

# 节能型乙醇脱水技术研究进展

赵淑芳,刘宗章,张敏华

(天津大学石油化工技术开发中心,天津 300072)

**摘要:** 节能型乙醇脱水制备无水乙醇的方法主要有4种:共沸精馏法、萃取精馏法、吸附法和膜分离法。共沸精馏法能耗低,节能效果不如多效萃取精馏,共沸精馏和多效萃取精馏都需对塔压进行控制;吸附法能耗低,把多效精馏和吸附进行热耦合,节能效果十分显著;膜分离法成本较贵,但工业化前景很好,目前主要集中于实验室制膜技术的研究。(孙悟)

**关键词:** 节能型; 乙醇脱水; 技术研究; 进展

中图分类号:TS262.2;TQ 028;TS261.4 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2006)01-0110-04

## Research Advance in Energy-saving Ethanol Dehydration Techniques

ZHAO Shu-fang, LIU Zong-zhang and ZHANG Min-hua

(Petrochemical Industry Technical Development Center of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Energy-saving ethanol dehydration techniques to produce dehydrated alcohol mainly included four measures as azeotropy distillation, extraction distillation, absorptive process and membrane separation. The energy consumption of azeotropy distillation was low but its energy-saving effects were inferior to that by multiple-effects extraction distillation. Besides, the tower pressure should be under proper control for both azeotropy distillation and multiple-effects extraction distillation. The energy consumption of absorptive process was low and the energy-saving effects of thermal coupling of extraction distillation and absorptive process were evidently satisfactory. Membrane separation had the disadvantage of expensive cost but it had appreciable application foreground and it mainly presented in the field of membrane preparation research at present. (Trans. by YUE Yang)

**Key words:** energy-saving; ethanol dehydration; technical research; progress

无水乙醇又称燃料乙醇,是指含水量很少的乙醇,一般乙醇体积分数大于99.2%,广泛用于化学试剂、医学、农药、颜料、化妆品等行业。可将无水乙醇与汽油按一定比例调和,生产车用乙醇汽油。以发酵法生产的燃料乙醇具有和矿物质燃料相似的燃烧性能,其生产原料为生物质,是一种可再生能源。此外,乙醇燃烧过程所排放的一氧化碳和含硫气体均低于汽油燃烧,所产生的二氧化碳和作为原料的生物源生长所消耗的二氧化碳的数量基本持平,这对减少对大气的污染及抑制温室效应意义重大。因此,燃料乙醇也被称为“清洁燃料”。

因乙醇-水物系存在最低恒沸点,故采用普通方法精馏所制得的酒精,其酒精含量不会大于95.57%。必须改用其他方法,方能进一步分离得到无水乙醇。燃料乙醇的生产方法很多,包括生石灰脱水法、盐脱水法、萃取精馏法、分子筛制取法、真空蒸馏法、淀粉吸附法、离子

交换树脂法、恒沸精馏法等。目前工业上无水乙醇的生产方法主要有恒沸精馏、萃取精馏、吸附和膜分离4种方法。本文总结了节能型乙醇脱水技术的研究进展,并展望了无水乙醇制备工艺的前景。

### 1 共沸精馏

当酒精和水形成共沸物时,向其中加入共沸剂进行精馏,常用的共沸剂有苯、环己烷、戊烷、乙醚等,此时共沸剂与酒精溶液中的乙醇、水形成新的三元恒沸物,这时三元恒沸物与纯组分酒精或水之间的沸点差较大,从而较容易地通过精馏获得纯度较高的乙醇。传统的恒沸精馏法已形成规模化、机械化程度很高的无水酒精生产工艺,且产量大、质量好、生产稳定、技术成熟。当然,这种成熟的生产工艺也有缺点,主要是能耗还不是太理想,且夹带剂在生产操作不当时会引起环境污染。为了

收稿日期:2005-11-21

作者简介:赵淑芳(1979-),女,河北省沧州市人,硕士生。

降低生产能耗,人们对其工艺进行了改进。

### 1.1 热耦合共沸精馏分离无水乙醇

采用两塔系列,即采用热耦合方式对塔压作出规定,使浓缩塔的冷凝器给脱水塔的再沸器提供热,回收塔塔底的余馏水给进料预热以回收热量,一般原料酒精可加热到 75 以上<sup>[1]</sup>。这样输入浓缩塔再沸器的热量就是整个系统所需的能耗。

