



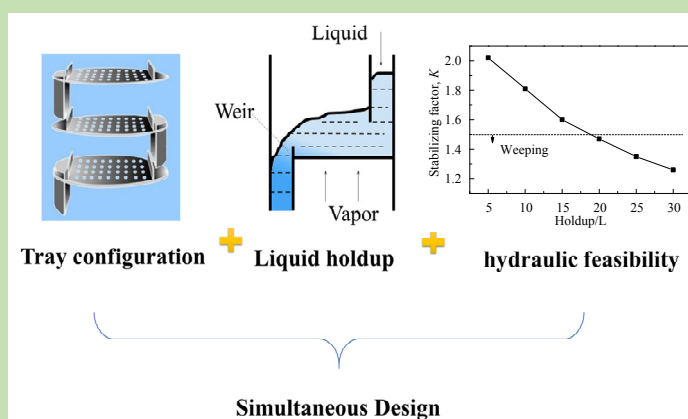
Design and optimization of liquid holdup on reactive distillation tray considering hydraulic feasibility

Zixin LIN¹, Ran AN¹, Weizhong AN^{1*}, Lianxi HUANG¹, Haiyan BIE¹, Jianmin ZHU²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266071, China

2. Liaoning Oxiranchem Group, Liaoyang, Liaoning 111003, China

Abstract: The liquid holdup is limited by the physical space of the column and should not be appointed at random. To obtain the design and optimization of liquid holdup on reactive distillation trays, an optimization of tray configuration framework considering hydrodynamic feasibility was proposed. The effect of the liquid holdup on the reaction was studied, and the most optimal liquid holdup was obtained, through simultaneous design of three aspects of the liquid holdup, tray configuration and the hydrodynamic feasibility.



Using the synthesis of diphenyl carbonate (DPC) by the transesterification of dimethyl carbonate (DMC) with phenol (PhOH) as an example, the implemented process of this method was described in detail. In the process of implementation, sieve tray was employed as illustrated configuration according to the traditional design method of distillation tray, with the maximum reactants conversion as objective function, weir height and column diameter of tray as decision variable and hydrodynamic feasibility of tray as constraints, a step-by-step simulation and design method was developed to achieve the optimization of liquid holdup on reactive distillation trays. Aspen Plus and Cup-Tower software were used to conduct the process simulation with chemical reaction kinetics and hydraulic computation respectively. The results showed that, the weeping was the main limiting factor to increase the liquid holdup. In the column with a diameter of 0.7 m and 0.06 m weir height, the maximum liquid holdup of 18.5 L was obtained, compared to the basic design an increase of holdup of tray by 1.39 times and PhOH conversion by 33.6% under the condition of satisfying hydraulic feasibility could be obtained. The temperature of the reboiler did not exceed 195 °C with optimizing the liquid holdup. In addition, the reaction rate of PhOH was higher than that of the initial design, which showed the validity of the proposed method for the DPC reactive distillation process.

Key words: reactive distillation; holdup; diphenyl carbonate; hydraulics calculation

收稿: 2017-12-07, 修回: 2018-03-23, 网络发表: 2018-08-25, Received: 2017-12-07, Revised: 2018-03-23, Published online: 2018-08-25

作者简介: 林子昕(1982-), 女, 山东省青岛市人, 博士, 副教授, 化工过程系统工程专业, E-mail: linzixin@ouc.edu.cn; 安维中, 通讯联系人, E-mail: awzhong@ouc.edu.cn.

引用格式: 林子昕, 安然, 安维中, 等. 考虑水力学可行性的反应精馏塔板持液量设计及优化. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1239-1244.

Lin Z X, An R, An W Z, et al. Design and optimization of liquid holdup on reactive distillation tray considering hydraulic feasibility (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1239-1244, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217414.

