

乙二醇与乙酸酯化反应的双反应段反应精馏塔设计

朱二静 黄克谨*

(北京化工大学 信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 将一种具有新型反应精馏结构的双反应段反应精馏塔应用于乙二醇与乙酸连续两步酯化反应, 详细分析了精馏塔的稳态性能并探讨其节能效果。以最小化总的年度费用(TAC)为目标, 优化双反应段反应精馏塔结构, 并将此优化结构与单反应段反应精馏塔优化结构进行比较。结果表明在双反应段反应精馏塔中, 设计变量的增加能够有效协调两步反应之间的关系, 提高反应效率和分离效果, 使双反应段反应精馏塔 TAC 减少了 23.58%, 实现节能效果。

关键词: 反应精馏; 连续反应; 双反应段

中图分类号: TQ013

引 言

反应精馏塔通过将反应与分离过程集中在同一装置中, 可及时分离出产物, 使反应与分离过程相互促进以实现节能、减少设备投资和操作费用的目的。乙二醇双乙酸酯(EGDA)作为一种常用化学溶剂, 主要的合成方法有醋酸盐酯化法^[1]、环氧乙烷与乙酯催化加成法^[2]以及乙二醇(EG)与乙酸(AA)酯化法^[3]。醋酸盐酯化法有很多不足: 反应酯化产率低, 反应时间长, 原料价格高, 毒性大。而环氧乙烷具有很大的危险性。故常采用 EG 与 AA 酯化反应合成 EGDA。该酯化反应是两步连续反应, 中间产物为乙二醇单乙酸酯(EGMA)。

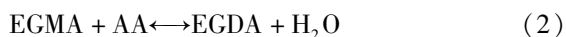
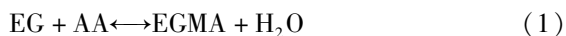
常见化学反应可分为单步反应、平行反应以及连续两步反应等 3 种。有关单步反应的反应精馏塔的工作已有很多, Luyben 等^[4]总结了各种单步反应的反应精馏塔的研究情况, 而在公开的文献资料中, 关于连续反应的反应精馏塔的研究极其有限。Wei 等^[5]利用反应精馏塔实现碳酸二甲酯和乙醇的两步连续转酯化反应, 生成了碳酸二乙酯和甲醇; Thotla 等^[6]提出并设计了 EG 与 AA 酯化反应的反应精馏塔。但这些研究均利用的是只有一个反应段的反应精馏塔。Katariya 等^[7]曾指出多反应段可能

对环己烯间接水解生成环乙醇的反应有利, 但并没进行深入研究。

本文以 EG 与 AA 酯化反应的双反应段反应精馏塔为研究对象, 利用化工软件 Aspen Plus 对其进行模拟, 并分别对酯化反应体系的单/双反应段反应精馏塔进行优化设计, 分析了各个设计变量对反应精馏塔总年度费用(TAC)的影响, 比较了 2 个塔的稳态性能和能量消耗, 从而验证了双反应段反应精馏塔的节能效果。

1 EG 与 AA 酯化反应的反应动力学和相平衡

EG 与 AA 在催化剂 Amberlyst36 离子交换树脂作用下进行酯化反应, 化学反应方程式为



反应动力方程可表述为

$$r_1 = m_{\text{cat}} (k_1 \alpha_{\text{EG}} \alpha_{\text{AA}} - k_{-1} \alpha_{\text{EGMA}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

$$r_2 = m_{\text{cat}} (k_2 \alpha_{\text{EGMA}} \alpha_{\text{AA}} - k_{-2} \alpha_{\text{EGDA}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4)$$

式(3)~(4)中, m_{cat} 为催化剂的质量, r_1 、 r_2 分别是第一、二个反应的反应速率, α_i 是第 i 个组分的活度, k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 k_{-2} 分别为第一、二步正逆反应的反应速率常数。与温度相关的速率常数 k 可由 Arrhenius 方程表示为

$$k_i = k_i^0 e^{-E_{A,i}/RT} \quad (5)$$

Schmid 等^[8]通过实验测量出该酯化反应的指前因子和活化能, 如表 1 所示。指前因子在 Aspen Plus 软件中默认的单位为 $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$, 故要将表 1 中

收稿日期: 2014-04-23

第一作者: 女, 1989 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: huangkj@mail.buct.edu.cn

<http://www.journal.buct.edu.cn>

指前因子的单位转化为 $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^3$ 。

表 1 反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the system studied

$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				$k/\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$			
$E_{\text{A},1}$	$E_{\text{A},-1}$	$E_{\text{A},2}$	$E_{\text{A},-2}$	k_1^0	k_{-1}^0	k_2^0	k_{-2}^0
39.84	39.9	39.85	39.86	539.14	156.43	114.41	95.68

