

反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺研究

窦欣宇, 刘沙, 姚洪, 王红星*

(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:以反应精馏隔壁塔替换传统的反应精馏塔,形成了新型双向反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺,并通过灵敏度分析和遗传算法对工艺流程进行了优化,优化后的反应精馏隔壁塔工艺与传统反应精馏工艺相比年度总费用减少 10.15%,CO₂ 排放速率降低 31.75%,乳酸收率提升 4.68%。

关键词:反应精馏隔壁塔;乳酸;遗传算法;优化

中图分类号:TQ03

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)03-0225-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.040

Study on lactic acid purification process in a reactive distillation dividing wall column

DOU Xin-yu, LIU Sha, YAO Hong, WANG Hong-xing*

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract:A new bi-directional reactive distillation dividing wall column process is developed for the purification of lactic acid through replacing a traditional reactive distillation column with a reactive dividing wall column. The process is optimized via sensitivity analysis and genetic algorithms. Compared to the traditional reactive distillation process, the optimized reactive distillation dividing wall column process reduces the total annual cost by 10.15% and CO₂ emission rate by 31.75%, and improves lactic acid yield by 4.68%.

Key words:reactive distillation dividing wall column; lactic acid; genetic algorithms; optimization

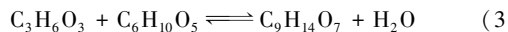
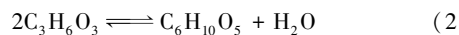
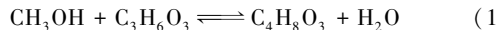
乳酸作为一种绿色环保可再生的化工原料,具有广泛的应用前景^[1-2]。乳酸提纯成本占总生产成本的 30%~50%^[3],是制约乳酸生产的技术瓶颈和难点所在,迫切需要研究出一种更为经济、有效的乳酸提纯方法。目前,酯化水解法提纯乳酸因污染小、流程简单、设备投资低等特点,逐渐成为研究的热点^[4-5]。酯化水解法是将发酵生产的粗乳酸与醇类物质生成较易挥发的酯类后,通过蒸馏将乳酸酯与杂质分离,再将乳酸酯水解得到乳酸的一种方法,最早于 1993 年由美国专利所提出^[6]。随后与反应精馏结合形成了传统反应精馏两塔提纯乳酸工艺^[7-9]。

反应精馏隔壁塔是过程强化的典型代表,集合了隔壁塔和反应精馏二者的优点。与反应精馏相比,将原有需要两塔实现的工艺集成到单塔内完成,具有更简洁的塔设备和更低的能耗^[10]。酯化水解法提纯乳酸与反应精馏隔壁塔相结合,将进一步降低工艺的能耗和设备投资。Pazmino-Mayorga 等^[11]设计了一种反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺流程,该工艺将乳酸的收率提升到了 95%以上,且较传统工艺相比能耗降低 13%~27%。反应精馏隔壁工艺在

乳酸提纯上更具优势,但反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺的研究仍不完善。因此,提出了一种反应精馏耦合隔壁塔提纯乳酸的工艺流程,并通过灵敏度分析与遗传算法优化确定了最优工艺参数。

1 热力学模型和动力学方程

研究证明,酯化水解法中选用甲醇与乳酸作为反应体系^[9],能更好地节约成本,因此选用甲醇作为反应物。以乳酸和甲醇为原料的提纯乳酸反应体系如式(1)~式(3)所示:



该反应体系为可逆反应,且乳酸会发生自聚,所以反应体系中包括乳酸(C₃H₆O₃)、甲醇(CH₃OH)、乳酸甲酯(C₄H₈O₃)、乳酸二聚体(C₆H₁₀O₅)、乳酸三聚体(C₉H₁₄O₇)和水(H₂O)6种物质。此反应体系为强非理性混合体系,且含有缔合作用较强的羧酸,并且组分间的二元交互作用参数存在缺失,因此选用 UNIFAC-HOC 模型^[12-13]进行模拟。

收稿日期:2023-04-25;修回日期:2024-01-12

作者简介:窦欣宇(1995-),女,硕士生;王红星(1978-),男,博士,教授,研究方向为化工强化、化工过程系统工程,通讯联系人, wanghx@tust.edu.cn。

