

反应精馏隔壁塔合成氯乙酸甲酯的研究

王永威, 张雷*, 张焯
(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:以反应精馏隔壁塔工艺替代常规反应精馏工艺合成氯乙酸甲酯,并对反应精馏隔壁塔工艺流程进行优化,考察了进料位置、进料量、回流比、FS 气相分配比等对产品质量分数和能耗的影响,并得出优化后的各操作参数。在此操作参数下,隔壁反应精馏塔的产品质量分数达到 99.98%,与常规反应精馏工艺相比节约能耗 19.6%。

关键词:反应精馏隔壁塔;氯乙酸甲酯;优化;质量分数;能耗

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0222-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.047

Study on synthesis of methyl chloroacetate in a reactive distillation dividing wall column

WANG Yong-wei, ZHANG Lei*, ZHANG Ye

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Synthesis of methyl chloroacetate is carried out by the reactive rectification dividing wall column process instead of conventional reactive distillation process. The reactive rectification dividing wall column process is optimized. Influences of feed position, feed amount, reflux ratio, FS gas phase distribution ratio, etc. on the mass fraction of products and energy consumption are investigated, and the optimized operation parameters are obtained. Under the optimal operation parameters, the mass fraction of product can reach 99.98% by the reactive rectification dividing wall process, and the energy consumption is 19.6% less than that by conventional reactive distillation process.

Key words: reactive distillation dividing wall column; methyl chloroacetate; optimization; mass fraction; energy consumption

在现在的化工精馏领域中,反应精馏工艺和隔壁塔精馏工艺^[1-2]是 2 种非常重要的过程耦合方式。反应精馏工艺将反应与精馏在一个塔内有机地结合起来,使反应和分离达到相互促进的目的,从而可大幅度提高反应的转化率和生产的能力;而隔壁塔精馏工艺是将 1 块垂直隔板放置在精馏塔中,从而使 1 个精馏塔同时完成 3 个组分的分离的目的,在热力学上等同于完全热耦合塔,实现能量和物质的双重耦合,不仅降低了工艺的能耗,还节省了设备的投资。随着国际能源价格逐年上涨的总趋势,操作成本不断地增加必将导致高耗能的工业过程面临巨大的挑战。发展低能耗的热集成精馏技术和将精馏过程与其他化工过程单元集成的技术^[3-5]必将成为化工发展过程的一个重要趋势。作为一种先进的过程强化技术,反应精馏隔壁塔^[6-8]集成了反应精馏中反应和分离互相促进以及隔壁精馏中热耦合的特点,在能耗和设备集成度上均有突出优势;越来越多的学者致力于研究反应精馏隔壁塔技术,近年来

对该技术的研究成果也越来越多^[9-12]。

1 热力学模型和动力学模型

反应精馏隔壁塔的发展进程^[13]如图 1 所示。孙兰义等^[14]在图 1 反应精馏隔壁塔工艺基础上提出了如图 2 所示的反应精馏隔壁塔模型:其上部的右侧封顶,而左侧填装有反应物。通过调研了解到,目前关于反应精馏隔壁塔工艺制取氯乙酸甲酯的报

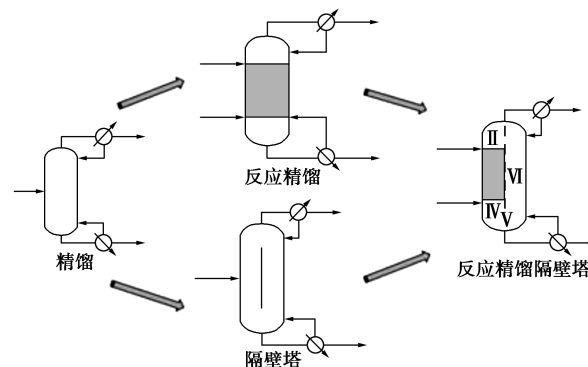


图 1 反应隔壁塔发展过程

收稿日期:2019-06-17;修回日期:2020-02-11

作者简介:王永威(1994-),男,硕士生;张雷(1967-),男,教授,博士生导师,研究方向为化工过程模拟,通讯联系人,zgc166929@sohu.com。

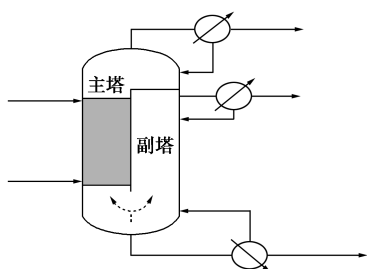
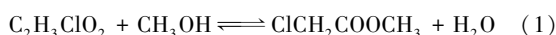


图2 反应精馏隔壁塔

道较少,因此本文中以氯乙酸甲酯转换体系为研究对象,探究反应精馏隔壁塔的操作参数对工艺过程能耗的影响。

以氯乙酸与甲醇为原料的酯化反应制备氯乙酸甲酯的反应体系可以用下式表示:



该反应体系属于可逆反应,体系中存在氯乙酸($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$)、甲醇(CH_3OH)、氯乙酸甲酯($\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$)和水(H_2O)4种组分,这4种组分构成了强液相非理想体系。由于氯乙酸甲酯-水-甲醇-氯乙酸4种组分构成非理想混合体系,以及考虑到体系缺少二元交互作用参数,最终选定UNIFAC方程进行模拟。本文中采用文献[15]中的动力学方程,表达式如式(2)所示:

$$r = k_+ c_A c_B - k_- c_C c_D \quad (2)$$

$$k_+ = 2.348 \times 10^5 \exp(-9189.32/T)$$

$$k_- = 9.683 \times 10^4 \exp(-9984.36/T)$$

式中, r 为反应速率, $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$; c 为浓度, mol/L ; T 为温度, K ; A 、 B 、 C 、 D 分别为甲醇、氯乙酸、氯乙酸甲酯、水。

2 隔壁反应精馏塔工艺

2.1 常规反应精馏模型的建立

常规反应精馏工艺是在反应精馏塔内实现反应与精馏在同一塔壳内进行,工艺流程如图3所示。反应物在反应精馏塔RD塔的反应段内分开进料,粗酯(MIX)从RD塔底部采出进入RC塔进行进一

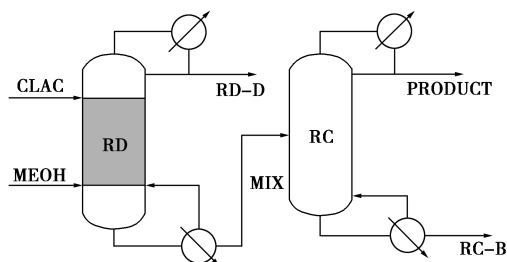


图3 常规反应精馏工艺流程

步提纯,产品从提纯塔RC顶部采出。常规反应精馏工艺操作压力为0.1 MPa;进料总流量设定为100 kmol/h,其中甲醇进料60 kmol/h。反应精馏塔(RD)的理论板数为30,氯乙酸和甲醇分开进料。提纯塔(RC)的理论板数为27,粗酯物流(MIX)进料位置为20。

2.2 隔壁反应精馏塔模型的建立

以常规工艺的各参数为基础,选用图2所示反应精馏隔壁塔进行研究。如图2所示,精馏塔上部右侧封闭,将整个塔体分成主塔和副塔2个部分,反应区位于主塔部分;该塔共含有1个再沸器和2个冷凝器,在副塔的塔顶位置采出产品氯乙酸甲酯;主塔塔釜位置采出未参与反应的剩余氯乙酸,以实现原料的循环利用,提高原料利用率。根据图2,在Aspen中用精馏塔严格计算模块(RadFrac)建立等效的反应精馏隔壁塔模型,如图4所示;RD-1塔对应主塔,RD-2塔对应副塔,RD-3塔对应公共的提馏段;反应段在主塔部分,反应物在反应段内分开进料,产物从副塔塔顶采出。

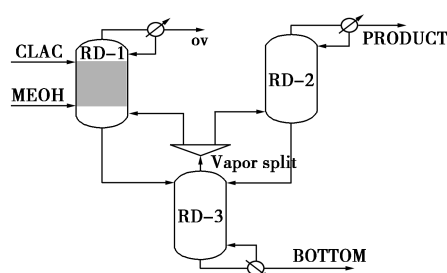


图4 根据精馏塔严格计算模块建立的工艺模型

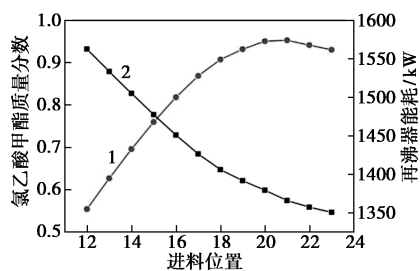
2.3 模拟与结果分析

反应精馏隔壁塔变量多,且变量之间相互关联、相互影响。为了简化多变量之间的相关性,首先考察各操作参数对反应精馏隔壁塔工艺的影响。采用单因素分析方法,选择以下参数进行分析:甲醇进料位置、氯乙酸进料量、2个回流比、气相分配比。考察对象为各工艺参数对工艺的能耗影响。

2.3.1 甲醇进料位置的影响

氯乙酸进料位置从12到23变化时,对产品的质量分数和再沸器能耗的影响如图5所示。由图5可知,随着进料位置的不断改变,产品的质量分数呈现出先升高后降低的趋势,再沸器的能耗呈现持续降低的趋势,且当进料位置下移至第21块理论板时,产品质量分数达到最大值,且此时再沸器能耗较低,为了满足产品的纯度要求以及对应的能耗相对

