

无水酒精恒沸精馏塔的动态模拟计算

蔡国光,顾兆林,王梓入,阮耕茂,邱 剑

(西安交通大学,陕西 西安 710049)

摘要: 对无水酒精恒沸精馏工艺中恒沸精馏塔进行模拟计算。首先针对恒沸精馏塔利用各组分相平衡关系建立 MESH 方程,同时考虑到乙醇-水-苯体系具有很强的非理想性的液相,利用马丁-侯81型状态方程(M-H EOS)确定气相逸度和焓,采用松弛法计算得到三元组分在各层理论塔板上的组成情况。为了研究提馏段理论塔板数对塔底产品的影响,在进料条件确定的条件下,改变提馏段理论塔板数,得到了塔底产品的不同组成的变化特性,为恒沸精馏塔的操作与设计提供参考,验证了动态模拟的正确性和优越性。

关键词: 状态方程; 恒沸精馏; 相平衡; 动态模拟计算

中图分类号: TS262.2; TQ028.31; TQ051.81 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9286(2004)02-0058-03

Dynamic Analog Calculation of Azeotropic Rectification Tower for Anhydrous Alcohol

CAI Guo-guang, GU Zhao-lin and WANG Zi-ru et al.

(Xi'an Communication University, Xi'an, Shanxi 710049, China)

Abstract: Analog calculation of azeotropic rectification tower in the process of anhydrous alcohol was done. Firstly, MESH equation was established by means of phase equilibrium of each component. Simultaneously, with a view to the strong nonideal liquid phase of alcohol-water-benzene system, M-H EOS state equation was used to determine gas phase fugacity and heat enthalpy. And relaxation method was applied to compute the composition of ternary components on each theoretical tower plate. In order to study the effects of the theoretical number of plates on bottom tower product during distilling, on the assumption that feeding conditions confirmed, the number of plates were changed to study the relative change rules of different compositions of bottom tower product, which could provide useful reference for the operation and the design of azeotropic rectification tower and validate the correctness and superiority of dynamic analogy.(Tran. by YUE Yang)

Key words: state equation; azeotropic rectification tower; phase equilibrium; dynamic analog calculation

无水酒精是指含水量很少的酒精,广泛用于化学试剂、医学、农药、油漆、颜料、化妆品、香料、国防工业、电子工业、航天工业等许多行业。无水酒精另外一个重要领域是,将无水酒精(又称燃料乙醇)加添加剂形成变性燃料乙醇^[1],并以一定比例与汽油调和,形成车用乙醇汽油,用作点燃式内燃机的燃料^[2]。

乙醇不仅是一种优良燃料,也是一种优良的燃油品质改善剂。它的主要特性可以概括为4个方面:乙醇是燃油氧化处理的增氧剂,使汽油增加内氧,燃烧充分,达到节能和环保目的;乙醇具有极好的抗暴性能,调合辛烷值一般都在120以上,它可有效提高汽油的抗暴指数(辛烷值);在新标准汽油中,乙醇还可以经济有效地降低芳烃、稀烃含量,降低炼油厂的改造费用;以农作物发酵法生产的燃料乙醇,具有和矿物燃料相似的燃料性能,其生产原料为生物质能,因而在整个自然界中,乙醇的整个生产和消费过程可形成无污染和非常清洁的闭路循环过程。

无水酒精是一项清洁能源,作为燃料汽油在国外已经被广泛使用^[3],我国也已经列为“十五”计划,国务院已批准在东北、中原等省粮食基地建设几个10万吨级以上的无水酒精生产基地;这为我国的粮食转化找到一个很好的途径;同时部分缓解国内储备不足以及汽油大量进口给我国带来的压力,也为我们争取到宝贵时

间开发新的替代石油的能源。因此,大力开发燃料乙醇符合国家的产业政策和保护环境的可持续发展战略^[4]。

生产无水酒精的方法主要有萃取蒸馏法、离子树脂交换法、恒沸精馏法、分子筛吸附等。西安交通大学的研究人员将恒沸精馏与热泵技术两种成熟的技术有机地结合起来,开发出热泵恒沸精馏生产新工艺,大大降低了生产能耗,是一种具有经济、节能、环保多重效益的新工艺,中试装置即将投产。本文是针对热泵恒沸精馏生产新工艺恒沸精馏塔的计算而提出的。

