

多反应段蒸馏塔的设计与控制

严振宇, 黄克谨*, 陈海胜, 张亮, 钱行, 苑杨, 王韶锋
(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:针对多步连续可逆反应,系统地探究了多反应段蒸馏塔设计的有效性与可行性。以两步连续可逆反应合成碳酸二乙酯和三步连续可逆反应制备硅烷为例,从稳态到动态进行了单反应段蒸馏塔和多反应段蒸馏塔的比较与分析。结果显示,多反应段的引入有助于协调多步反应之间以及反应操作与分离操作之间的相互关联,不仅能够提升系统的稳态性能,还能够改善动态特性与可控性。因此,针对多步连续可逆反应物系的分离问题,多反应段设计方法是一种行之有效的过程强化手段。

关键词:反应蒸馏塔;多反应段;多步连续可逆反应;动态特性;温度控制

中图分类号:TQ021.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0207-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.043

Design and control of reactive distillation columns with multiple reactive sections

YAN Zhen-yu, HUANG Ke-jin*, CHEN Hai-sheng, ZHANG Liang, QIAN Xing,
YUAN Yang, WANG Shao-feng

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

Abstract: In terms of the separation for multiple-stage consecutive reversible reactions, this paper evaluates systematically the effectiveness and feasibility of the reactive distillation column with multiple reactive sections (RDC-MRS). Taking two-step consecutive reversible reactions to synthesize diethyl carbonate and three-step consecutive reversible reactions to synthesize silane as two examples, the comparison and analysis of the reactive distillation columns with a single reactive section (RDC-SRS) and RDC-MRS are performed with respect to steady state performance and dynamic operation. The obtained results show that the application of multiple reactive sections can help to coordinate the correlations between multiple-step reactions and between reaction operation and separation operation involved, leading consequently to significant improvement in process design, dynamics and operation. It is, therefore, reasonable to consider that the arrangement of multiple reactive sections is an effective and feasible strategy for process intensification in the case of the separation of multiple-stage consecutive reversible reactions.

Key words: reactive distillation column; multiple reactive sections; multiple-stage consecutive reversible reactions; process dynamics; temperature control

作为一种集成反应操作与分离操作的过程强化装置,单反应段蒸馏塔(RDC-SRS)能够打破平衡反应的制约,提高反应的转化率,减少设备投资和操作能耗^[1-3]。然而,在分离具有不利热力学和动力学特性的反应物系时,却难以有效发挥上述潜力。为此,不少学者提出了很多改进的方法,多反应段蒸馏塔(RDC-MRS)便是其中之一。Tung等^[4]在分离最不利反应物系时首次提出了在塔顶与塔底设置2个反应段的设计理念。Zhang等^[5]证实了双反应段蒸馏塔(RDC-DRS)在分离最不利反应物系时的稳态优势,并提议通过进料分流对其进一步强化。Yu等^[6]将双反应段设置在塔的中部并应用于碳酸二乙酯两步连续可逆反应的分离问题,扩展了RDC-DRS的设计理念。王堃等^[7]对三氯甲硅烷制备硅烷的复杂反应过程设计了一种三反应段蒸馏塔

(RDC-TRS),也提升了系统的稳态性能。虽然多反应段的设置能够取得较好的过程强化效果,但对这种设计方法的有效性与可行性仍缺乏深入的研究,特别是它对系统动态特性与可控性的影响尚不明确,因此有必要进行系统性的研究。

本文中从稳态设计和动态控制2个方面研究多反应段设置对系统性能的影响,并分别以两步连续可逆反应合成碳酸二乙酯和三步连续可逆反应制备硅烷为例,通过RDC-SRS和RDC-MRS的比较与分析揭示多反应段设置的作用。

1 多反应段的设置及其对系统性能的影响

在多步连续可逆反应中,中间产物作为前一步反应的产物和后一步反应的反应物,会同时影响前后反应的进行,这使得如何协调多步反应之间的相

收稿日期:2020-01-06;修回日期:2020-09-06

基金项目:国家自然科学基金项目(21576014,21676011)

