

渗透汽化-热泵精馏工艺分离 DMC-MeOH 共沸物

王济杰, 杨立秋*, 周浩力*

(南京工业大学 化工学院, 南京 211816)

摘要: 碳酸二甲酯(DMC)-甲醇(MeOH)共沸物分离存在能耗高、能源利用效率低的问题. 渗透汽化(PV)作为液-液分离技术, 不受汽-液平衡限制, 广泛用于共沸物体系的分离. 传统的PV过程需要外部提供热量来维持恒定的原料侧温度; 同时, 渗透侧需要外部提供冷量来冷凝收集, 降低了能源利用效率. 本研究设计开发了PV-热泵精馏工艺, 用聚二甲基硅氧烷(PDMS)/聚偏氟乙烯(PVDF)复合膜分离 DMC-MeOH 共沸物体系, 用热泵进行热集成, 并将模拟结果与文献报道的萃取精馏、变压精馏和传统PV-精馏等过程进行比较. 结果表明, 在常压、共沸点进料、PV单元渗透液与进料质量流量的比值(stage-cut)为0.3时, PV-热泵精馏工艺节能效果较好, 与有热集成的变压精馏相比, 可降低能耗约47%, 能效提高90%. 本研究设计的PV-热泵精馏工艺为共沸物的分离提供了一个新的发展方向.

关键词: 渗透汽化; 碳酸二甲酯-甲醇共沸物; 热泵精馏; 热集成

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0085-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.010

碳酸二甲酯(DMC)作为一种重要的有机化工中间体和绿色溶剂, 广泛应用于有机合成, 可生产多种重要的化工产品^[1]. 因此, 研究者开发了多种工业化生产工艺, 如甲醇-二氧化碳直接法、甲醇氧化羰基化法、尿素醇解合成法和酯交换法等^[2]. 但这些工艺均会形成 DMC 和甲醇(MeOH)的共沸物, 因此共沸体系的分离是 DMC 生产过程中重要且关键的环节. 然而传统的精馏方式, 如萃取精馏、变压精馏等, 由于采用高温、高压等条件存在能耗较高的问题. 随着我国“3060”目标的提出, 流程工业的节能降耗成为目前首要任务. 研究者们开发了多种新型分离技术, 如热泵精馏技术^[3]、膜分离技术^[4]以及多技术集成等, 用于降低 DMC-MeOH 共沸体系的分离能耗.

渗透汽化(PV)作为膜分离技术的一种, 由于其遵循溶解-扩散机理, 不受汽-液平衡的限制, 借助于料液各组分分子大小的差异及其与膜材料的亲和力的不同, 可以实现料液在常温常压条件下的分离, 因此受到人们广泛关注^[5]. Shah 等^[6]利用亲 MeOH 复合膜分离 DMC-MeOH 共沸物, 膜组件渗透侧是质量分数 95% 的 MeOH, 截留侧进入精馏塔经进一步分离得到质量分数 99% 的 DMC. 研究表明, 该工艺的投资成本比变压精馏低 33%, 操作成本可降低约 60%; 但并未对耦合工艺的能耗进行分析. Vier 等^[7]采用相似的工艺分离 DMC 质量分数为 80% 的 DMC-MeOH 混合物, 先进入精馏塔分离得到质量分数 99% 的 DMC, 塔顶共沸物进入膜组件, 渗透侧是质量分数 95% 的 MeOH, 截留侧进入精馏塔中进

收稿日期: 2023-10-20; 修改稿收到日期: 2024-01-31

基金项目: 国家重点研发项目(2022YFB3805203, 2021YFC2101201); 国家自然科学基金项目(22278208)

第一作者简介: 王济杰 (1991-), 男, 江苏省连云港市人, 硕士, 从事膜分离研究. * 通讯作者, 杨立秋, E-mail: liyang2022@njtech.edu.cn; 周浩力, E-mail: zhouhl@njtech.edu.cn

引用本文: 王济杰, 杨立秋, 周浩力. 渗透汽化-热泵精馏工艺分离 DMC-MeOH 共沸物[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 85-95.

Citation: Wang J J, Yang L Q, Zhou H L, *et al.* Separation of DMC-MeOH azeotrope by PV-heat pump distillation process[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 85-95.

一步分离,结果表明该工艺的投资成本和运营成本均优于变压精馏,但未能对能耗进行分析。张元红等^[8]利用亲 DMC 复合膜分离 DMC-MeOH 共沸物,膜组件渗透侧得到质量分数 50% DMC,再进入常压塔进行后续分离。蒸汽渗透与常压精馏耦合工艺,相较于传统工艺路线大大简化、同时降低能耗,但未与其他工艺进行能耗对比分析。尽管有大量研究者对 PV-精馏耦合工艺进行研究,但对耦合工艺能耗分析的研究较少。研究发现,精馏操作的能耗约占全球总能耗的 10%~15%^[9]。在能源日益减少的当下,节能降耗已是重中之重。

虽然 PV 过程与其他单元操作耦合可以实现节能,但 PV 过程本身也存在一定的能耗。PV 过程导致残余液温度下降,需要外部加热来保证膜的分离性能^[10];同时渗透侧蒸汽需要冷凝,反复的加热冷凝降低了 PV 过程的能效。Zong 等^[11]对 PV-精馏工艺的能耗进行分析,发现可以利用残余液对精馏塔塔顶蒸汽进行冷凝,模拟发现,当渗透液与进料质量流量的比值(stage-cut)较高时,用残余液作为冷媒的 PV-精馏工艺较热集成的变压精馏工艺可降低 24% 的能耗。虽然以残余液作为冷媒取得一定的节能效果,但未考虑到精馏塔塔顶的低品位能量的利用。

低品位的能量需要将其品位提高后才能加以利用。热泵技术就是以消耗少量高品位能量为代价,对低品位能量加以发掘利用的节能技术。有大量的研究者^[12-13]对热泵精馏技术进行研究,发现作为节能技术其应用前景广阔。林子昕等^[3]利用热泵技术辅助变压精馏分离 DMC-MeOH 共沸物,研究表明,与热集成变压精馏相比能耗降低了 24.31%,然而该工艺在高压下运行,高能耗、较高设备费用的问题仍然存在。

本研究选用课题组开发的聚二甲基硅氧烷(PDMS)/聚偏氟乙烯(PVDF)复合膜^[14]选择性透过 DMC,打破共沸边界,用热泵技术对低品位能量加以发掘利用,结合 PV 和热泵的优点设计开发了 PV-热泵精馏耦合工艺来分离 DMC-MeOH 共沸物。利用流程模拟软件(Aspen Plus)对该工艺进行模拟分析,同时计算了萃取精馏、有/无热集成的变压精馏、PV-精馏、残余液为冷媒的 PV-精馏的能耗,并进一步比较分析了各个工艺的节能效果。当 DMC 进料质量分数为 30% 时,对不同工艺的能效进行模拟。最后考察了不同工艺条件对 PV-热泵精

馏工艺的能耗(能效)的影响,包括 stage-cut、进料位置、进料状态和分离因子。

1 建模与模拟

1.1 建模

运用 Aspen Plus 进行模拟,物性方法是 WILSON,根据实验数据^[15-17]回归热力学模型中的交互参数,参照已发表研究^[18-19]选定精馏塔、换热器、真空泵的模型。对 PV 模块进行模拟^[14, 18],考察进料温度、进料浓度等对 PV 过程的影响^[14]。确定进料温度后考察进料浓度、分离因子对耦合工艺的影响。

