

煤制乙二醇副产物杂醇油回收工艺的模拟研究

李群生 安永胜 李家兴 谢 磊 张保勇 赵洪康

(北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 利用 Aspen Plus 流程模拟软件对煤制乙二醇副产物杂醇油回收工艺进行模拟研究, 选用非随机双液体 (NRTL) 热力学方法对煤制乙二醇副产物杂醇油回收工艺进行了模拟计算, 应用灵敏度分析工具分别对甲醇回收塔 (T-101)、萃取精馏塔 (T-102)、乙二醇回收塔 (T-103) 的理论板数、进料位置、回流比等参数进行了优化, 优化后的参数为: 甲醇回收塔塔板数 50, 回流比 3.6, 进料位置第 20 块塔板; 萃取精馏塔的塔板数 25, 回流比 2.3, 进料位置第 14 块塔板; 乙二醇回收塔的塔板数 9, 回流比 0.24, 进料位置第 7 块塔板。经济效益分析表明, 年处理 2.4 万 t 杂醇油可为企业带来每年约 894.87 万元的收益, 显著提高企业的市场竞争力。

关键词: 乙二醇; 甲醇; 乙醇; 杂醇油; 回收; 模拟研究

中图分类号: TQ325.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.04.001

引 言

乙二醇 (EG) 俗称甘醇, 是一种重要的有机化工原料, 用途广泛, 可用来生产塑料、胶黏剂、聚酯纤维、炸药以及乙醇胺等产品^[1]。近两年来, 由于国内市场需求量的快速增长, 促进了乙二醇产业迅速发展。根据乙二醇市场分析报告, 到 2016 年底, 我国乙二醇的产量约为 930 万 t/a^[2], 但仍不能满足国内实际生产需求, 需要从国外大量进口, 因此乙二醇在我国有很大的发展前景。

在煤制乙二醇工艺中, 有大量的有机废料产生, 如粗 DMC、粗 DMO、杂醇油、废甲醇等物料, 这些废料中主要含有乙二醇、甲醇、乙醇、二乙二醇、水以及一些盐类杂质, 若不经有效的处理, 会造成设备腐蚀, 增加后期废液分离难度。因此研究开发出对这部分有机废料回收精制的工艺, 不仅可以满足绿色发展的要求, 还可以得到高纯度的副产品, 为企业带来可观的经济效益。而国内对乙二醇副产物回收工艺研究的文献资料很少。有机废料杂醇油中主要含有水、乙二醇、甲醇以及少量乙醇等物质, 与其他组分相比甲醇的沸点相对较低, 可采用普通精馏的方式进行回收, 而对于乙醇-水共沸物系的分离, 工业上一般采用萃取精馏和

加盐精馏的方法^[3-5]。

本文选用乙二醇为萃取剂^[5]对杂醇油回收工艺进行全流程模拟, 得到了初步的模拟结果。在此基础上系统分析了理论板数、回流比、加料位置以及萃取剂用量等因素对分离效果和能耗的影响, 得到了最佳工艺参数, 同时可以达到节能降耗、提高经济效益的目的。

1 热力学方法及分离任务

1.1 热力学方法

本文处理物系中含有乙二醇、水、乙醇等极性非理想组分, 其中乙醇和水在常压下会形成最小共沸物, 增加了分离难度。根据文献资料, 乙二醇、水以及乙醇物系适合采用非随机双液体 (NRTL) 模型进行计算^[5-8], 并已在乙二醇实际生产过程中得到验证。

NRTL 模型方程为

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_k \frac{x_j G_{ij}}{x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$

式中: $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$, $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$, $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15 \text{ K})$, $G_{ii} = 1$, $\tau_{ii} = 0$, $c_{ij} = 0.3 \sim 0.47$, d_{ij} 、 e_{ij} 、 f_{ij} 的值都为 0。

NRTL 活度系数模型方程中所有的相互作用参数见表 1。

收稿日期: 2017-12-20

第一作者: 男, 1963 年生, 教授, 博士生导师

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

表 1 相互作用参数
Table 1 Interaction parameters

物系	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij}
甲醇-乙醇	4.712	-2.313	-1 162.29	483.844	0.3
甲醇-乙二醇	33.33	0.175	-10 000	-322.924	0.3
甲醇-水	-0.693	2.732	172.987	-617.269	0.3
乙醇-乙二醇	14.842	-0.112	-4 664.41	157.594	0.47
乙醇-水	-0.801	3.458	246.18	-586.081	0.3
乙二醇-水	-0.057	0.348	-147.137	34.823	0.3

