

# 外部环流反应隔离壁精馏塔的综合与设计

李文业, 黄克谨\*, 吴晨露

(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

**摘要:**提出了一种外部环流反应隔离壁精馏塔, 隔板的设置使得未转化的反应物能够被限制在隔板的进料一侧和塔的两端, 尽可能地减少通过侧线采出位置的未转化反应物。基于乳酸和甲醇的酯化反应, 以年总投资(TAC)为目标函数, 分别设计了最优的外部环流反应精馏塔和外部环流反应隔离壁精馏塔。对比结果显示, 后者相对前者 TAC 减小了 27.92%。

**关键词:**反应隔离壁精馏塔; 外部环流; 最不利相对挥发度; 过程设计

中图分类号: TQ021.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0143-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.09.034

## Design of reactive dividing-wall distillation columns with two external recycles

LI Wen-ye, HUANG Ke-jin\*, WU Chen-lu

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

**Abstract:** Although reactive distillation columns with a top-bottom external recycle (RDC-TBER) are superior than the conventional process designed for the separations of quaternary reacting mixtures with the most unfavorable ranking of relative volatilities, their performances may be limited because the unconverted lightest or heaviest reactants within them will unavoidably pass through the side-draw stage. In order to deal with this problem, a reactive dividing-wall distillation column with two external recycles (RDWC-TER) is proposed. The RDWC-TER reduces the amount of the unconverted lightest and heaviest reactants passing through the side-draw stage by limiting them in the feeding side of the dividing-wall and both ends of the column. The lactic acid esterification with methanol is employed to evaluate the strategy. The results indicate that the RDWC-TER is superior to the RDC-TBER, displaying a reduced TAC by 27.92%.

**Key words:** reactive dividing-wall distillation column; external recycle; most unfavorable relative volatilities; process design

反应精馏将反应操作和分离操作集中在同一个单元中进行, 极大地提升了反应与分离的整体性能, 提高了过程效率。但大多数反应精馏的研究针对反应物是次轻次重组分, 产物是最轻最重组分的反应体系, 反应混合物的相对挥发度排序能够对反应精馏塔的设计产生极大影响<sup>[1]</sup>。针对最不利相对挥发度排序的反应系统(反应物是最轻和最重组分, 产物是次轻和次重组分), 由于不利的内部物质耦合和能量耦合导致设备投资和操作费用的大幅度提高, 因此在反应精馏塔的设计中有必要仔细考虑此类相对挥发度排序的影响。

目前, 关于此类反应精馏塔的研究较少。2007年, Tung 等<sup>[2]</sup>提出了双反应段反应精馏塔的过程设计, 提高了反应转化率。2009年, Thotla 等<sup>[3]</sup>将反应段安排在精馏塔顶部应用于乳酸和甲醇的酯化反应, 但反应放出的热量难以被提馏段利用。2012年, Chen 等<sup>[4-5]</sup>创新地引入外部环流, 设计了外部环流反应精馏塔, 将未转化的反应物从塔的一端引

入到另一端, 实现了年总成本(TAC)的减少, 但最轻/最重反应物在流向塔顶/塔底的过程中流经产物采出的塔板造成了不利的内部物质耦合。

为解决这个问题, 本文中提出了一种外部环流反应隔离壁精馏塔(RDWC-TER)的过程设计, 以乳酸和甲醇的酯化反应为例, 利用化工软件 Aspen Plus 模拟整个流程, 并以 TAC 为目标函数进行结构优化, 同时与外部环流反应精馏塔(RDC-TBER)对比, 从而评估 RDWC-TER 的经济性能。

## 1 RDWC-TER 的设计原理

### 1.1 RDWC-TER 的提出

针对具有最不利相对挥发度排序的反应体系, 反应物为最轻(LLK)和最重(HHK)组分, 产物为次轻(LK)和次重(HK)组分并且从塔的中部侧线采出, 随着反应的进行, 未转化的反应物逐渐流向塔顶和塔底, 在此过程中流经产物采出的塔板, 对分离操作产生不利的影响, 同时反应物分别在塔的两端积

收稿日期: 2016-01-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376018)

作者简介: 李文业(1990-), 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, 010-64434801, huangkj

@mail.buct.edu.cn.

