

Study on Simulation of Reactive Dividing-Wall Distillation Column for Methyl Acetate Hydrolysis

Jun Li, Yanan Ning

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qiangdao, China, 266555

1. upclijun@126.com, 2. nyn1415@163.com

Abstract: A novel single-column reactive distillation process was proposed for the hydrolysis of methyl acetate, in which the reactive dividing-wall distillation column was used instead of conventional reactive distillation column and methanol distillation column. Both the new process and conventional process were simulated with Aspen Plus. The influence of important operating parameters, such as the mole ratio of water to methyl acetate, the reflux ratio, the water and methyl acetate feed location and the vapor distribution ratio, on the performance of the novel process were studied. The results show that the optimal operational parameters of the new process are as follows: the ratio of water to methyl acetate is 3, the reflux ratio is 5.34, the feed stage of water and methyl acetate is 4 and 17 respectively, and the vapor distribution ratio is 0.71. Under the above conditions, the new process could save energy by 19.6%, and the cost of equipment and operation can be decreased compared with conventional reactive distillation process.

Key words: dividing-wall column; methyl acetate; hydrolysis; reactive distillation; energy saving

反应精馏隔壁塔内醋酸甲酯水解过程的模拟研究

李军, 宁亚南

中国石油大学化学化工学院重质油国家重点实验室, 山东, 青岛, 266555

1. upclijun@126.com, 2. nyn1415@163.com

摘要: 本文提出了一种应用反应精馏隔壁塔水解醋酸甲酯的新工艺流程, 它采用反应精馏隔壁塔替代常规反应精馏流程中的反应精馏塔及甲醇精馏塔。利用 ASPEN PLUS 模拟软件, 对新工艺流程及常规流程作了模拟分析, 考察了水酯比、回流比、水酯进料位置及气相分配比等因素对新工艺的影响, 并对两种流程进行了比较。结果表明, 反应精馏隔壁塔的最佳操作条件为: 水酯比为 3, 塔顶回流比为 5.34, 水、酯分别从第 4 块和第 17 块理论板进料, 气相分配比为 0.71。在此条件下, 新工艺流程比常规反应精馏流程节能 19.6%, 并能降低设备投资费用和操作费用。

关键词: 隔壁塔; 醋酸甲酯; 水解; 反应精馏; 节能

1 引言

蒸馏是当代化工生产应用最广泛的分离技术之一, 但能耗巨大。反应精馏将反应和分离有机地耦合在一起, 可以大幅度提高反应选择性与转化率^[1]; 而隔壁精馏塔是另一种重要的过程耦合方式, 它是在精馏塔中放置一块垂直隔板, 可用一个精馏塔完成三个组分的分离, 此类精馏塔在热力学上等价于完全热耦合塔, 可降低能耗, 减少设备投资, 已成为节能技术研究的一个热点而备受关注^[2,3]。Mueller^[4]等首先提出

了将反应精馏应用于隔壁精馏塔的概念, 该工艺结合了反应精馏与隔壁精馏塔的优势, 是一种反应与分离同时进行、高度强化的复杂技术, 可以进一步提高反应选择性和转化率; 同时可以大幅度的降低能耗、减少设备投资。

本文将反应精馏隔壁塔用于醋酸甲酯的水解过程, 经过模拟计算, 探讨了反应精馏隔壁塔的各项工艺参数对醋酸甲酯反应水解率及甲醇产品质量的影响, 并与常规反应精馏流程做了比较分

2 采用反应精馏隔壁塔进行醋酸甲酯水解的新工艺

醋酸甲酯水解的常规流程如图 1 所示，主要由反应精馏塔与甲醇精馏塔组成。本文采用的新工艺流程，如图 2 所示，以反应精馏隔壁塔替代原来的反应精馏塔及甲醇精馏塔，其内部设置一垂直隔板，上部一侧封顶，而另一侧填充有醋酸甲酯水解催化剂，这样，该装置被分成五个区域：区域（2）是反应区，其中填充有水解催化剂—阳离子交换树脂，区域（1）回收未反应完全的醋酸甲酯以及洗涤醋酸甲酯所携带的部分甲醇并除去少量的水，区域（3）除去反应产物中少量的醋酸甲酯，区域（4）提纯反应产物在其顶部得到产品甲醇，区域（5）是以上四个区域的公共提馏区，为其上部各区域提供足够的气相回流。

