

三反应段反应精馏塔三氯甲硅烷制备硅烷的设计与评价

王 堃, 黄克谨*, 王韶锋, 李铭瑶

(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:提出了一种三反应段反应精馏塔(RDC-TRS)来降低复杂的三步连续反应系统的能耗。RDC-TRS将反应系统中的多个反应分布在不同的反应段,强化了系统的内部物质耦合与能量耦合,同时也为整个系统设计提供了更多的自由度。在保证三反应段反应精馏塔、双反应段反应精馏塔(RDC-DRS)和RDC-SRS的总塔板数与总反应段塔板数不变的情况下,通过三氯甲硅烷制备硅烷的歧化反应仿真模拟实验,证明了RDC-TRS相较于RDC-SRS和RDC-DRS可以大幅度降低能量消耗。这表明,对于三步连续反应系统,RDC-TRS的经济效益明显更高。

关键词:反应精馏塔;多反应段;内部物质耦合;内部能量耦合

中图分类号:TQ053.5;TQ264.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0172-04

Design and evaluation of reactive distillation column with three reactive sections: disproportionation of trichlorosilane to silane

WANG Kun, HUANG Ke-jin*, WANG Shao-feng, LI Ming-yao

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

Abstract: A reactive distillation column with three reactive sections (RDC-TRS) is proposed. The arrangements of multiple reactive sections not only allow the careful coordination of the multiple reactions involved, but also provide additional degrees of freedom for the reinforcement of internal mass integration and internal energy integration. With the disproportionation of trichlorosilane to silane, the RDC-TRS is demonstrated to require less utility consumption than the RDC-SRS and the reactive distillation column with double reactive sections (RDC-DRS). It indicates that the RDC-TRS could be a competitive alternative in the three consecutive reactions.

Key words: reactive distillation column; three reactive sections; internal mass integration; internal energy integration

反应精馏塔将反应与分离单元集中在同一设备中,克服了传统生产流程的一些不利因素,提高了经济效益。反应精馏塔中设置多个反应段的多反应段反应精馏塔(RDC-MRS)成为近年研究的热点。在RDC-MRS的研究历程中,Tung等^[1]针对最不利相对挥发度排序的四元反应混合物的分离设计了双反应段反应精馏塔(RDC-DRS)。2009年,Katariya等^[2]提出RDC-DRS可能有利于环己烯间接水合成环己醇的反应的设想,但是没有深入研究验证。林媛翎^[3]曾经在环己烯间接水合成环己醇的研究中设计了RDC-DRS,但是实验中产物浓度未达到相应要求。Yu等^[4]设计了RDC-DRS来降低两步连续反应系统的能耗,实现了很好节能效果,并提出了RDC-MRS的概念。朱二静^[5]对乙二醇与乙酸酯化生成乙二醇双乙酸酯的反应系统设计了RDC-DRS,并在稳态结构的基础上设计了动态控制方案,进一步验证了RDC-DRS的优越性。

在前人研究的基础之上,本文中创造性地提出了RDC-TRS,应用三步连续反应的反应精馏通用设计方法,进行结构优化设计。以三氯甲硅烷制备硅烷的歧化反应为例,利用Aspen Plus化工仿真软件模拟了RDC-TRS的结构与操作过程,经过优化设计后比较了RDC-DRS、RDC-TRS与RDC-SRS的能量消耗,从而验证了RDC-TRS在节能方面的良好性能。

1 RDC-TRS的设计原理

1.1 RDC-TRS概念的提出

对于复杂的多步连续反应,RDC-SRS由于单反应段的结构变量相对较少,自由度低,不能有效地将反应控制在相应的区域内,影响了整个反应精馏系统的内部物质耦合。为克服RDC-SRS的局限,本研究针对三步连续反应系统设计了具有3个反应段的RDC-TRS,如图1所示。相比于RDC-SRS,

收稿日期:2014-12-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21176015,21376018)

作者简介:王堃(1989-),男,硕士生;黄克谨(1963-),男,博士,教授,博士生导师,从事化工系统工程研究,通讯联系人,010-64437805, huangkj@mail.buct.edu.cn。

RDC-TRS 为整个反应分离过程的综合与设计提供了更多的自由度,这些增加的自由度不仅更好地协调了各反应在精馏塔内所进行的位置,同时强化了反应操作与分离操作的内部物质耦合与能量耦合,降低了能耗。

