

乙酸甲酯外部环流隔离壁反应蒸馏塔的设计与比较

熊小然,苑 杨,陈海胜,张 亮,王韶锋,黄克谨*

(北京化工大学信息科学与技术学院,北京 100029)

摘要:选择了3种不同的外部环流设计并采用隔离壁蒸馏塔的拓扑结构。以乙酸和甲醇酯化反应生成乙酸甲酯和水反应体系为例,分别设计了底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔、中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔和双环流隔离壁反应蒸馏塔,并对其稳态性能进行了分析与比较。结果显示,双环流隔离壁反应蒸馏塔能够最大限度地强化内部物质和能量耦合,因而拥有最佳的稳态性能。

关键词:隔离壁反应蒸馏塔;较不利相对挥发度;外部环流;过程设计;性能比较

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0148-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.035

Design and comparison of methyl acetate external circulation dividing-wall reactive distillation column

XIONG Xiao-ran, YUAN Yang, CHEN Hai-sheng, ZHANG Liang, WANG Shao-feng, HUANG Ke-jin*
(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three different external circulation arrangements are adopted and the topological structure of dividing-wall distillation column is adopted. Taking the esterification of acetic acid and methanol as an illustrative example, three dividing-wall reactive distillation columns are designed, one with an external circulation from the bottom to the medium stage of the prefractionator, one with an external circulation from the medium stage of the main column to the medium stage of the prefractionator, and one with double external circulation. Their steady-state performances are analyzed and compared. Results show that the column designed with double external circulation can furthest reinforce integration of internal mass and energy, therefore it has the best steady-state performance among the three columns.

Key words: dividing-wall reactive distillation column; unfavorable relative volatilities; external circulation; process design; performance comparison

作为一种有效的过程强化技术,反应蒸馏塔已被成功地应用于化学工业中,通过将反应与分离操作合理地整合到一个单元装置中,可实现大幅度地降低设备投资成本和操作能耗的目的。然而,对于具有较不利相对挥发度排序(反应物为次轻和最重组分,生成物为最轻和次重组分)的四元反应物系的分离问题,常规反应蒸馏塔却极易出现反应物在塔中以及塔底堆积的现象,这必将对塔内的物质和能量耦合产生不利的影响,并最终导致操作费用的提高。

前人曾提出了多种克服这种局限性的方法,比如多进料策略^[1-5],即通过配置多股进料来提高反应操作的转化率。虽然此种策略有助于提高反应蒸馏塔的系统性能,但却增加了系统的复杂度,给反应蒸馏塔的稳定操作带来了不确定性。又比如反应物过量技术^[6-8],该策略在一定程度上消除了不利的

热力学特性的影响,但它会导致额外的设备投资成本与操作能耗。最近,Chen等^[9]针对具有较不利相对挥发度排序的四元反应物系的分离问题,设计了一种带外部环流的反应蒸馏塔。通过与常规反应蒸馏塔的比较,证实了外部环流的引入确实能够有效强化系统内部的物质和能量耦合。为了进一步研究不同外部环流结构对系统稳态性能的影响,本文中以乙酸和甲醇的酯化反应这一具有较不利相对挥发度排序的四元反应系统为例,设计了3种不同的外部环流隔离壁反应蒸馏塔,并就其稳态性能进行了比较。

1 3种外部环流隔离壁反应蒸馏塔及其设计方法

1.1 常规反应蒸馏塔的缺陷

当常规反应蒸馏塔被用于分离具有较不利相对

收稿日期:2017-04-06

基金项目:国家自然科学基金项目(21076015,21376018,21576014,21676011);中央高校基本科研业务费专项资金(ZY1503)

作者简介:熊小然(1992-),女,硕士生;黄克谨(1963-),男,博士,教授,研究方向为化工过程系统工程,通讯联系人,010-64437805,huangkj@mail.buct.edu.cn。