反应原料醋酸甲酯从反应区（2）的底部进料，水按一定比例从区域（2）的顶部或区域（1）的中下部加入塔内，在催化剂作用下，醋酸甲酯充分水解。未反应完全的醋酸甲酯与甲醇及水形成的共沸物经区域（1）的水洗作用将一部分甲醇洗涤下来，并在精馏作用下除去少量水后从塔顶出料并作为循环物流打入反应区（2）中进一步反应。反应产物甲醇和过量的水经区域（3）除去少量醋酸甲酯，经这区域（4）和区域（5）分离作用后，分别得到高纯度甲醇产品以及醋酸和水的混合物。

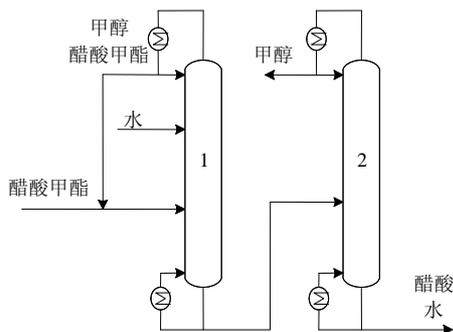


Figure 1 Conventional process of hydrolyzation of methyl acetate
图 1. 醋酸甲酯水解的常规流程

该反应精馏隔壁塔需两个冷凝器，但只需一个塔底再沸器，而且在隔壁底部甲醇浓度较高时即进入区域（4）分离而得到甲醇产品，从而避免了常规流程中的返混现象，而且塔底再沸器对物料只需进行一次加热即可完成分离任务，在塔内可实现能量集成。而且该装置能最大限度地提高平衡反应的单程水解率，并

有效抑止副反应。

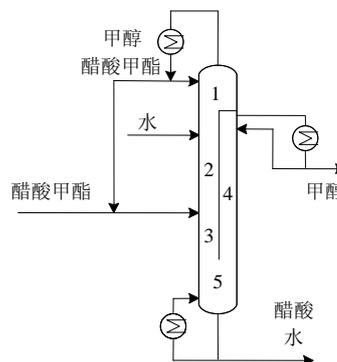


Figure 2. New process of hydrolyzation of methyl acetate
图 2. 醋酸甲酯水解的反应精馏隔壁塔流程

3 反应精馏隔壁塔模拟分析

本文采用化工流程模拟软件 Aspen Plus 11.1 对常规流程及新工艺流程分别进行了模拟计算。气液平衡计算采用 Aspen Plus 软件中已有的 NRTL 方程及相应的相互作用参数，由于系统压力为常压，气相采用理想状态方程计算。以阳离子交换树脂为催化剂，醋酸甲酯水解的宏观动力学方程来源于文献^[5]。

反应精馏隔壁塔的主要参数为：主塔理论板数为 32，反应区为第 6 至第 17 块理论板，隔壁底部为第 27 块理论板，侧线精馏区理论板数为 11，水、酯分别从第 4、第 17 块理论板进料，醋酸甲酯进料体积空速为 0.23h^{-1} ，水按照一定的水酯摩尔比进料，两进料均为饱和液相，操作压力为常压。本文考察了主要操作参数对反应—分离效果的影响以取得最优操作条件。在考察单个因素的影响时，固定其他条件不变。