通过模拟计算得到恒沸精馏塔中的各层塔板上的组成和相态,对恒沸精馏塔的操作与控制具有很重要的意义。恒沸精馏塔中乙醇-水-苯体系非理想性很强,因此,通过对恒沸精馏塔建立 MESH 方程,采用了马丁-侯状态方程确定气相逸度和焓^[5],液相活度系数通过NRTL(有规双液)方程求得,NRTL方程对于含水系统的预计精度甚好^[6],从而建立各层塔板上的气液相平衡关系式。计算过程选取松弛法,可以得到精馏塔中组成和温度分布情况等数据;同时分析和对比计算数据,验证了模拟计算的正确性以及优越性。

1 模型的建立和计算

收稿日期:2003-09-03

作者简介:蔡国光(1977-),男,浙江桐乡人,硕士研究生。

单独取恒沸精馏法制取无水酒精工艺流程中的恒沸精馏塔作为一个计算模型,如图1所示。通过这个模型,首先建立了MESH方程,即物料平衡方程、气液相平衡方程、归一化方程和能量平衡方程:

M方程的建立:

$$\begin{cases} V_2 y_{i2} - V_1 y_{i1} - L_i x_{i1} = 0 & (j=1) \\ L_{j-1} x_{i,j-1} - V_j y_{ij} - L_j x_{ij} + V_{j+1} y_{i,j+1} + F z_{ij} = 0 & (2 \leq j \leq N-1) \\ L_{N-1} x_{i,N-1} - V_N y_{iN} - L_N x_{iN} = 0 & (j=N) \end{cases} \quad (1)$$

E方程的建立:

$$y_j = K_j x_j \quad (2)$$

S方程的建立:

$$\sum x_j = 1, \sum y_j = 1 \quad (3)$$

H方程的建立:

$$\begin{cases} V_2 H_2 - V_1 H_1 - L_1 h_1 - Q_c = 0 & (j=1) \\ L_{j-1} h_{j-1} - V_j H_j - L_j h_j + V_{j+1} H_{j+1} + F h_{fj} = 0 & (2 \leq j \leq N-1) \\ L_{N-1} h_{N-1} - V_N H_N - L_N h_N + Q_N = 0 & (j=N) \end{cases} \quad (4)$$

式中: i 代表组分, j 代表塔板层数。

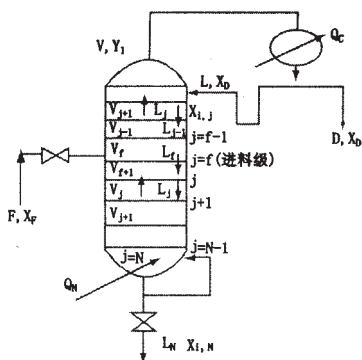


图1 恒沸精馏塔模型

对于以上MESH方程的求解,由于相平衡常数 K_j 是一个关于状态和组分的函数,所以先必须得到 K_j 才能对上述方程进行求解。由于这个系统具有非理想性很强的液相,因此每一层塔板的相平衡常数 K_j 根据气液相平衡关系和热力学关系可以得到:

$$K_j = \frac{\gamma_i^L f_i^L}{\phi_i^L P} \quad (5)$$

气相逸度 ϕ_i^L 可以通过状态方程来求得,选择M-H(81)型方程作为状态方程^[6]:

$$P = \frac{RT}{V-b} + \frac{A_2 + B_2 + C_2 \exp(-\frac{KT}{T_c})}{(V-b)^2} + \frac{A_3 + B_3 + C_3 \exp(-\frac{KT}{T_c})}{(V-b)^3} + \frac{A_4 + B_4 T}{(V-b)^4} + \frac{A_5 + B_5 T}{(V-b)^5} \quad (6)$$