作者简介:严振宇(1995-),男,硕士生;黄克谨(1963-),男,博士,教授,研究方向为化工系统工程,通讯联系人,huangkj@mail.buct.edu.cn。

互关联至关重要。对于图 1(a)所示的 RDC-SRS 而言,由于多个反应均集中发生在同一个反应段内,致使其缺乏有效的手段对这些反应进行必要的协调,不仅限制了反应转换率的提高,还增加了目标产物的分离难度。对于图 1(b)所示的 RDC-MRS 而言,由于多个反应段的设置,使其具有更多的结构设计变量与操作设计变量。这包括反应段的段数、每个反应段内的塔板数、介于反应段之间分离段的塔板数、多股进料的流量与位置等。它们为系统的综合与设计提供了更多的自由度,这不但有助于协调各步反应之间的相互关联,促使反应朝着有利的方向进行(即降低目标产物的分离难度),而且还有助于强化反应操作与分离操作之间的相互耦合,进一步挖掘过程强化的潜在效果。因此,多反应段的设置能够有效提升反应蒸馏塔的稳态性能,即不仅能减少设备投资成本还能降低操作能耗。

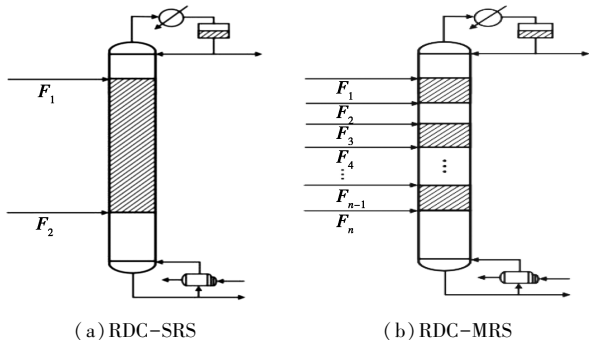


图 1 RDC-SRS 和 RDC-MRS 的结构示意图

鉴于多反应段的设置有助于协调各步反应之间以及反应操作与分离操作之间的相互关联,对反应蒸馏塔的动态特性也会产生积极的影响,即不但能消弱各个产品浓度之间的相互作用,而且还会减小系统的时间常数。显然两者均有助于系统产品质量的严格控制。

2 碳酸二乙酯反应蒸馏塔的设计与控制

2.1 稳态设计

碳酸二甲酯(DMC)和乙醇(ETOH)酯交换合成碳酸二乙酯(DEC)和甲醇(MEOH)的动力学方程如式(1)和式(2)所示,中间产物为碳酸甲乙酯(EMC)。



DEC 为塔底产物,摩尔分数被设定为 99.51%。MEOH 及过量的 ETOH 为塔顶产物,其中 MEOH 的摩尔分数被设定为 33.00%。在相同催化剂量当量

和塔板数的情况下,对 RDC-SRS 和 RDC-DRS 进行综合与设计,得到了如图 2 所示的 2 种稳态设计。相比于 RDC-SRS, RDC-DRS 的再沸器热负荷降低约 13.35%,这说明 2 个反应段的设置有助于提高系统的稳态性能。图 3 给出了这 2 个系统的净反应速率