挥发度排序的四元反应物系 $A+B \rightleftharpoons C+D$ (其中, 反应物 A 和 B 分别为次轻和最重组分, 产物 C 和 D 分别为最轻和次重组分) 时, 未反应的反应物 B 会逐渐在塔底堆积, 未反应的反应物 A 则会在塔的中部堆积。这种现象显然不利于反应转化率的提高, 不可避免地造成系统稳态性能的降低。虽然堆积在反应段的反应物 A 在回流的作用下可以部分返回至反应段, 但是堆积在塔底的反应物 B 却很难通过再沸器热负荷的提高返回到反应段。

1.2 3种外部环流隔离壁反应蒸馏塔

提高反应精馏塔稳态性能的关键在于将未转化的反应物重新环流至反应段。由于未转化的次轻的反应物堆积在反应段的中部, 很难有效采出, 故需要在反应蒸馏塔内部设置一块垂直的隔离壁, 即采用隔离壁蒸馏塔的拓扑结构将未转化的次轻的反应物在隔离壁右侧提纯, 然后再借助于外部环流返回到隔离壁左侧的反应段。如图 1 所示, 基于未转化反应物的分布, 可以给出如下 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔的结构。

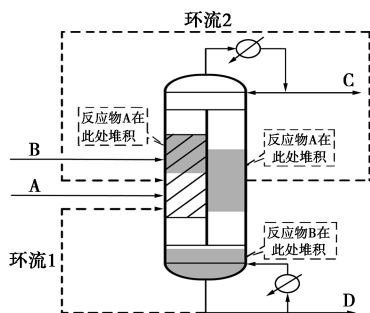


图 1 外部环流隔离壁反应蒸馏塔的结构

第一种是底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔。在这种结构中, 只将堆积在塔底的未转化的最重的反应物回流至隔离壁左侧的反应段, 也就是图 1 中虚线 1 所示的外部环流, 而次重的反应产物从隔离壁右侧中部采出。

第二种是中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔。在这种结构中, 只将在隔离壁右侧被提纯的次轻的反应物回流至隔离壁左侧的反应段, 即图 1 中虚线 2 所示的外部环流。

第三种是双环流隔离壁反应蒸馏塔。双外部环流是指从塔底及隔离壁右侧中部引出 2 股环流, 分别将各自区域内未转化的反应物环流至隔离壁左侧的反应段, 即图 1 中虚线 1 和虚线 2 所示的 2 股环流。由于能将塔中未转化的次轻的反应物和塔底未转化的最重的反应物同时环流回隔离壁左侧的反应段, 因而有助于反应转化率的提高。

1.3 3种外部环流隔离壁反应蒸馏塔的设计方法

图 2 给出了外部环流隔离壁反应蒸馏塔的设计流程。为了降低整个优化流程的计算量, 人为设定这 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔的总塔板数以及催化剂总量保持一致。在保证这 2 个参数相同的前提下, 只需要比较这 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔的再沸器热负荷就可以给出其稳态性能的评价。