### 1.2 热泵恒沸精馏

刘宗宽<sup>[2]</sup>等人针对传统恒沸精馏法能耗大的不足,将热泵技术和传统恒沸精馏相结合,开发出热泵恒沸精馏新工艺。以年产 50 kt 燃料乙醇生产为例,虽然总投资费用比传统恒沸精馏工艺增加 21%,但比平均水平传统恒沸精馏能耗下降 86%,比先进水平传统恒沸精馏能耗下降 56%,且每年可节约水资源 120 kt 以上。可见用热泵恒沸精馏替代传统恒沸精馏工艺,具有巨大的经济效益和社会效益,特别是对于缺水地区其优势更大。

## 2 萃取精馏

在含水乙醇体系中加入溶剂,由于溶剂与乙醇和溶剂与水所产生的作用不同,乙醇对水的相对挥发度比未加溶剂时要大,共沸点消失。

### 2.1 多效萃取精馏

Scott<sup>[3]</sup>等人采用乙二醇作萃取剂,与普通的三塔系列精馏装置相比较,采用双效精馏塔法,如图 1 所示的四塔系列,塔 1,塔 2 两个普通精馏塔平行操作,塔 1 是低压塔,操作压力约为塔 2 的 1/3,塔 2,塔 3 的冷凝器用作塔 1 的再沸器,即  $Q_{R1}=Q_{C2}+Q_{C3}$ 。塔 1 的进料量占 57.3% 其余进塔 2。按此法再加入第三个普通精馏塔,以 3 倍于塔 2 的压力来操作且利用其冷凝器作塔 2 的再沸器,将会进一步降低能耗,操作流程如图 2 所示的五塔系统。其中第三个普通精馏塔塔 5 的塔顶得到的液体产品部分回流于塔 2,塔 2 流出的气相产品通入萃取精馏塔 3,进入塔 1 的料液占 43%,塔 2,塔 5 进料量均占 28.5%。多效萃取精馏能耗比较结果见表 1。

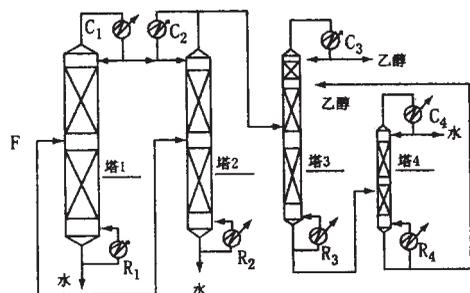


图 1 四塔系分离乙醇流程

使用乙二醇作萃取剂的多效萃取精馏法,以气态进料取代液态进料,避免进料中主要成分的再次蒸发,减

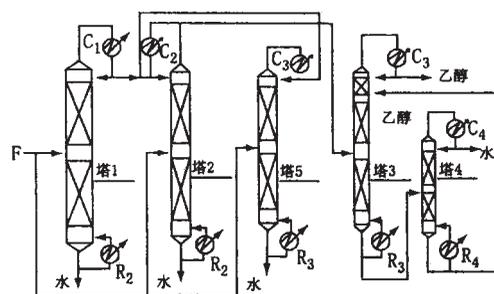


图 2 五塔系分离乙醇流程

表 1 多效萃取精馏能耗比较

效数	原料浓度(% w/w)	能耗(kJ/kg 乙醇)
1	6	5880
2	6	3300
2	10	2730
3	6	2540
3	10	2110

少能耗。还由于萃取过程的中间产品不接近共沸组成,因而避免了“夹点”,而且精馏板的塔板数可以较少<sup>[4]</sup>。

### 2.2 加盐萃取精馏

加盐萃取精馏可以说是萃取精馏的一个特例,是采用盐溶液而非纯溶剂作萃取剂。对乙醇-水物系,加入盐类( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KAc}$  等)会使乙醇对水的相对挥发度大大提高,体系的恒沸点消失。