较小,甲醇进料位置选择第 21 块板为佳。

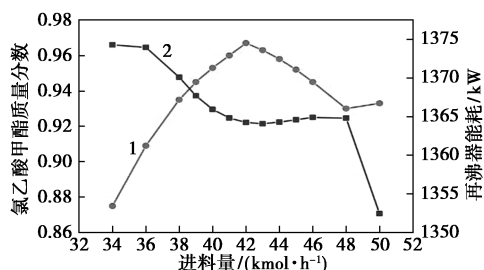


1—氯乙酸甲酯质量分数;2—再沸器能耗

图 5 甲醇进料位置的影响

2.3.2 氯乙酸进料量的影响

设定总进料量为恒定值,通过改变氯乙酸的进料量,探究对产品的质量分数和再沸器能耗的影响如图 6 所示。由图 6 可知,随着氯乙酸进料量的不断增加,产品的质量分数呈现出先升高后降低的总趋势,在进料量为 42 kmol/h 时,氯乙酸甲酯的质量分数达到最大值;再沸器能耗呈现先降低后平稳再降低的趋势。为了使产品纯度达到期望值以及所对应的能耗尽可能地小,氯乙酸进料量选择 42 kmol/h 为佳。

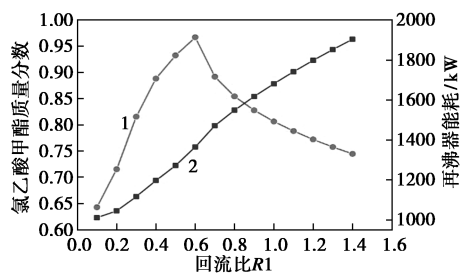


1—氯乙酸甲酯质量分数;2—再沸器能耗

图 6 氯乙酸进料量的影响

2.3.3 主塔(RD-1)回流比的影响

如图 7 所示,为主塔 RD-1 塔的回流比 R_1 对产品质量分数以及再沸器能耗的影响。回流比对产品的质量分数和再沸器的能耗都有着较大影响,随着



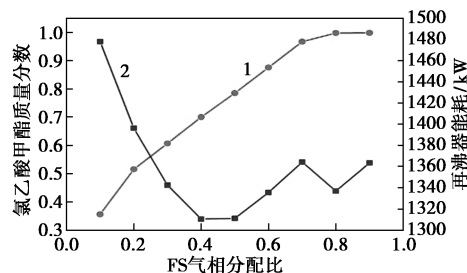
1—氯乙酸甲酯质量分数;2—再沸器能耗

图 7 RD-1 塔回流比的影响

回流比 R_1 从 0.1 到 1.5 的逐渐增加,产品的质量分数呈现逐渐增加的趋势,在回流比 R_1 为 0.6 时,达到最大值;再沸器的能耗随着回流比的增加逐渐增加。为了使产品质量分数达到期望值以及所对应的能耗尽可能地小,回流比 R_1 为 0.6 为佳。

2.3.4 FS 气相分配比的影响

如图 8 所示,显示了 FS 气相分配比从 0.1 到 0.9 变化时,对产品的质量分数和再沸器的能耗影响。图 8 表明,随着气相分配比的增加,产品的质量分数呈现先升高然后达到逐渐平稳的趋势,在气相分配比为 0.8 时达到最大值;再沸器的能耗随着气相分配比的增加,呈现逐渐降低的趋势,当到达 0.4 时达到最小值,然后呈现出上升趋势,在 0.7 后呈现出波动趋势。为了使产品质量分数达到期望值以及所对应的能耗尽可能地小,FS 气相分配比为 0.8 为佳。

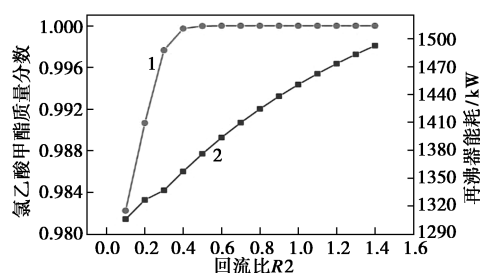


1—氯乙酸甲酯质量分数;2—再沸器能耗

图 8 FS 气相分配比的影响

2.3.5 副塔(RD-2)回流比的影响

图 9 为随着回流比的改变,产品质量分数和再沸器能耗的变化趋势图。RD-2 塔回流比对产品的质量分数和再沸器能耗的影响如图 9 所示,随着回流比的不断增加,产品的质量分数达到期望值,且产品的质量分数随着回流比的增加逐渐趋于平稳的趋势;再沸器能耗随着回流比的增加呈现不断增加的趋势。为了使产品质量分数达到期望值以及使所对应的能耗尽可能地小,RD-2 塔回流比 R_2 为 0.4