考虑水力学可行性的反应精馏塔板持液量设计及优化

林子昕¹, 安然¹, 安维中^{1*}, 黄连喜¹, 别海燕¹, 朱建民²

1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266071

2. 辽宁奥克化学集团, 辽宁 辽阳 111003

摘要:以筛板塔为塔板基础构型,以原料转化率最大为目标,以塔径和出口堰高为主要调节参数,以塔板水力学可行性为约束条件,建立了一种可优化塔板液相持液量的塔板结构设计方法。塔模拟计算在 Aspen Plus 平台上进行,化学反应采用动力学方程表达,塔板水力学计算采用 Cup-Tower 软件。结果表明,本设计方法应用于 DPC 反应精馏过程,在满足流体力学可行性条件下,塔板上液相持液量比基础设计提高了 1.39 倍,苯酚转化率提高了 33.6%。

关键词:反应精馏;持液量;碳酸二苯酯;水力学核算

中图分类号:TQ051.1;TP391.9;O6-39

文献标识码:A

文章编号:1009-606X(2018)06-1239-06

1 前言

反应精馏(Reaction Distillation, RD)是将化学反应和产物精馏耦合于一个反应精馏塔的典型化工强化技术,已在工业领域得到成功应用^[1]。RD 是一个非常复杂的化工过程,化学反应与产物分离同时发生在一个设备中,将导致气液平衡、化学反应和相间传递之间产生复杂的相互作用^[2]。开发一个新的 RD 技术是一项非常复杂和艰巨的工作,涉及催化剂开发和成型、装备设计和制造、过程模型开发、试验研究、操作和控制等一系列关键技术,其中反应精馏塔内件的优化设计是非常重要的环节,鲜见有关反应精馏塔板优化设计的报道。

与常规的精馏塔相比, RD 精馏塔的硬件设计更为复杂和重要。常规精馏塔的塔内件选择更关注通量和气液界面面积,通常要求有很高的表观气速,而对持液量没有特定要求。RD 塔中液体持液量是非常重要的设计参数,这是因为化学反应在液相中进行,塔板上持液量直接影响物料的停留时间和原料转化率,一般要求持液量尽可能大^[3]。由于板式塔的持液量远大于填料塔,所以多数 RD 塔(特别是均相催化工艺)选择板式塔作为反应精馏内构件设备。

针对均相催化的反应精馏塔板的结构优化,本工作提出一种同时考虑持液量和水力学可行性的塔板结构设计策略,通过碳酸二甲酯(DMC)和苯酚(PhOH)酯交换合成碳酸二苯酯(DPC)验证,为 RD 塔板的优化设计提供理论依据和模型支持。