本文的反应体系共有 5 种组分和 4 个共沸物，沸点如表 2 所示。由沸点的排序可知,EG 是系统中最重的组分,AA 为较轻反应物。为了使得反应物充分接触,分别将 EG 和 AA 的初始进料位置分别设在反应段的顶部和底部。产物 H_2O 是系统中最轻组分,从塔顶馏出。目的产物 EGDA 沸点仅比最重组分 EG 稍小一点。故当反应进行较完全时,可从塔底获得较高纯度的 EGDA。

表 2 组分和共沸物的沸点

Table 2 Boiling points of azeotropes and components

组分或共沸物	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	组分或共沸物	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
H_2O	100.02	$\text{H}_2\text{O} + \text{EGDA}$	100.00
AA	118.01	EG + EGDA	182.23
EGMA	188.25	EGMA + EGDA	186.01
EGDA	190.51	EG + EGMA	187.43
EG	197.08		

为了确保正确的模拟结果,需要选择合适的热力学模型和参数。本文的模拟选用 Uniquac 模型。Schmid 等^[8]通过实验数据回归出为二元交互能量参数,如表 3 所示。需要注意的是,这些参数与 Uniquac 中 B_{ij} 的对应关系为

$$B_{ij} = -\frac{\Delta u_{ij}}{R}$$

(6)

式(6)中 R 是气体常数, $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。为了保证本文模拟结果的可靠性,这里将进一步验证所用 Uniquac 物性数据的真实性。本文研究的反应体系中有 5 种组分,故有 10 个二元组分体系。 H_2O 和 AA 与 H_2O 和 EG 的热力学二元参数很常见,但其他 8 组参数很难找到。文献[9]给出了这 8 组二元组分体系的蒸汽压与液相组成关系的实验数据。将 Uniquac 参数计算得出的二元体系压力组成图与试验数据进行对比,如图 1 所示。由图可知,计算值与实验值吻合程度很高,说明所使用的 Uniquac 参数能够很真实地描述各个物质的属性。物性参数的真实性保证了 Aspen Plus 中模拟结果的可靠性。

另外,EGMA 是 Aspen Plus 中缺失的组分。添加缺失组分的具体操作步骤可按照文献[10]中介绍的方法。

表 3 Uniquac 二元交互能量参数

Table 3 Binary interaction energy parameters for the Uniquac model

组分 i	组分 j	$\Delta u_{ij}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta u_{ji}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
H_2O	EG	3019.80	-2535.09
H_2O	EGMA	-1440.80	2373.32
H_2O	EGDA	-474.51	3394.62
H_2O	AA	-753.07	1256.84
AA	EG	1205.64	-898.62
AA	EGMA	-916.93	938.41
AA	EGDA	-2181	4605.61
EGMA	EG	989.99	-52.88
EGDA	EGMA	-652.21	1164.21
EGDA	EG	1508.73	591.97

2 单/双反应段反应精馏塔稳态设计

2.1 双反应段反应精馏塔的提出

在 EG 与 AA 连续两步酯化反应过程中,EGMA 浓度对两步反应的影响作用是相反的。EGMA 浓度越高,对第一步反应阻碍作用越大,对第二步反应促进作用越大。相反地,EGMA 浓度越低,对第一步反应促进作用越大,对第二步反应阻碍作用越大。在单反应段反应精馏塔中,两步反应发生的位置相同,则存在以上的矛盾。故提出双反应段反应精馏塔的设计,期望能调节两步反应之间的关系,解决这一矛盾,使两步反应均能快速有效地进行。

在双反应段反应精馏塔中,AA 进料分为两股进料,分别从 2 个反应段底部进料。EG 从第一个反应段顶部进料。

第一个反应段中未反应完全的 EG 和生成的中间产物 EGMA 较易落入第二个反应段,充当第二个反应段中较重反应物,则两步反应发生的位置被分开。其次,2 个反应段间的塔板将 EGMA 进行进一步提纯。另外,第一个反应段中较轻产物 H_2O 直接被分离出来,从塔顶馏出,而不会进入第二个反应段中,故不会对其中的反应产生抑制作用。

