

一种有效的双隔壁反应蒸馏塔的综合与设计策略

吴盛荣, 黄克谨*, 陈海胜, 苑 杨, 钱 行
(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:提出了一种反应蒸馏过程强化原理,在反应和分离操作有效耦合的基础上进一步加强分离操作之间的耦合,得到一种有效的双隔壁反应蒸馏塔。该结构可显著提高过程中的能量利用效率。以理想四元反应和碳酸二甲酯与乙醇之间的酯交换反应为例对所提出的结构进行评价分析,结果表明,与常规和单隔壁结构相比,这种双隔壁反应蒸馏塔能有效降低能耗。此外,基于反应系统的性质对节能效果的影响进行了研究,结果表明,该双隔壁反应蒸馏塔适用于难反应与难分离系统,且具有优越稳态性能。

关键词:双隔壁反应蒸馏塔;过程强化;稳态性能;能量耦合;参数分析

中图分类号:TQ021.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0234-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.041

An effective strategy for synthesis and design of double dividing-wall reactive distillation column

WU Sheng-rong, HUANG Ke-jin*, CHEN Hai-sheng, YUAN Yang, QIAN Xing

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

Abstract: A process intensification principle for reactive distillation is proposed. On the basis of sufficient coupling between reaction and separation operations, an effective double dividing-wall reactive distillation column (R-DDWDC) is obtained through further enhancing the coupling between separation operations. The double dividing-wall structure can improve the energy efficiency in reactive distillation process significantly. Both the ideal quaternary reaction system and the transesterification between dimethyl carbonate and ethanol are used to evaluate the R-DDWDC proposed. The obtained results show that the proposed R-DDWDC can reduce energy consumption effectively. In addition, the parameters analysis is further carried out with reference to the reactive system properties, and the results show that this R-DDWDC is suitable for systems with difficulty in reaction and separation, and also has superior steady-state performance.

Key words: double dividing-wall reactive distillation column; process intensification; steady-state performance; heat integration; parameters analysis

反应蒸馏将反应与分离操作集成在同一个单元中,能有效降低操作能耗和设备投资而被广泛应用^[1-2]。对具有最有利相对挥发度排序的可逆反应物系(产物分别为最轻和最重组分,反应物为中间组分),虽然此类反应蒸馏过程中反应与分离之间的耦合非常有利^[3],但产物和反应物杂质之间的分离操作仍在常规反应蒸馏塔(conventional reactive distillation column, CRDC)内进行,能耗较高且热力学效率低下。前人的研究^[4-6]表明,将隔壁技术以及外部环流等过程强化方法与反应蒸馏结合可在一定程度上提高能量利用效率。Huang等^[7]通过将反应段叠加到分离段,调整进料位置等方法将反应和分离操作进一步耦合,发掘出反应蒸馏塔的节能

潜力。另一方面, Mueller等^[8-9]提出了一种基于速率级模型的单隔壁反应蒸馏塔(reactive single dividing-wall distillation column, R-SDWDC),能更有效地分离产物与未反应的反应物从而提升转化率和选择性。上述结构和方法都改善了反应蒸馏的稳态性能。Schröder等^[10]系统研究并解释了R-SDWDC的节能原理,并注意到分离操作对节能效果的显著影响,但未进一步发掘耦合潜力,从而最大程度提升工艺结构的热力学效率。

对于具有最有利相对挥发度排序反应物系的分离问题,本文中针对CRDC内分离操作热力学效率低下的问题,系统提出了应用于反应精馏的过程强化原理,设计出一种有效的双隔壁反应蒸馏塔

收稿日期:2022-02-15;修回日期:2022-11-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21878011)

作者简介:吴盛荣(1997-),男,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,huangkj@mail.buct.edu.cn。

(reactive double dividing-wall distillation column, R-DDWDC)。以往的 R-DDWDC 研究^[11-12] 主要应用于具有最不利相对挥发度排序的反应物系。本文中以最有利相对挥发度排序的理想四元可逆反应和碳酸二甲酯与乙醇之间酯交换反应为例进行模拟仿真,评估了 R-DDWDC 的稳态性能并证明了所提原理的有效性。此外,还分析了系统的性质对节能效果的影响。最后,得到了 R-DDWDC 的具体评价。