2 考虑水力学的 RD 塔板设计和优化方法

大多数 RD 设计研究未考虑塔板的水力学可行性,而是直接指定塔板持液量或反应体积,与实际不符。塔

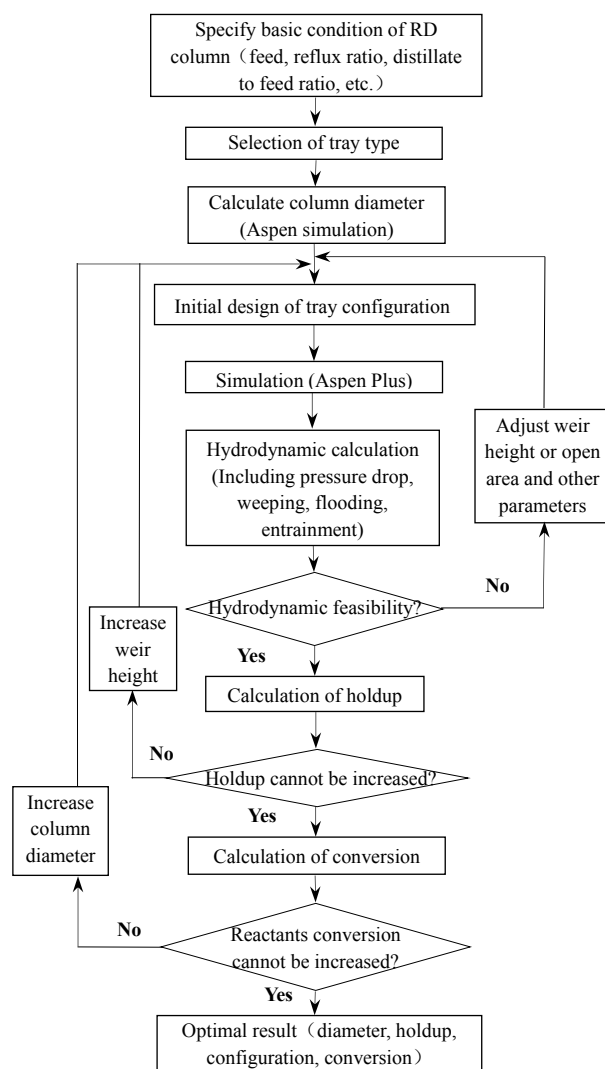


图1 塔板持液量设计及优化方法

Fig.1 Method of design and optimization of holdup on RD tray

板上持液量受塔物理空间限制,同时与塔板类型及结构参数密切相关,不能随意指定。即使通过塔板设计使其

满足持液量要求,也不能保证塔操作的可行性(即水力学可行性)。持液量、塔板结构和水力学验证三方面需同步设计。本研究提出了一种考虑水力学可行性的塔板持液量优化设计策略,方法的具体实施过程见图1。

方法的主要思想和假设如下:(1)考虑到大多数RD塔(特别是均相催化工艺)以板式塔为反应-传质内件,选择板式塔为研究对象,并以筛板塔为例进行说明;(2)影响板式塔塔板持液量的因素众多,塔径和塔板液体出口堰高是最关键的因素^[3,4]。塔径越大、堰高越高,塔板上的持液量越大,但并不能保证塔板上的水力学可行性,塔径和堰高存在适宜值,塔板持液量也存在适宜量。以塔径和塔板出口堰高为主要决策变量,通过优化塔径和堰高优化塔板持液量;(3)针对具体的化学体系,需确定反应精馏塔的基础条件(可通过模拟取得),包括原料的进料量、塔操作压力、回流比及塔顶采出量、进料位置、塔板数等。不对以上参数进行优化,仅对塔板持液量进行优化,考察持液量对反应精馏塔的影响;(4)反应精馏塔模拟时,塔板上化学反应速率采用动力学方程计算,气液传质过程采用基于速率模型的方法,而非传统的平衡级模型。这是因为采用基于速率的模型可充分考虑塔板结构对化学反应和传质分离的影响,同时方便计算塔板上的持液量;(5)本方法既适用于受动力学(化学反应速率)控制的反应精馏体系,也适用于受化学平衡限制的反应精馏体系。对于受动力学控制的反应精馏体系,转化率提高将受到持液量限制,持液量最大是优化方向,而对于受化学平衡限制的反应精馏体系,通过提高持液量实现化学反应达到平衡是优化方向,对指导塔板工艺设计非常有利;(6)虽然以筛板塔为例,方法拓展后也可适用于其它类型塔板的设计,如筛板塔、泡罩塔、舌形塔、浮阀塔等。

方法的主要实施步骤如下:(1)先按传统精馏塔塔板的设计方法设计最初的塔径和塔板结构(几何)参数(包括塔板间距、堰长、堰高、孔径、开孔率、降液管等),作为用于比较和调优的基础设计;(2)结合塔模拟数据,应用流体力学软件对塔的水力学参数进行核算,确定塔板压降、漏液率、液泛率等参数,用于评价塔板结构是否满足水力学可行性条件;(3)按图1给出的计算方法,选择塔径和出口堰高为决策变量,以原料关键组分的转化率不再提高为最终目标,通过反复调优,得到水力学可行的最优塔板结构设计,对应最优塔板持液量和最高原料转化率。