2.2 单/双反应段反应精馏塔优化设计

在 2 个反应精馏塔中,将塔顶蒸馏物中 H_2O 的摩尔分数设定为 99.5%,塔底馏出物中目标产物

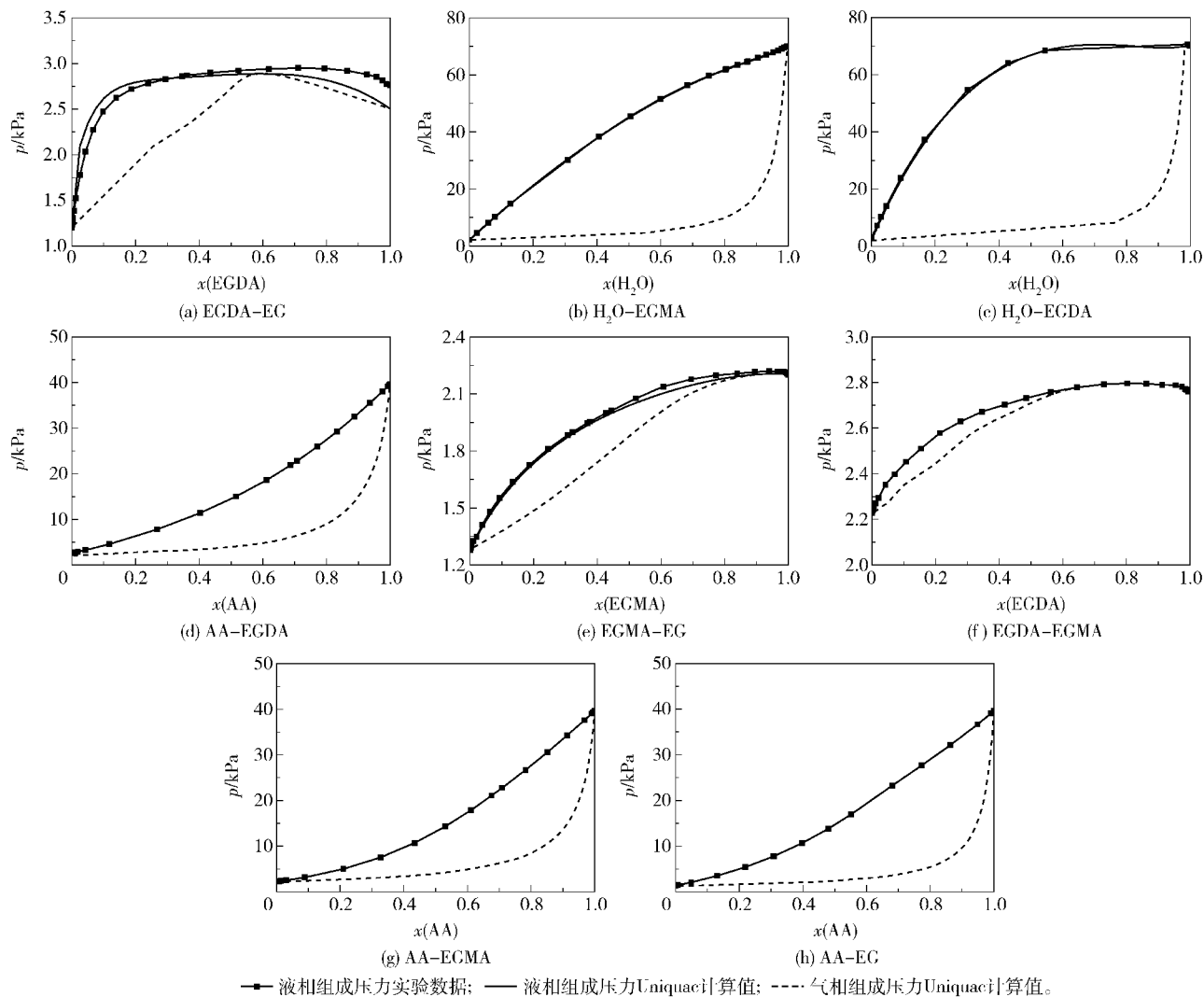


图1 8组二元体系气液相组成与压力关系图

Fig. 1 Relationships between liquid and vapor composition and pressure for eight binary systems

EGDA 的摩尔分数设定为 98%。EGDA 的摩尔分数稍小是因为 EGDA 和 EGMA 的挥发度十分相近。在塔底馏出物中含有大约 1.5% 的 EGMA。EG 与 AA 进料量分别为 25 kmol/h 和 50 kmol/h。

反应精馏塔常见的优化方法为通过改变各个设计变量,使 TAC 最小。Douglas^[11] 推导出 TAC 的值可以表示为

$$C = C_1 + \frac{C_2}{P} + C_3 \quad (7)$$

式(7)中 C 表示 TAC 的值; C_1 包含塔外壳费用、塔板费用和换热器费用; C_2 包括蒸汽费用、冷却水费用; C_3 是催化剂费用; P 为回收期,一般设定为 3 年。TAC 具体计算方法参照文献[12]中提到的方法。

单反应段反应精馏塔由 1 个精馏段、1 个反应

段和 1 个提馏段构成。设计变量包括塔压,各段(精馏段、反应段、提馏段)的塔板数和反应物进料位置。本文中酯化反应的热效应不明显,故增大压力并不会对反应有促进作用。另外,催化剂 Amberlyst 36 在高温下易失活,故塔压采用 1 个大气压。

双反应段反应精馏塔设计变量包括塔压,5 个区域(精馏段、第一个反应段、中间段、第二个反应段、提馏段)的塔板数,两股 AA 进料流量比和 3 股进料的进料位置。塔压仍为 1 个大气压。