1.1.1 PV 模型

膜的分离性能决定 PV 过程的分离效果,用渗透通量(J)和分离因子(α)来描述膜的分离性能,计算公式如式(1)和(2)。

$$J = \frac{W}{At} \quad (1)$$

式中: J 是渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; W 是时间 t 内渗透侧收集的质量, g ; A 是膜面积, m^2 ; t 是时间, h 。

$$\alpha = \frac{Y_a/Y_b}{X_a/X_b} \quad (2)$$

式中: X, Y 分别是进料侧、渗透侧各组分的质量分数, %; a, b 分别代表 DMC 和 MeOH。

由于 PV 过程的数学模型比较复杂^[20-22],因此在 Aspen Plus 中建立了基于质量守恒和能量守恒的黑箱模型。通过膜组件的流体用一维活塞流模型描述,采用微元法简化计算^[23],PV 模型如图 1 所示。

PV 过程总的质量守恒和能量守恒是所有微元的加和,其中第 $n-1$ 个微元的质量和能量守恒方程如公式(3)~(5):

总质量守恒方程:

$$F_{R,n-2} = F_{R,n-1} + F_{P,n-1} \quad (3)$$

各组分质量守恒方程:

$$F_{R,n-2} X_{R,n-2,i} = F_{R,n-1} X_{R,n-1,i} + F_{P,n-1} Y_{P,n-1,i} \quad (4)$$

能量守恒方程:

$$F_{R,n-2} H_{R,n-2} = F_{R,n-1} H_{R,n-1} + F_{P,n-1} H_{P,n-1} \quad (5)$$

式中: F 是质量流量, kg/h ; R, P 分别代表截留侧和渗透侧; H 是质量焓, kJ/kg 。

在固定的操作条件下,渗透侧 DMC 的质量分数是进料中 DMC 质量分数的函数,依据文献^[11, 21],对本研究体系不同进料数据进行拟合,得

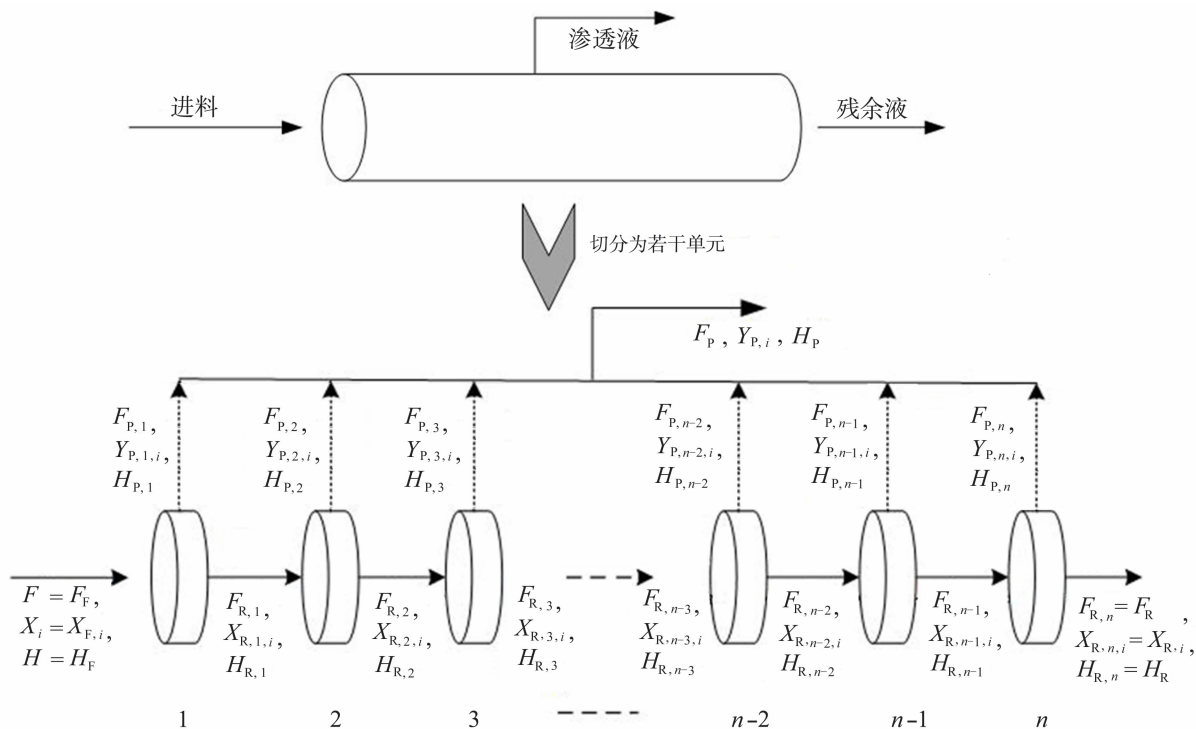


图1 PV模型简图

Fig. 1 Schematic diagram of the PV model

到渗透侧 DMC 质量分数与进料中 DMC 质量分数之间的关系如式(6):

$$Y_a = \frac{X_a}{0.16 + 1.315X_a - 0.409X_a^2} \quad (6)$$

在溶解-扩散模型的基础上,组分 i 的渗透系数 (P_i) 等于渗透通量除以推动力^[24]:

$$P_i = \frac{J_i}{x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} - y_i p^p} \quad (7)$$

式中: P_i 是渗透系数, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$; J_i 是组分 i 的渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; x_i 是进料中组分 i 的摩尔分数; γ_i 是组分 i 的活度系数; p_i 是组分 i 的饱和蒸汽压, Pa ; y_i 是渗透侧组分 i 的摩尔分数; p^p 是渗透侧的压力, Pa .

不同进料浓度下, DMC 和 MeOH 的渗透通量与温度的关系符合阿伦尼乌斯方程^[14]:

$$J_i = J_0 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (8)$$

式中: J_0 是渗透速率常数; E_i 是组分 i 的活化能, kJ/mol ; R 是气体常数, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是进料温度, K .

1.1.2 换热器、压缩机和真空泵的计算

利用 Aspen Plus 中的换热器模型 (HeatX) 对换热器进行模拟; 用压缩机模型 (Compr) 对压缩机

进行模拟。由于渗透侧的蒸汽混合物需要收集, 且要在到达真空泵之前冷凝, 所以选用干式真空泵。真空泵的能耗是基于理想等熵过程的假设计算的^[25], 计算公式如式(9):

$$P_s = \frac{k}{k-1} q_{v, \text{in}} p_{\text{in}} \left[\left(\frac{p_{\text{out}}}{p_{\text{in}}} \right)^{k/(k-1)} - 1 \right] \quad (9)$$

式中: k 是等熵指数; P_s 是等熵压缩功, kJ ; $q_{v, \text{in}}$ 是渗透侧的气体体积, m^3 ; p_{in} , p_{out} 分别是真空泵进口、出口压力, kPa .