模拟中使用的 Amberlyst 36 为催化剂,根据 Pazmino-Mayorga 等^[11]的研究并经过转化^[14],乳酸提纯过程相关反应的力学方程及参数如表 1 所示。

表 1 乳酸与甲醇可逆反应动力学方程及参数

反应速率表达式	类型	指前因子/ ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)	活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$)
$r_1 = m_{\text{cat}}(k_{1f}a_{\text{LA}}a_{\text{MeOH}} - k_{1r}a_{\text{ML}}a_{\text{water}})$	正反应	8680000	48733
	逆反应	424000	48487
$r_2 = m_{\text{cat}}(k_{2f}x_{\text{LA}}^2 - k_{2r}x_{\text{Di-LA}}x_{\text{water}})$	正反应	8000	52000
	逆反应	39960	52000
$r_3 = m_{\text{cat}}(k_{3f}x_{\text{LA}}x_{\text{Di-LA}} - k_{3r}x_{\text{Tri-LA}}x_{\text{water}})$	正反应	2280	50800
	逆反应	11400	50800

表中, r 为反应速率, kmol/s ; m_{cat} 为催化剂质量, kg ; k_f 为正反应速率常数, $\text{kmol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$; k_r 为逆反应速率常数, $\text{kmol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$; α_i 为活度系数; x_i 为摩尔分数; LA 为乳酸; MeOH 为甲醇; ML 为乳酸甲酯; Di-LA 为乳酸二聚体; Tri-LA 为乳酸三聚体。

2 反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺

2.1 反应精馏提纯乳酸工艺

常规反应精馏提纯乳酸工艺如图 1 所示。工艺中包含酯化塔 C-1、水解塔 C-2 和回收塔 C-3, 经过预浓缩的粗乳酸和甲醇进入到 C-1 内酯化, 乳酸甲酯和部分甲醇从 C-1 塔顶采出, 杂质从塔底排出。乳酸甲酯、甲醇和补充的水在 C-2 内进行水解, 水解后从塔底或得产品乳酸, 之后在 C-3 内回收甲醇。

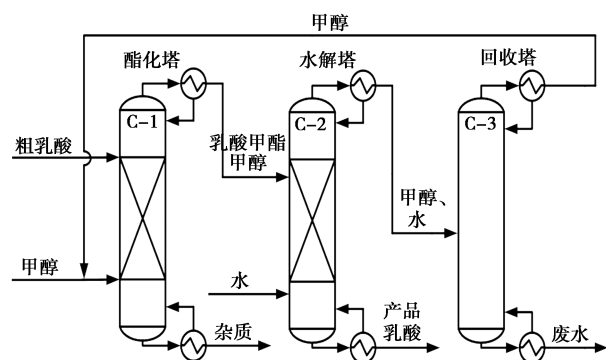


图 1 传统反应精馏提纯乳酸工艺流程

2.2 隔壁反应精馏提纯乳酸工艺

反应精馏隔壁塔工艺则是将反应精馏工艺中的酯化和水解塔合并在一个反应隔壁精馏塔内, 隔壁塔的隔板两侧分别进行酯化反应和水解反应, 研究

选用的反应精馏隔壁塔如图 2 所示, 设置有 1 个冷凝器和 2 个再沸器, 隔板将塔分为 3 部分, 左侧反应区为酯化反应, 右侧反应区为水解反应, 上段为公共精馏段。

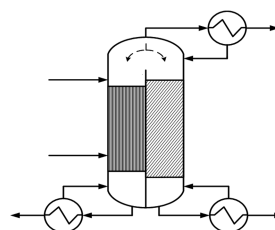


图 2 反应精馏隔壁塔结构

依据反应精馏隔壁塔结构在 Aspen Plus 中使用严格计算模块 (RadFrac) 构建了等效的反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺流程, 如图 3 所示, 粗乳酸和甲醇进入反应精馏隔壁塔系统内在 C-1 和 C-2 内完成酯化水解过程, 杂质从 C-1 塔底采出, 甲醇经 C-2 塔顶循环回 C-1, C-2 塔釜的稀乳酸进入 C-3 进行脱水, 废水从塔顶排出, 塔釜采出产品乳酸。