1 反应蒸馏过程强化原理

以具有最有利相对挥发度排序四元可逆反应为例来说明 CRDC 结构,如图 1 所示,过程中的分离操作是主要能耗来源。将反应与分离进行耦合可降低能耗和设备投资,但是当反应具有不利动力学特性(较慢反应速率以及低转化率和选择性)时,未转化的反应物 A 和 B 分别进入精馏段和提馏段,与产物之间进行的分离操作需要消耗大量能量,热力学效率低下。

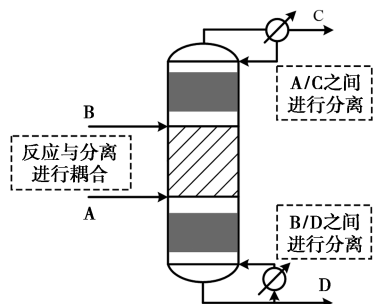


图 1 CRDC 示意图

反应蒸馏的过程强化原理可用图 2 来说明:在反应和分离操作有效耦合的基础上进一步加强分离操作之间的耦合,同时注意 2 种耦合方式之间的影响,合理协作后进行过程设计,从而最大限度提升反应蒸馏系统的能量利用效率。

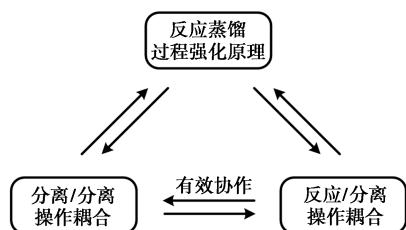


图 2 反应蒸馏过程强化原理示意图

R-SDWDC 是一种常见的改进结构,图 3(a)、(b)分别示出隔板下置和上置的 R-SDWDC 结构,两者分别适用于 A/C 难分离和 B/D 难分离的系统。一般,当 A/C 之间和 B/D 之间的分离难易程度较为

一致时,图 3(c)所示隔板中置的结构可一定程度削弱中间组分的返混效应,节能效果更好。这些结构中外部环流的引入可提高反应效率,使得反应与分离操作之间耦合程度提升。但是单隔壁结构仍然限制了分离操作之间能量利用的优化空间,产物和反应物仍在公共精馏段和公共提馏段进行分离,耦合程度较低。