1.1.3 残余液的温度降的计算

如果没有额外的能量供应, 渗透液蒸发所需要的能量来自原料侧。根据能量平衡, 残余液的温度会下降, 进而影响膜的分离性能。参照文献[11]提出的经验公式来预测残余液的温度降, 指导工艺的改进, 从而降低能耗。

$$T_r = T_f - (\Delta H_{\text{vap}} F_p - W_{\text{pump}}) / c_{p, r} \quad (10)$$

式中: T_r , T_f 分别是残余液温度、进料温度, K ; ΔH_{vap} 是渗透液蒸发焓, kJ/kg ; F_p 是渗透液流量, kg/h ; W_{pump} 是真空泵提供的能量, kJ ; $c_{p, r}$ 是残余液的热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

1.1.4 能量效率(能效)计算

能效是评价分离过程的一个关键指标^[26]。分离混合物中两组分所需的最小能耗是指在可逆过程中,

以无限循环的速度完全分离两相混合物所需的能量,意味着二元混合物的最小分离能耗(W_{\min})取决于二元混合物中化学势的差异^[11]. 计算式如(11)所示:

$$-W_{\min} = -RT[X_i \ln(\gamma_i x_i) + x_j \ln(\gamma_j x_j)] \quad (11)$$

式中: x_i, x_j 分别是组分 i, j 的摩尔分数; γ_i, γ_j 分别是组分 i, j 的活度系数; T 是进料温度, K; R 是气体常数, kJ/(kmol · K).

采用 η 来评估不同工艺的能效, η 是理想能耗与实际能耗的比值, 计算公式如式(12).

$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{\text{act}}} \quad (12)$$

式中: W_{\min} 是二元混合物分离的最小能耗, kJ/kmol; W_{act} 是实际分离过程能耗, kJ/kmol.

1.2 模拟

1.2.1 特殊精馏工艺

使用 Aspen Plus 软件进行流程模拟. 常压下, 共沸点进料, 忽略全塔压降, 萃取剂采用糠醛, 依据沈媛媛^[27]的研究, 糠醛分离 DMC-MeOH 共沸物性能较优. 在萃取精馏工艺中, 萃取塔塔顶采出 MeOH; 萃取剂再生塔塔顶采出 DMC, 塔釜萃取剂

循环利用. 变压精馏工艺中高压塔压力为 1.3 MPa, 塔釜采出 DMC; 低压塔压力为 0.1 MPa, 塔釜采出 MeOH, 塔顶共沸物经泵加压循环至高压塔. 对于这两种精馏过程都进行了理论板数、进料位置和回流比优化. 经计算, 萃取精馏的能耗为 182 kW/100 kg, 与已有研究(167 kW/100 kg)相比能耗略高^[28], 主要是由于本模拟过程中为减小萃取剂的消耗, 增大萃取剂再生塔的回流比导致的. 变压精馏在已有文献^[28]的基础上加以优化, 其能耗由 572 kW/100 kg 降为 533 kW/100 kg, 此外, 高压塔塔顶蒸汽的热量可通过热集成加以利用. 热集成的变压精馏如图 2 所示, 物料进入高压塔后, 塔釜得到质量分数 99.5% 的 DMC; 塔顶蒸汽进入换热器可用于低压塔塔底物料加热, 未被冷凝的蒸汽经过 H1 冷凝, 经分配器一部分回流至高压塔, 一部分进入低压塔进行分离. 低压塔的塔底流股经分配器后, 一部分作为塔底采出, 一部分经换热后完全汽化返回低压塔; 塔顶共沸物经泵加压进入高压塔继续分离. 热集成的变压精馏能耗为 343 kW/100 kg, 约是萃取精馏能耗的 2 倍^[28-29].

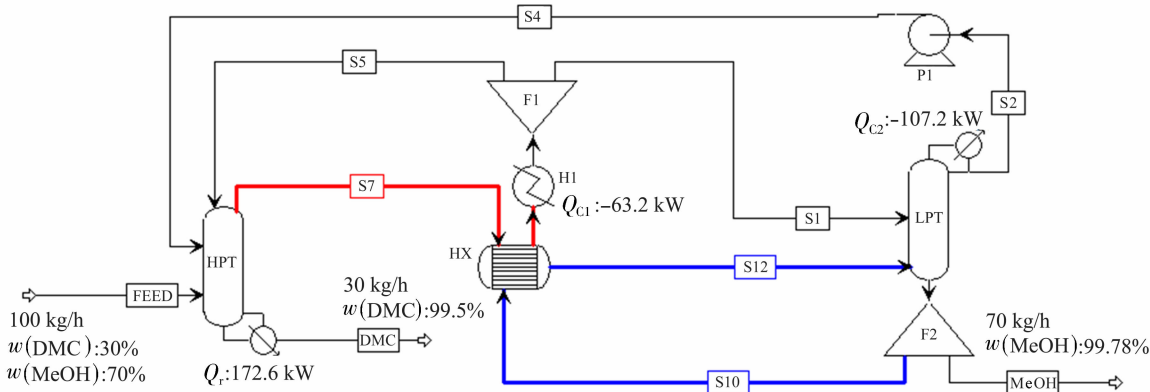


图 2 热集成的变压精馏流程图

Fig. 2 Heat integrated pressure swing distillation flow

1.2.2 PV-热泵精馏工艺

图 3 显示了通过热泵技术集成的 PV-精馏工艺流程. PV 单元在整个工艺中起到打破共沸边界作用, 渗透蒸汽在低压下冷凝后, 经过离心泵加压后进入 DMC 塔进行分离, 塔釜得到质量分数 99.5% 的 DMC, 塔顶为 DMC-MeOH 共沸物. 残余液经换热器后进入 MeOH 塔, 塔顶蒸汽通过压缩机加压后温度升高, 作为再沸器的热源给塔底物料加热, 不足的热量通过辅助再沸器补充; 经过再沸器后的塔顶蒸汽冷凝为液体, 通过减压阀节流膨胀后部分液体

汽化, 其冷凝所放出的热量用于加热残余液. 若残余液温度达不到 MeOH 塔的进料要求, 则通过加热器补充热量. 塔顶蒸汽全部冷凝成液体后, 经过分配器一部分回流至 MeOH 塔, 一部分和 DMC 塔顶部共沸物混合冷却后, 再通过 PV 单元跨越精馏边界进行后续分离.

2 结果与讨论

2.1 模型验证

在进行模拟之前, 需要对描述 PV 过程的模型

进行验证,利用本课题组已发表研究中提供的实验数据进行模拟验证^[14].考察了进料浓度对膜性能的影响,对实验数据拟合,通过所得曲线进行预测.如图 4 所示,曲线的拟合效果较好,拟合度 R^2 均大于 0.95,同时数据均在 95% 的预测区间范围内,证明本文提出的 PV 模型准确可靠.

图 4 所示,曲线的拟合效果较好,拟合度 R^2 均大于 0.95,同时数据均在 95% 的预测区间范围内,证明本文提出的 PV 模型准确可靠.

