔丝网环,装填高度根据单位高度的理论级数确定。通过控制回流比和采出比来精制特优级糠醛产品(1 塔塔釜采出比为 0.95,回流比为 5,2 塔塔釜采出比为 0.05,回流比为 1.4),其中回流比可通过回流比控制器调节,塔釜采出比通过进料口与塔釜采出口流量计进行调节。在实验过程中,以 2 L/h 的流率进料,一级分离塔装填 1.1 m 高效填料,进料位置为上进料口,塔釜采出的物料存储在过渡罐中。然后将过渡罐中的物料引入二级分离塔中进料,精馏塔塔内装填 1.35 m 填料,进料位置为下进料口。在物料分析时采用日本岛津公司的气相色谱-质谱联用仪,色谱分析条件为:聚乙二醇固定相,

检测器温度 200 ℃,柱温 125 ℃,气化温度 200 ℃。
将小试装置与 Aspen Plus 模拟结果进行比较,具体结果如表 3 所示。根据表 3 可以看出,实验值与软件模拟计算值基本吻合。这说明利用 Aspen Plus 模拟计算结果是可靠的,NRTL 模型可以适用于糠醛物系。

表3 小试实验与计算机模拟结果比较
Table 3 Comparison of experimental and simulation results

组分	质量分数	
	实验值	计算值
糠醛	0.99900	0.99898
5-甲基糠醛	7×10^{-6}	5.5×10^{-8}
醋酸	痕量	痕量
水	痕量	痕量
甲基呋喃	2×10^{-6}	痕量
乙酰呋喃	990×10^{-6}	1010×10^{-6}
对羟基苯甲酸	1×10^{-6}	痕量

4 经济效益分析

按照 1 万 t/a 糠醛的生产规模,采用二级高效分离技术可以获得巨大的经济收益,具体分析情况如表 4 所示。本文中二级高效复合塔装置预计总费用约为 900 万元,其中包含所有设备约 700 万元(复合塔、换热器以及储罐、泵、仪表阀门等)和技术费用约 200 万元等。主要设备一览表如表 5 所示。

表4 经济效益分析
Table 4 Analysis of economic benefits

项目	流量	单价*	总计/万元
原料成本	10000 t/a	9000 元/t	9000
产品收入	10000 t/a	12000 元/t	12000
循环水费用	119 t/h	2 元/t	190
0.4 MPa 蒸汽费用	1.65 t/h	200 元/t	264
电费	500 度/t	0.75 元/度	375
总投资	—	—	900
折旧成本	—	—	90
年收益	—	—	1181

* 表中单价仅供参考,应具体情况具体分析;回收期为经济效益等于总投资的时间,此处回收期为 10 个月。

由表 4 可以看出,糠醛产品经过精制后经济效益明显,每年可以为企业带来达 1181 万元的利润,全流程设备回收期约为 10 个月,企业的市场竞争力

表 5 主要设备一览表
Table 5 List of main equipment

设备	规格	数量
一级复合塔	800 mm × 23600 mm	1
二级复合塔	1600 mm × 27800 mm	1
一级复合塔冷凝器	35 m ²	1
一级复合塔再沸器	15 m ²	1
二级复合塔冷凝器	90 m ²	1
二级复合塔再沸器	70 m ²	1

显著提高。

5 结论

(1)利用 Aspen Plus 模拟软件对二级高效复合塔进行模拟计算,通过对操作参数进行灵敏度分析及优化,可以达到糠醛特优级产品的技术要求,产品纯度达 99.9%,最优的操作参数为:一级分离塔的理论板数 20,最优进料位置 6~8,最优回流比 5~6,二级分离塔的理论板数 25,最优进料位置 19~21,最优回流比 1.4。

(2)小试装置的实验结果与 Aspen Plus 模拟计算结果基本吻合,证明采用 NRTL 物性方法计算糠醛体系结果是可靠的。

(3)将模拟结果应用到实际的工业生产中,经济效益明显,年产 1 万吨特优级糠醛产品每年可以为企业带来 1181 万元的收益,设备回收期为 10 个月。

参考文献:

[1] 薄德臣,李凭力. 糠醛生产技术的发展及展望[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 128-134.
Bo D C, Li P L. Development and prospect of furfural production technology[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(6): 128-134. (in Chinese)

[2] Li J Q. The chemistry and technology of furfural and its many by-products [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 81(1/2/3): 338-339.