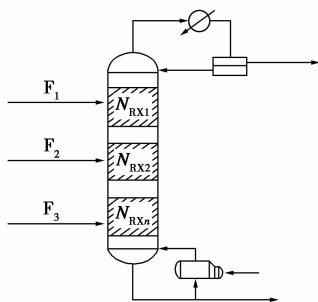


图1 三反应段反应精馏塔示意图

1.2 RDC-TRS 的设计方法

RDC-TRS 的设计过程中,本研究采取的方法为固定设备总投资,比较系统整体的能量损耗的方法。在诸多设计变量中保持总塔板数、总反应段段数、塔顶压力、催化剂量始终不变,选用冷凝器热负荷 CD 和再沸器热负荷 RD 作为过程筛选的目标函数,以此通过循环进行优化设计,找到能耗最低的 RDC-TRS 结构,达到最佳的节能效果。

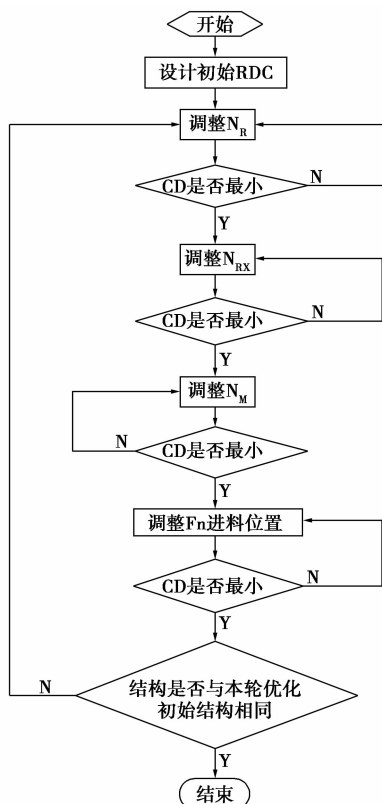


图2 用于单反应段/多反应段反应精馏塔的综合与设计的通用流程

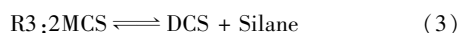
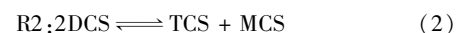
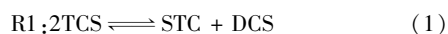
假设 RDC-TRS 外部有 m 股进料,需要优化的变量包括精馏段板数 N_R ,反应段塔板数 (N_{RX1} 、 N_{RX2} 、 N_{RX3}),间隔段塔板数 (N_{M1} 、 N_{M2}),进料位置 N_{f1} (N_{f1} 、 N_{f2} ... N_{f_m})。设计过程起始于一个初始的估计结构,通过回流比 RR 和馏出量与进料量比 RDF 2 个操作变量的调整来确保产物达到所要求的纯度以及催化剂的温度达到要求。待定的设计变量依次调整至最优以使能耗最小。以冷凝器热负荷作为目标函数为例,设计过程如图 2 所示,再沸器热负荷作为目标函数的优化方法与此相同。这种设计方法也适用于结构较为简单的 RDC-SRS 以及 RDC-DRS。

2 三氯甲硅烷制备硅烷的仿真实例

2.1 反应系统模型

三氯甲硅烷(TCS)制备硅烷的歧化反应是具有代表性的三步连续可逆反应,其反应系统有诸多研究^[6-9]。可以应用本研究设计的 RDC-TRS,将三步反应分别置于 3 个独立的反应段。为更好地探究反应精馏塔中反应段数量对节能效果的影响,本文中设计了三氯甲硅烷制备硅烷的 RDC-DRS,与 RDC-SRS、RDC-TRS 进行比较研究。

该反应流程中 TCS 首先分解为四氯甲硅烷(STC)和二氯甲硅烷(DCS),随后 DCS 烷分解为一氯甲硅烷(MCS)和 TCS,MCS 最后分解为 DCS 和产物硅烷(Silane)。反应方程式如下:



反应系统的各步动力学方程如下^[10-11]:

$$r_1 = k_1(x_1^2 - x_0x_2/K_1) \quad (4)$$

$$r_2 = k_2(x_2^2 - x_1x_3/K_2) \quad (5)$$

$$r_3 = k_3(x_3^2 - x_1x_2/K_3) \quad (6)$$

式中, x_0 、 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 分别表示 STC、TCS、DCS、MCS 和 Silane 在液态中的组分; r_1 、 r_2 、 r_3 分别表示 R1、R2、R3 的反应速率; k 、 K 分别代表前向反应速率常数和反应平衡常数,其表达式由式(7)、(8)所示。

$$k = k_0 e^{-E/(RT)} \quad (7)$$

$$K = K_0 e^{-\Delta H/(RT)} \quad (8)$$

式(7)、(8)中, k_0 与 K_0 为指前因子; E 为前向反应的活化能; ΔH 为反应热。

全部反应都发生在液相,催化剂为树脂 Amberlyst A-21,在 100℃ 以上失去活性,因此反应段操作温度必须始终保持在 100℃ 以下。反应动力学参数数值见表 1 所示。

表 1 液相中三氯甲烷歧化反应动力学参数

	k_0/s^{-1}	$E/(J \cdot mol^{-1})$	K_0	$\Delta H/(J \cdot mol^{-1})$
r_1	73.5	30045	0.1856	6402
r_2	949466.4	51083	0.7669	2226
r_3	1176.9	26320	0.6890	-2548

在标准大气压下, STC、TCS、DCS、MCS 以及 Silane 的沸点分别为 56.85、31.85、8.3、-30、-112.15℃。选择 Aspen 中的 Peng-Robinson 方程进行热力学计算。反应系统中各物质的二元交互参数的具体数值见表 2 所示。

表 2 Peng-Robinson 方程下的二元交互参数

组分 i	STC	STC	TCS	DCS	MCS
组分 j	TCS	DCS	DCS	MCS	Silane
K_{ij}	0.01603	0.02108	0.05183	-0.00538	0.000953

表 2 中 K_{ij} 代表二元交互参数的数值。歧化反应系统中的 5 种物质组分一共对应 10 组二元交互参数, 其余 5 组在 Aspen Plus 中不进行设置, 默认值为 0。

2.2 RDC-SRS 的综合与设计

在 RDC-SRS 的设计中, 塔顶馏出量与进料之比 DFR 和回流比 RR 控制塔顶塔底产物摩尔分数为 99%。反应精馏塔总塔板数为 60, 每块塔板的液相滞液量设置为 60 mol, 塔顶的操作压力为 5.066 MPa, 每块塔板间的塔压降为 0.5 kPa, TCS 进料流量设置为 10 kmol/h, 进料温度为 50℃, 进料压力为 5.573 MPa。

RDC-SRS 在固定总反应塔板数和反应段塔板数的情况下, 设计变量有 2 个, 精馏段塔板数 N_R 和 TCS 进料位置 F_{TCS} 。以冷凝器热负荷以及再沸器热负荷为目标函数进行优化设计, RDC-SRS 经过优化设计后的最优结构及如图 3(a) 所示。

2.3 RDC-DRS 的综合与设计

RDC-DRS 在总塔板数以及总反应段板数保持不变的情况下, 设计变量有精馏段塔板数 N_R 、反应段 1 的塔板数 N_{R1} 、间隔段的塔板数 N_M 、TCS 的进料位置 F_{TCS} 。经过优化设计后的最优结构如图 3(b) 所示。

2.4 RDC-TRS 的综合与设计

本研究提出的 RDC-TRS 由于三反应段结构的结构变量较多。为了与本文中其他 2 种结构比较系统整体的能耗情况, 将 RDC-TRS 和 RDC-DRS、RDC-SRS 3 种结构的总塔板数和总反应段板数保持不变, 通过比较各反应精馏塔的冷凝器热负荷和