单反应段反应精馏塔优化过程按照反应段塔板数(N_{RX})、精馏段塔板数(N_R)、提馏段塔板数(N_S)的顺序分别找到 N_{RX} 、 N_R 、 N_S 的最优值,然后改变 EG 进料位置(NF_{EG})和 AA 进料位置(NF_{AA}),直到 TAC 最小。分别将 EG、AA 进料流量设为 F_{EG} 和 F_{AA} 。

以单反应段反应精馏塔优化结构为基础进行双

反应段反应精馏塔的设计。双反应段反应精馏塔的优化过程为按照提馏段塔板数(N_s)、第二个反应段塔板数(N_{RX2})、2个反应段之间的塔板数(N_M)、第一个反应段塔板数(N_{RX1})和精馏段塔板数(N_R)的顺序找到各个变量的最优值,然后优化EG的进料位置(NF_{EG})和两股AA进料位置(NF_{AA1} 和 NF_{AA2}),再优化两股AA进料之间的流量比($FR = F_{AA1}/F_{AA2}$)。分别将第一、二股AA进料流量设为 F_{AA1} 和 F_{AA2} 。

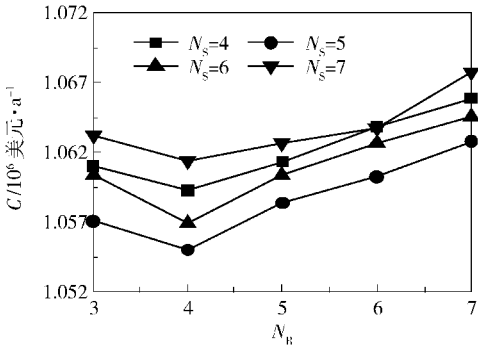
需要说明的是,在优化过程中,并不是将所有设计变量进行嵌套循环,而是在优化塔板数后再优化进料位置。这种做法是为了简化优化过程,减少优化工作量。因此这种方法得到的结构不是最优结构,而是较优结构。

3 结果与分析

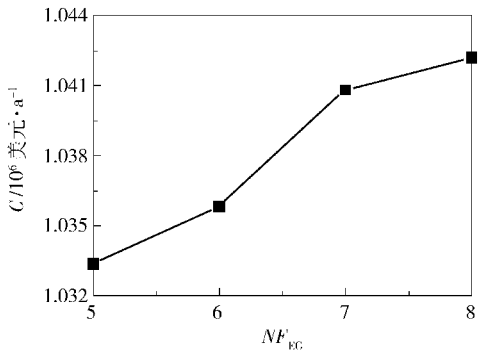
3.1 设计变量对TAC的影响

3.1.1 塔板数

在图2(a)、3(a)、3(e)中,TAC值均随着 N_s 、 N_R 增大先减小再增大。当 N_s 增大时,提馏段中的分离效率提高,则再沸器负荷减少,使TAC值减小。



(a) $N_R(N_{RX}=35)$



(c) $NF_{EG}(N_{RX}=35, N_R=4, N_s=5, NF_{AA}=36)$

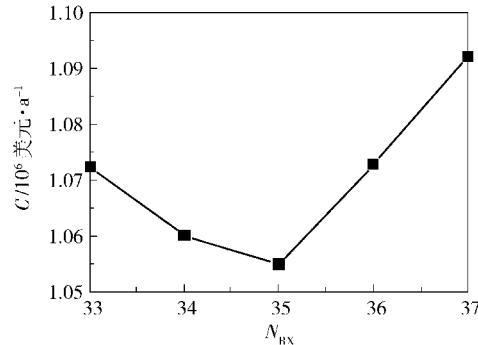
N_s 继续增大时,由于MAEG与EGDA的沸点相近,提馏段分离效率不会继续提高,此时塔板费用继续增大,导致TAC值增大。同样地,在2个系统中均能找到一个最优 N_R ,使TAC值最小。

在图2(b)、3(b)、3(d)中, N_{RX} (N_{RX1} 或 N_{RX2})的增加相当于增加反应区间,使反应物充分反应,故其浓度降低,产物浓度增加,使分离难度降低,则能量消耗大大减少,TAC值减小。当 N_{RX} (N_{RX1} 或 N_{RX2})增大到一定值时,因反应平衡常数限制反应转化率不会继续提高。若继续增大 N_{RX} 则只会增大塔板费用和塔外壳费用,故TAC值增大。