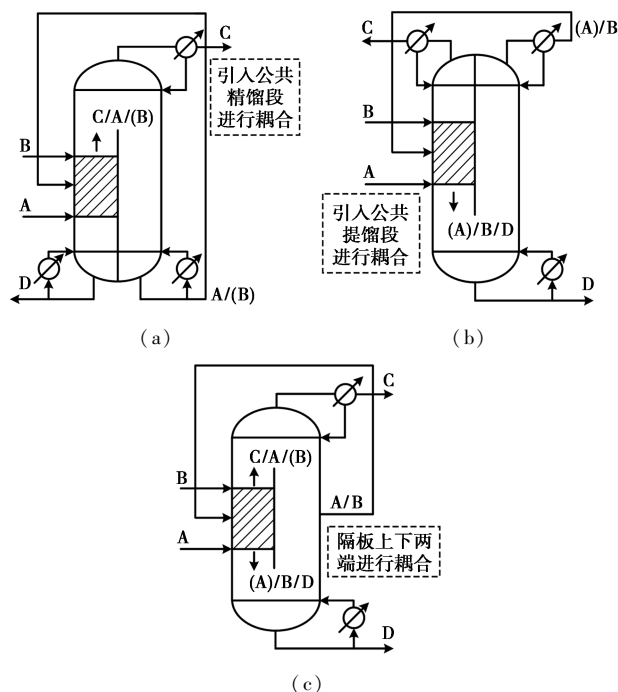


图 3 R-SDWDC 示意图

2 双隔壁 R-DDWDC 综合设计策略

为进一步提升结构能量利用效率,根据上节中提出的原理对 CRDC 进行过程强化设计。第一种改进如图 4 所示,使反应物和产物不完全分离,从 CRDC 塔底得到含有全部 4 种组分的混合物,通入隔壁蒸馏塔 (dividing-wall distillation column, DWDC) 进行后续分离,在 DWDC 塔顶和塔底分别得到 C 和 D,并将侧线出料环流至 CRDC 反应段,得到 CRDC+DWDC 流程,如图 4(b) 所示。随后,在 CRDC 和 DWDC 之间引入物质传递操作,得到 R-DDWDC1,如图 4(c) 所示。为进一步加强结构的耦合程度,将 R-DDWDC1 中左隔板从塔顶下移,引入公共精馏段,得到 R-DDWDC2,如图 4(d) 所示。结构中左隔板下端得到混合物的中间组分(A/B)分别通过右隔板的上下两端进入右侧进行非清晰分割,有效强化了分离操作之间的耦合。经过以上设计,塔内物质和能量耦合得到显著增强,这也是 R-DDWDC2 热力学效率更高的原因。

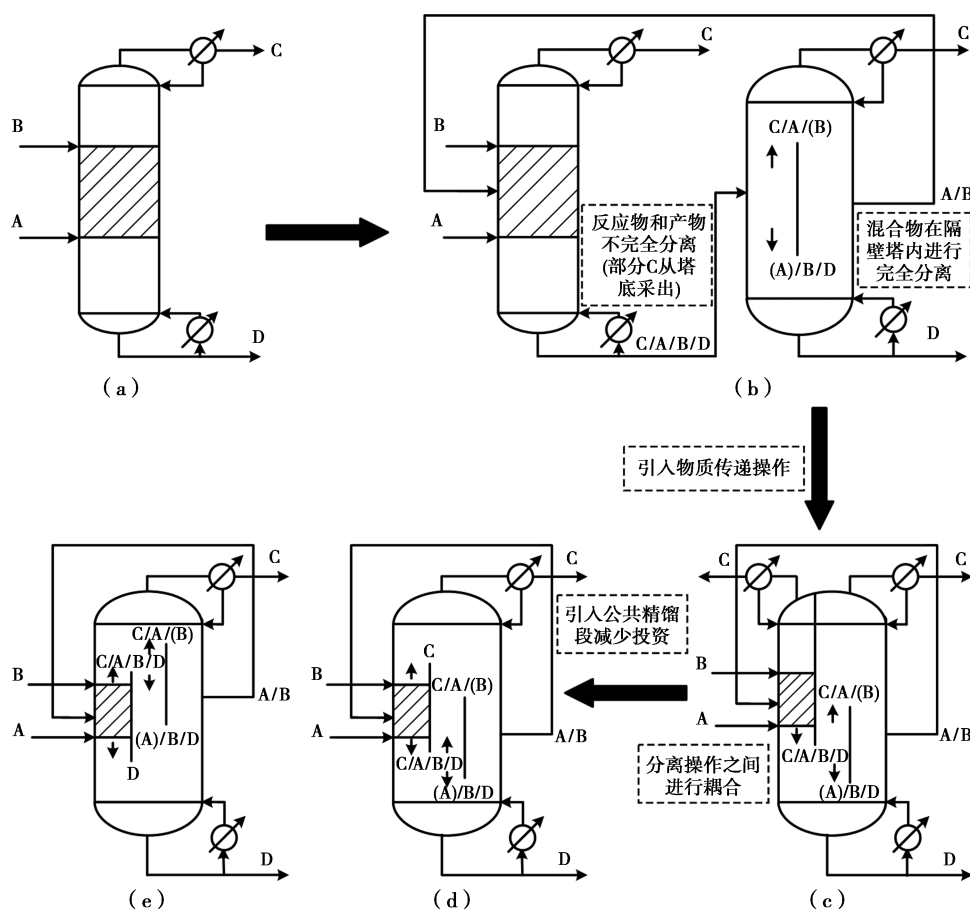


图 4 R-DDWDC 结构演化示意图

同理,将混合物从 CRDC 塔顶采出,可演化得到第二种改进结构 R-DDWDC3,如图 4(e)所示。此结构同样强化了分离操作之间的耦合,有利于提高能效。设计出的 R-DDWDC2 与 R-DDWDC3 稳态性能差异与反应物系的具体性质有关,需要基于准确的过程模拟进行详细评估。注意到结构之间的主要差异为右隔板的位置,在对具体物系的仿真过程中可很容易通过变量优化得到最优的双隔壁结构。通过下文仿真实例分析表明,本文中所涉及 2 种反应物系中第一种改进结构更优。

