

# 共沸精馏生产无水乙醇的敏感性分析

李立硕, 韦藤幼, 杨海敬, 董张法

(广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 对以苯作为夹带剂的共沸精馏脱水塔进行了计算机模拟, 得到了最佳工艺参数: ①塔顶采出量为 69 kg/h, 返回苯相量为 58 kg/h, 回流比为 3, 进料乙醇浓度越高越好, 但其最大值受共沸点水含量的影响。②敏感性分析的结果为塔顶采出量的灵敏度最大, 进料乙醇浓度次之, 而返回苯相量和回流比较小。(陶然)

**关键词:** 无水乙醇; 共沸精馏; 脱水塔; 敏感性; 工艺参数

中图分类号: TQ223.122; TS262.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2005)02-0054-03

## Sensitivity Analysis of Anhydrous Alcohol in the Azeotropy Rectification

LI Li-shuo, WEI Teng-you and YANG Hai-jing et al.

(Chemistry & Chemical Engineering College of Guangxi University, Nan'ning, Guangxi 530004, China)

**Abstract:** Through computer simulation of azeotropy rectification dehydration tower with benzene as entrainer, the optimal technical parameters were obtained as follows: ①the output quantity of top tower was 69 kg/h, return benzene phasor as 58 kg/h and reflux ratio as 3, alcohol concentration in charge the higher the better, however, its maximum value influenced by water content at azeotropy point; ②sensitivity analysis results indicated that the sensitivity of output quantity of top tower was the highest, alcohol concentration in charge the second and return benzene phasor and reflux ratio the lowest. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** anhydrous alcohol; azeotropy rectification; dehydration tower; sensitivity; technical parameter

无水乙醇是一种常用的化学原料, 被广泛应用于医药、农药、油漆、颜料、食品、国防工业、电子工业、航天工业等许多行业中, 还可以按适当比例和汽油混合得到汽油醇, 可以用作内燃机的燃料。目前无水乙醇的生产方法有共沸精馏法<sup>[1-3]</sup>、分子筛吸附脱水法<sup>[4-5]</sup>及加盐萃取精馏法<sup>[6]</sup>等, 虽然共沸精馏法能耗高且操作困难, 但由于其产品质量高及投资少, 目前还是主要的生产方法之一。为了了解共沸精馏法的操作因素对生产过程的影响, 对以苯作为夹带剂的共沸精馏脱水塔进行了计算机模拟, 得到了塔顶采出量、回流比等操作参数, 对产品水含量的影响, 并对这些参数进行了敏感性分析及比较, 为共沸精馏法工艺的改进及操作优化提供依据。

### 1 工艺流程及操作参数

图 1 是用于计算机模拟的共沸精馏脱水塔, 进料为两股, 其中一股原料 F1 乙醇含量为 95.57% (wt), 以 100 kg/h 为基准; 另一股为塔顶采出物 D 经分水器分水后返回的苯相液 F2, 其组成为: 苯 84.5%, 乙醇 14.5%,

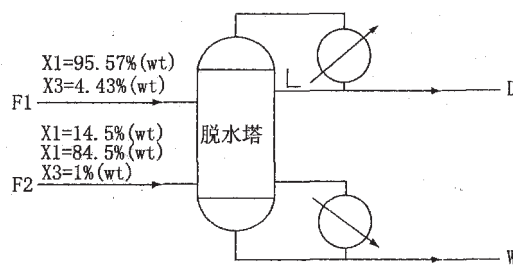


图 1 共沸精馏脱水

水 1%<sup>[7]</sup>。塔底得到的产品 W 要求乙醇含量  $x_{w1} > 99\%$ , 苯残留量  $< 50 \text{ mg/kg}$ 。塔的理论板数  $N=18$  块, 两股进料均在第 6 块板, 进料条件均为常温常压。在实际操作过程中, 容易波动的主要参数有塔顶采出量、回流比  $R$ 、返回苯相量及原料乙醇含量, 这些参数的变化对产品的质量有较大的影响, 通过计算机模拟可求出这些影响。

