

一种新型双隔壁反应精馏塔及其性能

顾克, 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:采用常规反应精馏塔系分离具有最不利相对挥发度排序的四元可逆反应物系会要求反应精馏塔侧线出料具有过低的反应物浓度, 这既不利于反应物的转化又增加了系统的能耗。为解决这一问题, 可对常规反应精馏塔系做如下改进: 从常规精馏塔引出一条气相物流加热反应精馏塔; 在两塔连接物流中引入物质传递操作; 将两塔集成于一个塔壳中, 由此给出了一种新型的双隔壁反应精馏塔。该双隔壁反应精馏塔能够容忍左隔壁顶端处轻反应物浓度较高。以四元理想反应物系的分离为例, 对常规反应精馏塔系与该双隔壁结构进行比较与分析。结果表明, 后者明显优于前者, 具有较低的设备投资与操作能耗。基于化学平衡常数和产物摩尔分数进行摄动分析, 所得结果也表明该双隔壁反应精馏塔的稳态性能具有较强的鲁棒性。

关键词:双隔壁反应精馏塔; 物质和能量耦合; 过程设计; 稳态性能; 参数分析

中图分类号: TQ021.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0202-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.044

A novel double dividing-wall reactive distillation column and its behaviors

GU Ke, 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: Separation of quaternary reversible reactants with the worst relative volatility ranking by conventional reactive distillation column system (CRDS) requires too low reactant concentration for side-line outlet of reactive distillation column, which is unfavorable to the conversion of reactants and will augment the energy consumption of the system. To solve this problem, three renovation ways can be selected: (i) a vapor flow is withdrawn from the conventional distillation column to heat the reactive distillation column; (ii) mass transfer operation is added into the interlinking flows between two distillation columns; (iii) these two columns are integrated in one shell, thereby leading to the proposal of a novel double dividing-wall reactive distillation column (DD-RDC). This DD-RDC allows a relatively high concentration profile of the lightest reactant at the top end of the left dividing wall. In terms of the separation of an ideal quaternary reacting mixture system, CRDS and DD-RDC are compared and analyzed. The obtained results show that the latter shows more advantageous over the former with reduced capital investment and operating cost. The parametric analysis is further carried out with reference to the chemical equilibrium constant and product purity. The obtained results demonstrate again that the steady-state behaviors of DD-RDC are quite robust.

Key words: double dividing-wall reactive distillation column; coupling substances with energy; process design; steady-state performance; parametric analysis

反应精馏作为典型的过程强化方式, 通过把反应操作和分离操作集成于同一个单元中提高了反应和分离操作的效率^[1-4]。四元可逆反应 $A+B \rightleftharpoons C+D$ 根据相对挥发度的排序可以分成 6 种不同的物系^[5]。针对具有最不利相对挥发度排序的反应物系(反应物 A 和 B 为最轻和最重组分, 产物 C 和 D 为次轻和次重组分), Chen 等^[6]使用单反应段外部环流反应精馏塔得到了产物 C 与 D 的混合物。为了将 C 和 D 分开, 仍需在此反应精馏塔后面加上一个常规精馏塔, 由此可以得到相应的常规反应精馏塔系(CRDS)。为了保证常规精馏塔塔顶和塔底

产物的浓度满足要求, 必须使反应精馏塔的侧线出料中反应物的浓度很低(因为反应物 A 和 B 为最轻和最重组分, 且反应精馏塔与常规精馏塔之间并不存在返回物流)。反应精馏塔侧线出料中反应物浓度过低, 一方面会导致塔底反应段中反应物 A 浓度过低, 不利于反应的进行; 另一方面也会要求系统具有过高的转化率, 增加了能耗。为解决上述问题, 本文中对 CRDS 做了有效的改进, 提出了一种新型的双隔壁反应精馏塔(DD-RDC)。通过与 CRDS 的比较, 对 DD-RDC 的稳态性能进行了评估。基于反应化学平衡常数和产物摩尔分数对 DD-RDC 的稳态

收稿日期: 2019-03-05; 修回日期: 2019-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676011); 中央高校基本科研业务费专项资金(ZY1930)

作者简介: 顾克(1993-), 男, 硕士生; 黄克谨(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工系统工程, 通讯联系人, huangkj@mail.buct.edu.cn。

