

# 共沸-反应精馏隔壁塔制备乙酸乙酯的实验与模拟研究

李春利<sup>1,2\*</sup>, 董立会<sup>1</sup>, 马帅明<sup>1</sup>, 姜挺<sup>1</sup>, 闫磊<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学, 天津 300130; 2. 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130)

**摘要:**针对反应精馏中部分物系存在反应物与生成物相对挥发度较小、难以分离的问题, 提出共沸-反应精馏隔壁塔结构。以酯化法制备乙酸乙酯为研究对象, 对共沸-反应精馏隔壁塔的操作性能进行了分析。在搭建的 1 套反应精馏隔壁塔实验装置内进行了相应的实验研究, 并用 Aspen Plus 进行了模拟, 模拟结果与实验结果一致性良好; 对共沸剂用量、液相分配比、塔顶回流比以及原料乙酸质量分数等因素的影响进行了模拟研究; 对共沸-反应精馏隔壁塔进行了节能分析。与传统反应精馏相比, 共沸-反应精馏隔壁塔可实现重组分乙酸和中间组分水的清晰分离, 有效避免中间组分的返混, 提高热力学效率。

**关键词:**反应精馏隔壁塔; 乙酸乙酯; 模拟; 节能

**中图分类号:** TQ028.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)10-0197-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.047

## Experiment and simulation study of azeotropic-reactive distillation dividing wall column for production of ethyl acetate

LI Chun-li<sup>1,2\*</sup>, DONG Li-hui<sup>1</sup>, MA Shuai-ming<sup>1</sup>, JIANG Ting<sup>1</sup>, YAN Lei<sup>1</sup>

(1. Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** The relative volatility between the reactant and the product is close to 1 for some mixtures, so they are hard to separate clearly by reactive distillation. The azeotropic-reactive distillation dividing wall column structure is proposed to solve such difficulties. Taking the synthesis of ethyl acetate with the esterifying method as study object, the operational performance of azeotropic-reactive dividing wall column is analyzed. An azeotropic-reactive dividing wall column experimental equipment is built up. The synthesis of ethyl acetate is studied through experiment in this equipment and also simulated by Aspen Plus. The results of simulation agree with the experiment ones very well. The influences of the amount of azeotropic agent, liquid phase split ratio, reflux ratio and the concentration of acetic acid in feedstock are simulated by Aspen Plus. The energy saving analysis is carried out for the azeotropic-reactive distillation dividing wall column. Compared with the traditional reactive distillation, the azeotropic-reactive dividing wall column can achieve clear separation between the heavy component acetic acid and intermediate component water, avoid the back-mixing of the intermediate components effectively, and improve thermodynamic efficiency.

**Key words:** reactive distillation dividing-wall column; ethyl acetate; simulation; energy saving

反应精馏(RD)是一种反应与分离同时进行的精馏技术,可提高反应转化率,降低分离能耗。近年来隔壁塔(DWC)因其分离多组分混合物、低能耗、低设备投资以及高热力学效率等优点受到了国内外研究学者的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。反应精馏隔壁塔(RDWC)是将反应精馏与隔壁塔结合的新型热耦合塔<sup>[4-6]</sup>,同时具有反应精馏和隔壁塔的优点,节能效果良好,应用范围广泛,如酯的合成与分解、醚的合成与分解、烃类加氢反应、生物柴油的制备<sup>[7-9]</sup>等,具有良好的发展前景。孙兰义等<sup>[10]</sup>在反应精馏隔壁塔中代替常规反应精馏塔和甲醇回收塔,利用酯交换反应生成乙酸正丁酯和甲醇,有效降低了设备费和操作费。Santaella等<sup>[11]</sup>对比了传统两塔精馏、反应精馏、反应变压精馏和反应精馏隔壁塔4种不同的乙酸乙酯生产路线,最终确定反应精馏隔壁塔最优。

