

双反应段反应隔壁精馏塔的模拟研究

张海洋*

(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:提出了一种新颖的具有2个反应段的反应隔壁精馏塔,采用这种反应隔壁精馏塔替代了常规反应精馏序列中的2个反应精馏塔。以环己烯与环己烷的分离为例,利用 Aspen Plus 模拟软件,在进料、产品纯度等设定条件基本相同的情况下,以年总成本为目标函数分别对双反应段反应隔壁精馏塔与常规反应精馏序列进行了优化与比较。结果显示,与常规反应精馏序列相比,双反应段反应隔壁精馏塔同样能够实现环己烯/环己烷混合物的完全分离,并在一定程度上能够缩减设备投资与设备占用空间。

关键词:反应隔壁精馏;双反应段;过程强化;过程设计
中图分类号:TQ053.5 **文献标志码:**A

文章编号:0253-4320(2015)07-0151-03

Simulation of a reactive dividing-wall distillation column with double reactive sections

ZHANG Hai-yang*

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

Abstract: A novel reactive dividing-wall distillation column with double reactive sections (RDWDC-DRS) is proposed as an alternative to the two reactive distillation columns in conventional reactive distillation sequence (CRDS). An illustrative example, the separation of cyclohexene/cyclohexane mixtures, is chosen to evaluate and compare the novel process design with CRDS under the same basic conditions, such as feed rate, feed compositions and product purity specifications. Commercial software Aspen Plus is utilized for the simulation of RDWDC-DRS and CRDS, and minimization of total annual cost is chosen as objective function for process design. The results show that RDWDC-DRS is capable of achieving complete separation of the binary mixtures of cyclohexene and cyclohexane. The capital investment and space of the new process could be decreased.

Key words: reactive dividing-wall distillation; double reactive sections; process intensification; process design

在当代化工精馏领域中,反应精馏和隔壁精馏塔是2种重要的过程耦合方式。反应精馏将反应与精馏有机结合起来,使反应和分离相互促进,可大幅度提高反应转化率和生产能力;而隔壁精馏塔是将一块垂直隔板放置在精馏塔中,可用1个精馏塔同时完成3个组分的分离,在热力学上等同于完全热耦合塔,实现能量与物质的耦合,既降低能耗,又节省设备投资^[1-2]。

在常规反应精馏流程中,多个反应精馏塔的存在往往会带来巨大的设备投资和占用空间。例如,德国人 Steyer 等^[3]利用反应精馏技术提出的一种能有效分离环己烯与环己烷混合物的常规反应精馏序列。常规反应精馏序列包括2个反应精馏塔,第一个塔为环己烷分离塔,利用环己烯与水反应将环己烷进行分离;第二个塔为环己烯分离塔,利用环己醇分解反应实现环己烯的分离。鉴于隔壁精馏塔技术在节省设备投资和操作费用上的显著优势,可利用隔壁精馏技术对常规反应精馏序列进行更深一步的过程强化。

本文中提出了一种具有2个反应段的反应隔壁

精馏塔的过程设计,并以环己烯和环己烷的分离为例,利用 Aspen Plus 软件对常规反应精馏塔序列和双反应段反应隔壁精馏塔进行模拟分析。对比分析了2种结构的液相组成分布,并分析了气相分流比和外部环流对双反应段反应隔壁精馏塔的影响,同时还研究了其节能减排效果。

1 双反应段反应隔壁精馏塔

图1所示为常规反应精馏序列,图2所示为本文中所提出的分离环己烯/环己烷混合物的双反应段反应隔壁精馏塔,以反应隔壁精馏塔替换常规反应精馏序列中的环己烷分离塔与环己烯分离塔,其内部设置一个垂直隔板,并将右侧上部封顶,原料水和环己烯/环己烷混合物从隔壁的左侧进入。该结构共有7个区域,区域1为精馏段,将环己烷与水的共沸物中所夹带的环己醇除去,共沸物经冷凝、分相,获得环己烷产品;区域2为反应段,主要发生环己烯水合反应;区域3为提馏段,主要是除去少量的环己烷,在隔壁底部得到环己醇与少量的环己烯和水的混合物流;区域4为侧线精馏段,主要是去除环

己烯与水共沸物中的环己醇,该共沸物经冷凝、分相,获得产品环己烯和废水,废水可循环利用;区域 5 为侧线反应段,主要发生环己醇分解反应;区域 6 为侧线提馏段,主要是获得一定纯度的环己醇,以实现物质的耦合;区域 7 是以上 6 个区域的公共提馏段,在其底部得到较高纯度的环己醇,并从底部抽出送入区域 5 的上部,作为环己醇分解反应的进料。其中,该反应隔壁精馏塔的主塔包括区域 1、区域 2、区域 3 和区域 7,并且该结构的区域 1、区域 2 和区域 3 对应常规反应精馏序列中的环己烷分离塔,而环己烯分离塔对应新结构的区域 4、区域 5 与区域 6。