性能进行了摄动分析。最后给出了 DD-RDC 的具体评价。

1 DD-RDC 的提出

CRDS 的结构如图 1(a) 所示。针对 CRDS, 本文做了如下 3 步改进。

(1) 从常规精馏塔抽出一条气相物流到反应精馏塔的侧线出料塔板, 不仅强化了两塔之间的物质与能量耦合, 还为反应物从常规精馏塔返还到反应精馏塔提供了可能性, 有助于反应精馏塔侧线出料能够容忍较多的反应物。图 1(b) 给出了该改进的示意图, 此时关系 $X_t(3) = X_t(2) > X_t(1)$ 成立 (X_t 代表 A 的最大容忍浓度, $X_t(1 \sim 6)$ 均标记在图 1 中)。

(2) 在两塔的连接物流之间引入物质传递操作, 实现 2 条物流之间的气液相平衡 [如图 1(c) 所示]。传递操作会使侧线出料中的部分反应物 A 进入气相物流 (因为气相物流中 A 的浓度低于侧线出料中 A 的浓度且 A 是最轻组分), 降低侧线出料中 A 的最大容忍浓度 [$X_t(4) < X_t(2)$] 的同时提高气相物流中 A 的浓度。气相物流中 A 的浓度提高, 使得返回反应精馏塔的 A 增多, 侧线出料塔板上 A 的最大容忍浓度提高 [$X_t(5) > X_t(3)$]。

(3) 借助于隔离壁技术可将图 1(c) 所示的 CRDS 耦合结构集成在一个塔壳中, 由此给出了 DD-RDC, 结构如图 1(d) 所示。DD-RDC 和 CRDS 耦合结构是热力学相似结构, 因此存在 $X_t(6) \approx X_t(5)$ 。DD-RDC 两隔离壁中间的分段在热力学上代替了 CRDS 耦合结构的气液相平衡区域 [此区域标记在图 1(c) 中]。双隔离壁的设置可以进一步减少资本投资 (隔离壁技术引入反应精馏塔能带来设备投资的减少和能耗的降低^[7-9])。通过以上 3 步改进, 以下关系成立: $X_t(6) \approx X_t(5) > X_t(3) = X_t(2) > X_t(1)$ 。相比于 CRDS 侧线出料, DD-RDC 左隔离壁顶端处能容忍更多的反应物 A。

2 基于四元理想反应物系的 DD-RDC 稳态性能的仿真

2.1 问题描述

四元理想反应可以表述如下:



其中反应物 A 和 B 分别为最轻和最重组分, 产物 C 和 D 分别为次轻和次重组分。

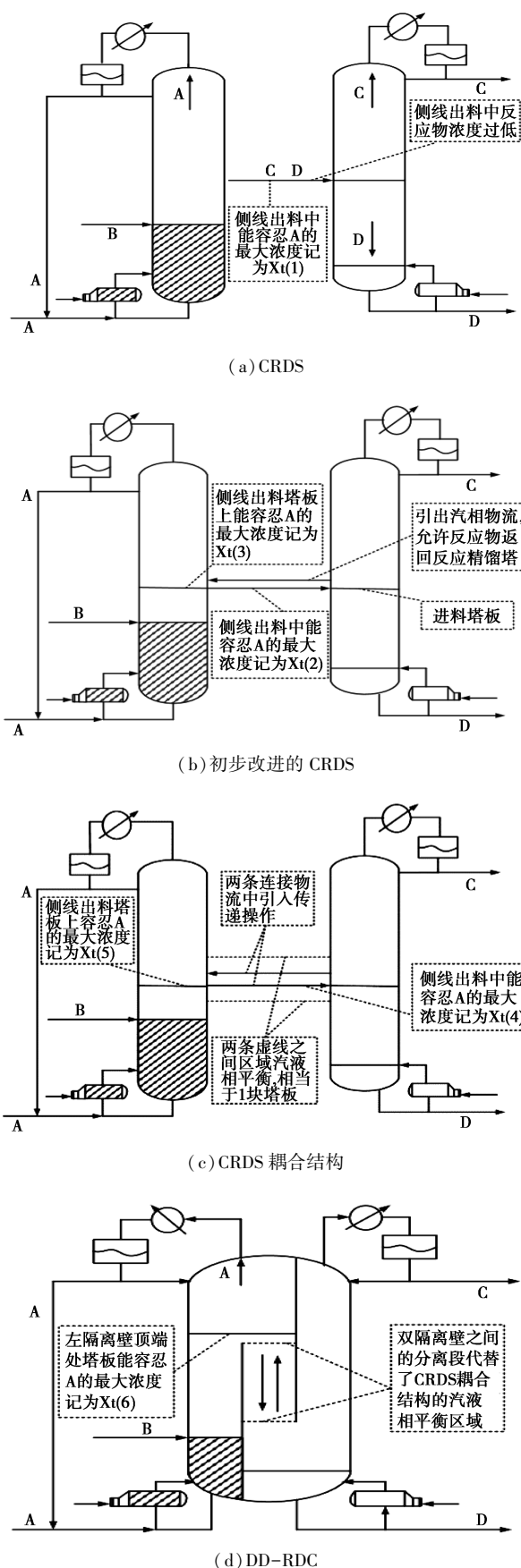


图 1 DD-RDC 的演化

反应速率 R 可采用下式进行计算:

$$R = M(k_f x_A x_B - k_b x_C x_D) \quad (2)$$

式中, M 为塔板滞液量; k_f 和 k_b 分别为前向和逆向反应速率常数。

各组分的饱和蒸汽压力 P^s 与塔板温度 T 的关系如下:

$$\ln P^s = A_{vp} - B_{vp}/T \quad (3)$$

其中 A_{vp} 和 B_{vp} 为组分的饱和蒸汽压常数。

系统的操作压力、进料状况、产物摩尔分数和物性参数示于表 1。本文中使用 Mathematica 10.0 进行稳态数学模型的求解与系统设计的搜索计算^[10]。以年总投资 TAC 为目标函数, 采用控制变量法, 对设计变量进行非线性迭代优化^[11]。CRDS 的设计变量包括反应精馏塔和常规精馏塔的塔板数, 反应段的塔板数, 侧线出料位置和常规精馏塔的进料位置, 外部环流的流量以及反应精馏塔的冷凝器回流量。常规精馏塔的回流比和再沸器功率被用作调整变量来使产物浓度满足要求。DD-RDC 的设计变量则包括气液相分离比、外部环流的流量、左侧冷凝器的回流量、反应段等各段塔板数目。右侧冷凝器的回流比和再沸器功率被用作调整变量来使产物摩尔分数满足要求。在这里, TAC 的计算采用 Douglas 的公式:

$$TAC = CI/\beta + OC \quad (4)$$

其中 CI 和 OC 分别为设备费用和操作费用, β 为投资回收期^[12]。

表 1 物性参数与操作条件

参数	数值
操作压力/ 10^5 Pa	CRDS/DD-RDC 4
反应物进料/ $(\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1})$	A 0.0126
	B 0.0126
产物摩尔分数/%	C 95
	D 95
366 K 反应速率常数/ $(\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kmol}^{-1})$	k_f 0.008
	k_b 0.004
相对挥发度	A/B/C/D 8/1/4/2
饱和蒸汽压常数	$A(A_{vp}/B_{vp})$ 13.04/3862
	$B(A_{vp}/B_{vp})$ 10.96/3862
	$C(A_{vp}/B_{vp})$ 12.34/3862
	$D(A_{vp}/B_{vp})$ 11.65/3862

2.2 CRDS 和 DD-RDC 的设计结果

图 2 给出了 CRDS 和 DD-RDC 的设计结果。对于 CRDS, 反应精馏塔共有 48 块塔板, 常规精馏

塔共有 56 块塔板。反应物 A 和 B 分别在反应精馏塔的第 48 块和 33 块塔板进料。产物 C 和 D 则从反应精馏塔的第 18 块塔板抽出并进入常规精馏塔的第 32 块板。反应精馏塔和常规精馏塔的再沸器功率分别为 3 117.31、1 090.65 kW。DD-RDC 共包含 95 块塔板。反应物 A 和 B 同时从第 40 块塔板进料并在此发生反应。左侧和右侧的再沸器功率分别为 2 024.47、1 562.62 kW。液相和气相分离比分别为 0.442 5、0.400 0。