## 1 共沸-反应精馏隔壁塔的提出

对于由 A、B 为反应物生成 C、D 的反应,反应物 A 过量,  $\alpha_C < \alpha_D < \alpha_A$ , 当生成物 D 与反应物 A 的相对挥发度接近于 1 时,生成物 D 与反应物 A 难以分离,故加入第三组分 E 充当共沸剂,使共沸剂 E 与生成物 D 形成最低共沸物,且满足  $\alpha_C < \alpha_{D,E} < \alpha_A$ ,从而增大 D 与 A 的相对挥发度,如图 1 所示。针对上述反应物系的特点,提出共沸-反应精馏隔壁塔

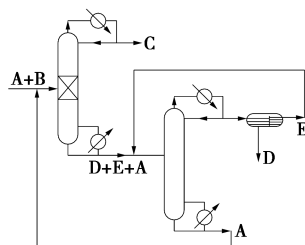


图 1 传统反应精馏流程

收稿日期:2017-03-02;修回日期:2017-07-04

基金项目:河北省重点研发计划项目(16964502D);河北省重点基础研究项目(16214505D)

作者简介:李春利(1963-),男,博士,教授,研究方向为化工节能技术,通讯联系人,022-60204303,ctstlcl@163.com。

(A-RDWC)结构,如图 2 所示。

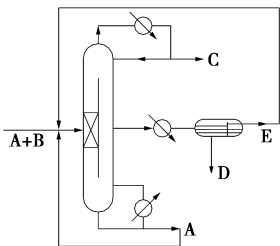


图 2 共沸-反应精馏隔壁塔流程

本文中选取乙酸和乙醇的酯化反应为研究对象,提出共沸-反应精馏隔壁塔制备乙酸乙酯工艺(如图 3 所示)。一方面利用反应精馏将生成物水和乙酸乙酯及时分离出来,促进反应的正向进行,提高转化率和塔顶粗酯中乙酸乙酯的含量,并降低塔顶回流比;另一方面以乙酸正丁酯为夹带剂,将生成物水以最低共沸物的形式在主塔段侧线分离出来,增大中间组分水与重组分乙酸的相对挥发度。

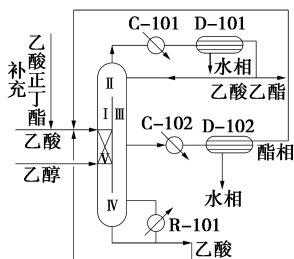
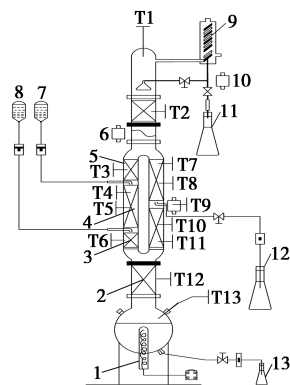


图 3 A-RDWC 制备乙酸乙酯的工艺流程

## 2 共沸-反应精馏隔壁塔的实验研究

共沸-反应精馏隔壁塔的实验装置如图 4 所示,材质为 316L 不锈钢,塔内填充 3×30 环 316L 不锈钢填料。选择强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst



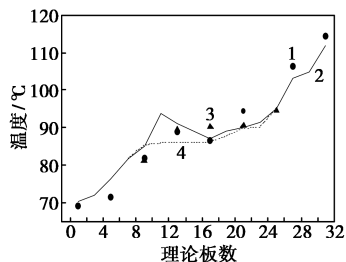
1—塔釜;2—公共提馏段;3—预分馏段;4—反应段;  
5—预分馏段;6—公共精馏段;7—乙酸进料罐;8—乙醇进料罐;  
9—冷凝器;10—回流比控制器;11—塔顶产品采出口;  
12—侧线产品采出口;13—塔釜产品采出口

图 4 共沸-反应精馏隔壁塔实验装置

15 为催化剂。乙酸、乙醇流量分别为 7、5 mL/min。系统稳定 1 h 后操作参数如下:塔顶回流比  $R$  为 4,液相分配比  $R_L$ (进入预分馏段的液相流量占总液相流量的比例)为 0.64,侧线采出比  $R_S$ (侧线液相采出量与液相总流量的比值)为 0.25。实验中塔顶、侧线和塔釜产品组成见表 1,温度测量点的位置分布见图 4,温度分布见图 5。