再沸器热负荷来确定能耗大小。

对于 RDC-TRS, 设计变量包括精馏段塔板数 N_R 、反应段 1 的塔板数 N_{R1} 、间隔段 1 的塔板数 N_{M1} 、

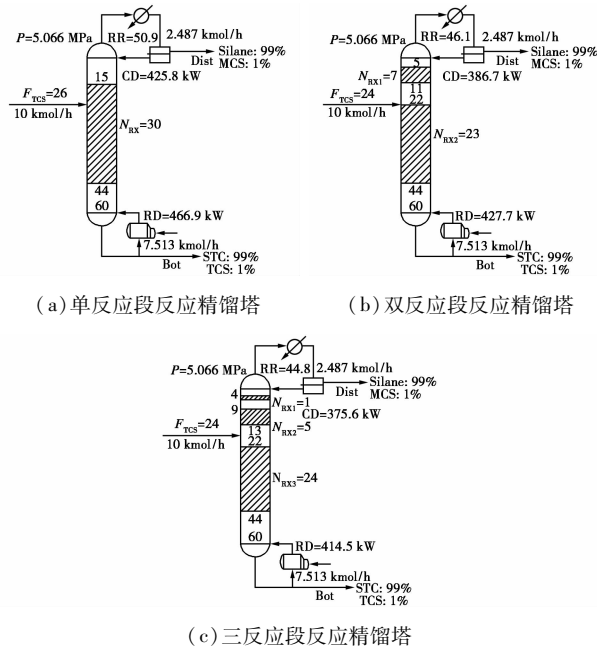


图 3 三氯甲烷制备硅烷歧化反应的单反应段、双反应段、三反应段反应精馏塔最优设计图

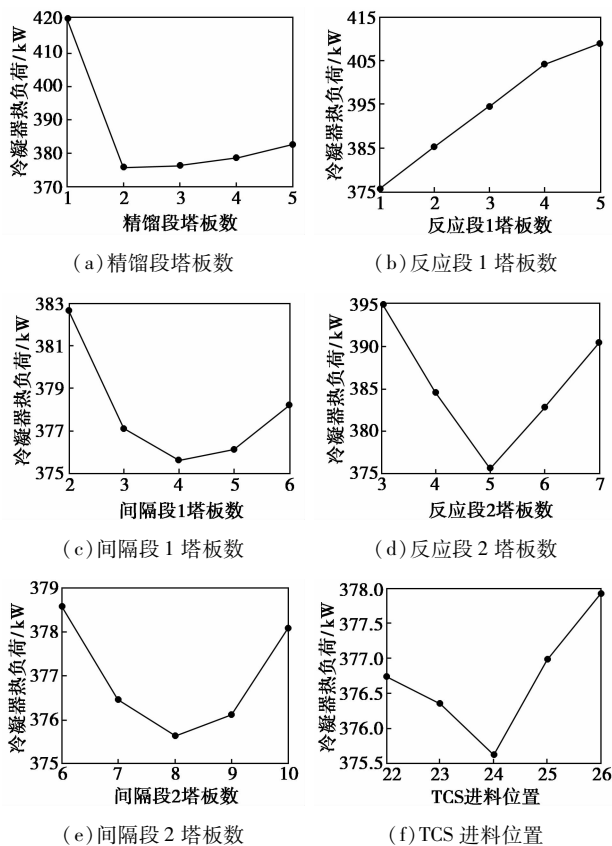
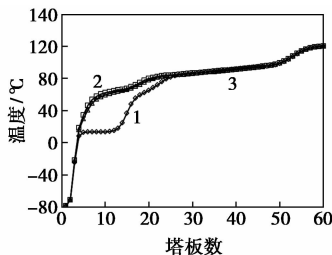


图 4 三氯甲烷制备硅烷反应体系三反应段反应精馏塔的冷凝器与结构变量及操作变量的关系图

反应段2的塔板数 N_{R2} 、间隔段2的塔板数 N_{M2} 、TCS的进料位置 F_{TCS} 共计6个变量。应用图2所示的优化方法,以冷凝器热负荷为目标函数的各变量的优化过程如图4所示,最终经过优化设计后的最优结构如图3(c)所示。