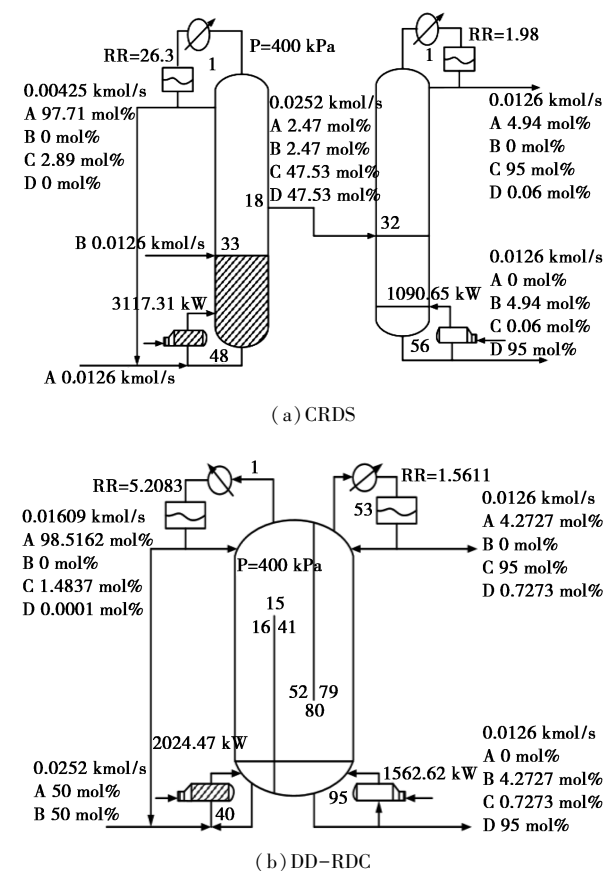


图 2 CRDS 与 DD-RDC 的最优设计

2.3 CRDS 和 DD-RDC 的性能比较与分析

表 2 比较了 CRDS 和 DD-RDC 的经济指标。

表 2 CRDS 和 DD-RDC 的稳态性能

经济指标	CRDS	DD-RDC
塔壳花费/ 10^6 美元	0.7952	0.4760
换热器花费/ 10^6 美元	0.7197	0.5271
塔板花费/ 10^6 美元	0.0312	0.0229
$CI/10^6$ 美元	1.5462	1.0260
再沸器总功率/kW	4207.96	3587.09
$OC/10^6$ 美元	1.3541	1.0959
$TAC/10^6$ 美元	1.8695	1.4378

与CRDS相比,DD-RDC在设备投资与操作能耗方面均具有明显的优势,OC、CI、TAC分别减少了19.07%、33.64%、23.09%。由此可见,DD-RDC具有更好的稳态性能。

图3给出了CRDS的反应精馏塔和DD-RDC第1~40块塔板的液相组成。CRDS反应精馏塔的第18块塔板(侧线出料塔板)上反应物A与B的摩尔分数均为2.47%[如图3(a)所示]。DD-RDC第15块塔板(左隔离壁顶端)上A的摩尔分数为15.22%[如图3(b)所示]。显然,DD-RDC左隔离壁顶端处能够容忍较多的反应物A,这说明本文中对CRDS的改进是有效的。

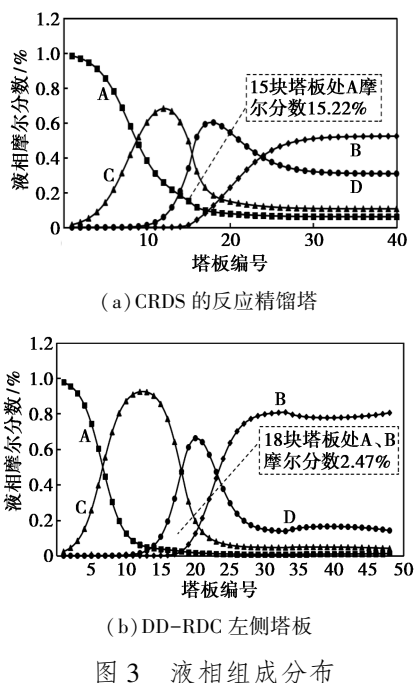


图3 液相组成分布

DD-RDC左隔离壁顶端处反应物A的浓度较高,因而也能允许左侧塔底反应段中反应物A的浓度较高,从图3中可以清楚地辨别这一倾向。在CRDS的反应段(33~48块塔板)中,A的摩尔分数均小于2.47%,而DD-RDC的反应段(第40块塔板)中A的摩尔分数为6.12%,后者远大于前者。反应段中A的摩尔分数不同会导致反应速率的差异。图4给出了CRDS和DD-RDC反应速率的比较(由于再沸器和塔板的反应速率相差过大,在这里纵坐标以对数形式给出)。DD-RDC在第40块塔板上完成全部反应(反应速率为12.06 mol/s)。CRDS在反应精馏塔的第33~48块塔板上完成反应(第48块板上反应速率为9.66 mol/s)。相比于CRDS,DD-RDC可以在再沸器中完成全部反应,不需要在塔板上安置反应段,可以节省设备投资成本