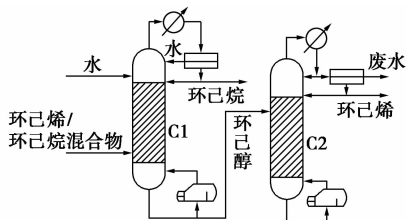


图 1 分离环己烯/环己烷混合物的常规反应精馏序列

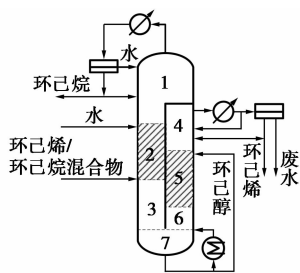


图 2 分离环己烯/环己烷混合物的双反应段反应隔壁精馏塔

双反应段反应隔壁精馏塔的设计以常规反应精馏序列为基础,在设计过程中保证二者的进料、操作压力和产品纯度等条件一致。在模拟仿真软件 Aspen Plus 中,双反应段反应隔壁精馏塔采用双塔热耦合的形式实现(如图 3 所示),等同于双反应段反应隔壁精馏塔,即从环己烷分离塔的侧线采出一

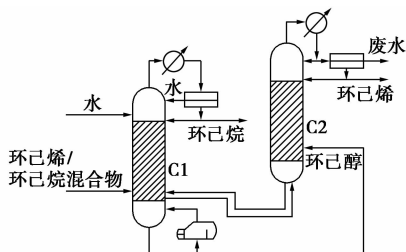


图 3 双反应段反应隔壁精馏塔的双塔模型

股气相物流由环己烯分离塔的底部进入,为其提供能量,而环己烯分离塔底部的液相物流返回环己烷分离塔,从而代替了图 1 所示的常规反应精馏序列中的环己烯分离塔的塔底再沸器。

在保证进料、操作压力和产品纯度相同的条件下,分别对双反应段反应隔壁精馏塔和常规反应精馏序列的各个操作参数进行优化分析。常规反应精馏序列的操作参数为:3 个进料位置,两塔的精馏段、反应段和提馏段的板数,2 个反应段的催化剂量。双反应段反应隔壁精馏塔的操作参数为:2 个进料位置,外部环流位置,隔壁两侧的精馏段、反应段和提馏段的板数,公共提馏段板数,两反应段的催化剂量。以年总成本为目标函数考察各参数的变化,最终获得最优操作参数。年总成本选用 Douglas 的计算公式^[4],由投资费用和操作费用组成,其中投资费用包含塔壳、塔板、冷凝器、再沸器,操作费用包括催化剂、冷凝水和水蒸汽,并假设设备投资的回收周期为 3 年。

2 模拟分析

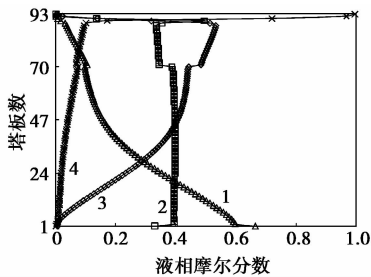
通过 Aspen Plus 软件分别对常规反应精馏序列和双反应段反应隔壁精馏塔进行模拟,如图 1 和图 2 所示。环己烯和环己烷混合物进料量为 100 kmol/h,环己烯与环己烷比例为 4:1;水进料为 80 kmol/h,且均为饱和液体进料。要求所得到的环己烷与环己烯的产品摩尔分数均达到 99%。产品纯度通过对应塔顶出料的流量和再沸器热负荷来控制,操作压力为 151.5 kPa。塔内存在复杂的液-液分相和反应分离,且反应发生在液相。使用 Amberlyst-15 作为非均相催化剂,选用的 NRTL 热力学模型参数与反应动力学方程来自文献[5-8]。

表 1 常规反应精馏序列与双反应段反应隔壁精馏塔的各塔操作参数

参数	常规反应精馏塔序列		双反应段反应隔壁精馏塔	
	环己烷分离塔	环己烯分离塔	主塔	环己烯分离区
理论板数	92	11	93	10
进料位置	2/71	5	2/71	5
反应段位置	2-88	4-9	2-90	4-9
塔顶精馏速率/(kmol·h ⁻¹)	19.98	227.9	20.08	226.11
再沸器热负荷/kW	7727.07	2357.45	10077	—
再沸器总热负荷/kW	10084.52	10077		