1.2 分离任务

对煤制乙二醇法副产物杂醇油的组成进行了成分鉴定,分析结果见表 2。进料量按 2.4 万 t/a 计(8 000 h),回收要求甲醇质量分数不低于 99.0%,乙醇质量分数不低于 99%,乙二醇质量分数不低于 99.99%。

表 2 进料组成
Table 2 Components of raw material

物质	$w/\%$	相对分子量	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
甲醇	23.580	32	64.53
乙醇	5.975	46	78.31
水	42.787	18	100.02
乙二醇	27.658	62	197.08

1.3 工艺流程

本文工艺流程由甲醇回收塔(T-101)、萃取精馏塔(T-102)和乙二醇回收塔(T-103)组成。杂醇油经过甲醇回收塔进行分离后,塔顶采出甲醇产品,塔釜物料进入萃取精馏塔中进行萃取精馏,塔顶采出纯的乙醇产品,塔釜的乙二醇和水的混合物进入乙二醇回收塔中进行溶剂回收,回收后的乙二醇一部分进入产品罐,另一部分作为萃取剂进入萃取精馏塔循环使用。工艺流程如图 1 所示。

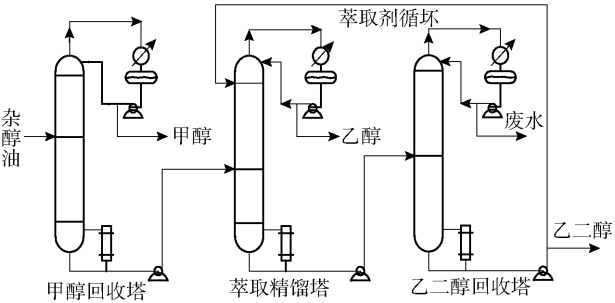


图 1 工艺流程图
Fig. 1 Process flow diagram

2 模拟与优化过程

为了更好地实现乙二醇、乙醇以及甲醇的回收,根据企业实际生产状况并结合简捷计算得到了模拟的初始值,对主要设计参数及操作条件采用变量轮换法进行灵敏度分析,从而选择适宜的操作条件及设计参数。所谓某参数灵敏度分析,就是搜索单变量对某一目标函数值的影响关系,从而确定该变量的适宜值范围^[9-11]。

2.1 甲醇回收塔单因素优化

2.1.1 理论板数 $N_{T,1}$

在其他所有操作条件不变的情况下,对理论板数 $N_{T,1}$ 与分离要求进行灵敏度分析,如图 2 所示。由图 2 曲线趋势可知,当理论板数为 40~45 时,塔顶甲醇的组成随着理论板数的增加呈迅速增加的趋势,当理论板数大于 50 时,塔顶甲醇的质量分数随塔板的增加变化缓慢。综合考虑设备费用和产品组成对后续工艺的影响,甲醇回收塔的理论板数 $N_{T,1}$ 取 50。

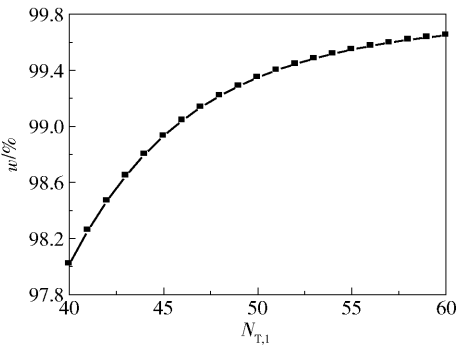


图 2 理论板数对甲醇组成的影响
Fig. 2 Influence of the number of theoretical stages on the mass fraction of CH_3OH

2.1.2 回流比 R_1

回流比是影响精馏操作过程的一个非常重要的参数,其值与精馏操作中的设备费用和操作费用有关,因此在操作过程中,回流比的选取起着非常重要的作用。根据 2.1.1 节模拟结果,修改理论板数及进料位置,进行回流比对分离要求的灵敏度分析,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着回流比的增大,塔顶甲醇组成显著增加,同时回流比增大会导致能耗增加。当回流比增加到为 3.5 时,对分离要求影响不大,为此,甲醇回收塔的回流比 R_1 应在 3.5~4.0 比较适宜。