其中的 $K=5.475$, b 是方程常数,另外的是10个特性参数,原则上可以从纯物质的两个蒸汽压点的数据和临界参数来计算^[5]。

将该方程应用于混合物,采用温度函数混合规则,可以得到混合物中组分 i 的逸度表达式:

$$\ln \phi_i^L = \frac{P b_i}{RT} + \ln \frac{P(V-b_m)}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_{k=2}^5 \frac{E_k(T)_i}{(V-b_m)^{k-1}} \quad (7)$$

$$\text{其中 } E_2(T)_i = 2 \sum_{j=1}^n x_j f_2(T)_{ij}, E_k(T)_i = \frac{k f_k(T)_m}{k-1} \left[\frac{f_k(T)_i}{f_k(T)_m} \right]^{1/k}$$

液相活度系数 γ_i^L 可以通过NRTL(有规双液)方程求得,NRTL方程对于含水系统的预计精度甚好^[6],表达式为:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_j x_j}{\sum_k G_k x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_k x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{il} G_l x_l}{\sum_k G_k x_k} \right] \quad (8)$$

式中参数: $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/RT$,其中 $g_{ij} - g_{ji}$ 为组分 i 和 j 的两元交互能量作用参数。

$G_j = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$,其中 α_{ij} 为模型参数之一,通常在0.2-0.47之间。而液相逸度通常取在系统的温度和压力下的逸度,可以表示为:

$$f_i^L = P_i^s \phi_i^L \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT} \right] \quad (9)$$

式中, P_i^s 是纯液体 i 在温度 T 下的饱和蒸汽压; ϕ_i^L 为在饱和蒸汽压下的逸度系数; V_i^L 为 i 组分的液相摩尔体积。

解方程(7)、(8)和(9),由于各层塔板上的温度和组分不一样,就可以得到不同的相平衡常数 K_{ij} 。根据方程(4),要求解MESH方程还需要计算气液相组分的焓值。由M-H状态方程可得混合物焓值的表达式为:

$$H = PV_m - RT + \sum_{k=2}^5 \frac{f_{mk}(T) - T \frac{\partial f_{mk}(T)}{\partial T}}{(k-1)(V_m - b_m)^{k-1}} \quad (10)$$

由于 K_{ij} 是一个关于塔板温度 T_j 和组分 x_{ij} 的隐函数,而建立MESH方程的目的就是为了求解塔板温度、组分等,这就需要先假设初值,然后在不停地进行迭代计算直到满足要求为止。同时,这个系统的液相具有很强的非理想性,因此,选用松弛法作为计算程序的算法。松弛法对初值假设值的要求不是很严格,而且算法有良好的稳定性。

用松弛法作精馏计算的步骤如下^[8]:

- (1) 假设 $\{x_{ij}^{(0)}\}, \{V_j^{(0)}\}, \{T_j^{(0)}\}$ 的初值;
- (2) 逐板计算得到新的组成 $\{x_{ij}^{(1)}\}$;
- (3) 圆整 $\{x_{ij}^{(1)}\}$ 作为泡点计算,确定新的温度分布 $\{T_j^{(1)}\}$ 和气相组成 $\{y_j^{(1)}\}$;
- (4) 根据H方程计算焓值 H_j, h_j ;
- (5) 检验

$$\left| \frac{x_{ij}^{(1)} - x_{ij}^{(0)}}{x_{ij}^{(1)}} \right| \leq \epsilon_x \quad (1 \leq j \leq N) \quad (11)$$

$$\left| \frac{V_j^{(1)} - V_j^{(0)}}{V_j^{(1)}} \right| \leq \epsilon_v \quad (3 \leq j \leq N) \quad (12)$$

是否成立,若不成立,将 $x_{ij}^{(1)}$ 和 $V_j^{(1)}$ 作为迭代初值进行新的计算,直到式(11)和(12)同时成立为止。对于松弛法的具体算法参考文献[7]。

2 计算结果与分析

利用上述计算模型和算法,对制取无水酒精的恒沸精馏塔中各层理论塔板上的组成进行了模拟计算,获得了比较理想的结果。

2.1 原料酒精准泡点液相进料的计算

在精馏过程的计算中,原料酒精是采用准泡点液相进料,成分为纯度为83.33%(摩尔比)的酒精溶液,原始进料为180 kmol/h。图2,图3和图4分别是在理论塔板数为14,18和24条件下计算得到的液相组分,其中加料板是第5块。可以看出,在同样的初始进料条件下,选择理论塔板数是14块,液相产品中乙醇的摩尔成分只有98.23%,没有达到预期分离要求,而采用18块和24块可以在塔底实现很好的分离效果,而液相产品中乙醇的摩尔浓度分别可以达到99.65%和99.81%。