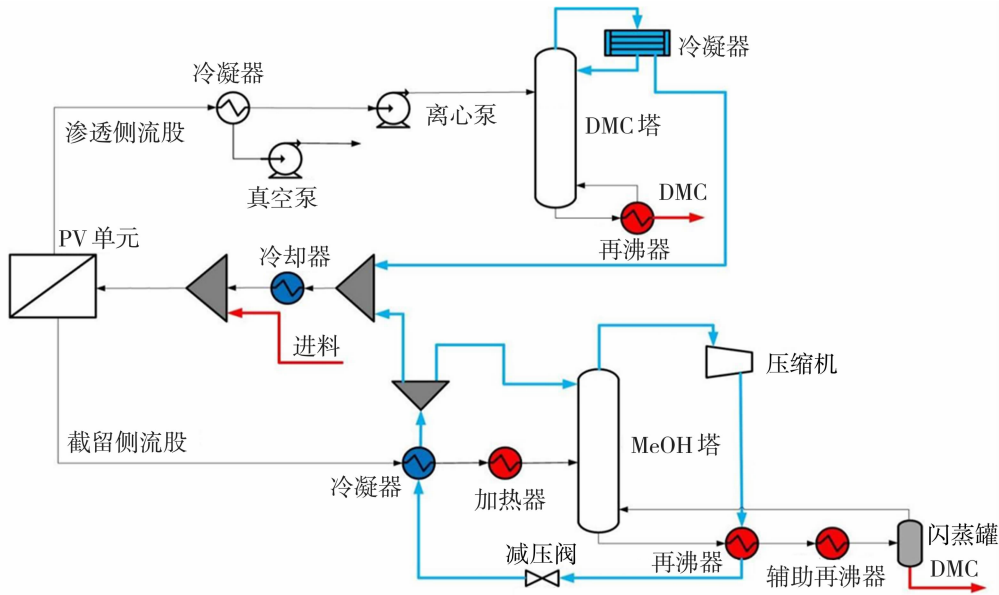
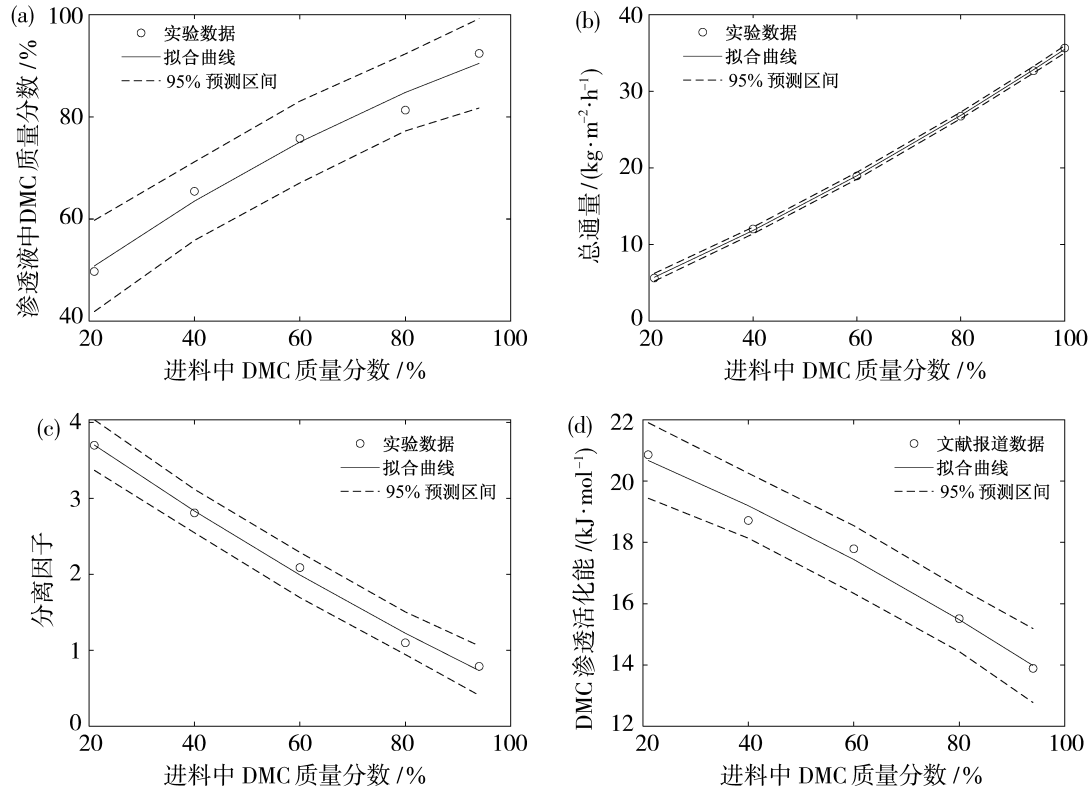


图 3 PV-热泵精馏工艺流程

Fig. 3 PV-heat pump distillation process flow



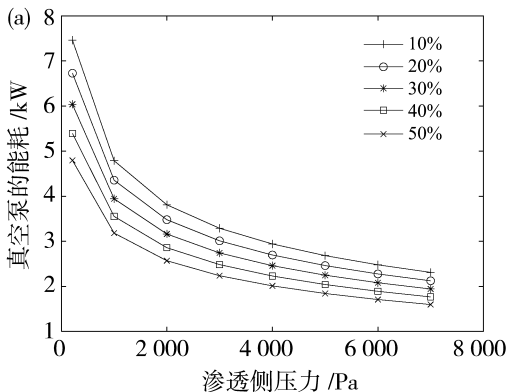
膜性能测试条件:温度 60 ℃,渗透侧压力为 210 Pa,进料流量为 0.6 L/min

图 4 进料中 DMC 质量分数与(a)渗透液中 DMC 质量分数,(b)总通量,(c)分离因子和(d)渗透活化能的关系

Fig. 4 Relations of DMC mass fraction in feed to (a) DMC mass fraction in permeate, (b) total flux, (c) separation factor, and (d) permeation activation energy of DMC

2.2 残余液的温度降

图 5 显示了 MeOH、DMC 和质量分数 30% DMC-MeOH 溶液的温度降与 stage-cut 的关系. 随着 stage-cut 不断增加,温度降呈增大趋势. 这是因为渗透通量越大,PV 过程所需的能量就越大,在没有外界能源供应的条件下,原料侧的温降就越大. 而 PV 过程中,温度降与渗透通量成正比. 因此,传统的 PV 装置需要外部提供热量来维持残余液的温度恒定,保证膜的分离性能稳定^[23],而外部能量的引入增大了 PV 过程的能耗. 因此需掌握残余液温度降的准确信息,以实现不同品位能量的有效利用. 在相同 stage-cut 下,发现不同物料的温度降有所不同,MeOH 温度降高于质量分数 30% DMC-MeOH 溶液和 DMC,这是因为 DMC 的汽化潜热低于 MeOH 的汽化潜热^[30]. 温度降的信息不仅可以指导不同品位能量的利用,还表明在节能降耗上亲 DMC 的膜更有优势.