3.1 水酯比的影响

水酯比（水与醋酸甲酯进料流量的摩尔比）对醋酸甲酯水解率及甲醇产品质量的影响如图 3 所示。

由图 3 可知，随着水酯比的提高，醋酸甲酯的水解率增大，同时甲醇产品中甲醇的质量分率也明显增加，但当水酯比大于 3.0 之后，再增加水酯比，醋酸甲酯水解率基本不变，甲醇产品质量便不再变化。

醋酸甲酯水解是可逆反应，增加反应物水的流量，会提高反应体系中水的浓度，推动反应正向进行；但是，水酯比增加到一定程度后，该因素对于反应的作用不再明显，相反，反应物系流量变大，在催化剂床层上的停留时间则变小，不利于反应的正向进行。而

且,水酯比增加,塔底再沸器热负荷也相应增加。因此,选择合适的水酯比应基于合理的经济权衡,本例中水酯比取 3.0。

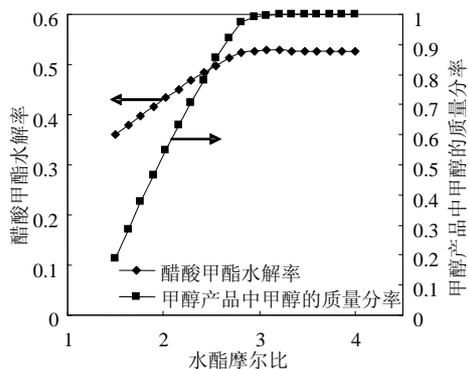


Figure 3. The influence of the mole ratio of water to methyl acetate on the performance of the new process
图 3. 水酯比对反应精馏隔壁塔工艺的影响

3.2 塔顶回流比的影响

反应精馏隔壁塔顶回流比对醋酸甲酯水解率及甲醇产品质量的影响如图 4 所示。

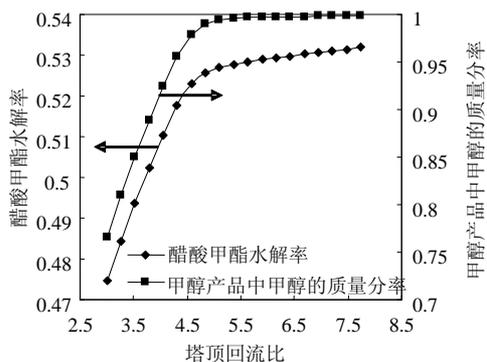


Figure 4. The influence of the reflux ratio on the performance of the new process
图 4. 塔顶回流比对反应精馏隔壁塔工艺的影响

由图 4 可知,醋酸甲酯的水解率随回流比增加而增大,但当回流比增大到 5.0 以后,醋酸甲酯水解率增加幅度变小,而甲醇产品质量随塔顶回流比增加先增大而后趋于稳定。

对于普通精馏塔,增大回流比可以提高分离效果;然而对于反应精馏塔,回流比增加,会减少反应物系在反应区域内的停留时间,对反应不利。同时,回流比过大会使能耗大大增加,易导致液泛等不利现象的

发生,因此最佳回流比的选取应同时考虑其在水解率、分离效率以及能耗的影响等因素,本例中回流比为 5.34。

3.3 水进料位置的影响

水进料位置对醋酸甲酯水解率及甲醇产品质量的影响如图 5 所示。

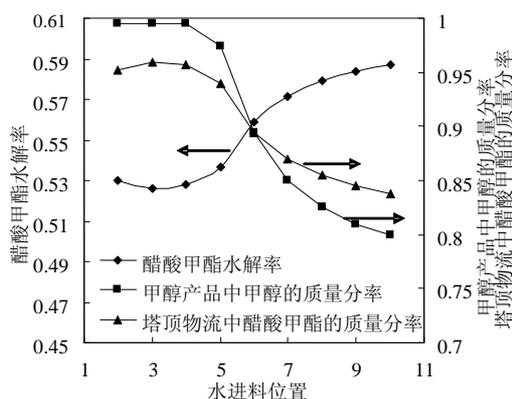


Figure 5. The influence of the feed stage of water on the performance of the new process
图 5. 水进料位置对反应精馏隔壁塔工艺的影响