表 1 A-RDWC 塔顶、侧线、塔釜温度与产品组成

理论板数	实验	模拟		
塔顶温度/°C	69.4	70.2		
侧线温度/°C	89.6	87.9		
塔釜温度/°C	114.4	111.9		
塔顶产品组成(质量分数)/%				
EA	0.709	0.704		
ETOH	0.233	0.217		
H <sub>2</sub> O	0.058	0.079		
侧线产品组成(质量分数)/%				
	酯相	水相	酯相	水相
BA	0.926	0.031	0.909	0.021
H <sub>2</sub> O	0.035	0.894	0.027	0.867
EA	0.04	0	0.004	0
ETOH	0.035	0.075	0.06	0.112
塔釜产品组成(质量分数)/%				
AA	0.895	0.886		
H <sub>2</sub> O	0.024	0.038		
BA	0.081	0.078		



1—实验;2—模拟;3—实验主塔段;4—模拟主塔段

图 5 共沸-反应精馏隔壁塔的温度分布

## 3 模型选择

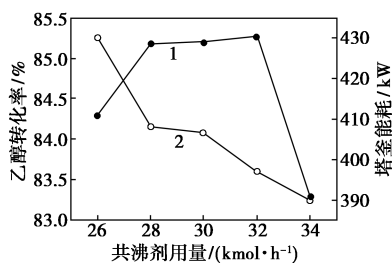
使用 Aspen Plus,选择 Radfrac 模块对该共沸-反应精馏隔壁塔进行相应的模拟计算。由于乙酸乙酯的合成过程存在很强的非理想性,且乙酸分子在气相中存在缔合现象,因此采用 NRTL-HOC 物性方法,反应动力学数据参考文献[12]。采用四塔模型<sup>[13]</sup>,模拟过程中操作条件采用 A-RDWC 小试实验的操作条件,塔顶、侧线和塔釜产品组成见表 1,塔内的温度分布见图 5。结果表明,模拟与实验结果一致性良好,因此采用模拟进行 A-RDWC 的优化研究。

## 4 共沸-反应精馏隔壁塔模拟优化

乙醇流量为 100 kmol/h, 乙酸相对乙醇过量 20%; 以粗酯中 EA 质量分数大于 90%, 侧线 AA 质量分数低于 0.001% 为约束条件, 进行共沸剂用量、液相分配比、塔顶回流比和乙酸原料浓度影响的研究。

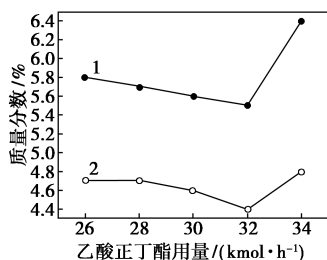
### 4.1 共沸剂乙酸正丁酯用量的影响

塔釜能耗和原料乙醇转化率与共沸剂用量的关系如图 6 所示, 塔釜能耗随共沸剂用量的增加而降低, 原料乙醇的转化率随共沸剂用量的增大先增大后减小。塔顶粗酯中水和乙醇含量与共沸剂用量的关系如图 7 所示, 粗酯中水和乙醇含量随共沸剂用量增加先下降后上升。这是因为夹带剂用量越多, 从侧线分出的水量越大, 塔顶需要回流的粗酯量也就越少, 所需塔釜能耗也相应越少; 另外由于及时移出反应生成的水, 可促进反应的正向进行, 提高反应物乙醇的转化率, 因此塔顶粗酯中乙醇和水的含量首先呈降低趋势。