累,使得反应物难以充分接触,不利于反应操作的进行。为克服这个缺陷,本文中设计了新型的 RDWC-TER 结构,如图 1 所示,对于一个四元可逆反应体系  $A + B \rightleftharpoons C + D$ ,隔板左侧未转化的反应物(气相的最轻组分 A 和液相的最重组分 B,即  $V_A$  和  $L_B$ )将分别在塔顶和塔底通过外部环流返回到反应段,从而最大程度减少其通过中间产物采出的塔板,同时有利于反应操作的进行,有望提高 RDWC-TER 的热力学效率,获得更好的经济性能。

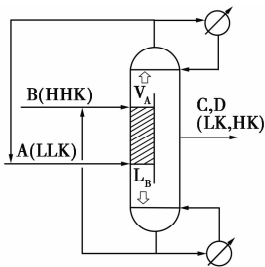


图 1 RDWC-TER 示意图

### 1.2 RDWC-TER 的设计方法

在 RDWC-TER 的设计过程中,TAC 采用 Douglas<sup>[6]</sup>的计算公式,以 TAC 为目标函数,循环优化各个设计变量,获得 TAC 最小的 RDWC-TER 结构。TAC 的值可以表示为:

$$TAC = OC + CI/\beta \quad (1)$$

其中,OC 为操作费用,包括蒸汽、冷却水、催化剂的费用;CI 为设备费用,包括塔板、塔壳和换热器的费

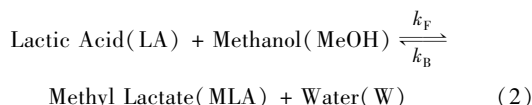
用; $\beta$  为投资回收期,一般假设为 3 年。RDWC-TER 的设计变量分为结构变量和操作变量,结构变量包括公共精馏段塔板数,公共提馏段塔板数,隔板左侧精馏段、反应段、提馏段塔板数,隔板右侧塔板数,侧线采出位置;操作变量包括外部环流流量,液相分离比和气相分离比。此处液相分离比和气相分离比分别用流入隔板左侧的液相流量和气相流量等效表示。

选取一个合适的估计结构作为初始结构,通过再沸器热负荷和塔顶出料流量的调整使产物达到浓度要求,依次调整各个设计变量使 TAC 最小,设计过程如图 2。

## 2 乳酸与甲醇的酯化反应仿真实例

### 2.1 问题描述

本研究以乳酸与甲醇的酯化反应为例,该反应为放热反应,反应方程式如下:



LA 和 MeOH 为最重和最轻组分,产物 MLA 和 W 为中间组分,因此该反应属于具有最不利相对挥发度排序的反应体系。选取 UNIQUAC 物性方法计算反应组分的活度系数,基于活度的拟均相动力学模型计算反应速率,反应动力学方程描述为:

$$\text{rate}_{i,j} = k_F \exp(-E_F/RT_j) (\alpha_{LA,j} \alpha_{MeOH,j}) - k_B \exp(-E_B/RT_j) (\alpha_{MLA,j} \alpha_{W,j}) \quad (3)$$

各物质的物理化学性质和设计规定如表 1 所示。

表 1 物理化学性质和设计规定

参数	数值
压力/kPa	100
产品摩尔分数/%	49.7 (MLA)
沸点/K	337.85 (MeOH)
	490 (LA)
	417.95 (MLA)
	373.15 (W)

UNIQUAC 模型的二元交互作用参数如表 2 所示。

表 2 UNIQUAC 模型的二元交互作用参数

	LA	MeOH	MLA	W
LA	0	452.35	-288.41	357.47
MeOH	-1040.75	0	-7.37	165.26
MLA	208.41	-41.42	0	-394.57
W	-499.38	-351.0861	219.62	0