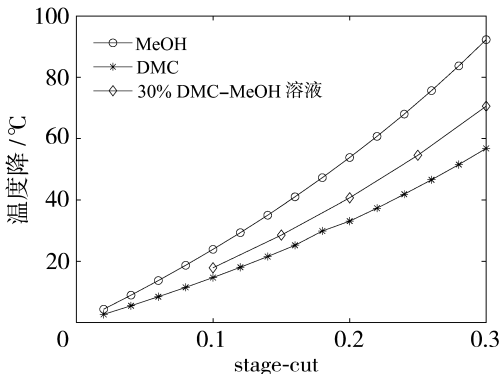


进料状态:温度 60 ℃、流量 100 kg/h;渗透侧流量 30 kg/h

图 6 渗透侧压力与(a)真空泵能耗和(b)残余液温度降的关系

Fig. 6 The relationships between the permeate pressure and (a) the energy consumption of the vacuum pump and (b) the temperature drop of the residual liquid

示,随着渗透侧压力的增加,真空泵的能耗降低. 渗透侧压力为真空泵的进口压力,真空泵出口处与进口处压力的比值越大,能耗越高;反之越低^[19,25]. 在相同渗透侧压力下,真空泵的能耗随着渗透液中 DMC 质量分数的增加而降低. 这是因为 MeOH 的等熵指数(1.23)略高于 DMC 的(1.08)^[11],当渗透液中 DMC 质量分数不断增加时,等熵指数不断减小,真空泵的能耗不断降低. 图 6(b) 显示了在 stage-cut 为 0.3 时,质量分数 30% DMC-MeOH 溶液进料下,渗透侧压力与残余液温度降的关系. 随着渗透侧压力增大,温度降增速逐渐趋于平缓. 这是因为渗透侧压力增加,导致跨膜驱动力变小,渗透通量逐

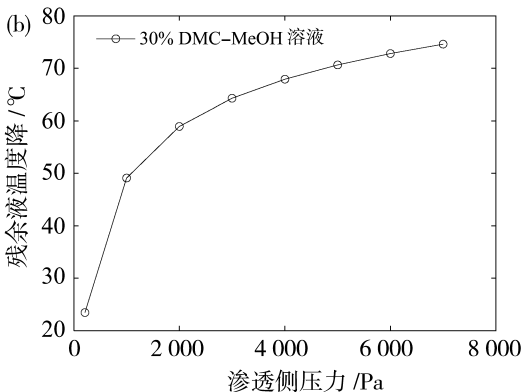


真空泵压力为 5 kPa

图 5 MeOH、DMC 和质量分数 30% DMC-MeOH 溶液的温度降与 stage-cut 的关系

Fig. 5 Relationships between temperature drops of MeOH, DMC and 30% DMC-MeOH solutions and the stage-cut

图 6 显示了渗透侧压力与真空泵能耗和残余液温度降的关系. 在相同 stage-cut 下,如图 6(a)所



渐变小,温度降增量也越来越小. 渗透侧的压力越大,真空泵的能耗越低,渗透侧物料汽化所需的热量更多的来自于原料侧. 对原料侧热量的补偿,是工艺热集成的一个方向.

2.3 工艺优化模拟

PV-精馏工艺利用 PV 单元克服精馏过程中的热力学限制,使之可以在常温下对 DMC-MeOH 共沸物进行分离. 对 3 种 PV-精馏工艺进行模拟,结果如图 7(a)所示,发现各工艺能耗均随着 stag-cut 的增大先降低后升高,能耗的最低点位置略有不同. 传统 PV-精馏工艺能耗的最低点在 stag-cut 为 0.5 附近,约 370 kW;残余液为冷媒的 PV-精馏工艺能

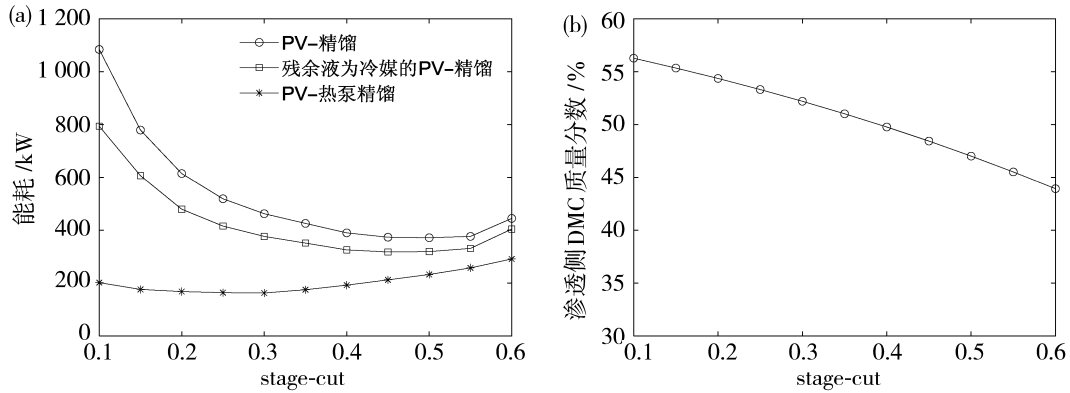


图 7 stage-cut 与(a)不同 PV-精馏耦合工艺能耗和(b)渗透侧 DMC 质量分数的关系

Fig. 7 The relationships between the stage-cut and (a) energy consumption of different PV-distillation coupling processes, and (b) DMC mass fraction in permeate

耗的最低点在 stag-cut 为 0.45 附近,约 320 kW; PV-热泵精馏工艺能耗的最低点在 stag-cut 为 0.3 附近,约 170 kW. 随着 stage-cut 变化,渗透侧流量不同,导致后续精馏塔的能耗变化,stage-cut 越小,残余液进入 MeOH 塔流量越大,MeOH 塔能耗在总能耗中占比就越高;随着 stage-cut 增大,MeOH 塔能耗占比降低,DMC 塔能耗升高,由于不同工艺的协同效果,使得能耗的最低点出现差异. PV-热泵精馏工艺的优异表现,是因为 MeOH 塔的塔顶与塔釜温差为 1℃,热泵精馏有很好的节能效果. 热泵精馏的节能效果和塔顶与塔釜的温差有关,由气体的 p - V - T 关系可知,要实现塔顶低品位能量的有效利用需升高 p 、 T ,温差越大要求压缩机做的功就越多,节能效果也就有所降低,温差较小时可以节能 90%^[31],温差较大时节能约 60%^[32]. 图 7 (b)中渗透侧 DMC 质量分数随 stage-cut 的变化情况,随着 stage-cut 的增加,渗透侧的 DMC 质量分数逐渐降低,与文献中的趋势一致^[33]. 这是因为随着 stage-cut 不断增加,原料液中 DMC 的质量分数不断减少,PV 过程中 DMC 的推动力降低,使得渗透侧 DMC 质量分数不断降低;渗透侧 DMC 质量分数的降低,使得后续精馏塔分离任务改变,需更大的推动力将塔内 DMC-MeOH 共沸物推至塔顶,以实现 DMC 的分离. 渗透侧 DMC 质量分数的不断降低,使得后续精馏操作的能耗升高,3 种 PV-精馏工艺最优的节能效果是 PV、精馏、热集成方式三者共同决定的.

图 8 描述了 MeOH 塔进料位置、进料状态对 PV-热泵精馏工艺能耗的影响. 从图 8 可以看出,当 stage-cut 为 0.3 时,进料状态和进料位置对 MeOH

塔的能耗影响较大. 随着进料塔板数增加,能耗呈先降低后上升的趋势. 计算发现,不同进料状态下均有一个最佳的进料位置,即能耗曲线的最低点^[34]. 进料位置将 MeOH 塔身分为提馏段和精馏段,进料位置越靠近塔顶,精馏段塔板数越少,需要通过增大回流量来加速塔内传质过程,造成能耗增加;而当进料位置越靠近塔底时,提馏段塔板数则越少,需要增加推动力以完成塔内的传质和传热,导致能耗增加. 气相分率为 0 的进料状态的最佳进料位置是第 15 块塔板,此时全塔能耗最小. 不同气相分率能耗曲线的交点是进料焓值不同导致的,随着气相分率的增加,进料焓值随之增大,进而影响塔内的能量分布,改变整个塔的能耗. 模拟发现,随着进料气相分率的增加,节能效果略有下降(约 0.5%). 随着气相分率增加,精馏塔能量平衡改变,塔顶冷凝负荷大于再沸器