和催化剂使用量。

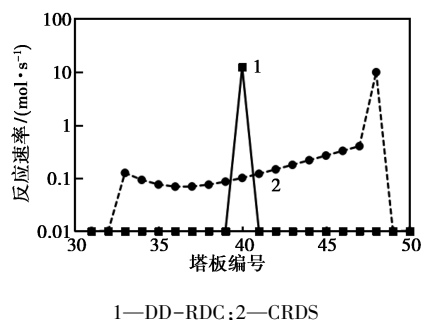


图4 反应速率的分布

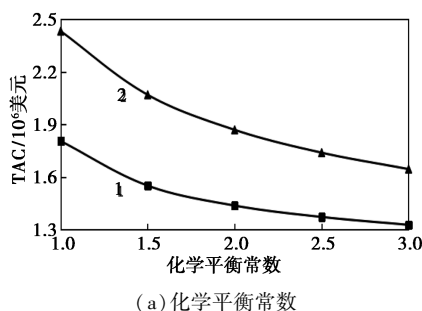
2.4 参数摄动分析

虽然DD-RDC比CRDS具有明显的优势,但是这一优势也可能会随着反应的参数或操作条件的变化而发生变化。为了更加全面地了解DD-RDC的性能,本文中基于反应的化学平衡常数(反应参数)和产物浓度(操作条件)2个参数,进一步研究了DD-RDC的有效性和鲁棒性。

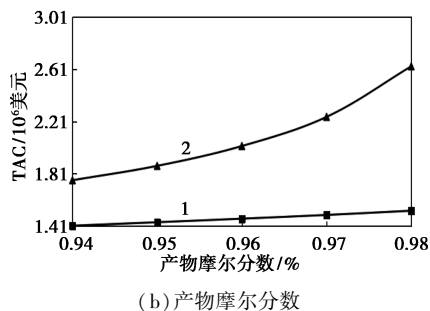
根据公式:

$$(kb)_{366\text{ K}} = (kf)_{366\text{ K}} / (k_{\text{eq}})_{366\text{ K}} \quad (5)$$

366 K时的逆向反应速率常数 $(kb)_{366\text{ K}}$ 可由366 K时前向反应速率常数 $(kf)_{366\text{ K}}$ 和化学平衡常数 $(k_{\text{eq}})_{366\text{ K}}$ 得到。当 $(kf)_{366\text{ K}}$ 固定在0.008 kmol/(s·kmol),改变化学平衡常数就可以得到相应的逆向反应速率常数^[13]。



(a) 化学平衡常数



(b) 产物摩尔分数

1—DD-RDC;2—CRDS

图5 基于化学平衡常数和产物摩尔分数的参数分析

当化学平衡常数分别为 1.0、1.5、20、2.5、3.0 时,CRDS 和 DD-RDC 的 TAC 的变化趋势示于图 5(a)。从图中可以看出,化学平衡常数的变化不能改变 DD-RDC 的稳态优势。当产物摩尔分数分别为 94%、95%、96%、97%、98% 时,CRDS 和 DD-RDC 的 TAC 的变化趋势示于图 5(b)。同样可以看到,产物摩尔分数的变化也不能改变 DD-RDC 的稳态优势。尤其需要指出的是,DD-RDC 的稳态优势(2 种结构的 TAC 之差)会随着产物摩尔分数的增加而增加。这是由于产物摩尔分数提高(大于 95%)时,CRDS 侧线出料中 A 的摩尔分数会变得更低(小于 2.47%)。因此 CRDS 的缺陷会变得更明显,而 DD-RDC 的优势也会变得更突出。