### 2 数学模型

收稿日期: 2004-07-26

作者简介: 李立硕, (1974-) 男, 广西上林人, 在读硕士研究生。

## 2.1 物性模型

由于苯-乙醇-水存在汽-液-液平衡, 两液相采用 NRTL 方程、气相采用 R-K 方程计算, 组分热焓方程摘自文献[8]。NRTL 方程参数如表 1<sup>[9]</sup>。

| 表 1      | 体系的 NRTL 方程参数 |            |           |
|----------|---------------|------------|-----------|
| 体系       | 乙醇(1)-水(3)    | 乙醇(1)-苯(2) | 苯(2)-水(3) |
| $A_{ij}$ | -86.763       | 282.332    | 2213.355  |
| $B_{ji}$ | 1289.908      | 1096.899   | 3820.954  |
| $a_{ij}$ | 0.270         | 0.295      | 0.267     |

## 2.2 塔的 MESH 方程

采用平衡级模型, 塔的 MESH 方程为:

M 方程:

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - L_jx_{i,j} = 0 \quad (i=1, 2, 3; j=1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

对液层发生分相的塔板, 液相  $x_{i,j}$  及  $x_{i,j-1}$  分别为混合液组成, 按以下公式进行部分分层计算求解:

$$L_{j-1}x_{i,j-1} = L_{j-1}^{(1)}x_{i,j-1}^{(1)} + L_{j-1}^{(2)}x_{i,j-1}^{(2)} \quad (2)$$

$$L_jx_{i,j} = L_j^{(1)}x_{i,j}^{(1)} + L_j^{(2)}x_{i,j}^{(2)} \quad (3)$$

$$K_{i,j}x_{i,j}^{(1)} - x_{i,j}^{(2)} = 0 \quad (i=1, 2, 3; j=1, 2, \dots, N) \quad (4)$$

其中: 上标(1)为苯相、(2)为水相。

E 方程:

$$K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j} = 0 \quad (i=1, 2, 3; j=1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

对液层分相塔板,  $K_{i,j}$  为混合液的相平衡常数, 由混合液  $x_{i,j}$  及以下式求出的  $y_{i,j}$  确定。

$$K_{i,j}^{(1)}x_{i,j}^{(1)} - y_{i,j} = 0 \quad (i=1, 2, 3; j=1, 2, \dots, N) \quad (6)$$

S 方程:

$$\sum_{i=1}^c (x_{i,j} - y_{i,j}) = 0 \quad (i=1, 2, 3; j=1, 2, \dots, N) \quad (7)$$

H 方程:

$$L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_jh_{F,j} - L_jh_{L,j} - Q_j = 0 \quad (8)$$

MESH 求解的计算机程序框图参考文献[10]。

## 3 结果与讨论

### 3.1 塔顶采出量的影响

图 2 是在进料、回流比不变的情况下, 塔顶采出量对塔底产品纯度的影响。塔顶采出量小, 虽然可获得更多的塔底产品, 但上升蒸汽量少, 塔顶蒸汽带出水的总量下降, 使塔底产品含水量上升, 纯度下降。当塔顶采出量变大时, 不但耗能多、塔底产品量少, 而且纯度下降, 这是由于上升蒸汽量太大, 塔顶偏离共沸点, 蒸汽含水量减少, 塔顶馏出物的水量减少。因而存在一个最佳的塔顶采出量(69 kg/h), 此时产品纯度为 99.0 %。