对于在101.3 kPa下,乙醇、水和苯组成的三元恒沸物的组成为

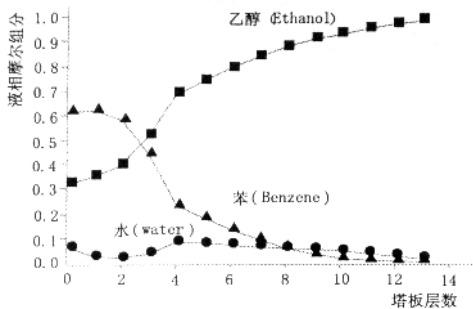


图2 14块塔板时的液相摩尔组分分布图

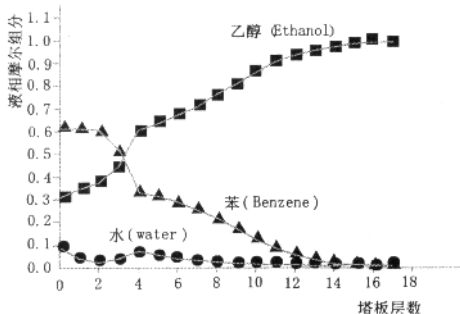


图3 18块塔板时的液相摩尔组分分布图

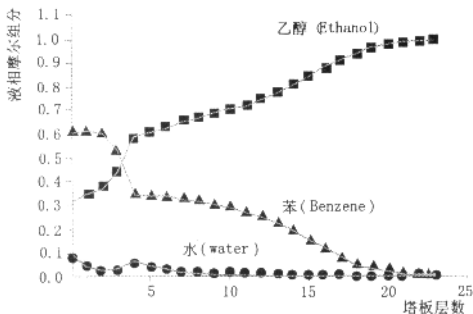


图4 24块塔板时的液相摩尔组分分布图

0.228, 0.233和0.539, 恒沸点温度为64.6℃^[8]。参照表1和表2的数据,对于在相同的初始进料、回流比等条件下,不同塔板数时塔顶的气相摩尔组分是不一样的。

表1 不同塔板数时塔顶出料的气相摩尔组分(进料板:第5块)

理论塔板数	乙醇摩尔	水的摩尔	苯的摩尔	塔板温度(K)
14	0.2561	0.2114	0.5325	338.487
18	0.2297	0.2374	0.5329	337.829
24	0.2262	0.2405	0.5333	337.748

表2 不同塔板数时塔底的气相摩尔组分(进料板:第5块)

理论塔板数	乙醇摩尔	水的摩尔	苯的摩尔	塔板温度(K)
14	0.9690	0.0249	0.0061	351.284
18	0.9925	0.0025	0.0050	351.532
24	0.9953	0.0001	0.0046	351.564

对于18块理论塔板数,塔顶的组分基本近似于组成三元恒沸物,而且塔板温度为64.679℃,考虑到计算的结果是在几乎是恒压条件下取得的,可以确定以18块理论塔板数计算出的恒沸精馏塔中各个组分的气液相摩尔组分基本能代表三元组分在精馏塔的塔板上的组成情况。

2.2 加料板位置对理论板组成的影响

比较图2,图3和图4,在加料板上,各个组分都出现了突跳,以后的趋势慢慢趋向于平和,表明加料位置可以改变各理论板上的

组成。在实际的中试装置上,为了适应原料酒精的组成,也设置了两个加料板。同为准泡点液相进料,乙醇的摩尔比为0.8333,水的为0.1667,比较了同为18块理论板进料位置分别是第5块、第4块和第7块的计算结果,见表3。

表3 不同加料板位置时塔底出料的液相摩尔组分

进料板位置	乙醇摩尔	水的摩尔	苯的摩尔	塔板温度(K)
5	0.9965	0.0015	0.002	351.532
4	0.9972	0.0009	0.0019	351.549
7	0.9926	0.0051	0.0023	351.458