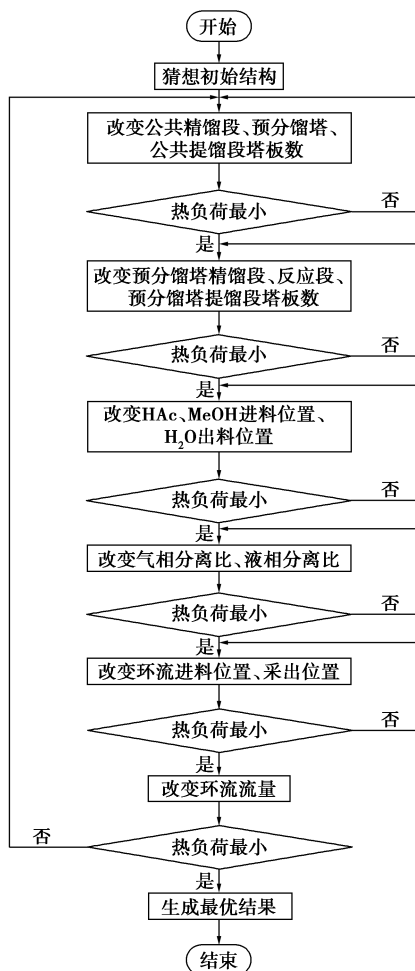


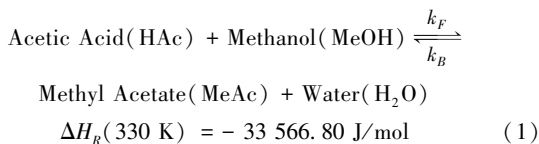
图 2 外部环流隔离壁反应蒸馏塔的设计方法

设计变量可分为结构设计变量和操作设计变量。结构设计变量包括公共精馏段的塔板数、公共提馏段的塔板数、隔离壁左侧的精馏段、反应段与提馏段的塔板数、隔离壁右侧的塔板数、侧线采出位置。操作设计变量包括外部环流的流量、液相分离比和气相分离比。首先, 选取一个简单的系统设计作为初始设计进行结构设计变量和操作设计变量的迭代, 直至再沸器的热负荷达到最小为止。

2 乙酸与甲醇的酯化反应

本文中以乙酸与甲醇的酯化反应为例, 设计并比较了上述 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔。该反

应为放热反应,反应方程式如下:



反应物质 HAc、MeOH、MeAc 和 H₂O 的沸点分别是 118.01、64.53、57.03、100.02℃,可以看出,反应物 HAc 和 MeOH 分别为最重和次轻组分,产物 MeAc 和 H₂O 分别为最轻和次重组分,显然该反应物系具有较不利相对挥发度的排序。本文中采用 Aspen Plus 来搭建 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔的稳态模型,选择 UNIQUAC 物性方法来计算反应组分的活度系数。系统的设计规定和操作条件如表 1 所示。

表 1 系统设计规定和操作条件

参数	数值
系统压力/kPa	101.325
总塔板数	62
催化剂总量/m ³	2.4225
HAc 进料流量/(kmol·h ⁻¹)	50.0
MeOH 进料流量/(kmol·h ⁻¹)	50.0
产品摩尔分数要求/%	
MeAc	98.0
H ₂ O	98.0

反应速率可通过以下公式计算:

$$\text{rate}_{\text{MeAc},j} = M_j(k_{F,j}a_{\text{HAc}}a_{\text{MeOH}} - k_{B,j}a_{\text{MeAc}}a_{\text{W}})$$

$$k_{F,j} = (2.961 \times 10^4) e^{-49\,190/(RT_j)}$$

$$k_{B,j} = (1.348 \times 10^6) e^{-69\,230/(RT_j)} \quad (2)$$

3 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔的稳态设计

依据图 2 所示的系统开发策略分别对上述 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔进行了综合与设计。图 3~图 5 中分别给出了所得到的塔底-中部环流隔离壁反应蒸馏塔、中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔以及双环流隔离壁反应蒸馏塔的最优结构。在这里,它们的总塔板数均规定为 62,催化剂总量也均规定为 2.422 5 m³。不难看到,在这 3 个系统中所得到的反应产物,MeAc 和 H₂O 的浓度均达到了设计要求。对于底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔,外部环流从底部抽出并环流回隔离壁左侧反应段的第 57 块塔板,环流流量为 14 kmol/h。对于中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔,外部环流从隔离壁右侧的第 35 块塔板抽出,然后环流回隔离壁左侧反应段的第 34 块塔板,环流流量为 3.3 kmol/h。对

于双环流隔离壁反应蒸馏塔,一股外部环流从隔离壁右侧的第 27 块塔板抽出,然后环流回隔离壁左侧反应段的第 17 块塔板,环流流量为 3 kmol/h。另一股外部环流则从塔底抽出,然后环流到隔离壁左侧反应段的第 54 块塔板,环流流量为 8.756 kmol/h。