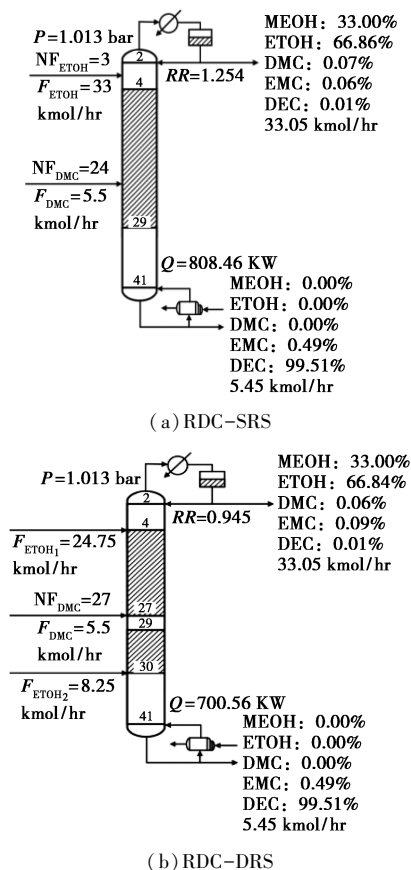


图 2 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的稳态设计

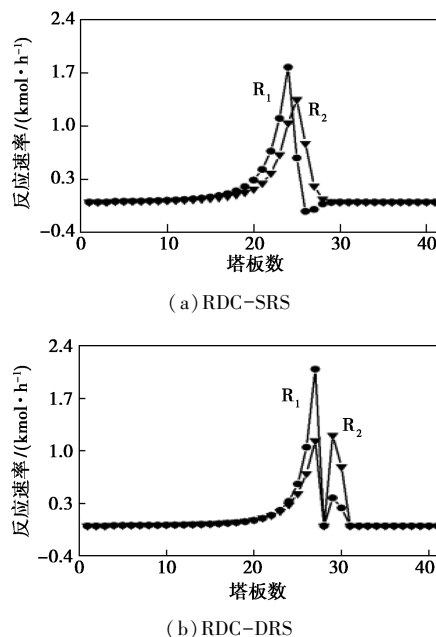


图 3 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的净反应速率曲线

率曲线。对于 RDC-SRS, 第一步和第二步反应主要发生在一个共同区域内, 而对于 RDC-DRS, 情形则完全不同。第一步反应主要发生在上反应段, 而第二步反应则主要发生在下反应段。这一稳态特性的出现显然是由双反应段的设置所带来的, 它对第一步和第二步反应之间以及反应操作与分离操作之间的协调作用提高了碳酸二乙酯两步连续可逆反应的转化率, 是系统稳态性能提升的根本原因。

2.2 开环特性分析

图 4(a) 与 (b) 给出了回流量阶跃变化 $\pm 2\%$ 后的开环响应。对于顶部 MEOH 的浓度, 在正响应时发生了稳态点移动, 但 RDC-DRS 的变化幅度大于 RDC-SRS (正向更小), 这一事实说明了前者具有较小的稳态增益。在负响应时 RDC-DRS 的变化幅度小于 RDC-SRS, 这表明前者具有较小的稳态增益。对于底部 DEC 的浓度, RDC-DRS 与 RDC-SRS 具有近似相同的变化幅度, 这说明二者对底部 DEC 的浓度具有相近的耦合程度。图 4(c) 与 (d) 给出了再沸器热负荷变化 $\pm 2\%$ 后的开环响应。对于顶部 MEOH 的浓度, 在正响应时 RDC-DRS 的变化幅度小于 RDC-SRS, 这说明前者对顶部 MEOH 的浓度具有较弱的耦合程度。在负响应时发生了稳态点移动, 但 RDC-DRS 的变化幅度大于 RDC-SRS (正向更小) 这一事实也说明了前者对顶部 MEOH 的浓度具有较弱的耦合程度。对于底部 DEC 的浓度, RDC-DRS 与 RDC-SRS 具有近似相同的变化幅度, 说明二者对底部 DEC 的浓度具有相近的稳态增益。虽然 RDC-DRS 比 RDC-SRS 具有较小的稳态增益, 但前者较弱的交叉耦合作用仍能减弱塔顶与塔底产品浓度之间的相互作用。表 1 列出了 RDC-SRS 和 RDC-DRS 在 $\omega = 10\ 000\ \text{rad/s}$ 下的 RGA 矩阵。其