图1中的C1塔(环己烷分离塔)的塔板数为92块,反应段从第2到第88块塔板(从上往下数,且包括冷凝器和再沸器),水和环己烯/环己烷混合物分别从第2和第71块塔板进料,塔顶分离出环己烷产品。C2塔(环己烯分离塔)的塔板数为11,反应段从第4到第9块塔板,进料位置为第5块塔板,塔顶分离获得环己烯产品和废水。图2中的区域1~区域7的理论板数分别为1、89、2、3、6、1、1。双反应段反应隔壁精馏塔主塔反应段从第2到第90块塔板,耦合位置为第92块塔板,塔顶采出环己烷产品。环己烯分离区反应段为第4到第9块塔板,顶部采出环己烯产品。经优化所得的常规反应精馏序列和双反应段反应隔壁精馏塔的详细操作参数如表1所示。

图4为双反应段反应隔壁精馏塔主塔液相中各组分的摩尔分数分布图。由图4可以看出,在双反应段反应隔壁精馏塔主塔中,反应产物环己醇的摩尔分数从反应段顶部到底部缓慢上升,环己烯的摩尔分数从反应段底部到顶部逐渐降低,同时环己烷摩尔分数则逐渐升高,这说明通过反应有效实现了沸点相近的环己烯与环己烷的分离。



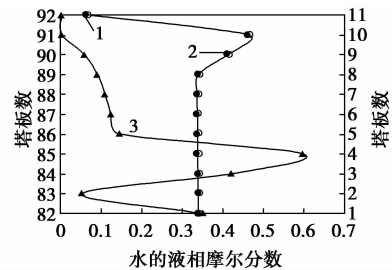
1—环己烷;2—水;3—环己烯;4—环己醇

图4 双反应段反应隔壁精馏塔主塔内的液相摩尔分数分布

气相分流比决定了双反应段反应隔壁精馏塔的最小能耗。在此,气相分流比是紧靠隔壁下面的一块塔板上升的蒸气进入隔壁两侧的比值,而在本次仿真模拟中,由于变量的同效性,选用流入环己烯分离区的气相流量替代气相分流比,该气相流量为164.2 kmol/h时,达到能耗最小。在该气相流量以及其他变量保持不变的情况下,外部环流的改变影响了从环己烯分离段流出的液相速率,即在一定范围内该液相速率随环流量增加而增加,并不影响能量消耗。同时为了保证模型收敛,外部环流速率设定为72.53 kmol/h。

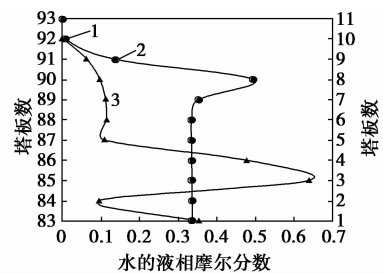
通常情况下,隔壁精馏塔比常规精馏塔序列要

更加节省能耗,主要是由于隔壁精馏塔能有效降低常规塔内物流的返混效应。而由表1可知,在进料条件、产品浓度等基本条件相同的情况下,常规反应精馏塔序列的再沸器总热负荷与双反应段反应隔壁精馏塔的再沸器热负荷几乎无差别。



1—环己烯分离塔底;2—环己烯分离塔;3—环己烷分离塔

图5 常规反应精馏序列液相水摩尔分数分布



1—隔壁底部;2—双反应段反应隔壁精馏塔第83~93块塔板;3—双反应段反应隔壁精馏塔区域4~区域6

图6 双反应段反应隔壁精馏塔液相水摩尔分数分布

在本研究中,由图5和图6可知,常规反应精馏塔序列与双反应段反应隔壁精馏塔的液相水的摩尔分数分布几乎相同,其中双反应段反应隔壁精馏塔的第92块理论板与常规流程中的环己烯分离塔的再沸器相对应。这2种流程的相似液相水摩尔分数分布,说明了双反应段反应隔壁精馏塔对常规反应精馏塔序列的返混效应并没有降低,故两者所需能耗也相差无几。但是,由于将常规反应精馏序列的两塔整合成了1个塔,且只使用1个再沸器,其设备投资与空间占有量均可显著降低。因此,双反应段反应隔壁精馏塔虽然在节能方面无明显优势,但在节省设备投资和占据空间上都有较大优势。

3 结论

提出了一种具有2个反应段的反应隔壁精馏塔的设计,并以环己烯和环己烷的分离为例,对该体系的常规反应精馏序列和双反应段反应隔壁精馏塔

(下转第155页)