参考表3,当进料在第7块理论塔板时,塔底液相组分中水的含量明显比进料板在第4块和第5块的高,没有满足分离的要求。

2.3 进料温度变化对操作的影响

图3和图5比较了同为18块理论板时初始进料温度对操作的影响。图3中的初始进料温度为78℃,物料处于准泡点状态;而图7中进料温度则是30℃,物料处于过冷液体状态。同比图3,在30℃进料的条件下,塔底出料中乙醇的摩尔浓度可以达到0.9977,也满足了分离的要求。由于是过冷态液相进料,在进料板位置和提馏段上升的蒸汽相遇,被加热至饱和温度,蒸汽本身有相当大的一部分被冷凝至液体,同比使得提馏段内的液相速率增加。

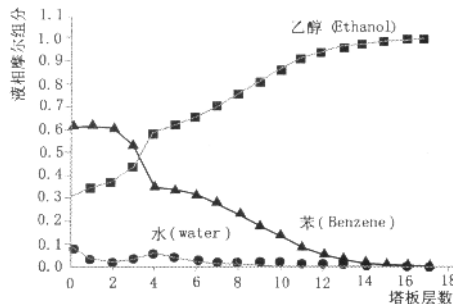


图5 进料温度为30℃时液相摩尔组分分布图

2.4 加料组分变动对操作的影响

装置在实际运行过程中,由于原料的来源不同,可能会引起进料组成的变动。表4比较了不同的加料组分对操作的影响。加料板都在第5块理论塔板时,在不同的进料组分条件下(分别为:乙醇含量为0.8333、水为0.1667和乙醇含量为0.79、水为0.21),三元组分在各个理论塔板上的液相分布。通过对比,由于进料中乙醇含量的降低,所需要的理论塔板数将会增加才能使塔底的液相产品满足分离的要求,塔底的乙醇浓度可以达到0.9950。因此,当进料中乙醇浓度小到一定的比例时,通过一个精馏塔就无法达到分离的要求。

表4 不同加料板位置塔底出料的液相摩尔组分

进料乙醇含量	乙醇摩尔	水的摩尔	苯的摩尔	理论塔板数
0.8333	0.9965	0.0015	0.002	18
0.7900	0.9950	0.005	0.000	24

3.5 塔内的温度曲线

图6为18块理论塔板数、第5块板进料,原料酒精采用准泡点液相进料,成分是纯度为83.33%(摩尔比)时的各个理论塔板上的温度分布图。

4 结论

通过对计算数据的分析和对比,为了满足塔底出料的分离条

(下转第57页)

表 12 添加发酵增强剂试验结果

批次	酒精含量(%)	残还原糖(%)	pH	原料出酒率(%)
1	16.4	0.18	4.6	39.9
2	16.6	0.17	4.5	40.5
3	16.4	0.18	4.6	39.9
4	16.5	0.19	4.6	40.2
5	16.6	0.18	4.6	40.5
平均	16.5	0.18	4.6	40.2

连续 5 批次实验结果表明, 添加发酵增强剂的效果是很明显的, 主要技术指标酒精含量平均提高 1.3%, 原料出酒率平均提高 3.6%。

2.8 发酵增强剂对淀粉出酒率及发酵时间的影响

2.8.1 根据以上稳定试验, 得出淀粉出酒率: 淀粉出酒率(空白)为 51.2%; 淀粉出酒率(增强剂)为 56.2%。

添加发酵增强剂后淀粉出酒率比空白组高出 4%。

2.8.2 添加发酵增强剂对发酵时间影响的实验, 结果见表 13 和图 3。

表 13 发酵增强剂的发酵实验

发酵时间(h)	酒度(%)	残糖(%)
50	15.6	0.24
53	15.9	0.20
55	16.5	0.16
58	16.3	0.16
60	16.3	0.15

注: 以上数据为 5 次试验平均结果。

从图 3 中可以看出, 发酵时间为 55 h, 酒精含量最高, 随着时间的增加, 酒精含量逐步下降, 主要因为添加发酵增强剂后, 发酵强度增大, 到达 55 h 后, 糖原减少, 酵母将利用酒精为碳源, 导致酒精产量下降。