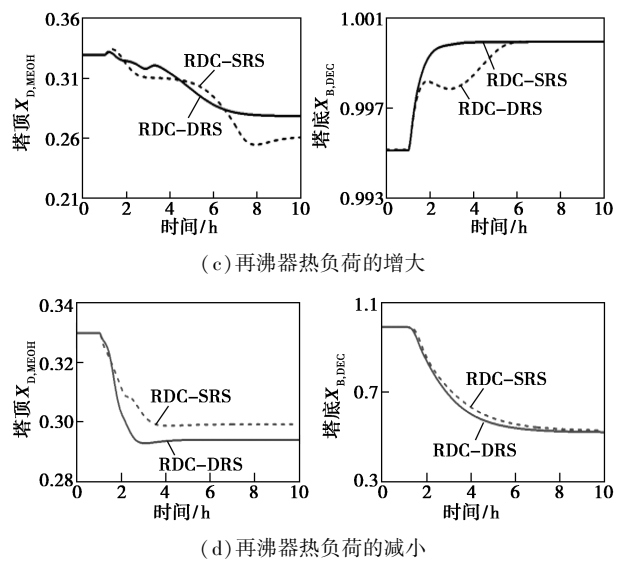
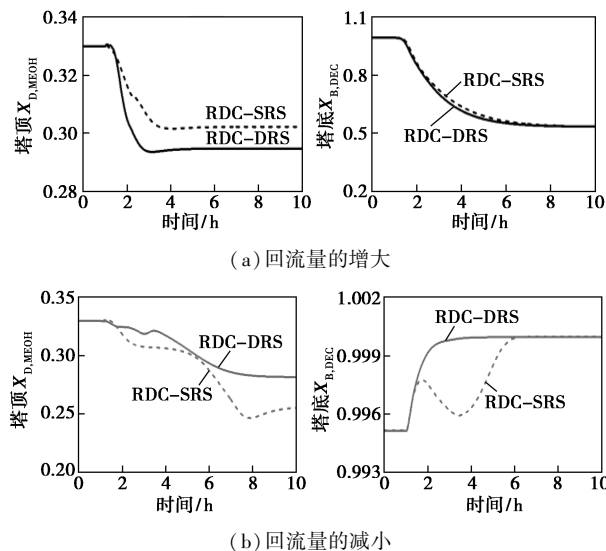


图 4 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的开环响应

表 1 在 $\omega = 10\ 000\ \text{rad/s}$ 时 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的 RGA

	RDC-SRS				
	R	F_{ETOH}	Q		
T_1	1.0778	0.1093	-0.1871		
T_{33}	-0.1174	3.6625	-2.5451		
T_{26}	0.0396	-2.7718	3.7322		
	RDC-DRS				
	R	F_{ETOH1}	F_{ETOH2}	Q	
	T_1	1.3521	-0.2840	-0.0143	-0.0538
	T_2	-0.3118	1.2806	0.0058	0.0254
	T_{40}	0.0564	-0.0093	1.4655	-0.5126
T_{29}	-0.0967	0.0127	-0.4570	1.5410	

中, 被控塔板是基于最小稳态偏差方法^[8]所选定的。对于 RDC-SRS, 它们是第 1 (T_1)、第 26 (T_{26}) 和第 33 (T_{33}) 块塔板, 而对于 RDC-DRS, 它们是第 1 (T_1)、第 2 (T_2)、第 29 (T_{29}) 和第 40 (T_{40}) 块塔板。与 RDC-SRS 相比, RDC-DRS 的 RGA 对角线元素显然更靠近于 1, 这也说明了 RDC-DRS 比 RDC-SRS 具有较弱的相互作用, 也即具有改善的开环特性。

2.3 闭环控制分析

根据 RGA 配对规则得到了如图 5 所示的控制结构。基于 Tyreus-Luben 方法得到了如表 2 所示的温度控制器的参数。图 6 给出了在 DMC 进料流量阶跃变化 $\pm 20\%$ 的情况下 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的闭环响应。其中, 黑线表示正向扰动, 灰线表示负向扰动。对于正向扰动, RDC-SRS 无法实现系统的

稳定控制,而 RDC-DRS 的被控塔板温度都能恢复到给定值,且保持产品浓度在给定值附近。对于负向扰动,两者虽都能实现系统的稳定控制,但 RDC-DRS 具有较小的超调量、调节时间及稳态偏差。图 7 给出了在 DMC 进料浓度阶跃变化 5% (95%的

