

# 过量进料反应隔离壁蒸馏塔的设计与比较

朱超, 陈海胜, 苑杨, 钱行, 黄克谨\*

(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

**摘要:**采用反应物过量技术克服反应蒸馏塔在分离具有较不利动力学特性的反应混合物时的缺陷, 提出针对此类反应精馏的最优蒸馏塔结构设计策略。针对具有较不利相对挥发度排序的四元理想可逆放热反应, 分别设计常规反应蒸馏塔(RDC)与采用反应物进料过量技术的反应隔离壁蒸馏塔(ER-DWDC), 并对其稳态性能进行评价。结果显示, 反应物中轻组分进料过量的反应隔离壁蒸馏塔能够最大程度强化蒸馏塔内部物质和能量耦合, 具有优越的稳态性能, 能够显著降低工业分离过程中的设备投资成本和操作能耗。

**关键词:**隔离壁反应精馏塔; 进料过量; 较不利相对挥发度; 过程设计; 性能比较

中图分类号: TQ021.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0204-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.044

## Design and comparison of dividing-wall reactive distillation column with excess feed

ZHU Chao, CHEN Hai-sheng, YUAN Yang, QIAN Xing, HUANG Ke-jin\*

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The excess feed of reactants is utilized to overcome the defect that the reactive distillation column shows in separating the reaction mixture with unfavorable kinetic characteristics, and the optimal design strategy of distillation column structure for such kind of reactive distillation is proposed. A conventional reactive distillation column (RDC) and a dividing-wall reactive distillation column with excess reactant feed technology (ER-DWDC) are respectively designed for a quaternary ideal reversible exothermic reaction  $A+B \rightleftharpoons C+D$  with a relatively unfavorable relative volatility order, and their state performances are evaluated. Results show that ER-DWDC can maximize the internal material and energy coupling in the distillation column, which is the optimal structural design for such reactive distillation and can reduce equipment investment costs and operating energy consumption during the industrial separation process significantly.

**Key words:** dividing-wall reactive distillation column; excess feed; unfavorable relative volatilities; process design; performance comparison

反应精馏作为一种有效的过程强化技术, 能够同时推动反应操作与分离操作的进行, 克服平衡反应的桎梏, 进而大幅度地降低设备投资成本与操作能耗。然而, 这些优点仅存在于采用反应蒸馏塔分离具有较有利动力学特性的反应混合物的情形, 当面对分离具有较不利动力学特性的反应混合物的情形时, 常规反应蒸馏塔极易出现反应物在塔顶或塔底堆积的现象, 反应精馏带来的优势往往难以获得<sup>[1-2]</sup>。

针对常规反应蒸馏塔在分离具有较不利动力学特性反应混合物时的局限性, 前人曾提出多进料策略<sup>[3-4]</sup>, 即通过在蒸馏塔进料端设置多股进料来提高反应物的转化率。这种设计策略虽然在一定程度

上促进塔内反应段物质耦合, 但是系统的复杂程度大大增加, 给全塔稳态设计和动态性能都带来了不确定性。此外, Chen 等<sup>[5]</sup>针对具有较不利相对挥发度排序的四元反应分离物系, 设计了外部环流反应蒸馏塔, 即通过外部环流把塔内累积的反应物重新引入到反应段中, 这一设计能够有效强化反应蒸馏塔内部物质耦合, 但是当化学反应平衡常数较低时, 由于塔内部缺乏能量耦合, 会使全塔费用增多, 缺乏经济性。为了进一步系统研究针对较不利相对挥发度排序的四元理想可逆反应物系的分离, 本文中结合 2 种最有效的增强物质和能量耦合的方法, 即通过同时引入进料过量技术和蒸馏塔内部隔离板装置, 设计进料过量反应隔离壁蒸馏塔, 对稳态性能进

收稿日期: 2019-01-21; 修回日期: 2019-07-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676011)

作者简介: 朱超(1995-), 男, 硕士生; 黄克谨(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为化工过程系统工程, 通讯联系人, 010-64434801, huangkj@mail.buct.edu.cn。