通过碳酸二甲酯(DMC)和苯酚(PhOH)酯交换合成碳酸二苯酯(Diphenyl Carbonate, DPC)反应精馏验证方法的可行性和有效性。

3 碳酸二苯酯反应精馏过程

碳酸二苯酯是一种重要的绿色化工产品,是合成聚碳酸酯(PC)等化工材料的基础原料,具有广泛的工业用途^[5]。DPC的合成以碳酸二甲酯(DMC)和苯酚(PhOH)为原料,采用酯交换法,符合绿色化工发展要求,是具有开发前景的一种工艺路线^[6]。

DMC和PhOH酯交换合成DPC的反应过程分为两步:DMC和PhOH反应生成碳酸苯甲酯(MPC)和甲醇(MeOH),MPC继续与PhOH反应生成DPC和MeOH,反应方程式如下:



当反应温度高于195℃时,DMC和PhOH会发生副反应生成苯甲醚。本工作将反应温度控制在195℃以下,不考虑副反应。

DPC合成体系动力学模拟方法和数据用文献^[7,16]建立的基于Arrhenius形式的动力学方程。合成DPC为典型的受化学平衡限制的化工过程,两步反应的平衡常数非常低。研究者^[7,8]提出用反应精馏合成DPC的工艺,其核心思想是通过分离操作及时移出生成物甲醇,打破平衡限制,使反应向正反应方向进行。这些研究均未考虑反应塔板上反应体积(持液量)的影响,而是将反应塔板上的化学反应按达到平衡处理,即假定反应精馏过程不是由动力学控制,而是由化学平衡控制。虽然该假设使过程的计算变得简便(不需要持液量和反应动力学方程),但难以支持塔的工程设计,因为塔内持液量或物料停留时间是塔优化设计的重要参数。本研究的主要目的是取得DPC反应精馏塔板上优化的持液量数据。

4 结果与讨论

4.1 DPC反应精馏塔的模拟

DPC反应精馏塔采用张磊等^[7]的基础构型和操作参数(图2),其中进料量、进料位置、塔板数、塔顶压力、回流比及塔顶采出量与文献^[7]相同。模拟在Aspen Plus (V7.2)平台上进行,气液相平衡模型和动力学模拟采用文献^[7]的方法和数据。主要考虑塔板结构对持液量的影响和优化问题,暂不考虑其它参数(包括塔板数)的优化。

模拟时需输入塔板类型和塔板结构参数,需选择传质系数、传热系数和传质面积计算模型。模拟采用软件自带的计算模型,其中传质系数计算采用Chan and Fair关联式^[9],传热系数计算采用Chilton and Colburn关联

式^[10], 传质面积计算采用 Zuideweg 方法^[11]. 模拟得到塔内各参数沿塔的分布、原料转化率和目标产物收率等关键参数, 同时得到各塔板上的持液量.