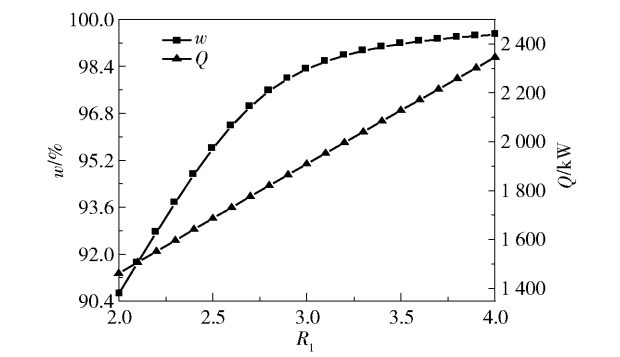


图 3 回流比对甲醇组成及总能耗的影响

Fig. 3 Influence of the mass reflux ratio on the mass fraction of CH₃OH and the total duty

2.1.3 进料位置 $N_{F,1}$

将回流比改为当前的适宜值,根据进料位置 $N_{F,1}$ 对分离要求精度进行灵敏度分析,结果如图 4 所示。由图中曲线变化趋势可以看出,甲醇组成和总能耗随进料板位置下移而增加,但达到最大值后开始下降。因此,进料位置在第 20 ~ 24 理论板数范围内比较适宜。

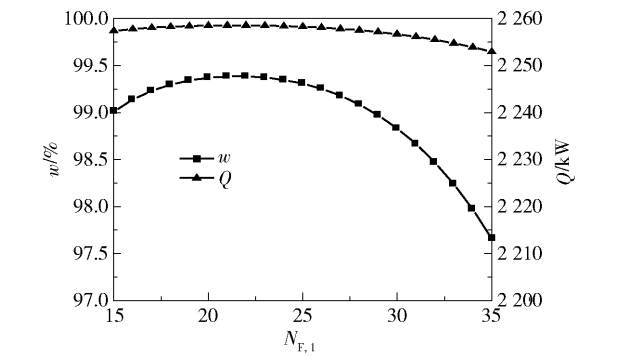


图 4 进料板位置对甲醇组成及总能耗的影响

Fig. 4 Influence of the feed stage on the mass fraction of CH₃OH and the total duty

2.1.4 塔顶采出量 D_1

从图 5 可以看出,随着塔顶采出量的增大,塔顶甲醇纯度呈现先保持稳定后降低的趋势,但总能耗呈正比例增长。在满足采出要求下,为了回收较多的产品,综合考虑,塔顶采出量 D_1 在 710 ~ 713 kg/h 比较适宜。

2.2 甲醇回收塔正交试验设计

在单因素优化之后,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行全面试验分析。在 T-101 塔塔顶采出量、回流比及进料位置的优化范围内各选取 3 个水平值,以总能耗最小为优化目标进行计算,得到最优参数组合,结果如表 3 所示。

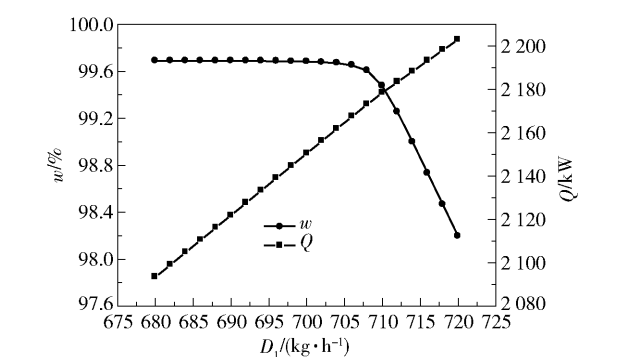


图 5 塔顶采出量对甲醇组成及总能耗的影响

Fig. 5 Influence of the total distillate mass flow rate on the mass fraction of CH₃OH and the total duty

表 3 T-101 塔正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal experiments for T-101

序号	$D_1/(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	R_1	$N_{F,1}$	Q/MW
1	710	3.50	20	2.010
2	710	3.60	22	2.021
3	710	3.70	24	2.058
4	711.5	3.50	22	2.100
5	711.5	3.60	24	2.154
6	711.5	3.70	20	2.076
7	713	3.50	24	2.347
8	713	3.60	20	2.211
9	713	3.70	22	2.260
K_1	6.089	6.457	6.298	
K_2	6.330	6.386	6.381	
K_3	6.818	6.394	6.560	
极差 R	0.243	0.024	0.087	