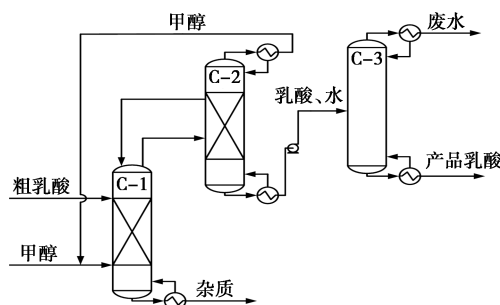


图 3 反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺流程

2.3 流程优化

2.3.1 灵敏度初步分析

反应精馏隔壁塔的工艺参数众多, 且对工艺本身的能耗和产品纯度有着重要影响。其中醇酸比对于反应程度、反应段温度和副产物的多少都有影响, 已有研究证明选用 3:1 的醇酸比^[15]进行工艺设计综合评价更好, 因此确定醇酸比为 3:1。确定醇酸比后选取了 C-1、C-2、C-3 理论板数, 甲醇、粗乳酸和 C-3 的进料位置、反应段塔板数、分液比 (LS)、C-2 和 C-3 回流比等参数进行了单因素灵敏度分析。通过单因素灵敏度的分析得出 C-1 和 C-3 最优理论板数分别为 25、20 块塔板, C-2 的最优理论板数在 40~50 块塔板间, 粗乳酸的最优进料位置在 2~10 块之间, 甲醇的最佳进料位置为第 25 块塔板, C-3 的最佳进料位置在 4~15 之间, C-1 和 C-2 最佳反应段数分别为 12 块和 23 块, C-2 的回流比最

佳值在 3.5~3.7 之间,较小的 C-3 回流比就能达到分离乳酸与水的要求,LS 的最佳值则在 0.12~0.20 间。

2.3.2 遗传算法优化

反应精馏隔壁工艺是一种高度非线性热耦合精馏过程,该过程的影响因素包括整数变量和连续变量^[16],且变量之间相互关联相互影响。Aspen 在优化过程中只能分析单因素变量对整体的影响,对于反应精馏隔壁塔工艺这种多因素变量的混合优化问题则不太适用。因此通过连用 MATLAB 与 Aspen 实现遗传算法对工艺的优化。遗传算法是基于孟德尔遗传定律的一种随机优化算法,过程大致如图 4 所示。

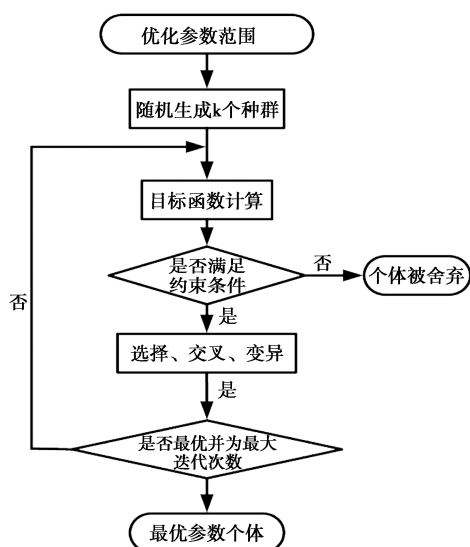


图 4 遗传算法优化流程

优化过程以年度总费用(TAC)为优化目标,以乳酸收率不低于 96%和塔釜温度不高于 189℃为约束条件,通过单因素灵敏度分析,确定了优化变量为粗乳酸、甲醇、C-1 的进料位置(F₁、F₂、F₃),C-2、C-3 的回流比(R₁、R₂),分液比(LS)以及 C-2 理论板数(N),优化变量范围如表 2 所示。

表 2 遗传算法优化变量及范围

优化变量	F ₁	F ₂	F ₃	R ₁	R ₂	LS	N
优化范围	2~10	20~25	4~15	3.3~4	0.1~1	0.1~0.22	40~50

设定初始种群数目 60,交叉概率 0.95,变异概率 0.05,最大迭代次数 35 次^[17],对反应精馏隔壁塔工艺进行优化,对应的目标函数如式(4)所示:

$$\begin{aligned} \text{Min}(TAC) &= f(F_1, F_2, F_3, R_1, R_2, LS, N) \\ \text{subject to: } &X_1 \geq 0.96, X_2 \leq 189 \end{aligned} \quad (4)$$