盐对乙醇-水体系的汽液平衡的影响比纯溶剂大得多。但是,由于固体盐的溶解、回收、加料、输送以及盐结晶引起的设备堵塞、腐蚀等问题,使得操作非常困难。为此,采用盐溶液作萃取剂,既可以显著提高体系的相对挥发度,又易于工业化。盐溶液(乙二醇+10%  $\text{CaCl}_2$ )的效果较溶剂(乙二醇)的显著得多,而与纯盐( $\text{CaCl}_2$ )的效果相差不多。此工艺与乙二醇为溶剂的萃取精馏相比,溶剂比可减少至 1.4~1.5 塔高可降至 1.3~1.4。

段占庭<sup>[5]</sup>等人采用一种复合萃取精馏一步法来制取无水乙醇,首先将含乙醇的发酵液输入初馏塔,使用水蒸汽提取发酵液中的乙醇,塔顶采出乙醇-水混合物;使乙醇-水混合物以汽相形式进入萃取精馏塔,用复合萃取剂脱水,塔顶得到纯度大于 99.8% 的无水乙醇产品。

与加盐萃取精馏制取无水乙醇的方法相比,复合萃取法具有能耗低、效率高、无污染等优点。各项技术指标与国内外先进技术指标的比较见表 2。

表 2 各项技术指标比较

生产方法	溶剂比(S/F)	萃取精馏塔理论板数	相对能耗
乙二醇萃取精馏	5 : 1	49	1
乙二醇加盐萃取精馏	1 : 1	16	0.6
复合萃取精馏	0.8 : 1	14	0.4

E L Liger<sup>[6]</sup>等人研究了加盐萃取精馏对乙醇溶液进行脱水。通过加醋酸钾对乙醇水溶液进行萃取精馏得到无水乙醇。并且对两个不同的工艺流程进行了比较。

第一个流程:稀醇溶液直接进入加盐萃取精馏塔,盐经过多效蒸发器和一个喷雾干燥器得到回收循环利用。第二个流程:经传统精馏塔浓缩的乙醇溶液进料到加盐萃取精馏塔,盐经过一个喷雾干燥器回收利用。对整个过程进行模拟,结果显示第二个流程比第一个流程在能量消耗方面更节约。醋酸钾在无水乙醇生产过程中用作萃取剂可以替代有毒的萃取剂苯,尽管第二个流程需要两个塔,但是在盐回收过程中不需多效蒸发器,对于浓缩醇溶液进料,意味着更低的塔径和更低的盐消耗。此外,对目前的加苯萃取精馏设备的改造比较容易,此过程便转变为更加经济的制备无水乙醇过程。

### 2.3 加碱萃取精馏

林军<sup>[7]</sup>等人对加碱萃取剂(乙二醇+氢氧化钾)萃取制备无水乙醇进行了实验研究。结果表明,加碱萃取剂明显好于加盐萃取剂,加碱萃取剂与加盐萃取剂相比可以在溶剂比下降20%的情况下,得到相同质量的产品。萃取精馏塔内液体负荷降低、塔板效率提高,溶剂回收过程处理量减少,溶剂回收是在高真空度下进行的,降低这一步骤的处理量对于整个无水乙醇生产过程能耗的下降具有明显效果。

## 3 吸附法

吸附技术在气液混合物的分离和工业上对痕量物质的纯化方面显示出很强的吸引力,由于吸附分离和纯化过程通常是能耗最小的一种方法,在工业中可以替代某些热效率低的精馏操作。

Hassaballah A. A<sup>[8]</sup>等先采用普通精馏法得到75%~90%的乙醇溶液,然后采用谷物吸附剂对该溶液进行吸附,结果得到了高纯度乙醇。采用这种混合方式所消耗的总能量低于 $4 \times 10^6 \text{ J/kg}$ ,而精馏过程耗能达 $6 \sim 9 \times 10^6 \text{ J/kg}$ ,节能作用十分明显。

在用吸附法对乙醇脱水的基础上,张敏华<sup>[9]</sup>等人提供了一种气相选择性吸附法从乙醇和水的混合物中分离出水的工艺。采用了多吸附器的冷凝变压吸附、高温乙醇气体反洗变温吸附生产无水乙醇。复合变压及变温吸附过程,脱除乙醇蒸汽中的水分,吸附操作效率高,产品质量稳定。多台吸附器通过特殊设置的时间控制时序,使其中多台吸附器进行吸附操作的同时,另外的吸附器进行脱附操作,吸附过程操作压力稳定。此项燃料乙醇生产技术,在分离技术方面采用了世界领先的热耦合精馏过程,最大限度地降低了能耗;在设备结构的设计方面充分提高了设备的通量及分离能力;在脱除共沸