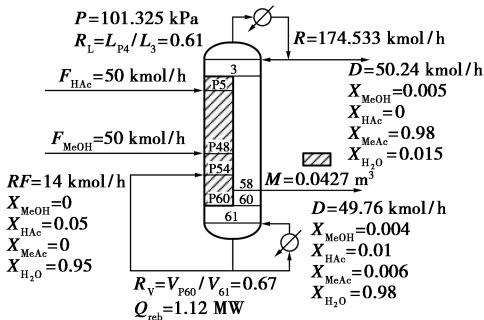


图 3 底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔

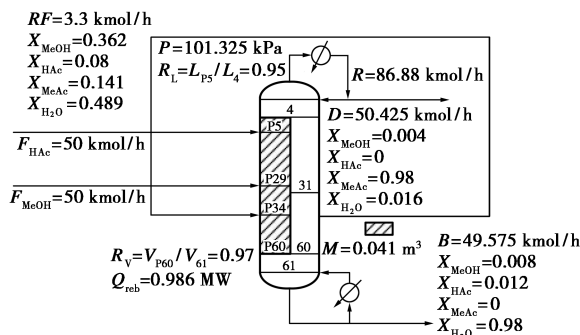


图 4 中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔

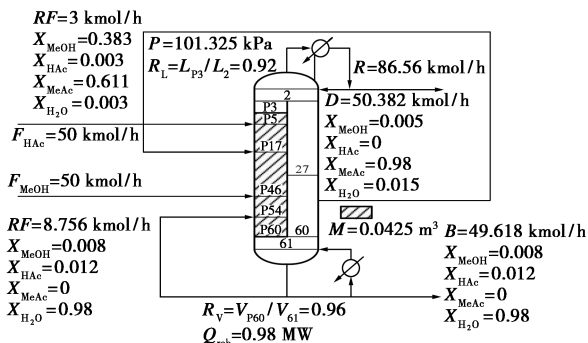


图 5 双环流隔离壁反应蒸馏塔

4 3 种外部环流隔离壁反应蒸馏塔的比较

图 6~图 8 分别给出了底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔、中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔以及双环流隔离壁反应蒸馏塔的反应段液相组成分布和净反应速率。从图中可以看出,外部环流对反应段液相组成分布和净反应速率有着显著的影响,表明它是一个有效的结构设计变量。底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔、中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔以及双环流隔离壁反应蒸馏塔的再沸器热负荷

分别为 1.120、0.986、0.980 MW。后二者相较于前者操作能耗分别减少了 11.9% 和 12.5%，这一结果再一次印证了外部环流是一个有效的结构设计变量的结论。