[3] Kamm B, Gruber P R, Kamm M. Biorefineries-industrial processes and products. Status quo and future directions [M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006.

[4] Werpy T, Petersen G. Top value-added chemicals from biomass volume I-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas[R/OL]. [2017-05-08]. <http://www.osti.gov/bridge>.

[5] 赵海涛,梁沼瑜,夏世学. 糠醛生产技术的发展及展望[J]. 引文版:工程技术, 2016(10): 252.

[6] 张璐鑫,于宏兵. 糠醛生产工艺及制备方法研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(2): 425-432.
Zhang L X, Yu H B. Research progress in the production and synthesis of furfural[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2013, 32(2): 425-432. (in Chinese)

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 工业糠醛: GB/T1926. 1—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Technical furfural: GB/T1926. 1—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009. (in Chinese)

[8] 黄灏,郑军. 润滑油糠醛精制装置防腐措施[J]. 润滑油, 2013, 28(6): 59-64.
Huang H, Zheng J. Anticorrosion measures for the furfural refining unit of lubricating oil [J]. Lubricating Oil, 2013, 28(6): 59-64. (in Chinese)

[9] 李群生,邹高兴. 高效导向筛板和 BH 型高效填料的特点及其在节能减排中的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(增刊1): 48-50/52.
Li Q S, Zou G X. Feature and application in energy-saving and emission-reducing of high efficiency flow-guided sieve tray and BH type of high efficiency packing[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(s1): 48-50/52. (in Chinese)

[10] 刘伟,马羽红. 糠醛-水非均相共沸精馏分离工艺优化研究[J]. 化工与医药工程, 2016, 37(3): 4-8.
Liu W, Ma Y H. Optimization study of furfural-water inhomogeneous phase azeotrope distillation and separation process [J]. Chemical and Pharmaceutical Engineering, 2016, 37(3): 4-8. (in Chinese)

[11] 孙兰义. 化工流程模拟实训—Aspen Plus 教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 93-105.
Sun L Y. Chemical engineering process simulation using Aspen Plus [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 93-105. (in Chinese)

[12] Luyben W L. Aspen 模拟软件在精馏设计和控制中的应用 [M]. 2 版. 上海: 华东理工大学出版社, 2015: 55-56.
Luyben W L. Distillation design and control using Aspen™ simulation [M]. 2nd ed. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2015: 55-56. (in Chinese)

Computer simulation and industrial application in the distillation ultra pure furfural

LI JiaXing ZHANG BaoYong YANG JiaNing LI QunSheng*

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Most of the furfural currently produced in China is of relatively low purity. Therefore we have designed a new process to produce high quality furfural. The chemical process simulation software Aspen Plus was used to simulate and optimize the furfural refining process. The effects of varying the plate number, reflux ratio and feed-stage on the sensitivity were studied. The optimal parameters of a two-column process for refining furfural were found to be: theoretical plates 20, feed stage 6 ~ 8 and reflux ratio in the range 5 ~ 6 for the first column, and theoretical plates 25, feed stage 19 ~ 21 and reflux ratio 1.4 for the second column. The distillation process was carried out in the laboratory using a small-scale device. The experimental results show that the non-random two-liquid (NRTL) model is suitable for the furfural system, because the separation results are consistent with the simulation results. According to an economic analysis, a factory with an annual output of 10 thousand tons will derive an economic benefit of 11.81 million yuan every year by using the new process and thus significantly improve their competitiveness in the market.

Key words: furfural; extra-pure grade; refining; Aspen Plus simulation and optimization; economic benefit

(责任编辑:吴万玲)