由图 5 可知,随着水进料位置由区域(1)中部下移,醋酸甲酯的水解率增大,但是塔顶物流中醋酸甲酯的质量分率以及甲醇产品中甲醇的质量分率变小。这是因为水除了作为反应物之外,还作为萃取剂萃取由反应区域上升的共沸物中的水及甲醇。若水进料位置下移,则水的萃取作用便降低,导致塔顶出料中甲醇含量大幅度增加,在侧线抽出率不变的情况下,侧线抽出物流中甲醇含量便相应的减少,若使甲醇产品质量合格,必须减少侧线甲醇产品抽出率;同时由于反应区域内作为反应产物的甲醇含量变小,使得反应水解率有所提高。这样,随着水进料位置的下移,水解率有所提高,但作为未反应物需要循环利用的塔顶抽出物流中甲醇含量上升,打回反应区后同样也会影响反应水解率,而且作为目标产品的甲醇产量也会下降。因此需要在水解率和甲醇产量之间找到一个平衡点,本例中水的进料位置为第 4 块理论板。

3.4 醋酸甲酯进料位置的影响

醋酸甲酯进料位置对其水解率及甲醇产品质量的影响如图 6 所示。

由图 6 可知,随着醋酸甲酯进料位置由第 10 块理

论板下移, 在移至反应区底部之前, 醋酸甲酯水解率及甲醇产品质量变化都很小, 当醋酸甲酯进料位置在反应区以下时, 醋酸甲酯的水解率及甲醇产品质量均迅速减小。这说明醋酸甲酯进料位置过低, 区域(3)的分离作用不足, 则有相当多一部分醋酸甲酯进入隔壁右侧, 从侧线直接采出, 很明显, 这样会严重影响其水解率, 因此醋酸甲酯必须在反应区某位置进料, 使其绝大部分都通过催化剂床层, 以提高醋酸甲酯水解率, 本例中水的进料位置为第 17 块理论板。

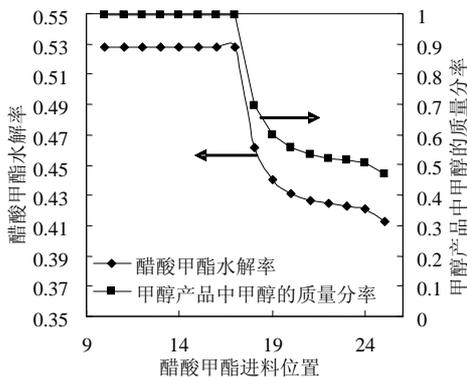


Figure 6. The influence of the feed stage of methyl acetate on the performance of the new process

图 6. 醋酸甲酯进料位置对反应精馏隔壁塔工艺的影响

3.5 气相分配比的影响

在反应精馏隔壁塔中, 隔壁两侧的上升蒸气都是由塔底再沸器提供, 故在隔壁两侧需考虑上升蒸气的分配, 若将分配比定义为: 隔壁底部进入左侧的气相量与隔壁底部总的气相量之比, 则在其它条件不变, 分配比的变化对工艺的影响如图 7 所示。

由图 7 可看出, 随分配比的增加, 水解率略有增大, 但变化不明显, 而甲醇产品质量先平稳上升然后

急剧下降。因为随分配比增加, 进入区域(3)的气相量增加, 其分离醋酸甲酯的作用增强, 有利于反应水解率和甲醇产品质量的提高; 当分配比增大到一定程度, 进入区域(4)的气相量变少, 则影响其分离作用, 使得其中甲醇含量急剧变小。故分配比可选为 0.71。