水方面采用吸附剂选择性脱水技术,进一步简化了流程并降低了能耗,使整套生产技术达到了国际先进水平。目前,此工艺已在黑龙江华润、安徽丰原等多家生产燃料乙醇的公司得到应用。

对于吸附法分离无水乙醇吸附剂的选择是相当重要的,选择吸附剂最重要的是必须保证物系中重组分是被吸附组分,如对乙醇-水物系,须保证水是优先吸附组分。在此条件下,可供选择的吸附剂种类很多,常用的有活性炭、硅胶、活性氧化铝和分子筛。与前3种吸附剂相比,分子筛具有高度的吸附选择性和极强的吸附能力。此外,其热稳定性好,机械性能优良,吸附水分后无形态变化,不发生膨润,不因含水而松散。因此分子筛可作为一种首选的吸附剂。

另外,值得引起注意的吸附剂是生物质吸附剂。吸附剂不必再生,可作为发酵原料循环利用,节省了用于吸附剂再生的能耗。天津大学常华<sup>[10,11]</sup>对生物质吸附剂(稻谷粉和玉米粉)气相选择性吸附脱水制取无水乙醇工艺过程进行实验研究。研究结果表明,在相同条件下稻谷粉比玉米粉具有较好的吸附性能,且对水具有良好的吸附选择性。

## 4 膜法分离无水乙醇

采用膜分离技术分离有机混合物或共沸物、近沸物被认为是高效节能的分离技术<sup>[12]</sup>。它主要包括渗透汽化和蒸汽渗透两种方法,目前针对膜法生产无水乙醇的研究很多,但在实际工业中获得大规模应用的并不多,大多还处于实验室或小型工业化阶段。

### 4.1 渗透汽化分离无水乙醇

渗透汽化(per vaporation 简称PV)是一种新型的膜分离技术。它是利用膜对液体混合物中各组分的溶解扩散性能不同而实现其分离的,具有一次分离度高、操作简单、无污染、低能耗的特点。

PV过程中主要使用复合膜。复合膜的复合层是起分离作用的活性层,需要根据分离组分的性质选用适当的复合层材料。对乙醇-水物系,在恒沸点时含水量较低,选择亲水膜更为经济。目前所使用的亲水膜主要为天然高分子膜和合成高分子膜。如脱乙酰壳多糖膜<sup>[13]</sup>、醋酸纤维膜<sup>[14]</sup>、聚乙烯醇-聚丙烯酸交联膜<sup>[15]</sup>、聚酰亚胺复合膜<sup>[16]</sup>、聚乙烯醇膜等。

从20世纪80年代开始,世界各地相继建起了几座用渗透汽化法分离乙醇-水的示范厂。为了使过程更加经济,通常是先将含乙醇体积分数6%左右的发酵液经过普通精馏浓缩至含乙醇80%~90%,然后再用渗透汽化浓缩成无水乙醇。这一工艺与精馏法相比,可节省投资40%,能耗仅为其10%~70%<sup>[17]</sup>。

## 4.2 蒸汽渗透法分离无水乙醇

蒸汽渗透法(VP)是与渗透汽化法(PV)十分相似的过程,所不同的是在VP过程中,料液是以蒸汽形式与膜接触,实际上形似气体膜分离过程。操作中,PV过程因一侧与液体接触,膜溶胀现象要比VP过程严重,因而VP过程中膜的使用寿命会长一些;VP过程操作温度较高,因此要求膜材料能耐高温,PV过程可在较低的温度下操作,对膜的选择范围更广些。

日本采用VP技术,已建成中试规模的工厂,每小时可将380 kg质量分数为90%的乙醇水溶液浓缩至99%以上,与传统的共沸精馏法相比,蒸汽的消耗量减少至1/3;德国已建成了工业规模的VP工厂,采用GFT膜,设计日处理量为3万升体积分数为94%的乙醇,浓缩至99.9%的浓度<sup>[8]</sup>。我国在这方面的研究还很少。