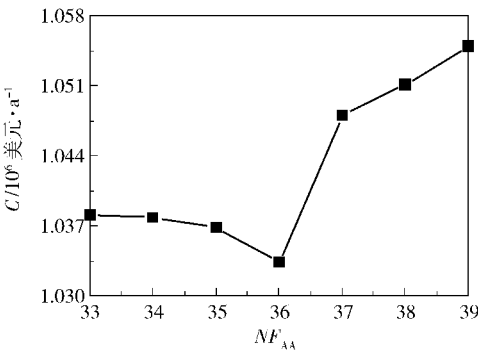
在双反应段反应精馏塔中,新增设计变量 N_M 同样对TAC产生影响。中间段主要用于分离提纯。随着 N_M 增大,第二个反应段顶部塔板上的EG、EGMA和EGDA浓度提高,有利于第二个反应段中反应的充分进行。若 N_M 继续增大,则使TAC增大。由图3(c)可看出, N_M 从0增至2过程中,每增加1块塔板TAC值的降幅较大, N_M 从2每增加1块塔板时TAC值的增幅较小。

3.1.2 进料位置

由图2(c)和3(f)可知,EG最佳进料位置均为



(b) $N_{RX}(N_R=4, N_s=5)$



(d) $NF_{AA}(N_{RX}=35, N_R=4, N_s=5, NF_{EG}=5)$

图2 设计变量对单反应段反应精馏塔TAC的影响

Fig. 2 The effect of design variables on the TAC of a reactive distillation system with a single reactive section

反应段顶部。EG 进料位置向下移动,TAC 值增大。EG 是最重组分,其进料位置向下移动导致反应段上方反应塔板中的 EG 浓度减少,对反应不利,最终使 TAC 值增大。

在图 2(d)、3(g)和 3(h)中,AA 的最优进料位置均不在反应段底部,而是上移了若干块塔板。 H_2O 是最轻组分,反应段中产生的 H_2O 会阻碍 AA 向上移动。故反应段上端反应塔板中的 AA 浓度较低,阻碍反应进行。若适当将 AA 进料位置向上移动,则反应段上端反应板中的 AA 浓度增大,促进反应的充分进行,则生成物浓度较高,分离难度降低,TAC 值降低。但若继续上移 AA 进料位置,则精馏段 AA 浓度增大,一方面降低 AA 转化率,另一方面加大精馏段分离难度,从而增大能量消耗,致使

TAC 值增大。

3.1.3 进料比

在双反应段反应精馏塔中,FR 同为新增设计变量。FR 的大小决定 AA1 的进料位置向上移动的塔板数。当 FR 很小时, NF_{AA1} 即使上移多块塔板也不会导致精馏段 AA 过多而最终使塔顶馏出物中 AA 增多。但 FR 太小会导致第一个反应段中的 EG 的转化率较小。随着 FR 在一定范围内增大,第一个反应段中的反应进行愈加完全,最终使 TAC 减小。FR 越大, NF_{AA1} 的变化对 TAC 影响越大。由图 3(g)可知, NF_{AA1} 对 TAC 值影响程度较大。 NF_{AA1} 为双反应段反应精馏塔中的主导设计变量。当 FR 较大时,尽管 EG 转化率提高,但同时也增大精馏段中