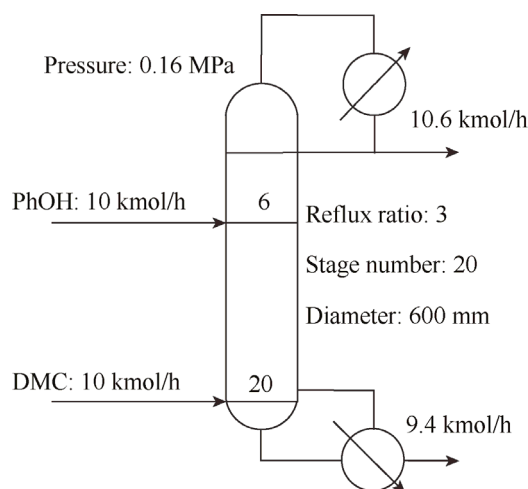


图2 DPC 反应精馏塔示意图

Fig.2 Schematic diagram of the DPC RD column

4.2 塔板基础设计及水力学计算

DPC 反应精馏塔塔板设计和水力学计算步骤为:(1) 规定塔的操作参数[操作压力、进料量和回流比等(图2)], 在 Aspen Plus 模拟平台上取得塔内各参数沿塔的分布, 取得原料转化率数据;(2) 以筛型塔板为基础构型, 依据常规精馏塔塔板设计方法^[12], 取得最初或基础的塔板结构参数, 见表1 Base case;(3) 塔板水力学在 Cup-Tower 软件上模拟, 将塔板结构参数和 Aspen Plus 软件模拟得到的基础参数导入 Cup-Tower 软件进行计算;(4) 指定塔板水力学限制条件(水力学可行性评价条件): 塔板允许最大压降 800 Pa, 液泛点 80%, 雾沫夹带量(单位气体夹带的液体质量)小于 0.1 kg(l)/kg(v), 漏液量为正常液相负荷的 10%. 漏液点通过稳定系数 K (实际孔速与下限孔速之比)表示, 当 $K < 1$ 时液体开始从筛孔中泄漏. 依据文献^[12]方法, 为保证塔板不漏液且使塔的操作有较大弹性, K 的下限定为 1.5;(5) 将苯酚视为关键组分, 并将其全塔转化率作为考察目标. 反应精馏塔通常期望塔板上有更大的持液量或更高的液层高度, 可允许的塔板压降要大于普通精馏塔板, 依据文献研究、工程经验和模拟计算结果^[3,4,13,15], 将 800 Pa 选定为允许最大压降(过大的塔板压降将导致系统能耗增大等问题). 将允许液泛点指定为 80%是依据工程经验和文献^[14,15,17]数据, 此条件下反应精馏塔板不仅有较大持液量, 同时有较大操作弹性.

4.3 塔板液体持液量与苯酚转化率的关系

塔板持液量与苯酚全塔转化率的关系如图3所示.

表1 塔板水力学计算参数及计算结果

Table 1 Parameters of tray for hydraulic calculations and results

Item	Base case	Optimal result
Column diameter/m	0.6	0.7
Total tray area/m ²	0.261	0.359
Number of liquid flow passes	1	1
Tray spacing/m	0.35	0.35
Hole diameter/m	0.015	0.015
Total hole area/total tray area	0.1	0.07
Downcomer area/total tray area	0.091	0.098
Weir length/m	0.428	0.500
Weir height/m	0.03	0.06
Downcomer clearance/m	0.02	0.02
Liquid volume flow/(m ³ /h)	3.66	3.66
Vapor volume flow/(m ³ /h)	832.09	832.09
Liquid density/(kg/m ³)	921.59	921.59
Vapor density/(kg/m ³)	4.04	4.04
Liquid viscosity/(Pa·s)	1.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}
Liquid surface tension/(N/m)	0.022	0.022
Reboiler temperature/°C	191.6	192.4
Pressure drop/Pa	612	753
Flooding percent/%	49.3	58.4
Entrainment/[kg(l)/kg(v)]	0.01	0.018
Stability coefficient	1.76	1.54
Holdup/L	7.8	18.5
PhOH conversion/%	13.4	17.9

由图可知, PhOH 的全塔转化率与反应塔板上持液量(反应体积)或停留时间呈正相关, 表明可以通过增大持液量提高原料转化率. 文献[7]研究了塔板持液量与苯酚转化率的关系, 但只指定了塔板持液量, 当塔板持液量小于 0.2 m³时, 原料转化率随持液量增加迅速升高; 当持液量大于 0.2 m³时, 塔板上化学反应接近平衡, 转化率基本保持不变. 持液量为 5~70 L 时, 本研究持液量与转化率的关系与文献^[7]结果基本吻合.