## 4.3 渗透汽化和蒸汽渗透相结合

徐南平<sup>[9]</sup>等人提出了采用生物质发酵与渗透汽化、蒸汽渗透技术集成制备无水乙醇的生产工艺。将发酵罐中含低浓度乙醇的发酵液抽出,通过微滤膜、透醇膜使乙醇透过增浓至含乙醇40%~95%,对提浓液加热至100~150℃汽化,送入无机透水膜分离器,使所含水蒸汽渗透除去,最后得到99.5%(w/w)的无水乙醇产品。将乙醇发酵与无机膜渗透汽化、蒸汽渗透技术耦合,降低发酵过程中乙醇的抑制作用,提高生产能力,节省了生产中的能耗,大大降低了乙醇的生产成本。

## 5 结论和展望

综合上述几种分离技术,热泵恒沸精馏和热耦合共沸精馏比传统的共沸精馏法耗能低,但节能效果不如多效萃取精馏,热耦合共沸精馏和多效萃取精馏都需对塔压进行控制。

吸附法分离技术能耗低,尤其是把多效精馏和吸附进行热耦合的工艺流程节能效果十分显著,目前已经工业化。

膜法分离技术有很好的工业化前景,但由于膜的造价比较贵,目前大多集中于实验室制膜技术的研究阶段。要使其在工业上得到广泛应用,在膜和膜组件的研制等方面还需要开展大量的研究工作。

### 参考文献:

- [1] 张成虎,秦艳飞.对工业化生产无水乙醇的探讨[J].酿酒科技,2001,(2):45-46.
- [2] 刘宗宽,顾兆林,等.燃料乙醇热泵恒沸精馏新工艺的研究[J].化工进展,2003,22(11):1147-1149.
- [3] Scott L, Donald N H. Multieffect Extractive Distillation for

Separating Aqueous Azeotropes[J]. Ind Eng Chem Prod Des Dev, 1986, 25(4):936-941.

- [4] 马晓建,吴勇,牛青川.无水乙醇制备的研究进展[J].现代化工,2005,25(1):26-29.
- [5] 段占庭,周荣琪,等.一种复合萃取精馏一步法制取无水乙醇的方法[P].CN:1323773A,2001.
- [6] E L Ligerio, T M K Ravagnani. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation—a comparative between process with salt recovery[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, (42):543-552.
- [7] 林军,顾正桂.加碱萃取精馏制取无水乙醇[J].化学研究与应用,2004,16(2):282-283.
- [8] Hassaballah A, A Hills J H. Drying of ethanol vapors by adsorption on comm eal[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35:598-608.
- [9] 张敏华,董秀芹,吕惠生,等多吸附器生产无水乙醇工艺[P].CN:1328987A,2002.
- [10] 常华.用于乙醇脱水的生物质吸附性能实验研究[D].天津:天津大学,2003.
- [11] 常华,袁希钢,曾爱武.用于乙醇脱水的生物质吸附性能[J].化工学报,2004,55(2):309-312.
- [12] Jochen M eier-Hack, Wolfgang Lenk. Pervaporation separation of water/alcohol mixtures using composite membranes based on polyelectrolyte multilayer assemblies[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 184:233-243.
- [13] X in-ping Wang, Zhi-Q uan Shen, Fu-Y ao Zhang, Yi-Feng Zhang. A novel composite chitosan membrane for the separation of alcohol-water mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 119:191-198.
- [14] Kyu Min Song, Won H i Hong. Dehydration of ethanol and isopropanol using tubular type cellulose acetate membrane with ceramic support in pervaporation process[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 123:27-33.
- [15] C Vaucclair, H Tarjus. Perm selective properties of PVA-PA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 125:293-301.
- [16] Jeong-Hoon Kim, Keon-Ho Lee, Sang-Youl Kim. Pervaporation separation of water from ethanol through polyimide composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 169:81-93.
- [17] 韩德奇,李伟,张冬捧,等.燃料乙醇的生产进展和应用探讨[J].化工技术经济,2002,20(6):9-15.
- [18] Sender U, Janssen H. Industrial application of vapor permeation[J]. Journal of Membrane Science, 1991, (61):113-129.
- [19] 徐南平,林晓,仲盛来.生物质发酵与膜渗透汽化制备无水乙醇的方法[P].CN:1450166A,2003.