TAC 的计算公式如下:

$$TAC = CI/T + OC \quad (5)$$

式中,OC 为操作费用;CI 为固定设备投资费用;T 为资本回收年限,此处设定为 3。

操作费用包括加热蒸汽费用、冷凝介质费用、催化剂费用。固定设备投资费用包括精馏塔及配件费用、冷凝器再沸器建设费用、填料费用。计算所涉及公式与参数均列于表 3^[18-20]中。

表 3 TAC 计算所需参数和相关公式

项目	计算公式或参数值
塔费用/美元	$17640 \times (D)^{1.066} \times (L)^{0.802}$
塔径/m	Aspen 内部计算
塔高/m	$(NT-2) \times 0.4 \times 1.2$
冷凝器建设用/美元	$7296 \times (A_{con})^{0.65}, A_{con} = Q_{con} / (U_{con} \times \Delta T_{con})$
冷凝器总传热系数	$U_{con} = 0.852 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$
冷凝器平均温差/K	$\Delta T_{con} = T_{con} - 283$
再沸器建设费用/美元	$7296 \times (A_{reb})^{0.65}, A_{reb} = Q_{reb} / (U_{reb} \times \Delta T_{reb})$
再沸器总传热系数	$U_{reb} = 0.568 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$
再沸器平均温差/K	$\Delta T_{reb} = 433 - T_{reb}$
低压蒸汽	7.78 美元/GJ(LP steam, 0.6 MPa, 160℃)
中压蒸汽	8.22 美元/GJ(LP steam, 1.1 MPa, 184℃)
高压蒸汽	9.88 美元/GJ(LP steam, 4.2 MPa, 254℃)
冷凝水	0.72 美元/GJ(Refrigerant, 35℃)
低温冷凝水	4.43 美元/GJ(Refrigerant, 5℃)
催化剂费用	42.8 美元/kg
填料费用	3000 美元/m ³
年操作总时长/h	8000

通过 Aspen 稳态模拟与 MATLAB 优化计算,经过多次迭代计算得到优化曲线图 and 最优的参数值,图 5 为遗传算法迭代优化曲线,表 4 为最优参数值。

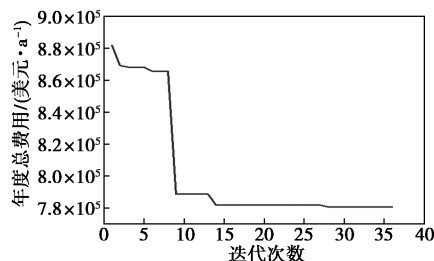


图 5 遗传算法优化曲线

表 4 优化参数最优值

优化项目	F ₁	F ₂	F ₃	R ₁	R ₂	SL	N	TAC/(美元·a ⁻¹)
优化结果	7	25	12	3.5	0.1	0.126	45	7.81×10 ⁵

3 流程对比

在已有研究的基础上,经过灵敏度初步分析

和遗传算法的再次优化,最终得到了新型反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺的最优流程参数如图 6 所示。