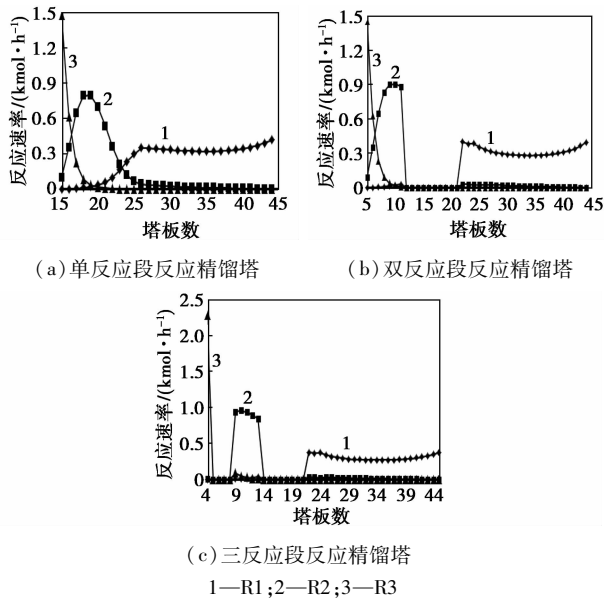
2.5 RDC-SRS、RDC-DRS与RDC-TRS的比较

图5显示了RDC-SRS、RDC-DRS、RDC-TRS的温度随塔板分布曲线图。3种结构内部反应段的温度均未超过 100°C ,保证了反应的正常进行。图6显示了3种结构中各反应的反应速率随塔板变化情况:RDC-TRS内3个反应分别发生在3个反应段;RDC-DRS的R2、R3发生在上部反应段,R1发生在下部反应段;而RDC-SRS中3个反应混合在唯一的反应段进行反应。



1—RDC-SRS;2—RDC-DRS;3—RDC-TRS

图5 三氯甲硅烷制备硅烷歧化反应塔板温度分布图



(a)单反应段反应精馏塔

(b)双反应段反应精馏塔

(c)三反应段反应精馏塔

1—R1;2—R2;3—R3

图6 三氯甲硅烷制备硅烷歧化反应的单反应段、双反应段、三反应段反应精馏塔的反应速率分布图

由图6中3种结构的各反应速率比较可知:RDC-SRS中MCS与DCS并没有完全分离,因而其中的第22~26块塔板还在进行R2反应,降低了整

体反应效率。RDC-DRS的上部反应段 N_{RX1} 中R2反应的重产物TCS在间隔段 N_M 内与轻产物MCS有效分离,促使下部反应段 N_{RX2} 顶部积累的TCS浓度急剧增大,根据勒夏特列原理,R1的反应速率随之增大。由图6(b)显示,下部反应段 N_{RX2} 的塔板全部进行R1反应,避免了多种物质的互相干扰,极大地提高了反应效率。

RDC-TRS增加了反应段 N_{RX1} 中MCS的浓度,提高了R1的反应速率。DCS在反应段 N_{RX2} 的浓度增大,TCS在反应段 N_{RX3} 的浓度增大,因此R2、R3反应速率也相应提高。图6(c)显示,3个反应分别在3个反应段独立进行,避免了各物质的互相干扰,从而提高了反应段的利用率。表3显示了RDC-SRS、RDC-DRS、RDC-TRS的冷凝器与再沸器热负荷。

表3 RDC-SRS、RDC-DRS、RDC-TRS的冷凝器热负荷与再沸器热负荷

	负荷与再沸器热负荷		kW
	冷凝器热负荷	再沸器热负荷	
RDC-SRS	425.8	466.9	
RDC-DRS	386.7	427.7	
RDC-TRS	375.6	414.5	

由上述比较可知,RDC-TRS的能耗最小,其冷凝器热负荷相比RDC-SRS降低11.8%,再沸器热负荷比RDC-SRS降低11.2%。证明了RDC-TRS在三步连续反应系统下出色的节能效果。

3 结论

提出了一种新型RDC-TRS来解决三步连续反应系统的反应与分离问题。多个反应段的排布增加了系统的自由度,增强了反应精馏塔的内部物质耦合与能量耦合,从而达到节能的目的。

以三氯甲硅烷制备硅烷的三步连续反应系统为例,对所提出的RDC-TRS进行了可行性和有效性的分析与验证。结果证明,对于三步连续反应系统,RDC-TRS相比于RDC-SRS和RDC-DRS具有非常明显的节能效果。

参考文献

- [1] Tung S T, Yu C C. Effects of relative volatility ranking to the design reactive distillation [J]. AIChE Journal, 2007, 53 (5): 1278 - 1297.
- [2] Katariya A, Freund H, Sundmacher K. Two step reactive distillation process for cyclohexanol production from cyclohexen [J]. Industrial and Engineering Chemical Research, 2009, 48 (21): 9534 - 9545.