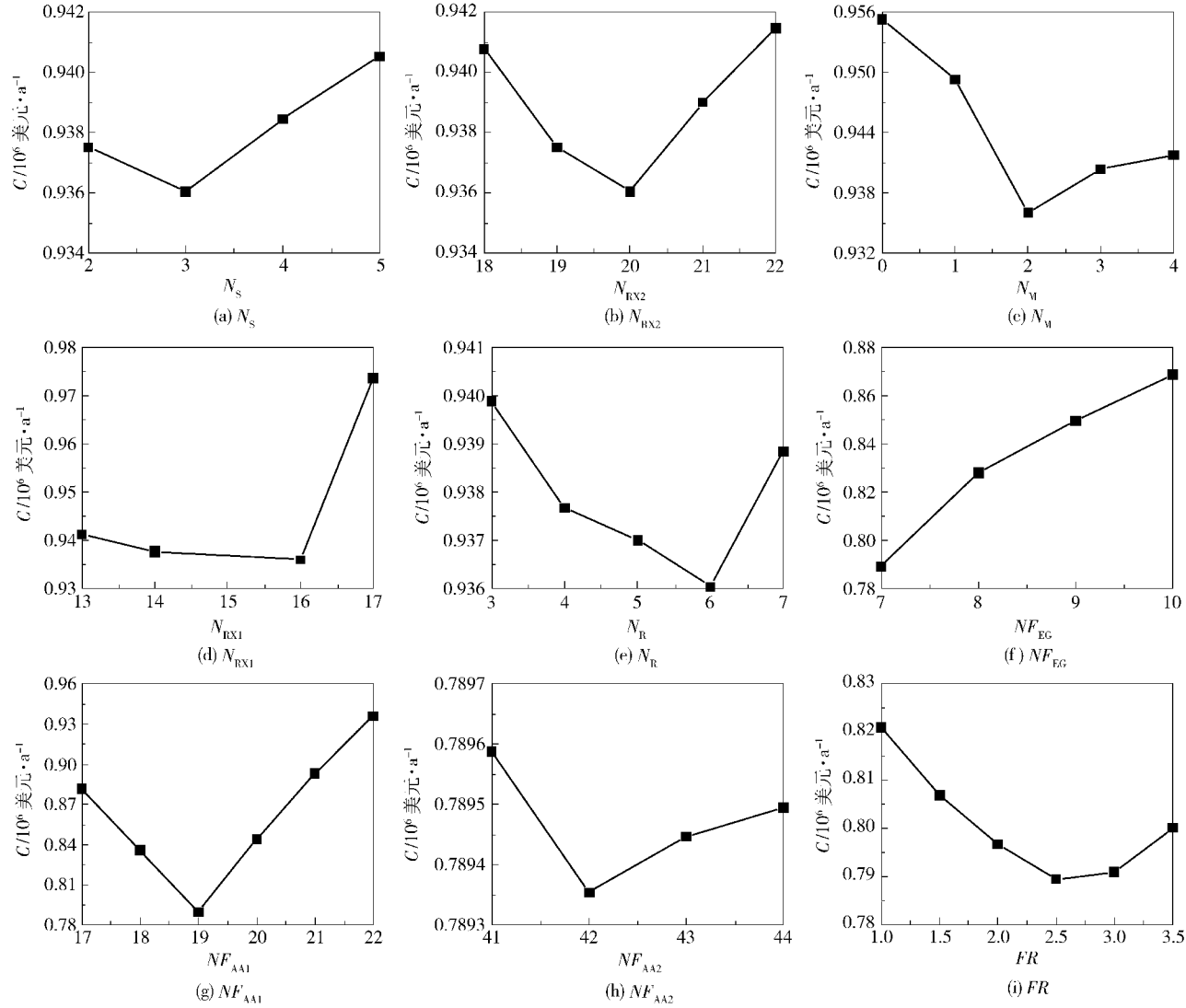


图 3 设计变量对双反应段反应精馏塔 TAC 的影响

Fig. 3 The effect of design variables on the TAC of a reactive distillation system with double reactive sections

AA 浓度。为了保证塔顶馏出液中 AA 浓度较小, NF_{AA1} 最佳位置下移, 而 NF_{AA1} 位置下移会使 TAC 值明显地增大。故如图 3(i) 所示, 能够找到最优 FR 使 TAC 值最小。

3.2 优化后单/双反应段反应精馏塔稳态性能比较

通过优化设计, 得到 2 个反应精馏塔的优化结构如图 4 所示。

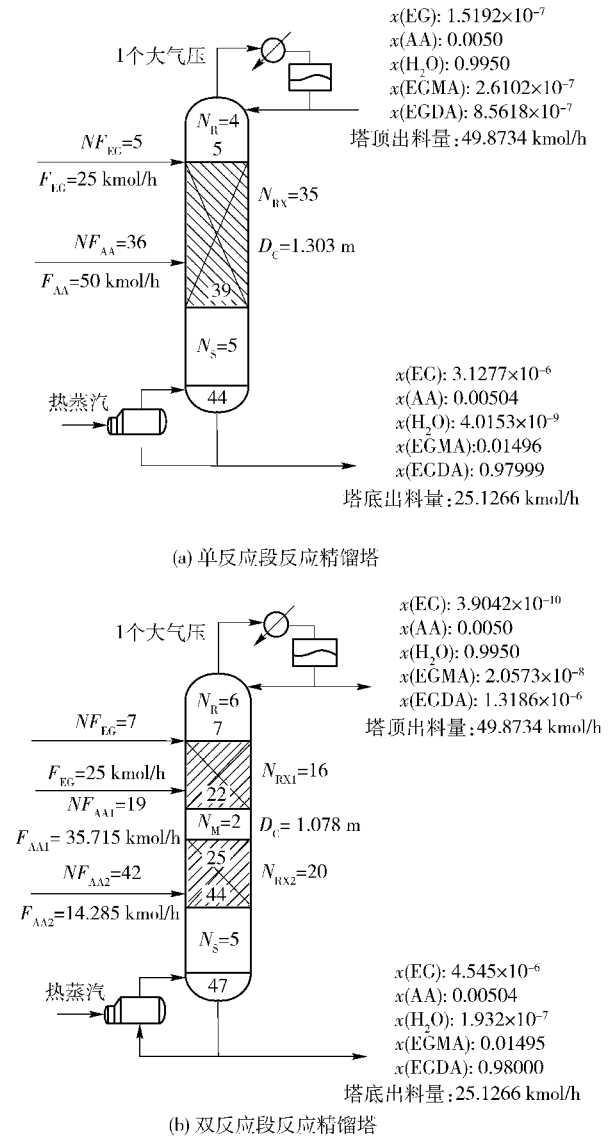


图 4 2 个反应精馏系统优化结构

Fig. 4 Optimized structures of the two reactive distillation systems

由图 4 中可得出单/双反应精馏塔优化结构中各个变量的取值。由表 4 可知, 双反应段反应精馏塔的再沸器负荷减少了 26.80%, TAC 值减少 23.58%。这里, 假设塔板堰高为 0.1018 m, 反复计算塔径, 最终得到塔板持液量; 假设催化剂用量为塔