由表 3 分析可知,各因素影响重要性顺序为 $D_1 > N_{F,1} > R_1$,即塔顶采出量对总能耗的影响最大。从以上数据分析得出,最优参数组合为 $D_1 = 710.1 \text{ kg/h}$, $N_{F,1} = 20$, $R_1 = 3.60$ 。

2.3 萃取精馏塔优化

从甲醇回收塔塔底出来的含有乙二醇、乙醇、水等的混合物进入萃取精馏塔中进行萃取精馏,塔顶得到纯的乙醇产品。对该塔进行灵敏度分析,结果如图 6 ~ 8 所示。

由图 6 可以看出,当理论板数为 21 ~ 24 时,塔顶乙醇组成呈迅速增加的趋势,当理论板数为 25 ~ 30 时,塔板数的增加对塔顶乙醇的组成影响很小。因此选择萃取精馏塔的理论板数 $N_{T,2}$ 为 25。

由图 7 可以看出,随着萃取剂流率 S 的逐渐增

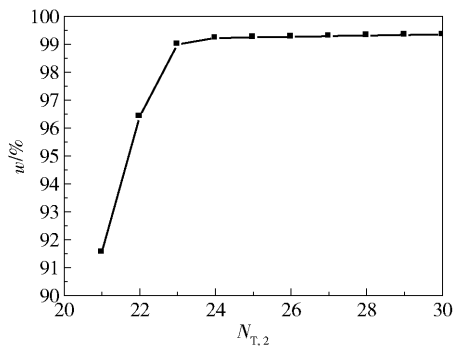


图6 理论板数对乙醇组成的影响

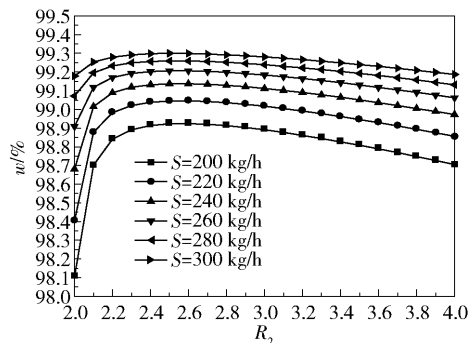
Fig. 6 Influence of the number of theoretical stages on the mass fraction of C_2H_5OH 

图7 回流比、萃取剂流率对塔顶乙醇组成的影响

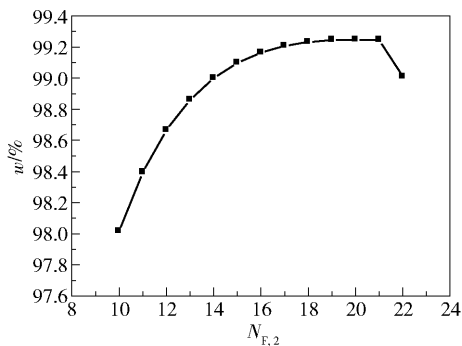
Fig. 7 Influence of the mass reflux ratio and extraction solvent flow rate on the mass fraction of C_2H_5OH 

图8 进料板位置对乙醇组成的影响

Fig. 8 Influence of the feed stage on the mass fraction of C_2H_5OH

大,萃取精馏塔塔顶乙醇的质量分数也逐渐增加,而随着回流比的增大,塔顶乙醇的质量分数呈现出先增大后减小的趋势。其主要原因是回流比很小时,增大回流比有利于塔顶乙醇提浓,如果回流过大,过量的乙醇会稀释塔内萃取剂的浓度,降低塔顶乙醇的组成。综合考虑,选取萃取剂的流量 S 为 240 kg/h ,回流比 R_2 为 2.3 。