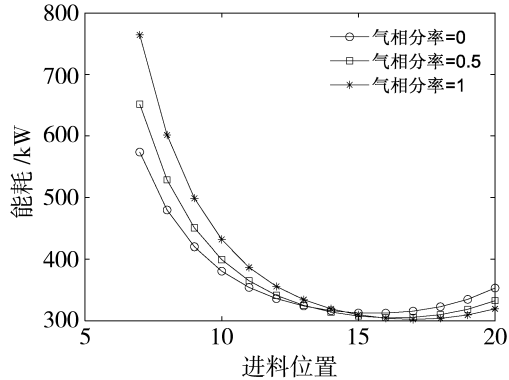


图 8 MeOH 塔的进料位置、进料状态对 PV-热泵精馏工艺能耗的影响

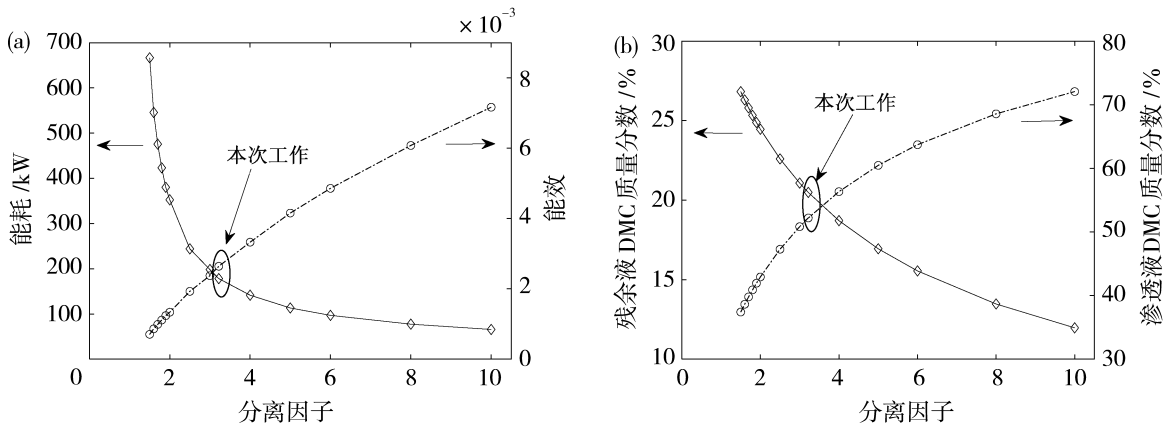
Fig. 8 The effects of the feed position of the Methanol tower and feed state on the energy consumption of PV-pump distillation process

负荷;而塔顶蒸汽能量品位较低,需加压后才能使用,对塔顶蒸汽的重复加压升温冷凝增加能耗,降低节能效果.

2.4 能效分析

膜分离性能的不同对 PV-热泵精馏工艺的能耗也有一定的影响^[35],因此对不同分离因子下的 PV-热泵精馏工艺进行模拟,结果如图 9(a)所示.随着分离因子的增加,PV-热泵精馏工艺的能耗降低,能效升高. PV 单元分离效果越好,选择性透

过的 DMC 就增多,参与循环的共沸物质量就越少,整个工艺能耗越低,能效升高,先前的文献证明了这一点^[36-37].图 9(b)表明了分离因子与 PV 两侧 DMC 质量分数的关系,分离因子越大,PV 的分离效果越好,渗透液和残余液的 DMC 质量分数与共沸点 DMC 质量分数的偏离越大,循环共沸物的量越少,进而能耗降低、能效提高.相反,当分离因子较小时,分离过程中循环量增大,能耗升高、能效降低.



进料状态:流量 100 kg/h、DMC 质量分数 30%;stage-cut 为 0.3

图 9 分离因子与(a)PV-热泵精馏工艺的能耗、能效和(b)PV 单元两侧 DMC 质量分数的关系

Fig. 9 Relationships between separation factor and (a) energy consumption and energy efficiency of PV-heat pump distillation process, and (b) DMC mass fractions on both sides of PV cell

图 10 显示了进料中 DMC 质量分数对不同工艺(萃取精馏、变压精馏、热集成的变压精馏、PV-精馏、残余液为冷媒的 PV-精馏和 PV-热泵精馏)能效的影响.在考察范围内,除 PV-热泵精馏工艺外所有工艺的能效大致上随着进料中 DMC 质量分数的增加而增加.在低浓度范围内(质量分数 10%~30%),PV-热泵精馏工艺的能效最高;当 DMC 质量分数大于 30%时,能效降低,由于考察的浓度分布于共沸点两侧导致其进料位置改变,使能效曲线出现波动.对于萃取精馏,萃取剂的引入改变了组分间的相对挥发度,普通精馏即可实现共沸物分离,其进料位置固定,故能效曲线没有波动.图 7 对 3 种 PV-精馏工艺进行评价发现 PV-热泵精馏的节能效果最好,以该工艺操作条件对传统 PV-精馏和残余液为冷媒的 PV-精馏进行模拟,发现在低分离因子(3.22)、低 stage-cut(0.3)下,传统 PV-精馏工艺与残余液为冷媒的 PV-精馏工艺的节能效果有限^[11],和其他工艺相比没有优势.对 PV-热泵精馏耦合工艺而言,低浓度范围有很好的节能效果,较高

浓度时需要重新对工艺进行设计^[37].

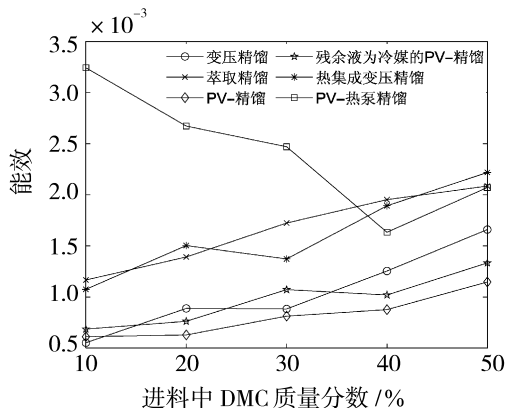


图 10 进料中 DMC 质量分数对不同工艺能效的影响
Fig. 10 Effects of DMC mass fraction in feed on energy efficiency of different processes

在共沸点进料的条件下,PV-热泵精馏工艺的能效最优,与热集成变压精馏相比能效提高 90%.然而 PV-热泵精馏工艺存在一些弱点,首先,PV 单元渗透侧需要在 5 kPa 下冷凝,需要额外的冷媒来实现,配套的冷凝设施增加投资成本;其次,MeOH

塔釜产品质量的控制是通过塔釜的汽化率实现的,而汽化率很难监测,导致 MeOH 产品的质量浓度会出现波动,需要开发新的控制方案来解决。随着膜材料的发展,PV-热泵精馏工艺所需的膜面积将越来越小,膜的成本会相应地减少。检测技术的发展以及新型控制方案的开发会进一步加快 PV-热泵精馏工艺的应用。

3 结论

在工业生产过程中,分离过程的能耗会直接影响工艺的可行性。PV 作为新型分离技术,在新工艺开发和节能改造方面应用前景广阔。分析研究了共沸物系的性质,选用更具节能优势的亲 DMC 的 PDMS/PVDF 复合膜,利用热泵技术对低品位的能量进行合理利用,对传统 PV-精馏工艺进行优化。模拟发现 MeOH 塔进料气相分率为 0 时,塔顶、塔底负荷相当,热泵对低品位能量发掘利用时避免对部分塔顶蒸汽重复的加热、冷凝,节能效果最好;通过比较利用残余液作为冷媒冷凝塔顶蒸汽的优化方式和采用热泵节能技术 2 种工艺,发现在常压、共沸点进料的情况下,当 stage-cut 为 0.3 时,PV-热泵精馏工艺节能效果较优,与热集成变压精馏工艺相比,PV-热泵精馏工艺可节省能量 47.5%,能效提高 90%。对不同分离因子的膜进行模拟,发现膜分离因子越高,选择性透过的 DMC 越多,分离过程中参与循环的 DMC-MeOH 共沸物越少,PV-热泵精馏工艺的能耗越低,能效越高。

参考文献:

[1] 张雪娇,程永清. 化工生产中绿色原料——碳酸二甲酯的应用[J]. 化学工业与工程技术, 2005, 26(2):40—43.