板持液量的一半。

表 4 2 个反应精馏塔能量消耗和 TAC 值比较

Table 4 Comparison of energy consumption and TAC for the two reactive distillation systems studied

系统组态	冷凝器 负荷/kW	再沸器 负荷/kW	持液量/ m ³	C/10 ⁶ 美元·a ⁻¹
单反应段	-2582.43	2154.96	0.15	1.03337
双反应段	-2003.73	1577.43	0.15	0.78968

图 5 给出了 2 个反应精馏塔中塔板上液相组分摩尔分数分布。在双反应段精馏塔中, 第一个反应段中 EG 浓度增大, H₂O 浓度降低, 促使第一步反应向正方向进行。中间段和第二个反应段中中间产物 EGMA 浓度显著增大, 为第二个反应段中的第二步反应提供了有利条件。

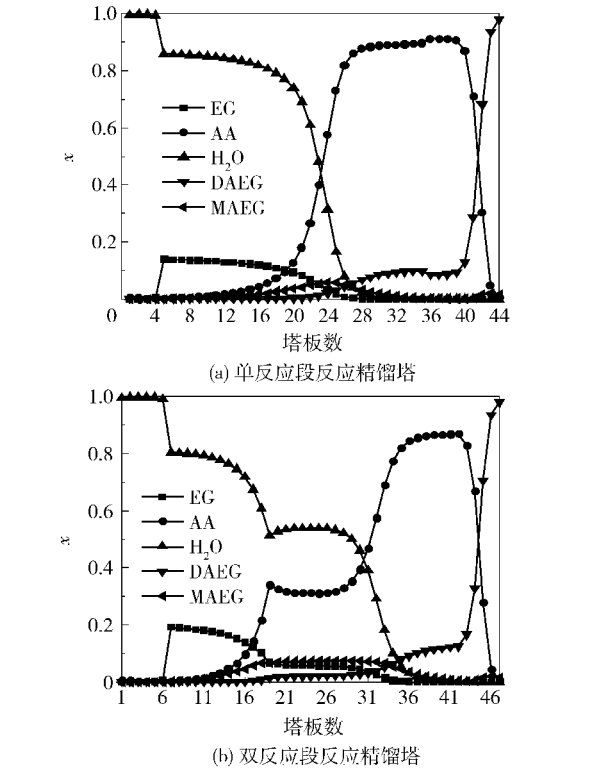


图 5 2 个反应精馏系统各组分子摩尔分数分布

Fig. 5 Composition profiles of the two reactive distillation systems studied

图 6 依次给出了 2 个系统的反应速率曲线、塔板温度曲线以及塔板液相和气相流量曲线。在图 6 (a) 中, 单反应段反应精馏塔中的两步反应均集中在反应段中部且相交面积较大, 两步反应之间的距离较近。在双反应段反应精馏塔中, 第一步反应主要发生在第一个反应段, 第二步反应主要发生

在第二个反应段。这一现象表明两步反应之间的关系得到了较好的协调,能够相互促进。

表明双反应段反应精馏塔的能量消耗大大减少,实现了节能效果。

4 结论

(1) 在单/双反应段反应精馏塔的优化过程中,反应段塔板数、精馏段塔板数、提馏段塔板数和进料位置等设计变量均能取得一个较优解,使得系统的 TAC 最小。

(2) 双反应段反应精馏塔增加了中间段塔板数 N_M 、第一股与第二股 AA 进料流量比 FR 和第二个反应段塔板数 N_{RX2} 3 个设计变量。设计自由度的增加能够有效地协调两步反应之间的关系,实现塔内物质耦合和能量耦合,使塔内物质分布更加有利于反应的进行,从而提高反应和分离效率。双反应段反应精馏塔再沸器负荷比具有同样生产目标的单反应段反应精馏塔少 26.80%, TAC 值减少 23.58%, 表明 EG 与 AA 酯化反应的双反应段反应精馏塔能够取得较好的节能效果。

(3) 双反应段反应精馏塔塔板温度较低,能够更加有效地防止塔板上的催化剂因高温而失活,从而使反应正常进行,因此具有更好的稳态性能。

参考文献:

- [1] 朱新宝, 刘准, 高华, 等. 乙二醇双乙酸酯合成研究[J]. 化工时刊, 2003, 17(12): 53-56.
Zhu X B, Liu Z, Gao H, et al. Research on the synthesis of ethylene glycol diacetate[J]. Technology & Testing, 2003, 17(12): 53-56. (in Chinese)
- [2] 范存良, 奚军, 杨忠保. 水玻璃砂固化用酯的开发[J]. 精细石油化工, 2001(2): 23-25.
Fan C L, Xi J, Yang Z B. Synthesis of ethylene glycol acetates as hardening agent for water glass sand mixture[J]. Specialty Petrochemicals, 2001(2): 23-25. (in Chinese)
- [3] Thotla S, Mahajani S M. Conceptual design of reactive distillation for selectivity improvement in multiple reactant systems[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2009, 87: 61-82.
- [4] Luyben W L, Yu C C. Reactive distillation design and control[M]. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2008: 546-561.
- [5] Wei H Y, Rokmah 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:

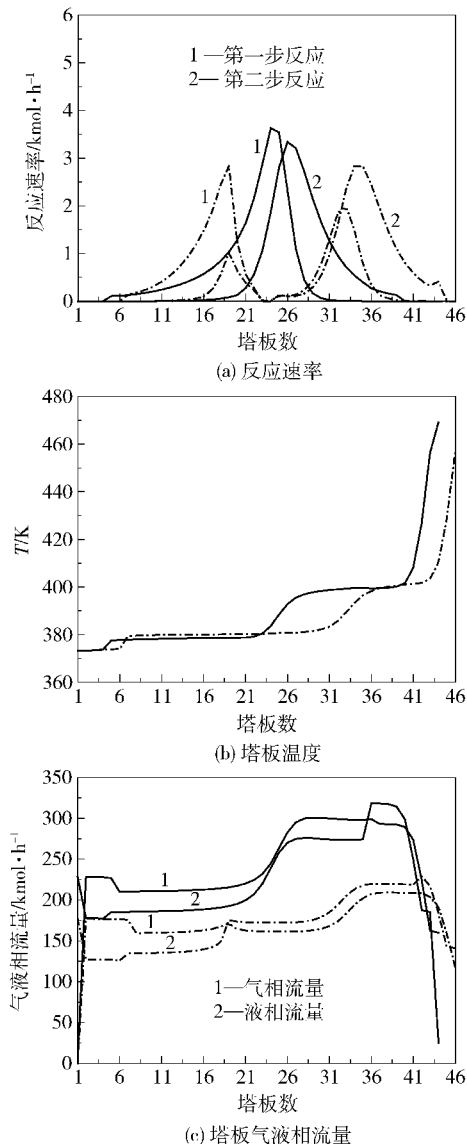


图6 2个反应精馏系统稳态性能比较(实、虚线分别表示单、双反应段反应精馏塔)

Fig. 6 Comparison between the steady-state performances of the two reactive distillation systems studied (solid line: single-reactive section reactive distillation column, dashed line: double-reactive section reactive distillation column)

在图6(b)中可看出单反应段反应精馏塔第24到36块塔板温度比双反应段反应精馏塔塔板温度高;双反应段精馏塔中反应段中温度较高的塔板数较少,故催化剂因高温而活度受损的可能性降低。由气液相流量曲线6(c)知,双反应段反应精馏系统塔板上气相流量和液相流量大大减少。这些现象均

- 1193–1207.
- [6] Thotla S, Seethamraju S, Mahajani S M. Entrainer based reactive distillation for esterification of ethylene glycol with acetic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48: 9461–9470.
- [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] Schmid B, Döker M, Gmehling J. Esterification of ethylene glycol with acetic acid catalyzed by amberlyst 36 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 698–703.
- [9] Schmid B, Döker M, Gmehling J. Measurement of the thermodynamic properties for the reactive system ethylene glycol-acetic acid [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 258: 115–124.
- [10] Luyben W L, Chien I L. Design and control of distillation systems for separating azeotropes [M]. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc. , 2010: 87–94.
- [11] Douglas J M. Conceptual design of chemical processes [M]. New York, USA: McGraw-Hill Education, 1988: 185–198.
- [12] Chen H S, Huang K J, Zhang L, et al. Reactive distillation columns with a top-bottom external recycle[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 14473–14488.

A reactive distillation system with double reactive sections for the esterification of ethylene glycol with acetic acid

ZHU ErJing HUANG KeJin

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

Abstract: In this paper, a reactive distillation system with double reactive sections is proposed. The novel reactive distillation system is applied for two-step consecutive esterification of ethylene glycol and acetic acid with a stoichiometric mole ratio in the presence of Amberlyst 36. By analyzing the steady state performance of the system, the possibility of saving energy was explored. The system was optimized by minimizing the total annual cost (TAC) and then compared with a conventional reactive distillation, which consists of a rectifying section, a reactive section and a stripping section. Simulation results demonstrate that a reactive distillation system with double reactive section has better steady-state performance and also reduces TAC by 23.58%. The increase in design freedom degree contributes to a coordinated effect between the two step reactions, thus improving reaction efficiency and separation efficiency.

Key words: reactive distillation; consecutive reactions; double reactive sections