3 理想反应物系仿真实例

3.1 问题描述

理想四元可逆反应物系表述如下:



该反应具有低反应速率和组分难分离的特点,具体物性参数与操作条件如表 1 所示。本文中通过 Aspen Plus V8.4 软件进行仿真设计。为便于结构之间的对比研究,假设所有结构总塔板数相同,并将反应段长度、位置以及进料位置固定,反应段每块塔

表 1 物性参数与操作条件

参数名称		数值
操作压力/kPa		1013.25
反应物进料/(kmol·h ⁻¹)	A	50
	B	50
产物摩尔分数/%	C	95
	D	95
366 K 反应速率常数/(kmol·s ⁻¹ ·kmol ⁻¹)	正向	0.004
	逆向	0.002
相对挥发度	C/A/B/D	2.88/2.4/1.2/1
饱和蒸汽压常数	A(A _{vp} /B _{vp})	12.34/3862
	B(A _{vp} /B _{vp})	11.65/3862
	C(A _{vp} /B _{vp})	12.52/3862
	D(A _{vp} /B _{vp})	11.47/3862

板的催化剂量保持不变。在这些条件下得到的结果也许与实际稳态性能存在差异,但对于工艺筛选是合理且有效的。以再沸器热负荷(Q_{reb})为优化目标函数,运用网格搜索法分别对 R-SDWDC、R-DDWDC 进行优化设计。其中结构变量包括隔板长度、隔板位置、环流进出位置,操作变量包括气(液)

相分离比(α_v/β_L)、环流量,这里气(液)相分离比用流入隔板左侧的气(液)相与总流量的比值来表示。

3.2 设计结果

理想物系 CRDC 如图 5(a) 所示,总塔板数为 103。反应物 A 和 B 分别从第 69 和 35 块塔板进料。图 5(b)、(c) 分别为 R-SDWDC、R-DDWDC 的最优结构。R-SDWDC 中隔板位于第 32~70 块塔板。侧线出料从隔板右侧第 54 块塔板环流至反应段第 52 块塔板,主要组分为 A 和 B,流量为 9.40 kmol/h。R-DDWDC 左隔板位置与 R-SDWDC 一致,右隔板位于第 40~77 块塔板。侧线出料从第 46 块塔板采出环流至反应段第 48 块塔板,流量为 5.80 kmol/h。