神经网络建立能够很好地反映参数组合与目标函数之间关系的模型。

2 萃取精馏分离甲醇-丙酮-水工艺

2.1 基础数据

本文中的基础数据来源于某制药厂对废液中的甲醇、丙酮进行回收。通过实际运行数据,建立起萃取精馏分离甲醇-丙酮的工艺模型。目前,在工业操作中,将此精馏工艺过程由三塔模型来实现,分别为萃取塔、丙酮塔和甲醇塔。其中增加第 3 个塔即甲醇塔的目的是得到质量分数超过 99% 的甲醇,以期得到进一步的应用。该体系中,存在甲醇、丙酮和水 3 个组分,初始料液首先进入萃取塔,用水作为萃取剂进行萃取精馏,在塔顶得到富含丙酮的物料,然后进入丙酮塔进行精馏分离,最终在塔顶得到高浓度的丙酮;萃取塔塔釜的料液富含甲醇,将其引入甲醇塔进行精馏,最终在塔顶得到高纯度的甲醇。在已有的研究中,以水作为萃取剂分离该物系,取得了比较好的效果^[12]。

2.2 工艺流程

原料液组成是水质量分数为 15.02%, 丙酮质量分数为 76.25%, 甲醇质量分数为 8.73%。

从图 2 可以看出,萃取塔塔顶料液进入丙酮塔,丙酮塔的塔釜料液返回萃取塔,它们之间在料液上形成了耦合,所以在本文中将萃取塔与丙酮塔作为整体优化,甲醇塔另行优化。未优化工艺中萃取塔与丙酮塔塔釜能耗为 850 kW, 甲醇塔塔釜能耗为 487.4 kW。目标函数为丙酮塔塔顶丙酮质量分数、

萃取塔与丙酮塔的塔釜总能耗、甲醇塔塔顶甲醇质量分数和甲醇塔塔釜能耗。要求丙酮塔塔顶产品物流中丙酮质量分数不小于 99.5%, 甲醇塔塔顶产品物流中其质量分数不小于 99.4%。

原工艺中萃取塔操作参数:理论板数为 25, 回流比为 0.01, 溶剂进料位置为第 2 块理论板, 原料进料位置为第 15 块理论板, 溶剂比为 1。丙酮塔理论板数为 25, 回流比为 3, 进料位置为第 24 块理论板。

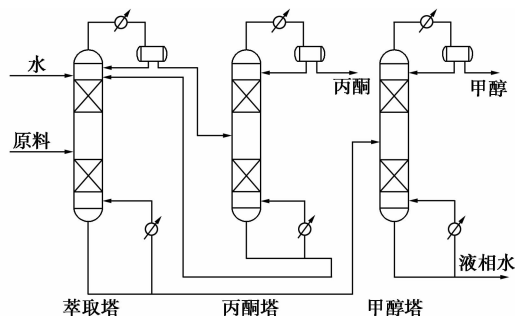


图 2 工艺流程图

本工艺选取 NRTL 方程作为热力学方程进行建模。

2.3 各参数的单因素分析

由于丙酮的相对挥发度较大,即使萃取塔不回流,产品中丙酮质量分数已经很高。在原工艺模型中,当萃取塔回流比为 0.01 时,丙酮塔塔顶采出丙酮质量分数为 99.64%, 达到了回收标准,所以保持回流比为 0.01 不变。

对各参数进行单因素分析,得到各塔操作参数如表 1。

(上接第 153 页)

进行了模拟与优化,对比分析了双反应段反应隔壁精馏塔的节能减排效果。研究表明,双反应段反应隔壁精馏塔虽然不具有节能优势,但完全具有常规反应精馏过程所能达到的分离效果,并可显著降低设备投资和占用空间。

参考文献

- [1] 孙兰义,杨德连,李军,等. 反应精馏隔壁塔内合成乙酸甲酯的模拟[J]. 化工进展,2009,28(1):19-22.
- [2] 孙兰义,王汝军,李军,等. 反应精馏隔壁塔的模拟研究[J]. 化学工程,2011,39(7):1-4.
- [3] Steyer F, Qi Z W, Sundmacher K. Synthesis of cyclohexanol by three-phase reactive distillation; Influence of kinetics on phase equilibria [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57: 1511-1520.

- [4] Douglas J M. Conceptual design of chemical processes [M]. New York: McGraw-Hill, 1988.
- [5] Chen B C, Yu B Y, Lin Y L, et al. Reactive-distillation process for direct hydration of cyclohexene to produce cyclohexanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 7079-7086.
- [6] Steyer F, Sundmacher K. VLE and LLE data for the system cyclohexane plus cyclohexene plus water plus cyclohexanol [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004, 49: 1675-1681.
- [7] Katariya A, Freund H, Sundmacher K. Two-step reactive distillation process for cyclohexanol production from cyclohexene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48: 9534-9545.
- [8] Shan Xianglei, Cheng Zhenmin, Yuan Peiqing. Reaction kinetics and mechanism for hydration of cyclohexene over ion-exchange resin and H-ZSM-5 [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 423-432. ■