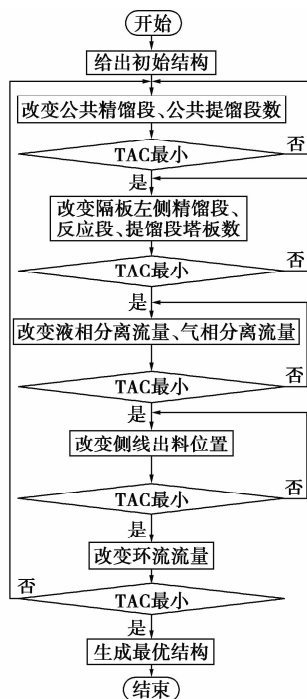


图 2 RDWC-TER 的设计流程

## 2.2 RDWC-TER 的设计

LA 和 MeOH 的进料量为  $12.6 \text{ mol/s}$ , 操作压力为  $100 \text{ kPa}$ , 每层塔板的催化剂量为  $1 \text{ kmol}$ , 侧线产物 MLA 的摩尔分数设定为  $49.7\%$ 。反应段设置在隔板左侧, 未转化的最重反应物 LA 流向塔底, 从塔底抽出通过外部环流返回到 LA 进料塔板, 同样未转化的最轻反应物 MeOH 流向塔顶, 从塔顶抽出进而通过外部环流返回到 MeOH 进料塔板, 在反应段生成的产物和极少量的未转化的反应物经过隔板进入右侧进一步分离, 产物 MLA 从隔离壁精馏塔的中部侧线采出。根据经验给出 RDWC-TER 和 RDC-TBER 的初始结构设计, 循环优化得到最优结构,