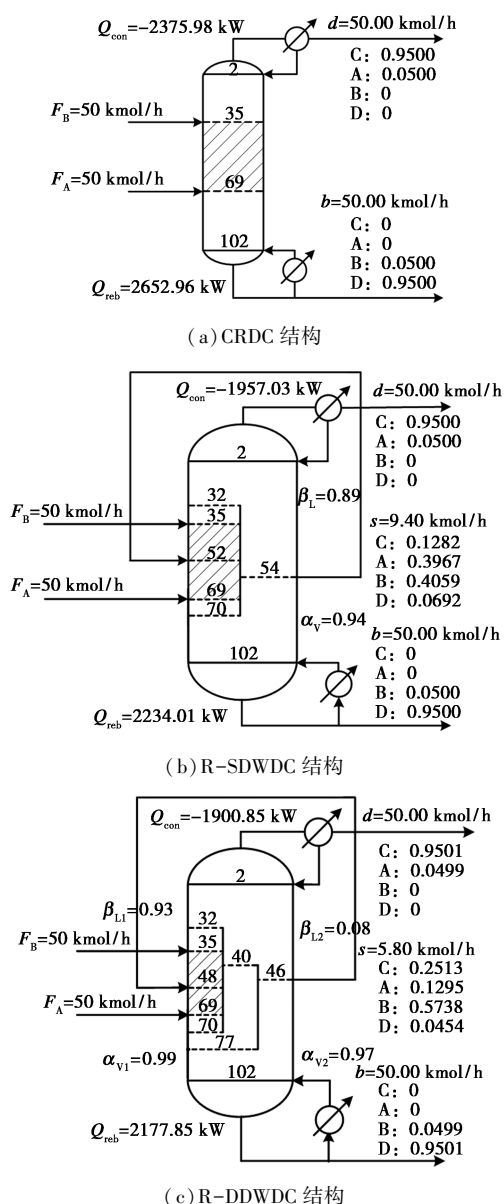


图 5 理想物系 CRDC、R-SDWDC 和 R-DDWDC 结构

结果表明,与 CRDC 相比,R-SDWDC 和 R-DDWDC 的再沸器热负荷分别降低了 15.79% 和 17.91%,说明 R-DDWDC 具有更高的节能效率。右隔板增强了分离操作之间的物质和能量耦合,热力学效率提高。同时可观察到与 R-SDWDC 相比较,R-DDWDC 环流中 B 组分摩尔分数从 0.405 9 升至 0.573 8,这意味着更多重组分回流至反应段,反应段温度升高促进反应正向进行,结构性能提升。

3.3 参数扰动分析

反应物系的性质会影响反应蒸馏过程的最佳设计、操作条件和能耗需求。虽然 R-DDWDC 相比 CRDC 和 R-SDWDC 具有明显优势,但系统性质可能会对节能效果造成影响。首先对相邻沸点产物与反应物之间的相对挥发度(α)进行分析,结果如表 2 所示。由表 2 可见 R-SDWDC 和 R-DDWDC 相比 CRDC 的节能幅度均随 α 增大而降低。原因是 α 增大,分离所需能耗降低,耦合节能效果下降。此外还观察到 R-DDWDC 相比 R-SDWDC 的节能幅度也随 α 增大略有降低。换言之,分离任务越困难,分离操作之间耦合强化的节能效果越明显。

表 2 各结构不同相对挥发度(α)对应节能幅度 %

结构	$\alpha = 1.18$	$\alpha = 1.19$	$\alpha = 1.20$
R-SDWDC	19.05	17.75	15.79
R-DDWDC	21.97	20.06	17.91

另外考虑化学平衡常数(K_{eq})变化对其影响,如表 3 所示。R-SDWDC 和 R-DDWDC 的节能幅度均随 K_{eq} 增大而降低。 K_{eq} 增大,反应转化率提升,分离操作能耗降低,耦合效果下降。还可观察到 R-DDWDC 相比 R-SDWDC 的节能幅度也随 K_{eq} 增大而减小,这表明反应越容易正向进行,分离操作进行耦合的节能提升幅度越小。根据以上分析可知 R-DDWDC 在难分离(α 较小)和难反应(K_{eq} 较小)的系统中节能优势更加突出。

表 3 各结构不同化学平衡常数(K_{eq})对应节能幅度 %

结构	$K_{eq} = 1.9$	$K_{eq} = 2.0$	$K_{eq} = 2.1$
R-SDWDC	17.30	15.79	12.74
R-DDWDC	20.49	17.91	13.95

4 碳酸二甲酯和乙醇之间酯交换反应物系仿真实例

4.1 问题描述

隔壁蒸馏塔适用于具有 2 个以上组分的系统中。Mueller 等^[8]指出,这些组分不一定只是产物,

也可以是惰性组分、中间产物和过量反应物。以碳酸二甲酯(DMC)和乙醇(EtOH)为反应物,经 2 次连续酯交换反应制备碳酸二乙酯(DEC)和甲醇(MeOH),中间产物为碳酸甲乙酯(EMC)。反应化学方程如下:



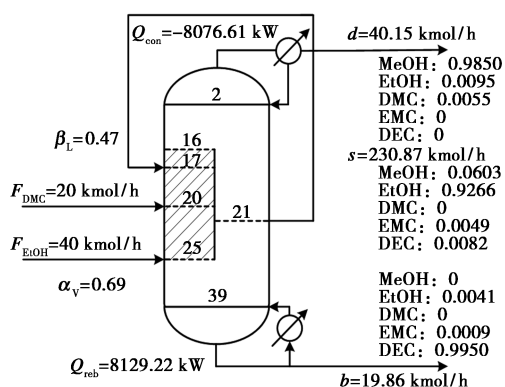
DEC、EMC、DMC、EtOH 和 MeOH 的沸点分别为:126.82、107.70、90.22、78.31、64.53℃,可知该物系相对挥发度排序为最有利。在 Aspen Plus 中搭建该反应蒸馏过程模型,采用碳酸钾(K₂CO₃)作为非均相催化剂,选用 UNIQ-RK 方法描述热力学性质,相关参数来自文献[13]。该系统操作压力为 101.325 kPa,EtOH 进料流量为 40 kmol/h,DMC 进料流量为 20 kmol/h。塔顶和塔底产品摩尔分数设计指标分别为 0.985 和 0.995。