在图8中,塔顶乙醇的质量分数随着进料位置

的下移呈现先增大后减小的趋势。当进料位置为14块时,可以满足分离要求,故选取萃取精馏塔的进料位置 $N_{F,2}$ 为第14块。

2.4 乙二醇回收塔单因素优化

通过精馏塔简捷算法计算,得出乙二醇回收塔的理论板数和回流比之间的关系,综合考虑设备费用和操作费用,最终确定理论板数 $N_{T,3}$ 为9。

在其他条件不变的情况下改变回流比,研究回流比 R_3 对分离效果和能耗的影响,结果如图9所示。

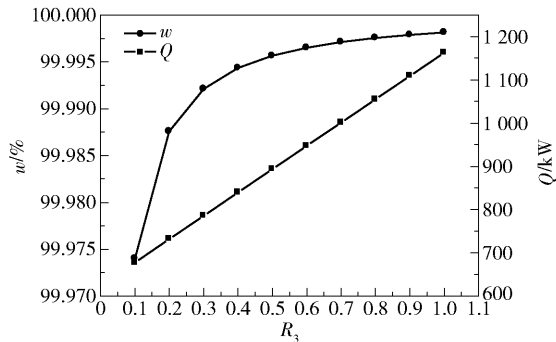


图9 回流比对乙二醇组成及总能耗的影响

Fig. 9 Influence of the mass reflux ratio on the mass fraction of EG and the total duty

从图9可以看出,增大回流比可以提高塔底乙二醇的组成,但能耗也随着回流比的增大呈线性增加趋势。从分离效果和能耗两方面考虑,取乙二醇回收塔回流比 R_3 为 $0.24 \sim 0.26$ 。

在理论板数和回流比不变的条件下,分析进料位置 $N_{F,3}$ 对塔底乙二醇组成和能耗的影响,如图10所示。

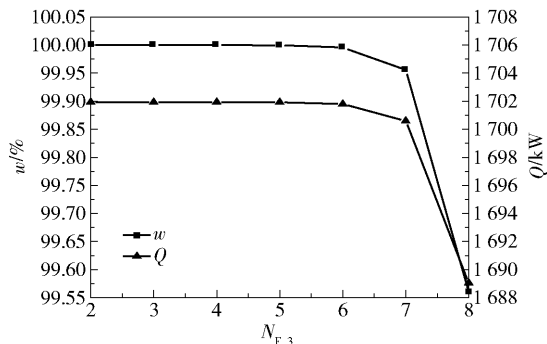


图10 进料板位置对乙二醇组成及总能耗的影响

Fig. 10 Influence of the feed stage on the mass fraction of EG and the total duty

由图10可知,塔底乙二醇的组成随着塔板的上移逐渐升高,同时塔的能耗也逐渐升高。考虑到分离指标和能耗等因素,选取乙二醇回收塔的进料位置 $N_{F,3}$ 为 $5 \sim 7$ 块理论板。

在其他条件一定的情况下,分析塔釜采出量 B_3 对塔底乙二醇组成和能耗的影响。由图 11 可以看出,随着塔釜采出量的增加,塔底乙二醇的组成变小,而能耗大幅度降低。综合考虑,塔釜采出量 B_3 为 1 483.57 ~ 1 472.73 kg/h。

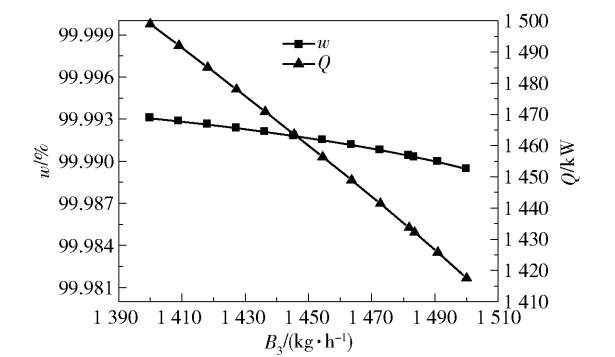


图 11 塔釜采出量对乙二醇组成及总能耗的影响
Fig. 11 Influence of the total bottoms mass flow rate on the mass fraction of EG and the total duty

在单因素分析的基础上进行正交试验分析,结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,各因素影响主次

表 4 T-103 塔正交试验结果				
Table 4 Results of orthogonal experiments for T-103				
序号	$B_3 / (\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	R_3	$N_{F,3}$	Q/MW
1	1 483.57	0.24	5	1.422
2	1 483.57	0.25	6	1.432
3	1 483.57	0.26	7	1.441
4	1 478.15	0.24	6	1.426
5	1 478.15	0.25	7	1.435
6	1 478.15	0.26	5	1.448
7	1 472.73	0.24	7	1.428
8	1 472.73	0.25	5	1.442
9	1 472.73	0.26	6	1.452
K_1	4.294	4.276	4.311	
K_2	4.308	4.308	4.310	
K_3	4.322	4.341	4.303	
极差 R	0.009	0.022	0.003	