1—乙醇转化率; 2—塔釜能耗

图 6 共沸剂用量与塔釜能耗和乙醇转化率的关系

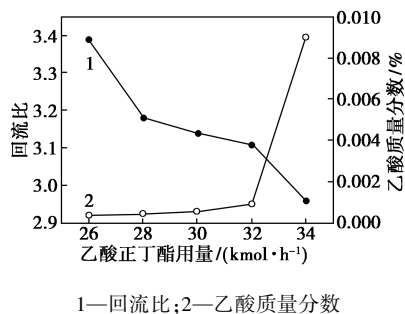


1—水; 2—乙醇

图 7 共沸剂用量与粗酯中水和乙醇质量分数的关系

共沸剂用量与塔顶回流比以及侧线中乙酸含量关系如图 8 所示, 当共沸剂用量大于 32 kmol/h 时, 侧线乙酸含量急剧增大。由于乙酸在侧线的损失, 使得乙醇与乙酸无法进行充分反应, 因此在共沸剂用量大于 32 kmol/h 时乙醇转化率出现降低趋势, 塔顶粗酯中乙醇和水的含量出现上升趋势。综上所

述, 共沸剂的最佳用量为 32 kmol/h。

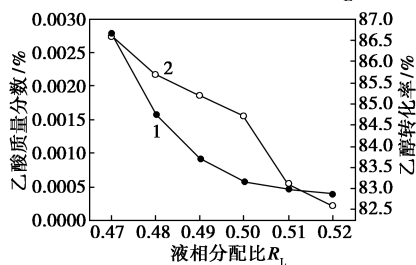


1—回流比; 2—乙酸质量分数

图 8 共沸剂用量与回流比和侧线乙酸质量分数的关系

### 4.2 液相分配比 $R_L$ 的影响

侧线乙酸含量和乙醇转化率与液相分配比  $R_L$  的关系如图 9 所示。液相分配比  $R_L$  越大, 预分馏段轻组分与重组分的分割越清晰, 侧线中乙酸含量越低; 但乙醇转化率随液相分配比  $R_L$  的增大而降低, 这是因为产物乙酸乙酯的回流量过大阻碍反应正向进行。综合考虑, 选择液相分配比  $R_L$  为 0.49。

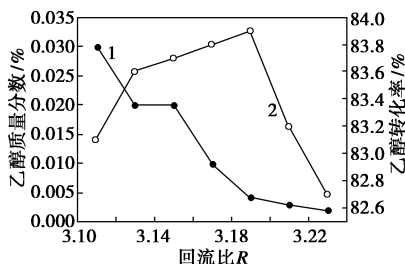


1—乙酸质量分数; 2—乙醇转化率

图 9 液相分配比  $R_L$  与侧线乙酸质量分数和乙醇转化率的关系

### 4.3 塔顶回流比 $R$ 的影响

回流比  $R$  与侧线乙醇含量和乙醇转化率的关系如图 10 所示。当回流比过小时, 轻组分与中间组分的分离不清晰, 侧线中乙醇含量升高; 而当回流比过大时, 大量的乙酸乙酯回流进入反应区导致反应逆向进行, 乙醇转化率降低, 因此回流比为 3.18。



1—乙醇质量分数; 2—乙醇转化率

图 10 回流比与侧线乙醇质量分数和乙醇转化率的关系

### 4.4 乙酸原料浓度的影响

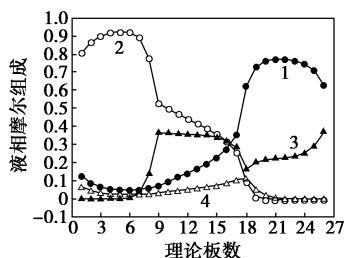
分别对原料乙酸的纯度(含水量)为 90%、95%、100%时共沸剂用量进行优化。原料乙酸的纯度与共沸剂最佳用量以及对应的乙醇转化率、塔釜能耗关系如表 2 所示。结果表明,原料乙酸含水量越多,所需共沸剂越多,塔釜能耗越高,原料乙醇的转化率越低。