4.2 设计结果

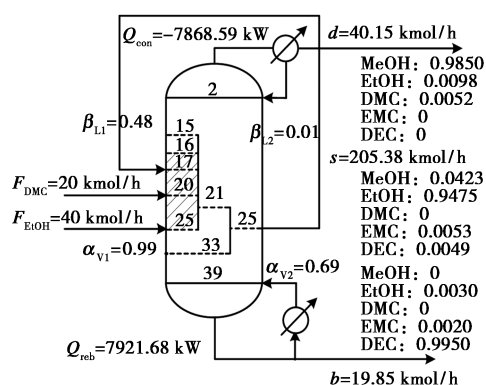
DEC 物系包括 5 个纯组分和 3 个共沸物,其中最轻组分为 DMC/MeOH 二元最低共沸物。CRDC 结构如图 6(a)所示,总塔板数为 40。EtOH 从反应段底端第 25 块塔板进料,由于 DMC/MeOH 最低共沸物的存在,DMC 从第 20 块塔板进料,使 DMC 在反应段中充分消耗。可在塔顶和塔底分别得到 MeOH 和 DEC 产品。

根据理想物系的优化设计方法,得到该物系 R-SDWDC、R-DDWDC 最优结构分别如图 6(b)、(c)所示。R-SDWDC 隔板位于第 16~25 块塔板。侧线出料从隔板右侧第 21 块塔板环流至反应段第 20 块塔板,环流基本组成为 EtOH,流量为 230.87 kmol/h。R-DDWDC 左隔板位于第 15~25 块塔板,右隔板位于第 21~33 块塔板,侧线出料从第 25 块塔板环流至反应段第 17 块塔板,流量为 205.38 kmol/h。

结果表明,R-SDWDC、R-DDWDC 的再沸器热负荷相比 CRDC 分别降低了 16.49%、18.62%,R-DDWDC 具有更高能效。还可以观察到 R-DDWDC 环流中 EtOH 摩尔分数相比 R-SDWDC 从 0.926 6



(b) R-SDWDC 结构



(c) R-DDWDC 结构

图 6 DEC 物系 CRDC、R-SDWDC、R-DDWDC 结构

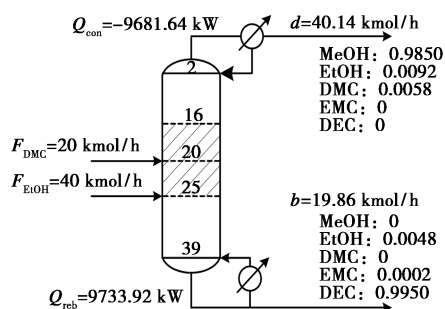
升至 0.947 5,这意味着环流中反应物浓度提升促进了反应正向进行,也体现出分离操作之间耦合程度提升,提高了系统的热力学效率。

5 分析与讨论

理想物系和 DEC 物系中 CRDC、R-SDWDC 与 R-DDWDC 的能耗对比结果如表 4 所示,R-DDWDC 在 2 个物系中都具有最大的节能幅度。还可以看到 R-DDWDC 比 R-SDWDC 更节能,但提升幅度较小,均为 2.2%左右。原因为 R-DDWDC 中左隔板下端的轻组分含量较低,右隔板对分离操作耦合强化的作用较小,若过多轻组分通过反应段进

表 4 理想物系和 DEC 物系 CRDC、R-SDWDC 与 R-DDWDC 能耗对比

结构	理想物系		DEC 物系	
	再沸器热负荷/kW	节能幅度/%	再沸器热负荷/kW	节能幅度/%
CRDC	2652.96	0	9733.92	0
R-SDWDC	2234.01	15.79	8129.22	16.49
R-DDWDC	2177.85	17.91	7921.68	18.62



(a) CRDC 结构

入左隔板下端,会对反应和分离操作之间的耦合造成不利影响。由此可见,2种耦合方式之间的合理协调非常重要。另外通过理想物系参数摄动分析可知,R-DDWDC的节能优势会随反应和分离的困难程度而提升,也就是说R-DDWDC在应用于难分离和难反应性质的物系时,稳态优势会更加突出。