### 3.2 进料乙醇浓度的影响

图 3 是在一定塔顶采出量、返回的苯相量及回流比下进料乙醇含量对产品纯度的影响, 产品纯度几乎随进

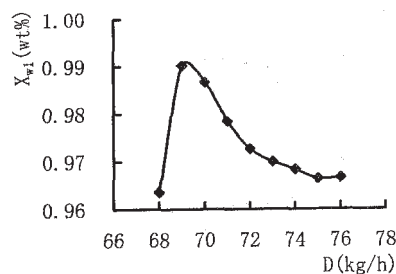


图 2 塔顶出料量与产品乙醇纯度关系

料乙醇含量线性增加。进料乙醇含量增加 1 %, 产品纯度增加 1.1 %。由于受共沸点的影响, 进料乙醇含量只能达到 95.57 %。

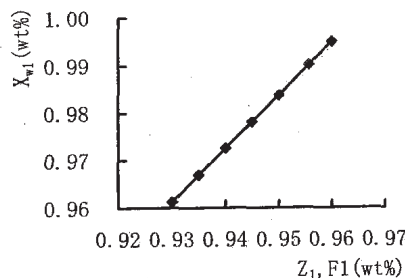


图 3 进料乙醇含水量与产品乙醇纯度关系

### 3.3 返回苯相量的影响

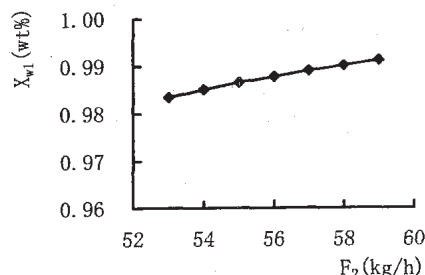


图 4 夹带剂苯量与产品乙醇纯度关系

图 4 是在一定条件下返回苯相量对产品纯度的影响。返回苯相量越多, 带水能力越强, 产品纯度越高, 两者几乎成直线关系。但是返回苯相量越多, 一方面塔的处理量下降、操作能耗增加; 另一方面, 塔底产品苯的残留量上升。因为苯具有毒性作用, 所以国家规定食品及医药用无水乙醇中苯的含量不超过 50 mg/kg, 综合考虑, 取返回苯相量的最佳值为 58 kg/h。

### 3.4 回流比的影响

在精馏操作中, 回流比是操作调节塔顶塔底产品纯度的可调参数, 塔的分离能力随回流比的增加而增大, 但是大的回流比会使操作能量消耗增加, 因此选择经济的回流比可以降低生产成本。通过模拟发现(图 5), 乙醇脱水塔回流比在 3 之前, 回流比的影响较大, 当回流比大于 3 以后, 无水乙醇的浓度变化不大, 因此取最佳回流比为 3。

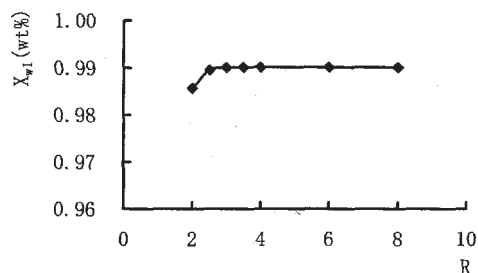


图 5 回流比与产品乙醇纯度关系

### 3.5 灵敏度分析

虽然图 2~图 5 显示了 4 个操作因素的影响,但要比较它们影响的大小,还要通过灵敏度分析。灵敏度 S 定义为:

$$S = (d x_{w1} / x_{w1}) / (dX / X) \quad (9)$$

上式中,操作参数 X 分别表示 D, Z<sub>1,F1</sub>, F<sub>2</sub> 及 R。通常 S 为 X 的函数。表 2 是 X 在操作范围内最大灵敏度比较结果。

| 表 2 操作参数的灵敏度     |     |                   |                |      |
|------------------|-----|-------------------|----------------|------|
| X                | D   | Z <sub>1,F1</sub> | F <sub>2</sub> | R    |
| S <sub>max</sub> | 5.7 | 1.0               | 0.02           | 0.02 |