行综合分析,给出较不利相对挥发度排序物系的最优分离拓扑结构。

## 1 过量进料反应隔离壁蒸馏塔及其设计方法

### 1.1 常规反应蒸馏塔的缺陷

如图1所示,当用常规反应蒸馏塔分离具有较不利相对挥发度排序的四元可逆反应  $A+B \rightleftharpoons C+D$  时,由于相对挥发度排序为  $\alpha_A > \alpha_C > \alpha_B > \alpha_D$ ,所以反应物 A 容易在塔顶累积,导致塔内反应段反应效率显著降低,即使塔顶累积的反应物可以通过回流回到反应段,但是回流比太大,不仅使加热蒸汽及冷却水的消耗量增大,操作费用增多,还可能影响塔径,使设备投资费用也增大,因此全塔稳态性能显著变差。

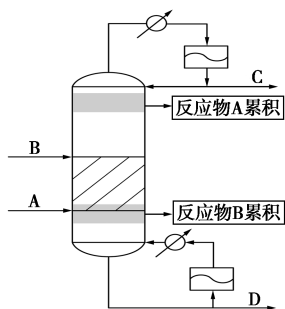


图1 常规反应蒸馏塔的缺陷

### 1.2 过量进料反应隔离壁蒸馏塔

针对常规反应蒸馏塔的缺陷,关键在于解决反应物累积的问题,而克服 RDC 在分离具有不利动力学特性反应混合物时的缺陷的最有效办法是采用反应物过量技术这一行之有效的方法,过量反应物的使用有助于加快反应速度,减少催化剂的用量,提高反应的转化率、选择性及收率<sup>[6-7]</sup>。本文中分别考虑 A 进料过量和 B 进料过量 2 种情形。

反应物 A 进料过量情形如图2所示。通过把累积在塔上部的反应物 A 和产物 C 从塔顶取出,再用常规分离塔分离。最轻组分 A 从常规分离塔塔顶环流回 RDC 的反应段,促使反应物 A 进料过量,进而分别在 RDC 底部得到高纯度的重组分 D 和在常规分离塔塔底得到高纯度的较轻组分 C,这样首先克服了常规反应蒸馏塔顶部反应物累积的缺陷,通过外部物质耦合提高反应段的反应效率,减少塔的能耗费用。由于隔离壁蒸馏塔具有设备投资小和热力学效率高的优点<sup>[8]</sup>,因此在双塔外部环流反应蒸馏塔的基础上引入隔离壁装置,耦合为一个结合了过量进料技术和内置隔离板技术的所有优点的反

应隔离壁蒸馏塔,耦合结果如图2右图所示,由于进料比大于1,促使反应平衡向右进行,消耗掉反应物 B,使得塔底更容易得到高纯度的产物 D。

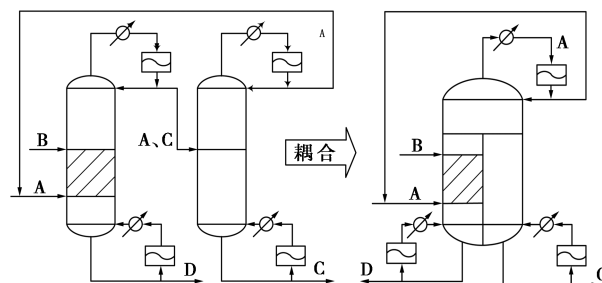


图2 A 进料过量双塔外部环流结构耦合反应隔离壁蒸馏塔

反应物 B 进料过量情形,设计思路与反应物 A 进料过量结构设计一致。如图3所示,分别为 B 进料过量双塔外部环流结构与耦合后的 B 进料过量反应隔离壁蒸馏塔,由于反应物 B 进料过量,促使反应物 A 被更多地消耗,因此产物 C 更容易从塔顶提纯。