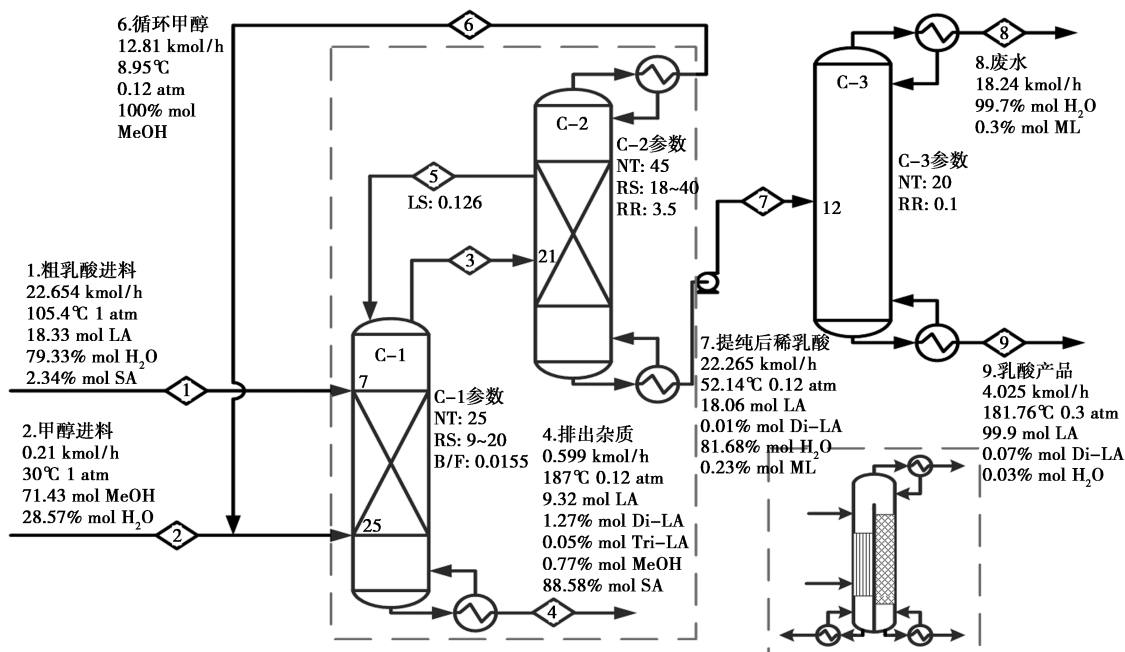


图 6 反应精馏隔壁塔工艺流程的最优参数

对工艺进行性能评估,从 3 个方面与已有的 2 种工艺进行对比:①经济性能,以 TAC、冷凝器和再沸器热负荷作为评价指标;②环境性能,以 CO₂ 排放量速率作为评价指标(温室气体 CO₂ 导致全球变暖进而引发众多环境问题,CO₂ 排放速率可作为环境评价指标对工艺流程进行评价^[21]);③生产性能,以乳酸收率作为评价指标。其中 CO₂ 排放速率的计算方式^[11]如式(6):

$$\text{CO}_2 \text{ 排放速率} = \frac{\text{再沸器热负荷} \times \text{CO}_2 \text{ 排放因子}}{\text{效率因子}} \quad (6)$$

基于 US-EPA-RULE-E9-5711 计算了提纯乳酸步骤相关的 CO₂ 排放速率。只考虑再沸器热负荷的消耗,同时假设使用天然气作为燃料来计算。天然气的 CO₂ 排放因子为 5.589×10⁻⁸ kg/J,效率因子为 0.85。对于不同工艺流程的评价指标的详细信息比较如表 5 中所示。

表 5 3 种流程对比详细信息

项目	传统精馏工艺		隔壁塔工艺
	Su ^[9]	Pazmino-Mayorga ^[11]	本研究
乳酸进料位置	2	6	7
甲醇进料位置	20	20	25
乳酸进料量/ (kmol·h ⁻¹)	10.165	22.7	22.65

甲醇进料量/ (kmol·h ⁻¹)	0.2	0.81	0.21
C-1 塔板数	21	25	25
C-2 塔板数	89	89	45
C-3 塔板数	21	30	20
C-1 反应段	2~20(19)	9~20(12)	9~20(12)
C-2 反应段	2~88(87)	11~40(30)	18~40(23)
C-1 回流比	—	—	—
C-2 回流比	—	1.696	3.5
C-3 回流比	—	0.956	0.1
分液比	—	0.2	0.126
CO ₂ 排放速率/ (kg·h ⁻¹)	279.13	270.32	184.48
再沸器热负荷/kW	1179.21	1142	779.36
冷凝器热负荷/kW	1128.59	1135	856.46
TAC/10 ⁵ / (美元·a ⁻¹)	8.69	8.29	7.81
乳酸收率/%	91.8	95.7	96.9

由表 5,反应精馏隔壁塔工艺的性能都要优于传统反应精馏工艺,新工艺与反应精馏工艺相比再沸器热负荷减少 33.91%,冷凝器热负荷减少

24.11%, TAC 减少 10.15%, CO₂ 排放速率降低 31.75%, 乳酸收率提升 4.68%; 与 Pazmino-Mayorga 等^[11]的隔壁工艺相比再沸器热负荷减少 33.91%, 冷凝器热负荷减少 24.54%, TAC 减少 5.84%, CO₂ 排放速率降低 31.75%, 乳酸收率提升 1.25%。综合此种反应精馏隔壁塔工艺优于现有的 2 种工艺流程, 同时证明将隔壁反应精馏技术引入提纯乳酸工艺的可行性和优势。