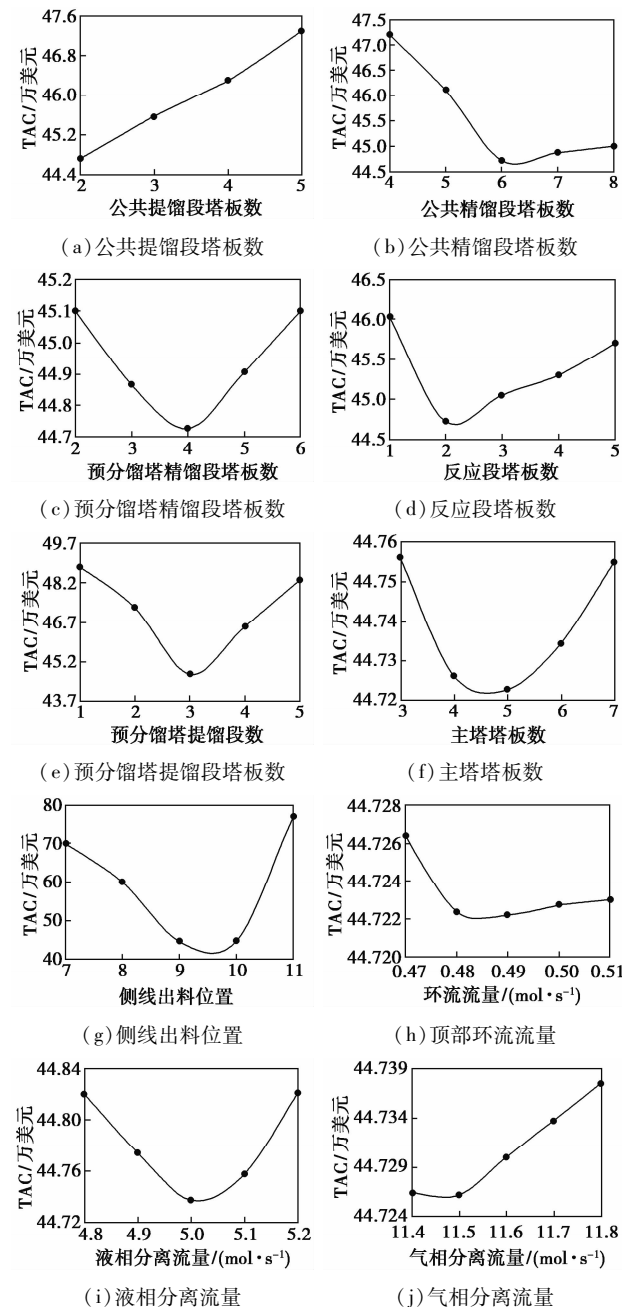


图3 TAC 与各设计变量的关系

其中 RDC-TBER 的优化过程由 Chen 等<sup>[3]</sup> 给出, RDWC-TER 的优化过程由图 2 给出, 所得的 TAC 与各个结构变量和操作变量的关系如图 3 所示。

选取 TAC 最小时的各设计变量的值作为最优值, 在 RDWC-TER 中, 隔板左侧部分为预分馏塔, 其余部分为主塔, 公共精馏段塔板数为 6, 公共提馏段塔板数为 2, 隔板左右两侧的塔板数分别为 9 和 5, 产物由第 10 块塔板抽出, 所得的最优设计如图 4 所示。

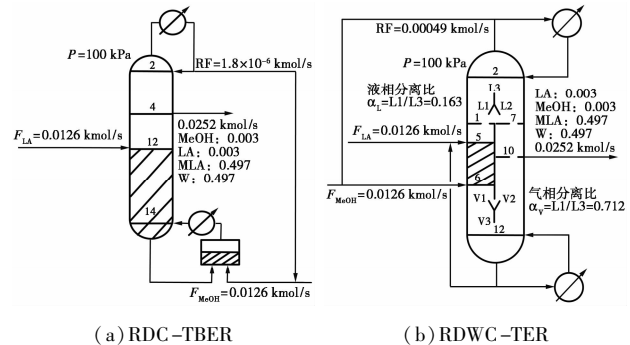


图4 最优结构设计

## 2.3 RDWC-TER 与 RDC-TBER 的比较与分析

表 3 给出了 RDC-TBER 和 RDWC-TER 的经济指标, RDWC-TER 与 RDC-TBER 相比, CI 和 OC 分别减少了  $0.65\%$  和  $36.56\%$ , TAC 减少了  $27.92\%$ , 表明 RDWC-TER 的经济性能更优。

表 3 RDC-TBER 与 RDWC-TER 的经济指标

	CI/万美元	OC/万美元	TAC/万美元
RDC-TBER	46.1	46.5	62.0
RDWC-TER	45.8	29.5	44.7

主塔各组份摩尔分数分布如图 5 所示, 可见隔板右侧反应物 LA 和 MeOH 的摩尔分数很小, 说明只有极少量反应物流入隔板右侧, 大部分未完全转化的反应物通过外部环流返回到反应段, 加强了反应隔离壁精馏塔的内部物质耦合, 减少了对产物分离操作的影响。

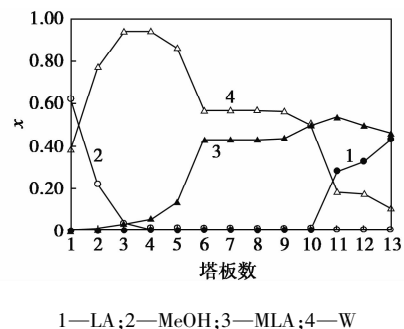


图5 主塔各组份摩尔分数分布

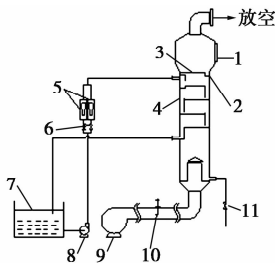
(下转第 147 页)