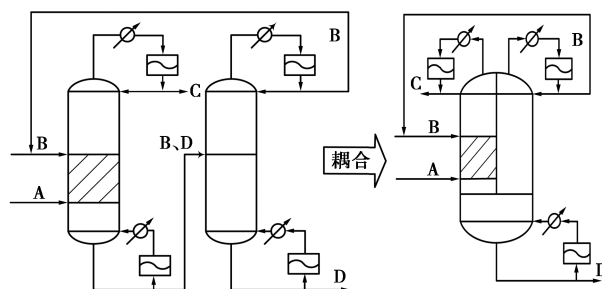


图3 B 进料过量双塔外部环流结构耦合反应隔离壁蒸馏塔

### 1.3 过量进料反应隔离壁蒸馏塔的设计方法

图4给出了过量进料反应隔离壁蒸馏塔的设计流程。由于塔压是一个重要的设计变量,但是考虑到催化剂存在最高的可承受温度,在优化设计中并不能无限制地增加塔压以求得最佳结构,因此本文中规定反应段最高温度不超过 440 K,以增加合理性。在优化设计中除了考虑结构设计变量和操作设计变量外还考虑到过量反应物的选择及其过量程度,这是 2 个非常重要的决策变量。本文中以年总成本 TAC(单位:万美元)为目标函数,采用双层递阶优化策略来获得反应蒸馏塔的最佳稳态结构。

反应蒸馏塔的结构设计变量包括反应段板数与位置、隔离板位置、过量反应物的抽出位置与返还位置、产品出料位置以及催化剂的分布。操作设计变量包括操作压力、回流比、气液相分离比、过量反应

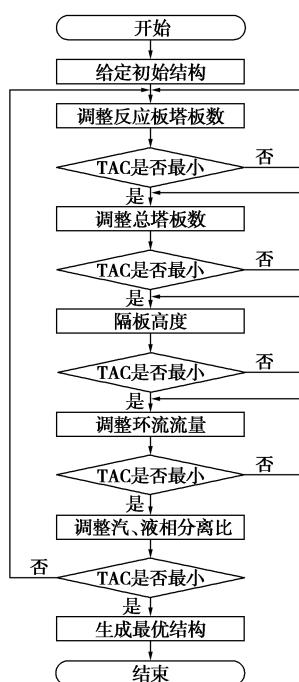


图 4 过量进料反应隔离壁蒸馏塔的设计方法

物的过量度。首先拟定一组初值并收敛到设计规定,再根据图 4 中的流程进行优化,直至 TAC 达到最小为止。

## 2 理想物系反应蒸馏塔的稳态设计

### 2.1 基本参数

反应蒸馏塔的基本操作参数如表 1 所示,通过在 Mathematica 软件中搭建 RDC、ER-RDC、ER-DWDC 的 MESH 模型求解。反应段催化剂填充量为塔板滞液量的一半,由最大蒸汽量计算出塔径之后求得。

表 1 理想物系热力学参数

参数	数值
初始进料/( $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ )	A 0.0126 B 0.0126
产物规格(摩尔分率)/%	C 95 D 95
活化能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	前向 12000 逆向 17000
366 K 下反应速率常数/ ( $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$ )	前向 0.008 逆向 0.004
反应热/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\lambda$ -20.9
蒸发热/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H_V$ 29
相对挥发度/(A/B/C/D)	8/2/4/1
	A C B D
饱和蒸气压常数	$A_{VP}$ 13.04 12.34 11.65 10.96 $B_{VP}$ 3862 3862 3862 3862

### 2.2 反应蒸馏塔的稳态设计

依据图 4 所示的设计方法分别对 A、B 反应物进料过量反应隔离壁蒸馏塔进行稳态设计与综合,图 5~图 7 分别给出了常规反应蒸馏塔、A 过量进料情形双塔环流反应蒸馏塔与反应隔离壁蒸馏塔、B 过量进料情形双塔环流反应蒸馏塔与反应隔离壁蒸馏塔的最优稳态结构。