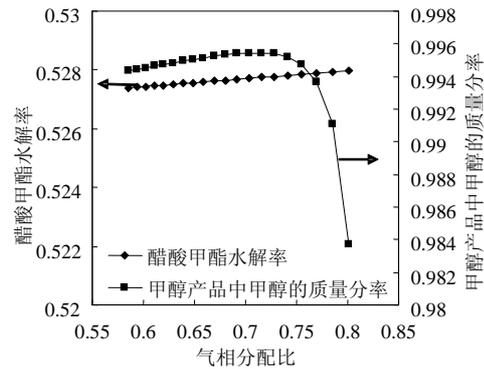


Figure 7. The influence of the vapor distribution ratio on the performance of the new process

图 7. 分配比对反应精馏隔壁塔工艺的影响

4 新工艺流程与常规反应精馏流程的比较

用 ASPEN PLUS 模拟了新工艺流程和常规反应精馏流程, 两流程中醋酸甲酯体积空速、水解率、各产品质量等条件基本相同。比较结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 采用反应精馏隔壁塔新工艺后, 由常规反应精馏流程二塔变为一塔, 在分离要求及醋酸甲酯水解率相同的条件下, 再沸器所需能耗下降了 19.6%。同时, 由于将常规流程的二塔变为了一个塔, 且只用一个再沸器, 只用一套过程控制方案, 设备投资及操作费用显著降低。因此, 反应精馏隔壁塔无论在节能上还是在节省设备投资上都具有巨大的优势。

Table 1. the simulation result comparison of the new process with conventional reactive distillation process

表 1 新工艺流程与常规反应精馏流程模拟结果比较

项目	常规流程		隔壁式反应精馏塔			
	塔 1	塔 2	区域 (1) (2) (3) (5)			区域 (4)
理论板数	27	16	27			16
水酯摩尔比	3		3			
体积空速/h ⁻¹	0.230		0.230			
塔顶回流比	7.400	2.840	5.340			2.330

塔底再沸器热负荷/ 10^5 watt	5.506	2.124	6.132	
塔底再沸器总热负荷/ 10^5 watt		7.630		6.132
塔顶冷凝器热负荷/ 10^5 watt	5.119	2.032	3.877	1.785
塔顶冷凝器总热负荷/ 10^5 watt		14.781		11.794

References (参考文献)

- [1] Zhao Zhishan, Wang Liangen, Liu Jiaqi. Catalytic Distillation Process of Methyl Acetate Hydrolysis[J]. Chemical Engineering(China), 2003, 31(3): 73-78.
赵之山, 王良恩, 刘家棋, 等. 醋酸甲酯催化精馏水解工艺研究[J]. 化学工程, 2003, 31(3): 73-78.
- [2] Ye Qing, Qiu Zhaorong, Shi Fengqin. Study of energy-saving of separation ternary mixture with divided wall distillation column[J]. Chemical Engineering(China), 2007, 35(11): 54-57.
叶青, 裘兆蓉, 施凤芹, 等. 用分隔壁精馏塔分离三组分混合物的节能研究[J]. 化学工程, 2007, 35(11): 54-57.
- [3] Ye Qing, Qiu Zhaorong, Zhong Qin. Simulation of dividing-wall extractive distillation column for separation of the acetic acid and water[J]. Chemical Engineering(China), 2007, 35(6): 4-7.
叶青, 裘兆蓉, 钟秦. 分隔壁萃取精馏塔分离醋酸水溶液的模拟[J]. 化学工程, 2007, 35(6): 4-7.
- [4] Mueller I, Kloeker M, Kenig E Y. Rate-based modeling of dividing wall columns - a new application to reactive systems[A]. 7th Conf. on Process Integration[C]. Prague, Czech Republic: Process Engineering Publisher, 2004. P1325-1326.
- [5] Quan Xia, Chen Xiaohui, Wei Kemei. Kinetics of the hydrolysis of methyl acetate catalyzed by NKC-9 cation-exchange resin[J]. Congye Cuihua Industrial Catalysis, 2006, 14(10): 31-35.
权霞, 陈晓晖, 魏可镁. NKC-9 离子交换树脂催化醋酸甲酯水解动力学研究[J]. 工业催化, 2006, 14(10): 31-35.