表 2 乙酸原料纯度的影响

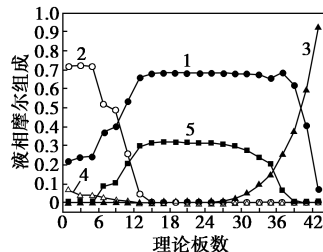
乙酸质量 分数/%	共沸剂用量/ (kmol·h <sup>-1</sup> )	转化率/ %	塔釜能耗/ kW
85	32	85.2	397
90	21	85.9	380
95	14	86.4	362
100	9	87.6	346

### 5 节能分析

传统反应精馏与 A-RDWC 的液相摩尔组成分布如图 11 所示。通过浓度分布图可知,A-RDWC 的塔釜中乙酸的摩尔分数大于 90%,实现了重组分乙酸和中间组分水的清晰分离;传统反应精馏塔内中间组分的含量先升高,在接近塔釜时开始下降,存在严重的返混问题,而 A-RDWC 可有效减少中间组分的返混程度,因此 A-RDWC 可显著提升热力学效率,从而降低塔釜能耗。



1—WATER;2—EA;3—AA;4—ETOH  
(a) 传统反应精馏



1—WATER;2—EA;3—AA;4—ETOH;5—BA  
(b) 共沸-反应精馏隔壁塔

图 11 塔内液相摩尔组成分布

### 6 结论

(1) 针对反应精馏中部分物系反应物与生成物

相对挥发度较小、难以清晰分离的问题,以酯化法制备乙酸乙酯为研究物系,提出共沸-反应精馏隔壁塔结构。

(2) 共沸剂的最佳用量为 32 kmol/h,液相分配比  $R_L$  为 0.49,回流比  $R$  为 3.18 时,分离效果最佳,塔釜能耗最低;原料乙酸质量浓度越小,所需夹带剂用量越多,塔釜能耗越高,原料乙醇的转化率越低。

(3) 与传统反应精馏相比较,A-RDWC 可实现重组分乙酸和中间组分水的清晰分离,有效降低中间组分的返混程度,提高热力学效率。

### 参考文献

- [1] Asprion N, Kaibel G. Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2010, 49(2): 139-146.
- [2] Ömer Yildirim, Kiss A A, Kenig E Y. Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities [J]. Separation & Purification Technology, 2011, 80(3): 403-417.
- [3] Qian X, Jia S, Luo Y, et al. Selective hydrogenation and separation of C<sub>3</sub> stream by thermally coupled reactive distillation [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2015, 99: 176-184.
- [4] Kiss A A, Segovia-Hernández J G, Costin S, et al. Reactive DWC leading the way to FAME and fortune [J]. Fuel, 2012, 95(1): 352-359.
- [5] Sun L, Bi X. Shortcut method for the design of reactive dividing wall column [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(6): 2340-2347.
- [6] Kang D, Lee J W. Graphical design of integrated reaction and distillation in dividing wall columns [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(12): 3175-3185.
- [7] Hernández S, Sandoval-Vergara R, Barroso-Muñoz F O, et al. Reactive dividing wall distillation columns: Simulation and implementation in a pilot plant [J]. Chemical Engineering & Processing, 2009, 48(1): 250-258.
- [8] Kiss A A, Suszwalak J P C. Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column [J]. Computers & Chemical Engineering, 2012, 38(10): 74-81.
- [9] Ignat R M, Kiss A A. Optimal design, dynamics and control of a reactive DWC for biodiesel production [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2013, 91(9): 1760-1767.
- [10] 孙兰义,王汝军,张月明,等.反应精馏隔壁塔应用于酯转换过程的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2010, 26(5): 418-423.
- [11] Santaella M A, Orjuela A, Rincón P C N. Comparison of different reactive distillation schemes for ethyl acetate production using sustainability indicators [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2015, 96: 1-13.
- [12] Calvar N, González B, Domínguez A. Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column [J]. Chemical Engineering & Processing, 2007, 46(12): 1317-1323.
- [13] 方静,祁建超,李春利,等.隔壁塔四塔模型的设计计算 [J]. 石油化工, 2014, 43(5): 530-535. ■