表 6 塔设备主要工艺参数										
Table 6 Main technical parameters of the columns										
精馏塔	理论板数	进料位置	回流比	进料温度/ $^{\circ}\text{C}$	塔顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	塔底温度/ $^{\circ}\text{C}$	塔顶压力/kPa	塔底压力/kPa	冷凝器负荷/kW	再沸器负荷/kW
T-101	50	20	3.6	50	64.57	107.22	101.33	142.63	998.13	1 180.24
T-102	25	14	2.3	107.22	78.17	116.24	101.33	117.87	135.2	147.75
T-103	9	7	0.24	116.24	99.63	198.72	10.14	106.84	673.68	758.5

顺序为 $R_3 > B_3 > N_{F,3}$,即塔顶回流比对总能耗的影响最大。从以上数据分析得出,最优参数组合为 $R_3 = 0.24, B_3 = 1\,483.57\text{ kg/h}, N_{F,3} = 7$ 。

3 流程模拟结果

通过第 2 章的模拟优化,得到主要物料平衡数据(表 5)和设备的工艺参数(表 6)。由表 5 可以看出,甲醇的质量流量为 710 kg/h,乙醇的质量流量为 172 kg/h,乙二醇的质量流量为 1 483.57 kg/h,纯度均可满足分离要求。从表 6 可以看到优化后的塔设备参数,包括回流比、理论板数、加料位置、冷凝器热负荷以及再沸器热负荷等。

表 5 总物料平衡表					
Table 5 Material balance sheet					
流股	总质量流量/ ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	$w / \%$			
		甲醇	乙醇	乙二醇	水
进料	3 000	23.58	5.975	42.787	27.658
T101 塔顶	710	99.48	0.52	0	1.06×10^{-6}
T101 塔底	2 290	0.05	7.67	56.05	36.23
T102 塔顶	172	0.51	99.11	0.03	0.34
T102 塔底	2 358	0.02	0.21	64.61	35.16
萃取剂	240	0	0	1	0
T103 塔顶	874.43	0.05	0.55	4.59	94.81
T103 塔底	1 483.57	0	0	99.99	9.69×10^{-5}

4 经济效益分析

按照 2.4 万 t/a 的处理规模计算,采用新型高效的导向筛板技术可以获得很高的经济效益,具体分析见表 7。

由表 7 可以看出,杂醇油废料经过精制回收后经济效益明显,每年可为企业带来约为 894.87 万元的经济效益,设备投资回收期约为 17 个月,企业市场竞争力显著提高。

表 7 经济效益分析
Table 7 Analysis of economic benefit

项 目	流 量	单 价*	总计/万元
产品收入	甲醇 5 680 t/a	2 500 元/t	11 630. 37
	乙醇 1 376 t/a	5 200 元/t	
	乙二醇 11 868. 56 t/a	8 000 元/t	
原料成本	24 000 t/a	3 500 元/t	8 400
循环水	277. 17 t/h	0. 2 元/t	44. 35
蒸汽	3. 73 t/h	200 元/t	596. 15
电费	500 度/t	0. 75 元/t	375
总投资			1 200
折旧成本			120
年收益			894. 87

* 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 17 个月。

5 结 论

(1)采用萃取精馏工艺,选用 NRTL 热力学方法对杂醇油回收工艺进行模拟研究,可得到甲醇纯度为 99. 48%,乙醇纯度为 99. 11%,乙二醇纯度为 99. 99%,均可达到分离任务指标。

(2)在初始模拟结果的基础上,对杂醇油回收工艺流程进行了优化,得到的优化参数分别为:T-101 的理论板数 50,进料板位置第 20 块板,回流比 3. 6;T-102 的理论板数 25,进料板位置第 14 块板,回流比 2. 3;T-103 的理论板数 9,进料位置第 7 块板,回流比 0. 24。

(3)采用新型高效的导向筛板技术,并将模拟结果应用到实际工业生产中,年处理 2. 4 万 t 杂醇油每年可以为企业带来 894. 87 万元的收益,设备回收期为 17 个月。

参考文献:

[1] 黄格省,李雪静,杨延翔,等. 合成气制乙二醇产业化发展现状及分析[J]. 石化技术与应用,2015,33(1): 75-79.
HUANG G S, LI X J, YANG Y X, et al. Present situation and analysis of development of syngas to glycol industry[J]. Petrochemical Technology & Application, 2015, 33(1):75-79. (in Chinese)

[2] 2017—2022 年中国乙二醇行业市场前瞻与投资战略规划分析报告[R/OL]. [2017-11-20]. 北京:前瞻产业研究院,2017. <https://www.qianzhan.com/analyst/detail/220/170727-5de356e4.html>.