从表 2 可知,塔顶采出量的灵敏度最大,进料乙醇浓度次之,而返回苯相量和回流比较小,因此在操作中应在最佳条件下严格控制塔顶采出量和进料乙醇含量。从节能角度考虑,在达到要求的条件下,尽量减少循环的夹带剂苯量和选用小的回流比。

符号说明:

- T<sub>j</sub>——汽液平衡时第 j 块板的泡点温度, K;
- x<sub>i,j</sub>——第 j 块板 i 组分的液相摩尔分率;
- V<sub>j</sub>——第 j 块板上升的气相摩尔流率;
- K<sub>i</sub>——第 j 块板 i 组分汽液相平衡常数;
- y<sub>i,j</sub>——第 j 块板 i 组分的汽相摩尔分率;
- L<sub>j</sub>——第 j 块板下降的液体摩尔流率;
- h<sub>L,j</sub>——第 j 块板下降的液体焓值(kJ/h);
- L——塔顶冷凝回流量(kg/h);
- W——塔底出料量(kg/h);

- F<sub>1</sub>——进料乙醇(kg/h);
- X——灵敏度定义式中的变化因子;
- F<sub>2</sub>——返回苯相(kg/h);
- D——塔顶出料量(kg/h);
- S——灵敏度。

## 4 结论

4.1 通过单因素模拟计算结果,得到了操作的最佳工艺参数:塔顶采出量为 69 kg/h,返回苯相量为 58 kg/h 及回流比为 3,而进料乙醇浓度越高越好,但其最大值受共沸含水含量的影响。

4.2 敏感性分析的结果为塔顶采出量的灵敏度最大,进料乙醇浓度次之,而返回苯相量和回流比较小,因此在操作中应在最佳条件下严格控制塔顶采出量和进料乙醇含量。

参考文献:

- [1] 马心如,赵荣荣. 恒沸精馏法生产无水乙醇[J]. 酿酒科技, 2002, (2): 57-58.
- [2] 封瑞江,赵崇峰. 共沸法生产无水乙醇中共沸剂配比的研究[J]. 抚顺石油学院学报, 2000, (3): 13-15.
- [3] 梁萌. 无水酒精制备的研究进展[J]. 酿酒, 2002, 29(5): 3-6.
- [4] 李春云. 无水乙醇生产工艺的探讨[J]. 浙江工业大学学报, 2002, 29(2): 210-212.
- [5] 王秀道,尹卓容. 分子筛吸附法生产无水酒精[J]. 酿酒科技, 2002, (1): 24-26.
- [6] Mario Llano-Restrepo, Jaime Aguilar-Arias. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol[J]. Computers and Chemical Engineering, 2003, (27): 527-549.
- [7] 许开天. 酒精蒸馏技术(第 1 版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1982.
- [8] Felder R M, Rousseau R W. Elementary Principles of Chemical Processes[M]. John. Wiley and Sons. 1978.
- [9] Gmehling J, Onken U. Vapor-liquid Equilibrium Data. DECHEMA. Chemistry Data Series, I. Frankfurt: Verlag and Druckerei Friedrich Biscoff.. 1977
- [10] 郭天民. 多元汽-液平衡和精馏(第 1 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.

## 白酒产量缩减啤酒葡萄酒上升

本刊讯:从国家有关统计数据看出,我国白酒产量已从 1996 年的 801 万吨下降到 2004 年的 323 万吨,据业内人士分析,白酒的社会产量降幅不大,或者持平;啤酒产量从 1681 万吨上升到 2738 万吨;葡萄酒产量从 17 万吨上升到近 40 万吨;黄酒产量略有增加,果酒产量大幅下降。据酒类行业专家分析,由于人民生活水平不断提高,增强了保健意识,酒类产品趋向低度化,尤其是白酒低度化趋势更为显著。

我国酒类市场的产品结构已经发生了较大变化,白酒产量有下降趋势,啤酒、葡萄酒产量逐年上升。黄酒产量近年也呈上升趋势。(江砂)