6 结论

针对具有最有利相对挥发度排序和不利动力学特性反应物系的分离问题,CRDC和R-SDWDC能耗较高,R-DDWDC可有效强化分离操作之间的耦合,从而降低能耗。尤其对于分离和反应越困难的系统,R-DDWDC具有更好的节能效果,这也显示出其稳态性能的优越性和鲁棒性。本文中提出的原理也为反应蒸馏过程设计提供了有价值的参考。总之,在分离具有不利动力学特性的最有利相对挥发度排序反应物系时应考虑R-DDWDC以提升能效。

参考文献

- [1] 赖佳宁,高鑫,从海峰,等.丙酮缩甘油反应精馏工艺全流程模拟与优化[J].化工进展,2021,40(7):3584-3590.
- [2] 岑昊,叶青,樊玉锋,等.塔釜闪蒸热泵辅助反应精馏生产丙酸丙酯新工艺[J].现代化工,2020,40(8):190-193,197.
- [3] 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.
- [4] Kaibel B. Dividing-wall columns [M]. *Distillation*; Academic Press, 2014: 183-199.
- [5] Hernandez 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 and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1): 250-258.
- [6] 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.
- [7] Huang K, Iwakabe K, Nakaiwa M, et al. Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns—part I: The design principle [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(17): 4901-4914.
- [8] Mueller I, Kenig E Y. Reactive distillation in a dividing wall column; Rate-based modeling and simulation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(11): 3709-3719.
- [9] Mueller I, Pech C, Bhatia D, et al. Rate-based analysis of reactive distillation sequences with different degrees of integration [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(24): 7327-7335.
- [10] Schröder M, Ehlers C, Fieg G. A comprehensive analysis on the reactive dividing-wall column, its minimum energy demand, and energy-saving potential [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(12): 2323-2338.
- [11] 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.
- [12] Zang L, Zhang L, Huang K, et al. Reactive double dividing-wall distillation columns; Structure and performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(46): 20410-20427.
- [13] 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. ■

SABIC 携手 SCIENTEX 集团开发全球首款以消费后回收海洋塑料为原料的聚丙烯食品软包装

日前,沙特基础工业公司(SABIC)与包装制造商 Scientex 开展包装价值链上的合作,帮助 Scientex 利用经认证的 SABIC® 可循环聚丙烯(PP)开发出全球首款基于先进回收趋海塑料的食品软包装材料。目前该材料已被用于在马来西亚市场销售的一款高端面条品牌包装中。

趋海塑料指发现于距水道 50 km 内陆范围内的塑料垃圾,它们最终可能被雨水、河流或潮汐冲入海洋。

SABIC 石化战略事业部热塑性工程塑料和市场解决方案业务总经理 Abdullah Al Otaibi 表示:“我们很自豪能够为客户提供循环再生解决方案,从而减少可能最终流入河流和海洋的塑料废弃物。这款含有趋海塑料的食品软包装产品采用了 SABIC TRUCIRCLE™ 可持续解决方案项目的成果,旨在为保护我们的地球贡献一份力量。”

Scientex 集团 BOPP 薄膜部门负责人 Paul Ng Kok Leong 表示:“通过与 SABIC 的高效合作,我们为亚洲市场

带来了全球首款使用回收趋海塑料的先进可循环聚丙烯食品软包装解决方案。此次成功合作证明了通过专业领域的价值链合作来解决塑料废弃物问题的可行性,并为马来西亚乃至整个东南亚塑料循环经济的发展树立了一个典范。”

该项目中使用的趋海塑料通过先进再生工艺被回收并转化为热裂解油。SABIC 用这种油作为替代原料,生产经认证的可循环聚丙烯聚合物,并进一步加工成 BOPP 薄膜。Scientex 随后用这种薄膜制造及印刷面条包装。从趋海塑料的回收管理到最终的包装产品,整个产业链都在既定认证体系下实现无缝认证。

这款经认证的可循环聚丙烯中趋海塑料含量为 30% (经质量平衡核算),其性能与现有化石基原生聚丙烯相同,可以在食品软包装应用中作为直接替代品,且无需改变现有设备和工艺。(赵艳燕)