Report of market forward and investment strategy planning on China glycol industry (2017 - 2022)[R/OL]. [2017-11-20]. Beijing: Forward-looking Industry Research Institute, 2017. <https://www.qianzhan.com/analyst/detail/220/170727-5de356e4.html>. (in Chinese)

[3] 葛长刚,马庆全,朱桃月,等. 萃取精馏分离乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙醇和水体系工艺研究[J]. 化工科技, 2015(6): 40-43.
GE C G, MA Q Q, ZHU T Y, et al. Separating process of ethyl, *n*-propyl acetate, ethanol and water by extractive distillation[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2015(6):40-43. (in Chinese)

[4] 杨亚鸣,范章豪,吴淑晶,等. 加盐萃取精馏分离乙醇-水体系的研究进展[J]. 河南化工,2014,31(10):21-23.
YANG Y M, FAN Z H, WU S J, et al. Research progress of separation of ethanol by water system extractive distillation with salt [J]. Henan Chemical Industry, 2014,31(10):21-23. (in Chinese)

[5] BENYAHIA K, BENYOUNES H, SHEN W F. Energy evaluation of ethanol dehydration with glycol mixture as entrainer[J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(6):987-994.

[6] KAMIHAMA N, MATSUDA H, KURIHARA K, et al. I-sobaric vapor - liquid equilibria for ethanol + water + ethylene glycol and its constituent three binary systems [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57(2):339-344.

[7] ZHANG L Z, WANG X C, ZHU X M, et al. Experimental measurement and modeling of vapor - liquid equilibrium for the ternary systems water + ethanol + ethylene glycol, water + 2-propanol + ethylene glycol, and water + 1-propanol + ethylene glycol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(7):2596-2604.

[8] PLA-FRANCO J, LLADOSA E, LORAS S, et al. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 341:54-60.

[9] 屈一新. 化工过程数值模拟及软件[M]. 北京:化学工业出版社,2006: 78-84.
QU Y X. Chemical process numerical simulation and software[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:78-84. (in Chinese)

[10] 李群生,张满霞. 高效导向筛板塔的特点及其工业应用[J]. 精细与专用化学品,2009,17(23):13-15.
LI Q S, ZHANG M X. Performance and industrial application of the high efficiency flow-guided sieve tray column [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2009, 17(23):13-

15. (in Chinese)

penTM simulation[M]. Bethlehem: John Wiley & Sons, Inc. , 2006;39-41.

[11] LUYBEN W L. Distillation design and control using As-

Simulation of recovery technology of the fusel oil by-product ethylene glycol from coal

LI QunSheng AN YongSheng LI JiaXing XIE Lei ZHANG BaoYong ZHAO HongKang
(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Aspen Plus process simulation software has been used to study the recovery process of the fusel oil by-product ethylene glycol from coal. The NRTL thermodynamic method was used to simulate the recovery process of the fusel oil by-product ethylene glycol. The sensitivity analysis tools were used to simulate and optimize number of theoretical stages, mass reflux ratio, feed position and other parameters of the methanol recovery column (T-101), the extractive distillation column (T-102) and the glycol recovery column (T-103). The optimized design parameters of the methanol recovery column are as follows: number of theoretical plates 50, mass reflux ratio 3.6, the feed position 20. The extractive distillation column design parameters are as follows: number of theoretical plates 25, mass reflux ratio 2.3, feed position 14. The optimized design parameters of the glycol recovery column are as follows: number of theoretical plates 9, mass reflux ratio 0.24, feed position 7. According to an economic analysis, a factory treating 24 000 tons of fusel oil per year according to the optimized process will derive 8.948 7 million yuan in extra revenue each year, and can significantly improve its competitiveness in the market.

Key words: ethylene glycol; methanol; ethanol; fusel oil; recovery; simulation and research

(责任编辑:吴万玲)