2.9 经济效益分析

从以上计算可知, 吨酒精可节约粮食 0.25 t, 可提高酒精产量

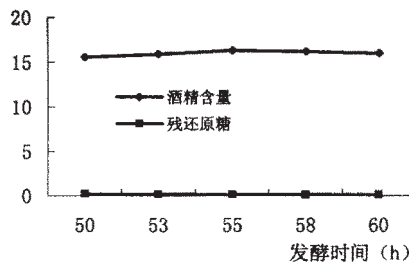


图 3 添加发酵增强剂的发酵图

0.1 t, 可增加效益 380 元(以现价吨酒精按 3800 元计), 扣除发酵增强剂成本约 260 元, 吨酒精实际可降低成本 120 元, 即 3.2%。

3 结论

3.1 添加各种发酵增强剂后, 降低了醪液粘度, 实现了浓醪发酵, 酒精含量达到 16.5%。

3.2 添加发酵增强剂, 酒精含量达到 16.5%, 淀粉出酒率达到 56.2%, 发酵时间缩短 5 h。

3.3 酒精生产成本降低约 3.2%, 能够推动燃料酒精发展, 有利于农业种植业的发展及保护环境。

参考文献:

- [1] 王晓霞, 等. 酒精浓度发酵过程中果胶酶应用的研究[J]. 食品与发酵工业, 2000, (27): 44-46.
- [2] Yamamoto et al. Ferment Technol. 1981, (6): 485-487.
- [3] Nobayahi. Ferment Technol, 1984, (2): 61-62.
- [4] 皇甫亚柱. 复合纤维系酶在酒精生产中的应用试验[J]. 酿酒科技, 2001, (3): 44-46.
- [5] 马玺, 等. 植酸酶研究进展及其在饲料工业中的应用[J]. 粮食与饲料工业, 2001, (4): 27-30.
- [6] 周恒刚. 酸性蛋白酶在酿酒上的功用[J]. 酿酒科技, 1998, (6): 15.
- [7] 肖冬光, 等. 酒用酸性蛋白酶在酒精生产中应用技术的研究[J]. 酿酒科技, 2000, (3): 36-38.
- [8] 李继德. 青霉素在酒精发酵中的应用[J]. 酿酒科技, 2001, (4): 49-51.

(上接第 60 页)

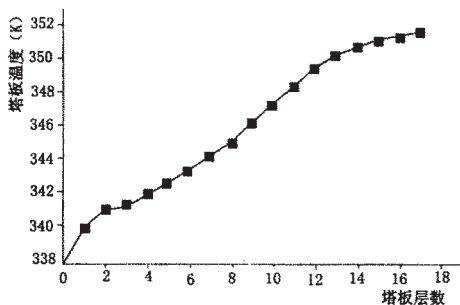


图 6 塔内温度分布图

件, 在初始进料条件不变的前提下, 可以通过改变理论塔板数来得到不同的计算结果, 选择合理满意的塔板数目。同时, 这个计算模型也计算了不同的初始条件对操作的影响, 分析对比了不同的原因和结果。

建立的数学模型能够很好地计算出各个理论塔板上的气液相组成、理论塔板温度分布等, 动态计算能够简单清楚地模拟不同条

件下恒沸精馏塔内部三元组分的状况。该计算模型的建立有助于了解各种条件下精馏塔内部的情况, 为恒沸精馏选择和设计提供一个很好的参考。

参考文献:

- [1] GB18350-2001, 变性燃料乙醇标准[S].
- [2] GB18351-2001, 车用乙醇汽油标准[S].
- [3] Kevin N.Rask. Clean air and renewable fuels: the market for fuel ethanol in the USA from 1984 to 1993[J]. Energy Economic, 1998, (20): 325-345.
- [4] 国家经贸委, 国家计委, 国家质量监督检验检疫总局, 国家环保局. 车用乙醇汽油使用试点方案[N]. 国家质量技术监督局公报, 2002-04-12.
- [5] 侯虞均, 张彬, 唐宏青. 马丁-侯状态方程向液相扩展[J]. 化工学报, 1981, 32(1): 1-10.
- [6] 邓修, 吴俊生. 化工分离过程(第一版)[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [7] 刘芙蓉, 金鑫丽, 王黎. 分离工程及系统模拟(第一版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [8] 谭天恩, 麦本熙, 丁惠华. 化工原理(下册)第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.