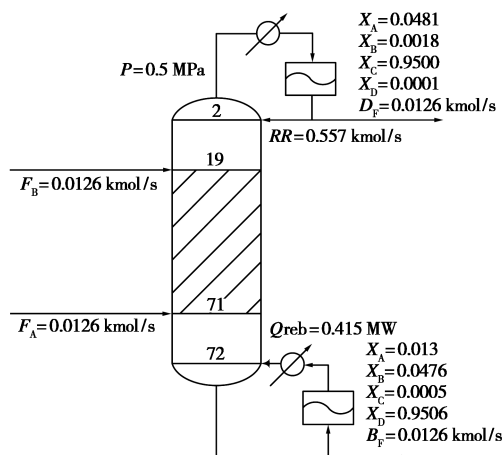
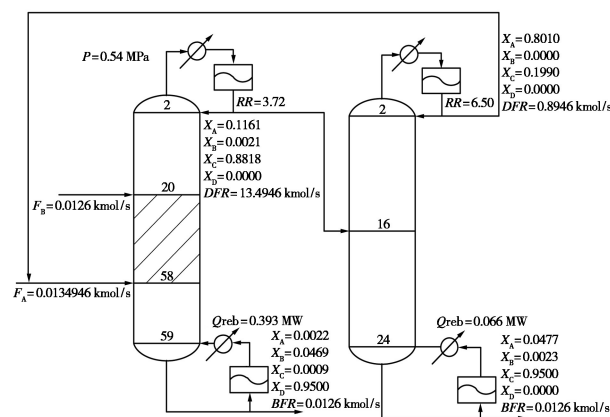
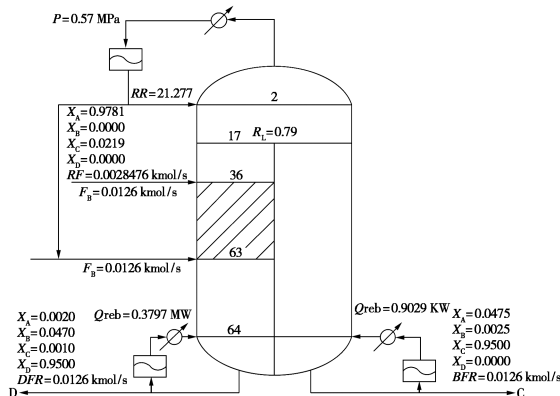