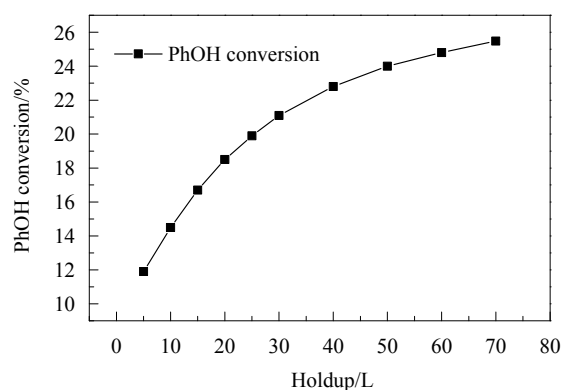


图3 苯酚转化率与持液量的关系

Fig.3 Relationship between PhOH conversion and holdup

4.4 塔板持液量对水力学行为的影响

不同持液量下塔板上的水力学行为如图4所示. 由图可知, 塔板压降随持液量增加而增加, 原因是持液量增大, 气体穿透液层的流动阻力增大, 导致塔板压降增大. 在最高压降 800 Pa 的限制条件下, 塔板最高允许持

液量为 22 L. 随持液量增加漏液量增大. 为了满足 K 不小于 1.5 的限制条件, 持液量应不超过 18.5 L. 液泛率随持液量增加而增大, 在指定液泛点为 80% 的条件下,

塔板上允许的持液量为 32.5 L, 此为液泛点限制的持液量. 塔板雾沫夹带量随持液量增加而增加, 为满足雾沫夹带量小于 0.1 kg(l)/kg(v) 的限制, 持液量应不超过 27 L.