4 结论

(1) 提出了一种反应精馏隔壁塔提纯乳酸工艺流程, 通过灵敏度分析和遗传算法对工艺参数进行优化, 确定了最优工艺参数条件: C-1、C-2 和 C-3 的理论板数分别为 25、45 和 20, 粗乳酸、甲醇和 C-3 的进料位置为 7、25 和 12, C-1 和 C-2 反应段塔板数为 12 和 23, 分液比为 0.126, C-2 回流比为 3.5, C-3 回流为 0.1。在此工艺参数条件下使工艺流程的乳酸回收率为 96.9%, TAC 为 7.81×10^5 美元/a, CO₂ 排放速率为 184.48 kg/h。

(2) 在 TAC、CO₂ 排放速率、冷凝器再沸器热负荷和乳酸收率等方面将新型工艺与现有的工艺进行对比, 结果表明新工艺流程在各个方面都优于现有工艺, 验证了新型反应精馏隔壁塔工艺流程在乳酸提纯方面的优势和可行性。

参考文献

- [1] Castillo M F A, Balciunas E M, Salgado J M, *et al.* Lactic acid properties, applications and production: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2013, 30(1): 70-83.
- [2] Rodrigues C, Vandenberghe L, Woiciechowski A, *et al.* Production and application of lactic acid [M]. *US: Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 2017.
- [3] Oliveira R A, Alexandri M, Komesu A, *et al.* Current advances in separation and purification of second-generation lactic acid [J]. *Separation and Purification Reviews*, 2020, 49(2): 159-175.
- [4] Komesu A, Maciel M, Oliveira J, *et al.* Purification of lactic acid produced by fermentation: Focus on non-traditional distillation processes [J]. *Separation and Purification Reviews*, 2017, 46(3): 241-254.
- [5] Komesu A, Oliveira J, Martins L, *et al.* Lactic acid production to purification: A review [J]. *BioResources*, 2017, 12(2): 4364-4383.
- [6] Cockrem M C M, Johnson P D. Recovery of lactate esters and lactic acid from fermentation broth: US1992004192A [P]. 1993-01-07.
- [7] Komesu A, Martinez P, Lunelli B, *et al.* Lactic acid purification by reactive distillation system using design of experiments [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2015, 95(4): 26-30.
- [8] Kumar R, Mahajani S, Nanavati H, *et al.* Recovery of lactic acid by batch reactive distillation [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81(7): 1141-1150.
- [9] Su C Y, Yu C C, Chien I L, *et al.* Plant-wide economic comparison of lactic acid recovery processes by reactive distillation with different alcohols [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(32): 11070-11083.
- [10] Novita F, Lee H, Lee M. Self-Heat Recuperative dividing wall column for enhancing the energy efficiency of the reactive distillation process in the formic acid production process [J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2015, 97(11): 144-152.
- [11] Pazmino-Mayorga I, Jobson M, Kiss A. Conceptual design of a dual reactive dividing wall column for downstream processing of lactic acid [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2021, 164(3): 45-56.
- [12] 刘模. 米根霉发酵液中乳酸酯化水解精制工艺、机理研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.
- [13] Sanz M T, Murga R, Beltrán S, *et al.* Kinetic study for the reactive system of lactic acid esterification with methanol: Methyl lactate hydrolysis reaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(9): 2049-2053.
- [14] 朱二静. 乙二醇与乙酸酯化反应的双反应段反应精馏塔设计与控制 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [15] Singhvi M, Joshi D, Adsul M, *et al.* D-(-)-Lactic acid production from cellobiose and cellulose by *Lactobacillus lactis* mutant RM2-24 [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(6): 1106-1109.
- [16] 杨新创. 反应精馏及反应隔壁精馏过程的 PI 与模型预测控制研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- [17] 冯竹君. 基于遗传算法的反应精馏塔的综合与设计 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [18] Ye J, Li J, Sha Y, *et al.* Evaluation of reactive distillation and side reactor configuration for direct hydration of cyclohexene to cyclohexanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4): 1461-1469.
- [19] Hussain A, Lee M. Optimal design of an intensified column with side-reactor configuration for the methoxy-methylheptane process [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 136: 11-24.
- [20] Douglas J. *Conceptual design of chemical processes* [M]. McGraw-Hill, 1988.
- [21] Gadalla M, Olujic Z, Jansens P, *et al.* Reducing CO₂ emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(17): 6860-6870. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。