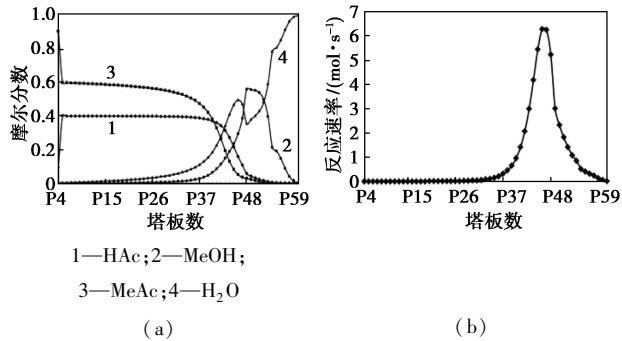


图6 底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔液相组成分布和净反应速率

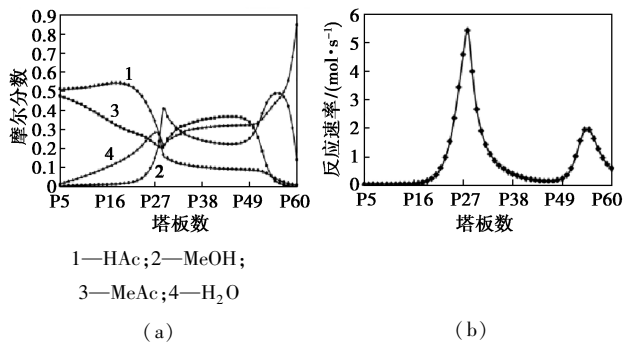


图7 中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔液相组成分布和净反应速率

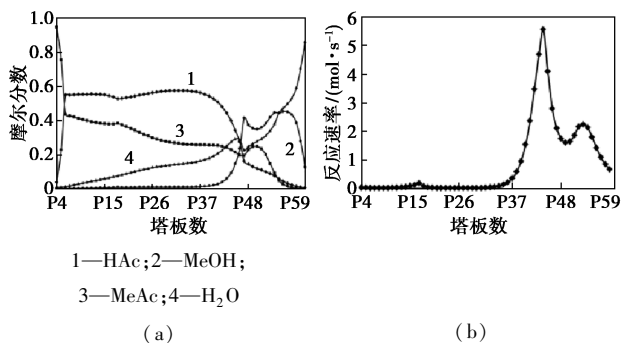


图8 双环流隔离壁反应蒸馏塔液相组成分布和净反应速率

双环流隔离壁反应蒸馏塔相对于底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔与中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔来说,具有最高的稳态性能,即具有最小的设备投资成本与操作能耗。其中的原因可解释如下,底部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔和中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔都只是把反应蒸馏塔中堆积的某一种未转化的反应物环流回了隔离壁左侧反应段中,而双环流隔离壁反应蒸馏塔则将 2 部分未转化

的反应物都环流回了隔离壁左侧反应段,显然能够更大程度地加强系统的内部物质和能量耦合,进而提高反应的转化率。因此,对于具有较不利相对挥发度排序的四元反应系统的分离问题,应当尽可能利用外部环流来挖掘反应操作与分离操作相互协调的潜力。

5 结论

以乙酸与甲醇的酯化反应为例,设计了 3 种具有不同外部环流结构的隔离壁反应蒸馏塔,分析并比较了外部环流形式对系统稳态性能的影响。所得结果显示了双环流隔离壁反应蒸馏塔优于底部-中部和中部-中部环流隔离壁反应蒸馏塔,充分表明了外部环流的引入能够显著影响反应操作与分离操作之间的物质与能量耦合,是一个非常有效的结构设计变量。对于具有较不利相对挥发度排序的反应物系的分离问题,应该充分利用外部环流挖掘其综合与设计的内在潜力。

参考文献

- [1] Kiss A A.Reactive distillation technology[M].Process Intensification Technologies for Biodiesel Production.Springer International Publishing,2014:251-274.
- [2] And D B K,Luyben W L.Design of distillation columns with external side reactors[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2004,43(25):8049-8056.
- [3] De Jong W,Marcotullio G.Process for the production of furfural from pentoses and/or water soluble pentosans;US,9006471[P].2015-04-14.
- [4] Eleftheriades N M,Blottnitz H V.Thermodynamic and kinetic considerations for biodiesel production by reactive distillation[J].Environmental Progress & Sustainable Energy,2013,32(2):373-376.
- [5] Wei H Y,Rokhmah A,Handogo R,et al.Design and control of reactive-distillation process for the production of diethyl carbonate via two consecutive trans-esterification reactions[J].Journal of Process Control,2011,21(8):1193-1207.
- [6] Agirre I,Barrio V L,Güemez B,et al.Catalytic reactive distillation process development for 1,1 diethoxy butane production from renewable sources[J].Bioresource Technology,2011,102(2):1289-1297.
- [7] 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.
- [8] Cheng K,Wang S J,Wong D S H.Steady-state design of thermally coupled reactive distillation process for the synthesis of diphenyl carbonate[J].Computers & Chemical Engineering,2013,52(10):262-271.
- [9] 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. ■