图 5 常规反应蒸馏塔



(a) ERA-RDC



(b) ERA-DWDC

图 6 A 进料过量情形稳态设计

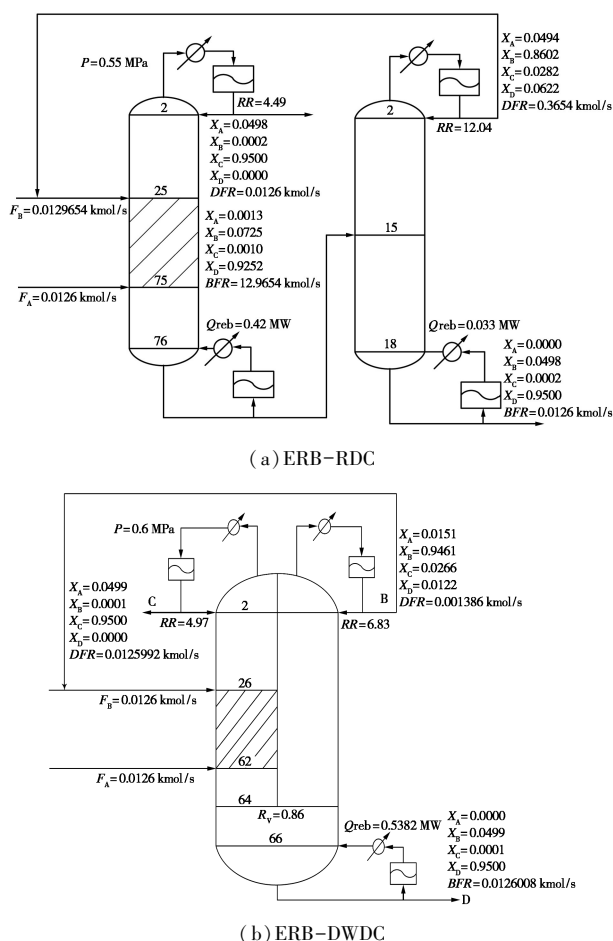


图7 B进料过量情形稳态设计

### 3 过量进料反应隔离壁蒸馏塔的评价

表2给出了常规RDC、双塔外部环流结构以及过量进料反应隔离壁蒸馏塔的最优稳态设计结果。分析表中TAC比较结果可以得出最优的分离拓扑

表2 理想物系反应蒸馏塔结果

参数	RDC	ERA-RDC	ERB-RDC	ERA-DWDC	ERB-DWDC
反应段塔板数	53	39	51	28	37
反应速率/(mol·s <sup>-1</sup> )	0.226	0.285	0.277	0.428	0.324
催化剂量/kmol	4	4	4	4	4
塔底热负荷/MW	0.4147	0.3933	0.4205	0.3797	0.5382
塔径/m	1.12344	1.07849	1.0663	1.0495	1.21418
塔压/MPa	0.507	0.547	0.557	0.578	0.608
环流量/(mol·s <sup>-1</sup> )	—	0.8946	0.3654	2.8476	1.386
塔高/m	53.4	43.9	56.3	47.55	49
气/液相分离比	—	—	—	0.79	0.86
设备费/万元	84.2063	83.6251	91.5019	74.7123	90.6184
能耗费/万元	61.5185	64.85	66.8287	54.3975	77.9448
TAC/万元	89.5873	92.725	97.3293	79.3016	108.151
TAC比较/%	112.97	116.9	122.7	100	136.38

结构为ERA-DWDC,说明这种隔离壁在塔内下置的结构与该理想物系的相对挥发度排序相互有利,能极大促进全塔耦合,产生非常有益的效果。

此外,根据表2给出的不同分离结构的反应蒸馏塔反应板的平均反应速率可以得出,ERA-DWDC的反应板平均反应速率最高,进一步说明这种分离拓扑结构能够有效强化蒸馏塔物质和能量耦合,提升反应板效率,而且所用塔板数最少,这几点综合起来可以说明过量技术的引入以及合理的拓扑结构选择给较不利相对挥发度排序物系的分离带来极大的提升,是适用于分离较不利相对挥发度排序物系的非常有效的塔结构。

### 4 结论

对于较不利相对挥发度排序物系,针对常规反应精馏缺陷,从理论层面剖析,设计理想物系过量进料反应隔离壁蒸馏塔,分析比较常规反应蒸馏塔、双塔外部环流反应蒸馏塔与反应物过量进料的反应隔离壁蒸馏塔的稳态性能。所得结果显示,最轻组分A进料过量的反应隔离壁蒸馏塔具有最小的年总成本,证明此种结构能够同时强化物质耦合和能量耦合,具有优越的稳态性能。

### 参考文献

- [1] Agreda V H, Partin L R, Heise W H. High-purity methyl acetate via reactive distillation [J]. Chemical Engineering Progress, 1990, 86(2): 40-46.
- [2] Stankiewicz A. Reactive separations for process intensification: An industrial perspective [J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(3): 137-144.
- [3] Hiwale R S, Bhate N V, Mahajan Y S, et al. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2004, 2(1): 9-60.
- [4] Eleftheriades N M, von Blottnitz H. Thermodynamic and kinetic considerations for biodiesel production by reactive distillation [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2013, 32(2): 373-376.
- [5] Chen H, Huang K, Zhang L, et al. Reactive distillation columns with a top-bottom external recycle [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(44): 14473-14488.
- [6] Luyben W L. Economic and dynamic impact of the use of excess reactant in reactive distillation systems [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(8): 2935-2946.
- [7] Tung S T, Yu C C. Effects of relative volatility ranking to the design of reactive distillation [J]. AIChE Journal, 2007, 53(5): 1278-1297.
- [8] Wang S J, Huang H P, Yu C C. Design and control of an ideal reactive divided-wall distillation process [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2011, 6(3): 357-368.