价手段,但在膜材料领域仍没有一个统一的标准去规范该指标的测试,在标准方面仍是空白。

3 亲水性测试相关标准

针对膜材料亲水性测试标准空白这一现状,笔者查阅了国内外的相关文献和标准,对膜材料以及相关材料的亲水性测试方法进行分析和探讨。经查阅相关的标准,与膜材料亲水性测试相关的标准有:中华人民共和国烟草行业标准 YC/T 424—2011《烟用纸表面润湿性能的测定 接触角法》;中华人民共和国国家标准 GB/T 24368—2009《玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法》;BS EN 15802:2009《Conservation of cultural property—Test methods—Determination of static contact angle》;ISO15989:2004《Plastic—Film and sheeting—Measurement of water-contact angle of corona-treated films》;T558om-10《Surface wettability and adsorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester》。上述标准都是与材料亲水性测试相关的标准,对测试方法应用的范围、相关术语、原理、测试步骤、相关设备、引用的文件、影响因素、注意事项、报告应出具的数据、相关附录等作了明确的阐述。

3.1 国内标准

YC/T 424—2011《烟用纸表面润湿性能的测定 接触角法》和 GB/T 24368—2009《玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法》为国内的相关标准,烟草行业标准对接触角、接触时间、液滴体积都有明确的定义,标准中也对设备和测试步骤作了详细的说明,此外还对样品的制备提出了明确的要求,明确地提出了测试区域应该是没有水印、无污迹、无褶皱和其他缺陷的区域,并且在测试过程中不应碰触测试区域,对测试区域的详细说明也就明确提出了这些都

对测试的亲水性有较大的影响^[5]。与烟草标准类似,GB/T 24368—2009 对相关术语和定义、测试步骤、测试仪器作了详细的说明,此外还明确了被测表面的亲水物质和试验用水的亲水物质、多孔表面的粗糙度和孔隙情况都对其有很大的影响,在测试的试剂材料中对测试用水也提出了明确的要求,标准中要求测试用水必须符合 GB/T 6682 的二级水,或通过 3 g/L 的高锰酸钾水溶液得到的蒸馏水,该标准还对实验室间的偏差提出了明确的要求,最大偏差大约为 $\pm 10^\circ$,实验室内部应低于该值^[6]。

3.2 国外相关标准

英国标准 BS EN 15802:2009《Conservation of cultural property—Test methods—Determination of static contact angle》、国际标准化组织 ISO15989:2004《Plastic—Film and sheeting—Measurement of water-contact angle of corona-treated films》、美国国家标准学会 T558om-10《Surface wettability and adsorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester》都是国外相关领域的亲水性测试标准,均对亲水性测试方法作了详细的阐述。

英国的 BS EN 15802:2009《Conservation of cultural property—Test methods—Determination of static contact angle》标准对亲水性测试的范围、规范和术语、原理、测试仪器、试样的制备、试样的数量和尺寸、测试步骤、表达结果、静态接触角的计算、测试报告等都作了详细的说明,该标准对样品的预处理提出了明确的要求^[7]。标准要求预处理①测试样品表面要平整,如果不平整需调整装置至可以测试的模式来进行不平整测试面的测试;②测试要选取至少 3 个标本;③样品用去离子水或纯水浸泡处理 30 min(如果材料对水敏感的,可以不用水处理),抛光和冲洗过的样品不能用手接触;④样品应在

(上接第 175 页)

[3] 林媛翎. 非均相反应性蒸馏系统应用于环己醇制程之设计与控制[D]. 台北:国立台湾大学,2010.

[4] Yu C H, Yao X H, Huang K J, et al. A reactive distillation column with double reactive sections for the separations of two-stage consecutive reversible reactions[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014, 79: 56-68.

[5] 朱二静. 乙二醇与乙酸酯化反应的双反应段反应精馏塔的设计与控制[D]. 北京:北京化工大学,2014.

[6] Parkinson G. Polysilicon business shines brightly[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 104(8): 8-11.

[7] Coleman L M. Process for the production of ultrahigh purity Silane with

recycle from separation columns; US, 4340574[P]. 1982-07-20.

[8] Breneman W C. high purity silane and silicon production; US, 4676967[P]. 1987-06-30.

[9] Huang X, Ding W J, Yan J M, et al. Reactive distillation column for disproportionation of trichlorosilane to silane: Reducing refrigeration load with intermediate condensers[J]. Industrial and Engineering Chemical Research, 2013, 52(18): 6211-6220.

[10] Bernstein S C. Mechanism of interaction between tertiary amines and trichlorosilane[J]. Am Chem Soc, 1970, 92: 699.

[11] Li K Y. Redistribution reaction of trichlorosilane in a Fixed-bed reactor[J]. Industrial and Engineering Chemical Research, 1988, 27(9): 1600. ■