[2] Tan H, Wang Z, Xu Z, *et al.* Review on the synthesis of dimethyl carbonate[J]. Catal Today, 2018, 316:2—12.

[3] 林子昕,田 伟,安维中. 热泵辅助变压精馏分离碳酸二甲酯/甲醇工艺及系统模拟优化[J]. 化工进展, 2022, 41(11):5722—5730.

[4] 王文奇,陈义浩,王景涛,等. 有机溶剂纳滤在石油化工中的应用进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6):243—250.

[5] 赵 娜,江 虹,白 鹏. 精馏-渗透汽化集成在化工中的应用[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(3):278—282.

[6] Shah V M, Bartels C R, Pasternak M, *et al.* Opportunities for membranes in the production of octane enhancers[J]. AIChE Symp Ser, 1989, 85:93—97.

[7] Rautenbach R, Vier J. Aufbereitung von methanol/dimethylcarbonat-strömen durch kombination von pervaporation und rektifikation[J]. Chem Ing Tech, 1995, 67(11):1498—1501.

[8] 张元红,展江宏,杨吉红. 蒸气渗透膜法分离碳酸二甲酯和甲醇共沸物[C]//二〇〇八年全国石油石化企业节能减排技术交流会. 2008.

[9] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. Nature, 2016, 532(7600):435—437.

[10] Del Pozo Gomez M T, Klein A, Repke J U, *et al.* A new energy-integrated pervaporation distillation approach[J]. Desalination, 2008, 224(3):28—33.

[11] Zong C, Guo Q, Shen B, *et al.* Heat-integrated pervaporation-distillation hybrid system for the separation of methyl acetate-methanol azeotropes[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(28):10327—10337.

[12] 孙诗瑞,杨 傲,石 涛,等. 特殊精馏热耦合强化技术研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(10):4575—4589.

[13] 陈丽娟. 热泵技术促进近沸点/共沸物系分离节能研究[D]. 常州:常州大学, 2021.

[14] Zhou H, Lv L, Liu G, *et al.* PDMS/PVDF composite pervaporation membrane for the separation of dimethyl carbonate from a methanol solution[J]. J Membr Sci, 2014, 471:47—55.

[15] 李春山,张香平,张锁江,等. 加压-常压精馏分离甲醇-碳酸二甲酯的相平衡和流程模拟[J]. 过程工程学报, 2003, 3(5):453—458.

[16] Rodríguez A, Canosa J, A. Domínguez, *et al.* Vapour-liquid equilibria of dimethyl carbonate with linear alcohols and estimation of interaction parameters for the UNIFAC and ASOG method[J]. Fluid Phase Equilibr, 2002, 201:187—201.

[17] Olivieri G V, Torres R B. Thermodynamic and spectroscopic study of binary mixtures containing {dimethyl carbonate (DMC) + alcohols} at $T=(288.15\sim 308.15)$ K and $p=(0.1\sim 40)$ MPa: experimental study and modelling[J]. J Chem Thermodyn, 2019, 133:229—260.

[18] Rom A, Miltner A, Wukovits W, *et al.* Energy saving potential of hybrid membrane and distillation process in butanol purification: Experiments, modeling and simulation[J]. Chem Eng Process, 2016, 104:201—211.

- [19] Huttunen M, Nygren L, Kinnarinen T, *et al.* Specific energy consumption of cake dewatering with vacuum filters[J]. *Miner Eng*, 2017, 100:144–154.
- [20] Li Y, Zong C, Zhou H, *et al.* Pervaporative separation of methyl acetate-methanol azeotropic mixture using high-performance polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2019, 14(5):2343.
- [21] Figueroa Paredes D A, Laoretani D S, Zelin J, *et al.* Screening of pervaporation membranes for the separation of methanol-methyl acetate mixtures: An approach based on the conceptual design of the pervaporation-distillation hybrid process [J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 189:296–309.
- [22] Farshad F, Iravaninia M, Kasiri N, *et al.* Separation of toluene/*n*-heptane mixtures experimental, modeling and optimization[J]. *Chem Eng J*, 2011, 173(1):11–18.
- [23] Bausa J, Marquardt W. Shortcut design methods for hybrid membrane/distillation processes for the separation of nonideal multicomponent mixtures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(6):1658–1672.
- [24] Valentinyi N, Andre A, Haaz E, *et al.* Experimental investigation and modeling of the separation of ternary mixtures by hydrophilic pervaporation [J]. *Sep Sci Technol*, 2019, 55(3):601–617.
- [25] Bannwarth H. *Machines for Vacuum Generation* [M]//Germany: Betzdruck GmbH. 2005:111–155.
- [26] Castel C, Favre E. Membrane separations and energy efficiency[J]. *J Membr Sci*, 2018, 548:345–357.
- [27] 沈媛媛. 酯交换法合成碳酸二甲酯工艺的反应精馏与分离过程综合[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- [28] 何 康. 碳酸二甲酯-甲醇共沸体系分离的模拟与控制研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- [29] Liang S, Cao Y, Liu X, *et al.* Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control[J]. *Chem Eng Res Des*, 2017, 117:318–335.
- [30] Wang L, Han X, Li J, *et al.* Hydrophobic nano-silica/polydimethylsiloxane membrane for dimethylcarbonate-methanol separation via pervaporation [J]. *Chem Eng J*, 2011, 171(3):1035–1044.
- [31] Ma J, Wang X, Zhou Y, *et al.* Energy-saving process development for the purification of propylene glycol based on MVR heat pump distillation combined with thermally coupled technology[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 329:125064.
- [32] Li X, Geng X, Cui P, *et al.* Thermodynamic efficiency enhancement of pressure-swing distillation process via heat integration and heat pump technology[J]. *Appl Therm Eng*, 2019, 154:519–529.
- [33] Park J, Kim S J, Lee I, *et al.* Techno-economics and sensitivity analysis of hybrid process combining carbon molecular sieve membrane and distillation column for propylene/propane separation[J]. *Chem Eng Res Des*, 2021, 172:204–214.
- [34] 彭家瑶. 特殊精馏分离碳酸二甲酯-甲醇共沸物的工艺优化与控制策略[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [35] Toth A J. Comprehensive evaluation and comparison of advanced separation methods on the separation of ethyl acetate-ethanol-water highly non-ideal mixture [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 224:490–508.
- [36] Wang C, Zhang Z, Zhang X, *et al.* Energy-saving hybrid processes combining pressure-swing reactive distillation and pervaporation membrane for *n*-propyl acetate production[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 221:1–11.
- [37] Liu S, Li H, Kruber B, *et al.* Process intensification by integration of distillation and vapor permeation or pervaporation — An academic and industrial perspective[J]. *Results Eng*, 2022, 15:100527.