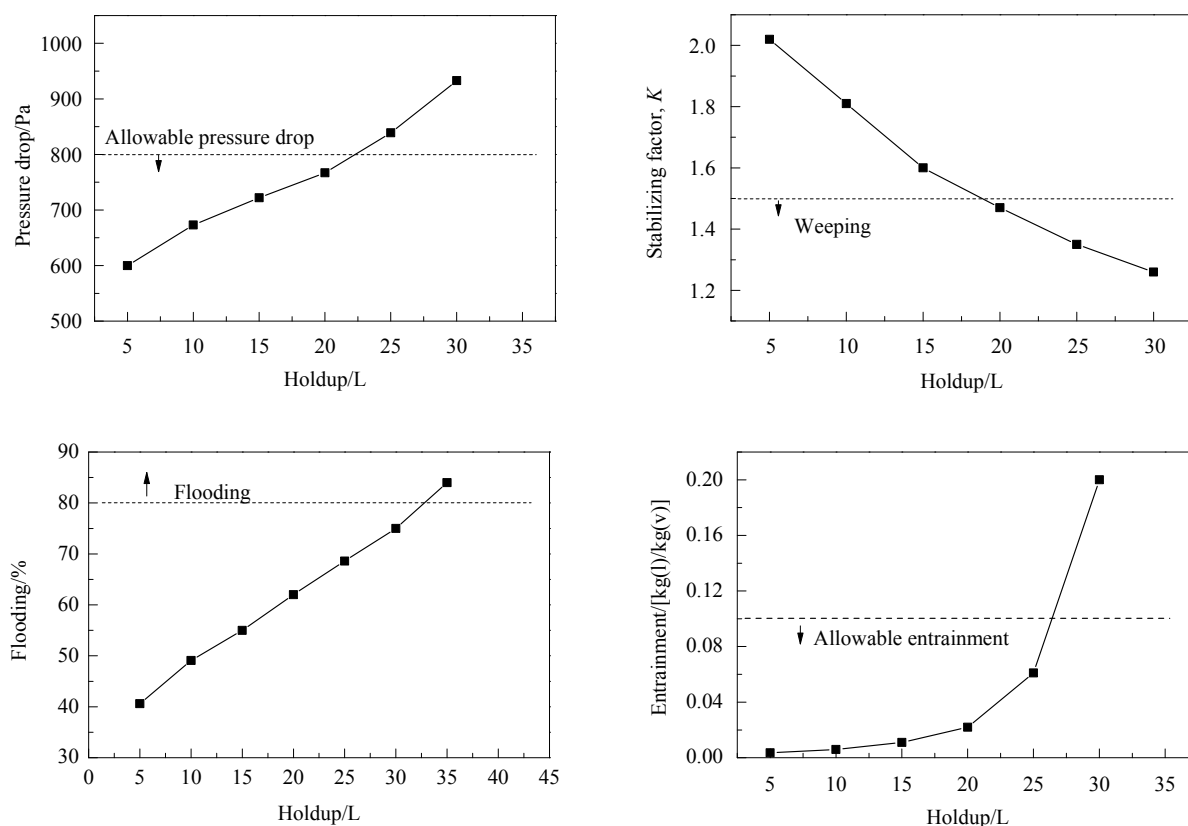


图 4 塔板持液量对压降、漏液、液泛和雾沫夹带量的影响

Fig.4 Effects of liquid holdup on pressure drop, weeping, flooding and entrainment of tray

4.5 优化结果

应用本工作建立的方法, 通过对塔板结构进行逐步调优, 得到优化的塔板结构对应的水力学数据, 结果见表 1. 受塔板水力学条件限制, 特别是漏液量的限制, 当塔径为 0.7 m、堰高为 0.06 m、塔板持液量为 18.5 L 时, 持液量最大(图 4). 优化条件下, 塔板水力学数据为塔板压降 753 Pa、雾沫夹带量 0.018 kg(l)/kg(v)、液泛率 58.4% 和稳定系数 1.54, 均满足水力学限定要求. 与基础设计(Base case)比较, 优化后塔板上的持液量提高了 1.39 倍, 苯酚转化率为 17.9%, 比基础设计提高了 33.6%. 优化持液量后, 塔釜温度未超过 195 °C 的限制. 采用与图 2 相同的工艺条件, 得到的苯酚全塔转化率与文献^[7]结果有很大不同. 文献^[7]给出的优化持液量为 300 L (苯酚转化率为 29.22%), 远高于本工作结果, 原因是文献^[7]未考虑塔板的水力学可行性问题, 而直接指定了塔板持液量(用于考察塔板上达到化学反应平衡所需要的持液量). 由于受塔物理空间和水力学条件的限制, 直接或随意指定塔板上持液量的

设计不切合实际.

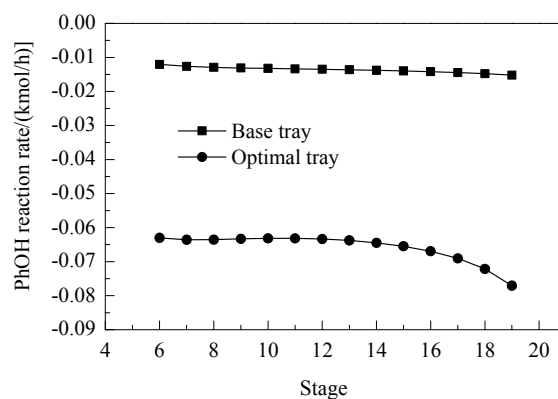


图 5 反应精馏塔内 PhOH 反应速率分布的比较

Fig.5 Comparison of PhOH reaction rate along the RD column

图 5 为模拟得到的 RD 塔内塔板上(反应段 6~20 块板)最初设计和优化后的沿塔 PhOH 反应速率比较结果. 由图可知, 优化塔板结构后, 由于持液量增大, 反应精馏塔内的 PhOH 反应速率比最初设计明显提高, 表明本

设计方法有效。

5 结 论

将速率模型和塔板水力学计算方法相结合,建立了一种考虑水力学可行性的反应精馏塔板持液量设计和优化方法,并以碳酸二苯酯(DPC)反应精馏塔板进行验证,得到如下结论:

(1) 优化后塔板的持液量比基础设计提高了 1.39 倍,苯酚转化率提高了 33.6%。

(2) 压降、雾沫夹带量、液泛率和漏液均满足水力学要求。

参考文献

- [1] Malone M F, Doherty M F. Reactive distillation [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(11): 3953–4404.
- [2] Taylor R, Krishna R. Modeling of reactive distillation—review [J]. Chem. Eng. Sci., 2000, 55(22): 5183–5229.
- [3] Shah M, Kiss A A, Zongervan E, et al. Evaluation of configuration alternatives for multi-product polyester synthesis by reactive distillation [J]. Comput. Chem. Eng., 2013, 52(10): 193–203.
- [4] May-Vázquez M M, Rodríguez-Ángeles M A, Gómez-Castro F I, et al. Hydrodynamic feasibility of the production of biodiesel fuel in a high-pressure reactive distillation column [J]. Chem. Eng. Process. Process Intensif., 2017, 112: 31–37.
- [5] Haubrock J, Raspe M, Versteeg G F, et al. Reaction from dimethyl carbonate to diphenyl carbonate. 1. experimental determination of the chemical equilibria [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47(24): 9854–9861.
- [6] 殷霞, 马飞, 李建国, 等. 碳酸二甲酯与苯酚反应动力学及工艺研究进展 [J]. 化学工程, 2013, 41(12): 1–4.
Yin X, Ma F, Li J G, et al. Progress in reaction dynamics and process of transesterification of dimethyl carbonate and phenol [J]. Chemical Engineering, 2013, 41(12): 1–4.
- [7] 张磊, 林子昕, 安维中, 等. 酯交换合成碳酸二苯酯反应精馏塔的模拟与优化 [J]. 计算机与应用化学, 2015, 32(12): 1429–1433.
- Zhang L, Lin Z X, An W Z, et al. Simulation and optimization of a reactive distillation column for the synthesis of diphenyl carbonate via transesterification [J]. Computers and Applied Chemistry, 2015, 32(12): 1429–1433.
- [8] Haubrock J. The process of dimethyl carbonate to diphenyl carbonate: thermodynamics, reaction kinetics and conceptual process design [D]. Enschede: University of Twente, 2007: 166.
- [9] Hong C, Fair J R. Prediction of point efficiencies on sieve trays. 2. multicomponent systems [J]. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1984, 23(4): 820–827.
- [10] Chilton T H, Colburn A P. Mass transfer (absorption) coefficients: prediction from data on heat transfer and fluid friction [J]. Ind. Eng. Chem., 1934, 26(11): 1183–1187.
- [11] Zuiderweg F J. Sieve trays: a view on the state of the art [J]. Chem. Eng. Sci., 1982, 37(10): 1441–1464.
- [12] 吴德荣. 化工工艺设计手册, 第4版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 485–497.
Wu D R. Chemical process design handbook, fourth Ed. [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 485–497.
- [13] Gilbert K C. Packed column internals [J]. Chem. Eng., 1984, 91(5): 40–51.
- [14] Zavaleta-aguilar E W, Simões-Moreira J R. Thermal design of a tray-type distillation column of an ammonia/water absorption refrigeration cycle [J]. Appl. Therm. Eng., 2012, 41(4): 52–60.
- [15] Rodríguez-Ángeles M A, Gómez-Castro F I, Segovia-Hernández J G, et al. Mechanical design and hydrodynamic analysis of sieve trays in a dividing wall column for a hydrocarbon mixture [J]. Chem. Eng. Process. Process Intensif., 2015, 97: 55–65.
- [16] 张磊. 酯交换合成二苯酯反应器选型及工艺流程优化研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2016: 30.
Zhang L. Study on reactor selection and process optimization of the system for the synthesis of diphenyl carbonate by transesterification [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2016: 30.
- [17] Baur R, Krishna R. Hardware selection and design aspects for reactive distillation columns: a case study on synthesis of TAME [J]. Chem. Eng. Process. Process Intensif., 2002, 41(5): 445–462.