3 结论

针对具有最不利相对挥发度排序的四元可逆反应物系的分离问题,指出了常规反应精馏塔系的缺陷:为了保证常规精馏塔产物浓度满足要求,反应精馏塔侧线出料中反应物的浓度必须很低。为了解决这一问题,需要对其进行改进,即①从常规精馏塔引出一条气相物流加热反应精馏塔;②在两塔连接物流中引入物质传递操作;③将两塔集成于一个塔壳中,由此给出了一种新型的双隔壁反应精馏塔。通过四元理想反应物系的分离仿真,证实了双隔壁反应精馏塔明显优于常规反应精馏塔系,具有较低的设备投资成本与操作能耗。基于反应化学平衡常数和产物摩尔分数的摄动分析,也显示了双隔壁反应精馏塔稳态性能的优越性和鲁棒性。

(上接第 201 页)

参考文献

- [1] Han W, Kennedy E M, Kundu S K, *et al.* Experimental and chemical kinetic study of the pyrolysis of trifluoroethane and the reaction of trifluoromethane with methane [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2010, 131(7): 751-760.
- [2] Sung D J, Moon D J, Moon S, *et al.* Catalytic pyrolysis of chlorodifluoromethane over metal fluoride catalysts to produce tetrafluoroethylene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292: 130-137.
- [3] 胡子江. 四氟乙烯生产中氧含量的控制 [J]. *有机氟工业*, 2003, (1): 3-4.
- [4] 朱顺根. 有机氟化物生产过程中产生的三废及其治理方法 [J]. *有机氟工业*, 2004, (1): 41-46.
- [5] Sulzbach R A, Oberauer G. Process for separating tetrafluoroethylene from nitrogen and carbon monoxide; US, 4137055 [P]. 1979-01-

参考文献

- [1] 高鑫,赵悦,李洪,等. 反应精馏过程耦合强化技术基础与应用研究述评 [J]. *化工学报*, 2018, 69(1): 218-238.
- [2] 李柏春,韩雪萍. 醋酸仲丁酯水解反应的催化精馏过程模拟与优化 [J]. *现代化工*, 2017, 37(12): 193-196.
- [3] 张路家,顾学峰,崔若愚,等. 反应精馏在丁酮脱色中的应用 [J]. *化学试剂*, 2018, 40(6): 585-588.
- [4] 金浩,陆佳伟,汤吉海,等. 带侧线反应精馏-渗透汽化生产乙酸乙酯集成过程模拟与分析 [J]. *化工学报*, 2018, 69(8): 585-588.
- [5] 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.
- [6] Chen H S, Huang K J. Reactive distillation columns with a top-bottom external recycle [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(44): 14473-14488.
- [7] 凌笑媚,郑伟跃. 隔壁反应精馏技术进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(10): 2776-2786.
- [8] Yu J P, Shi L. Thermally coupled reactive distillation system for the separations cyclohexene/cyclohexane mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(1): 311-322.
- [9] Suo X, Ye Q. Investigation about energy saving for synthesis of isobutyl acetate in the reactive dividing-wall column [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(19): 5607-5617.
- [10] 王腾飞. 外部环流反应精馏塔的动态特性与控制 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [11] 郝洋洋,马超,熊小然. 外部环流强化乙酸丁酯反应隔壁蒸馏塔 [J]. *化学工程*, 2017, 45(12): 26-29.
- [12] 顾永军,易明. 单环流反应隔壁蒸馏塔的设计与控制 [J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(10): 162-175.
- [13] 谢沈强. 定量比较双反应段和外部环流反应精馏塔的性能 [J]. *化学工程*, 2016, 44(9): 11-17. ■
- [14] 30.
- [6] 曾本忠,朱德江. 一种四氟乙烯尾气中回收四氟乙烯的方法; CN, 200610112670.8 [P]. 2009-10-07.
- [7] 谢小刚,谭建明,李非露. 四氟乙烯生产的节能降耗 [J]. *化工生产与技术*, 2014, 21(1): 25-27.
- [8] 曾庆瑞,贺高红,李祥村,等. 用于 CO₂ 分离的 [bmim][Tf₂N]-PAN 共混膜制备及性能 [J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 87-90.
- [9] 代岩,杨晓辰,盖丽梅. 气体在聚三氟丙基甲基硅烷膜中的渗透性 [J]. *现代化工*, 2018, 38(5): 68-71.
- [10] Dai Y, Li Q, Ruan X, *et al.* Fabrication of defect-free Matrimid[®] asymmetric membranes and the elevated temperature application for N₂/SF₆ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 258-265.
- [11] Ruan X, He G, Li B, *et al.* Cleaner recovery of tetrafluoroethylene by coupling residue-recycled polyimide membrane unit to distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 124: 89-98. ■