Separation of DMC–MeOH azeotrope by PV–heat pump distillation process

WANG Jijie, YANG Liqui, ZHOU Haoli

(Nanjing Tech University, College of Chemical Engineering, Nanjing 211816, China)

Abstract: The separation of dimethyl carbonate (DMC)-methanol (MeOH) azeotropes has the characteristics of high energy consumption and low energy efficiency. As a liquid-liquid separation technology, pervaporation is not limited by vapor-liquid equilibrium and is widely used in the separation of azeotropic systems. Conventional pervaporation processes require an external energy supply to maintain a

constant residual liquid temperature. Besides, the permeation side requires external cooling to condense collection, reducing energy efficiency. In this study, a coupled membrane-heat pump distillation process was designed and developed, in which the DMC-MeOH azeotrope system was separated by polydimethylsiloxane (PDMS)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membrane, the energy integration optimization was performed with a heat pump, and the simulation results were compared with the extracted distillation, pressure swing rectification and conventional membrane-rectification processes reported in the literatures. The results show that the PV-heat pump distillation process has a good energy-saving effect when the atmospheric pressure, azeotrope feed and the stage cut of PV unit is 0.3. Compared with the pressure swing distillation with heat integration, the energy consumption can be reduced by about 47% and the energy efficiency can be increased by 90%. The membrane-heat pump distillation process designed in this study provides a new development direction for the separation of azeotropes.

Key words: pervaporation; dimethyl carbonate-methanol; heat pump distillation; heat integration

第十二届《膜科学与技术》编委会第一次会议在哈尔滨成功召开

2024年8月4—7日,第十二届《膜科学与技术》编委会第一次会议在哈尔滨召开。中国科学院原秘书长邓麦村研究员,中国膜工业协会理事长、《膜科学与技术》杂志郑根江主编,中国膜工业协会王继文秘书长,哈尔滨乐普实业有限公司王秋野副总经理,《膜科学与技术》编委、常务理事、通讯编委、哈尔滨乐普实业有限公司工作人员以及《膜科学与技术》编辑部人员共89人出席了会议。

邓麦村秘书长主持了开幕式,邓秘书长对大家的到来表示问候并介绍了出席本次会议的领导和专家。中国膜工业协会王继文秘书长,哈尔滨乐普实业有限公司王秋野副总经理分别致辞。

王继文秘书长在致辞中肯定了《膜科学与技术》在各位编委、常务理事、通讯编委的支持下所取得的成绩,对大家的支持表示感谢。阐述了中国膜工业协会成立近30年来中国的膜产业从当初的十几个亿的产值发展到2023年的4300亿;膜事业人才辈出,后继有人,前途无量;并对新一届编委会提出了殷切的希望。

王秋野副总经理首先对参加会议的各位专家表示热烈的欢迎,阐述了膜技术和膜产品在水处理产业中发挥着重要作用。而乐普作为膜壳这一膜配套装备在国内研发和生产的先行者,靠创新打造产品,用产品积累优势,凭优势开拓市场,以市场带动创新的螺旋式提升发展道路。希望通过双方的共同努力召开的此次会议,能够搭建起一个高效的产学研交流平台。

开幕式后是学术研讨会,由许振良教授、王保国教授、吕晓龙教授三位副主编担任主持人。共安排了7场报告,分别是北京理工大学赵之平教授主讲的“膜内MOF分子分离通道构建”、哈尔滨乐普实业有限公司王秋野副总经理主讲的“ROPV膜外壳技术:创新与应用”、浙江大学朱利平教授主讲的“基于微孔高分子的有机溶剂纳滤膜”、郑州大学王景涛教授主讲的“二维层状膜异质结构设计及其应用”、中国科学院生命科学研究所以何涛研究员主讲的“层层自组装中空纤维纳滤膜材料”、山东理工大学孟秀霞教授主讲的“二维层状膜结构调控及渗透能转换成电能研究”,以及中国科学院过程工程研究所的庄永兵研究员主讲的“聚酰胺分离膜材料及其应用”的报告。几位专家汇报了自己的研究进展,深入浅出,创造性地将生活中的一些简单现象用于解决复杂的科研问题,产生了不菲的效果,并极具产业化前景。每场报告都引发了不绝的共鸣与交流,得到了与会专家的一致好评,加强了相互的交流与合作。

报告会后召开了编委会,《膜科学与技术》编辑部洪玉梅汇报了第十一届编委会期间期刊三年的主要工作。第十一届编委会期间,《膜科学与技术》各项工作顺利开展,期刊继续入选北大中文核心期刊、中国科技核心期刊、RCCSE中国核心学术期刊(A),入选首版《化工领域高质量科技期刊分级目录》,这是全体编委共同努力的结果,是对期刊学术地位的肯定。编委组织的专刊及专栏顺利出版,刊发了工程案例类文章。期刊的新媒体工作也不断加强,特别是微信平台活跃度不断增加。另外在各位编委、常务理事单位及通讯编委的支持下,编辑部组织的学术会议在行业内产生了一定的影响力,推动了膜科学与技术的发展。

工作汇报后,大会选举了新一届编委会成员,在领导单位中国膜工业协会王继文秘书长提名下,与会人员一致通过第十一届《膜科学与技术》期刊主编为中国膜工业协会郑根江理事长,副主编由华东理工大学许振良教授、清华大学王保国教授、南京工业大学范益群教授、天津工业大学吕晓龙教授及中国科学院大连化学物理研究所的曹义鸣研究员五人组成,洪玉梅担任常务副主编。

郑根江主编宣布了新一届编委会的组成原则,提议编委会、常务理事及通讯编委的人员名单,参会人员一致表决通过。郑主编希望新一届编委一如即往地支持期刊工作,进一步增加期刊的学术地位与行业影响力。

在期刊发展建议讨论中,新任编委、通讯编委及常务理事,纷纷表示身体力行,履行自己的职责。提出了出版专刊,增加工程案例文章,发表将人工智能与膜技术相结合的文章,增加青年教师、企业文章的发表等建议。黄霞教授提出了要不断地向行业权威专家约稿,利用公众号发表热点文章,在编委群里发表编委文章以及对期刊有贡献作者及专家进行表彰等建议。邓麦村秘书长建议分析期刊影响因子上长升的原因,制定期刊发展目标,对于新的方向,新的研究范式,前沿方向稿件的邀请,让期刊发表的文章起到学术和技术的引领作用。大家一致表示继续加强对期刊的工作,不断促进期刊的发展。

郑根江主编对编委会进行了总结,郑主编建议更新办刊观念,注重高端化、绿色化、智能化的研究方向;注重会刊结合,科技与产业结合以及刊与刊的结合;多形式开展活动,增加科普性、竞赛性的活动,使期刊稿件更多,覆盖面更广。

大会还组织参观了哈尔滨玻璃钢研究院,大家对“中国膜工业协会膜壳龙头企业”哈尔滨乐普实业有限公司的发展及主要产品有了更深刻的了解。

本次会议得到了哈尔滨乐普实业有限公司的大力支持。