1—氯乙酸甲酯质量分数;2—再沸器能耗

图 9 副塔 RD-2 回流比 R_2 的影响

为佳。

2.4 优化结果分析

根据对各操作参数的优化结果显示,甲醇进料位置选择第21块理论板,氯乙酸进料量选择42 kmol/h,回流比 R_1 为0.6,FS气相分配比为0.8,RD-2回流比为0.4时,工艺的产品质量分数和能耗获得较好的结果。将这些参数进行模拟得到的结果和常规精馏工艺的结果对比如表1。

表1 2种工艺的结果对比

常规反应精馏工艺		隔壁塔反应精馏工艺	
操作压力/MPa	0.1	操作压力/MPa	0.1
RD塔回流比	0.6	RD-1塔回流比	0.6
氯乙酸进料位置	8	氯乙酸进料位置	8
甲醇进料位置	22	甲醇进料位置	21
氯乙酸进料量/ ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	40	氯乙酸进料量/ ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	42
RC塔回流比	0.8	RD-2塔回流比 R_2	0.4
RC塔粗酯进料位置	20	FS气相分配比	0.8
氯乙酸甲酯质量分数	0.948	氯乙酸甲酯质量分数	0.9998
总能耗/kW	3149	总能耗/kW	2531.9922

由表1可知,相对于常规反应精馏工艺,隔壁塔反应精馏工艺在降低能耗方面具有较大优势。在产品质量分数方面,反应精馏隔壁塔工艺获得质量分数为99.98%的产品,较常规工艺的产品质量分数有较大优势。

3 结论

以氯乙酸甲酯为研究体系,提出了反应精馏隔壁塔工艺生产氯乙酸甲酯,并对该体系的常规反应精馏和反应精馏隔壁塔工艺进行了对比。结果表明,反应精馏隔壁塔工艺的操作参数为:甲醇进料位置选择第21块理论板,氯乙酸进料量选择42 kmol/h,回流比 R_1 为0.6,FS气相分配比为0.8,回流比 R_2 为0.4时,与常规反应精馏工艺相比节约能耗19.6%,产品质量分数达到99.98%。且由于反应精馏隔壁塔工艺所需设备较少,节约了设备投资。

参考文献

- [1] Kiss A A, Jobson M, Gao X. Reactive distillation: Stepping up to the next level of process intensification [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 58(15): 5909-5918.
- [2] Dejanovic I, Matijasevic L, Olujić Z. Dividing wall column-A breakthrough towards sustainable distilling [J]. *Chem Eng Process*, 2010, 49(6): 559-580.
- [3] 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.
- [4] 赵建章, 邓建军. 丙烯差压热耦合精馏塔动态模拟与控制 [J]. *现代化工*, 2018, 38(3): 223-228.
- [5] 莫雅婧, 宁亚南, 孙兰义, 等. 内部热耦合反应精馏塔内乙酸甲酯的合成研究 [J]. *现代化工*, 2014, 34(10): 131-134.
- [6] Weinfeld J A, Owens S A, Eldridge R B. Reactive dividing wall columns: A comprehensive review [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2018, 123: 20-33.
- [7] Ehlers C, Egger T, Fieg G. Experimental operation of a reactive dividing wall column and comparison with simulation results [J]. *AIChE J*, 2017, 63(3): 1036-1050.
- [8] 凌笑媚, 郑伟跃, 王晓达, 等. 隔壁反应精馏技术进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(8): 2776-2786.
- [9] Kaur J, Sangal V K. Reducing energy requirements for ETBE synthesis using reactive dividing wall distillation column [J]. *Energy*, 2017, 126: 671-676.
- [10] Li L M, Sun L Y, Tian Y Y, et al. Reactive dividing wall column for hydrolysis of methyl acetate: Design and control [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(10): 1360-1368.
- [11] Schroder M, Fieg G. Influence of reaction system properties on the energy saving potential of the reactive dividing-wall column: Separation properties [J]. *Chem Eng Technol*, 2016, 39(12): 2265-2272.
- [12] Feng Z M, Shen W F, Dong L C, et al. Process development, assessment, and control of reactive dividing-wall column with vapor recompression for producing n-propyl acetate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(1): 276, 295.
- [13] 孙兰义, 王汝军, 刘雪暖, 等. 反应精馏隔壁塔的模拟研究 [J]. *化学工程*, 2011, 39(7): 1-4.
- [14] 孙兰义, 杨德连, 李青松, 等. 用隔壁式反应精馏塔技术水解乙酸甲酯的模拟研究 [J]. *现代化工*, 2008, (S1): 78-81.
- [15] 李柏春, 薛西西, 张静雅. 酯化法合成氯乙酸甲酯的动力学研究 [J]. *化学工程*, 2017, 45(11): 59-63. ■