波纹导向浮阀有无孔、有空2种,区别是在波纹斜面上有无导向开孔,其他结构参数一致,用来验证导向孔的存在对雾沫夹带量的影响。

## 2 实验装置及方法

该波纹导向浮阀塔板的雾沫夹带等流体力学实验是在直径1 000 mm、高6 m的冷模实验塔上进行的,十分接近工业规模。该塔最上层作为雾沫捕集板,以下4层塔盘装有开孔率均为15.25%、待测的同种类型浮阀塔板,使塔内状态趋于稳定。本次实验的板间距均采用600 mm。

采用空气-水为物系测雾沫夹带率。如图2所示,鼓风机输送空气,转速可通过变频器控制,毕托管连接压差计、压差变送器,测点气速积分成平均值计算气量,变送器信号实时换算成空塔气速显示出来。水由离心泵输送,转子流量计测调水流量,塔内的水从下层塔板流出循环至水槽。液位变送器收集雾沫夹带桶的液位高度信息,传达给计算机处理数据,实时显示雾沫夹带分率。



1—人孔;2—雾沫夹带取样口;3—雾沫捕集板;4—塔体;  
5—转子流量计;6—节流阀;7—水箱;8—水泵;9—鼓风机;  
10—毕托管;11—排水阀

图2 实验装置图

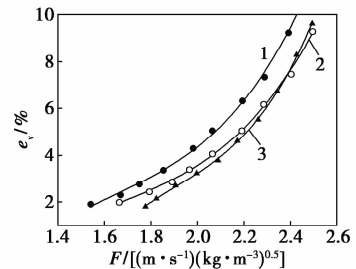
## 3 结果与讨论

被夹带到上一层塔板的液滴大致可概括为2种情况:①小液滴。当液滴的沉降速度小于液层上方空间的上升气速时,液滴一般较小,具有向上的绝对速度。②较大的液滴。尽管大液滴的沉降速度大于上升气速,但由于气流的冲击,它们可以获得一个上升的初速度而被弹溅到上层塔板,由此造成的夹带液量大大超过小液滴被气体向上裹挟的量,进而成为雾沫夹带的主要组成部分。综上,雾沫夹带有2种不同的机理,一是由于气流的裹挟作用,二是液滴形成时受到气泡给予动量的弹溅作用<sup>[3]</sup>。

### 3.1 液流强度对雾沫夹带的影响

图3~图5是带孔波纹浮阀塔板在不同堰高下,液流强度分别为10、25、40 m<sup>3</sup>/(m·h)时的雾沫夹带曲线。

首先,与常规情况相符,相同开孔率的该塔板,不论在何种堰高下,其雾沫夹带率随着气相负荷的增大而增大。



液流强度:1—10 m<sup>3</sup>/(m·h);2—25 m<sup>3</sup>/(m·h);3—40 m<sup>3</sup>/(m·h)

图3 堰高30 mm时不同液流强度下的雾沫夹带率

(上接第145页)

## 3 结语

针对具有最不利相对挥发度排序的反应体系,提出了一种外部环流反应隔离壁精馏塔(RDWC-TER),并给出了它的综合与设计方法。以乳酸和甲醇的酯化反应为例,对RDWC-TER的经济性能进行了评估。研究表明,RDWC-TER与RDC-TBER相比具有更低的TAC,因此,在分离具有最不利相对挥发度排序的反应体系时,应该着重考虑RDWC-TER结构。

## 参考文献

[1] Kaymak D B, Luyben W L, Smith O J I V. Effect of reactive volatility

on the quantitative comparison of reactive distillation and conventional multi-unit systems[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43: 3151 - 3162.

[2] 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.

[3] Thotla S, Mahajani S. Reactive distillation with side draw [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009, 48: 927 - 937.

[4] Chen H S, Huang K J, Zhang L, et al. Reactive distillation columns with a top-bottom external recycle [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 14473 - 14488.

[5] Chen H S, Huang K J, Liu W, et al. Enhancing mass and energy integration by external recycles in reactive distillation columns [J]. AIChE Journal, 2013, 59 (6): 2015 - 2032.

[6] Douglas J M. Conceptual design of chemical processes [M]. New York: McGraw-Hill Education, 1988: 185 - 198. ■