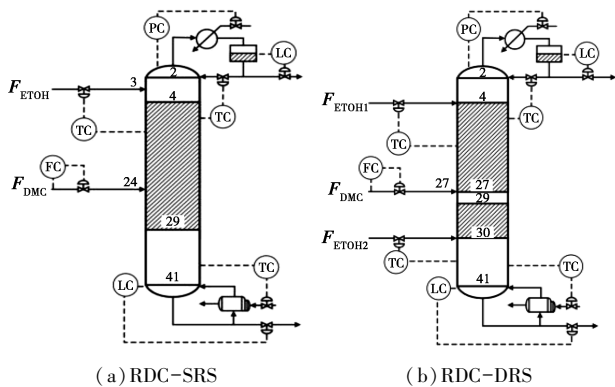


图 5 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的控制结构

表 2 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的温度控制器参数

		K_c	时间/min
RDC-SRS	Q-T ₂₆	0.96	9.24
	F _{ETHOH} -T ₃₃	0.59	91.08
	R-T ₁	3.76	97.68
RDC-DRS	Q-T ₂₉	0.23	13.20
	F _{ETHOH2} -T ₄₀	7.36	18.48
	F _{ETHOH1} -T ₂	17.25	6.60
	R-T ₁	15.50	11.88

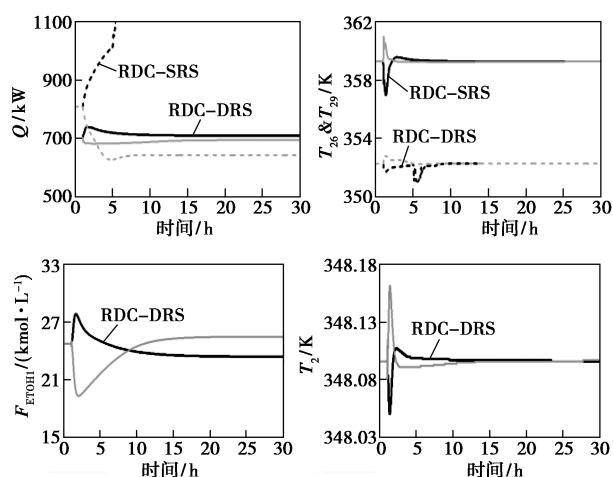
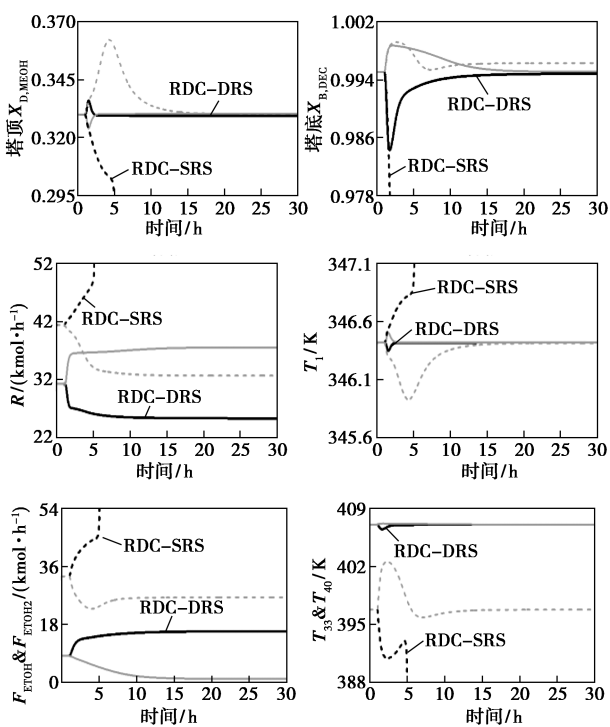


图 6 在 F_{DMC} 流量变化 $\pm 20\%$ 情况下的闭环响应

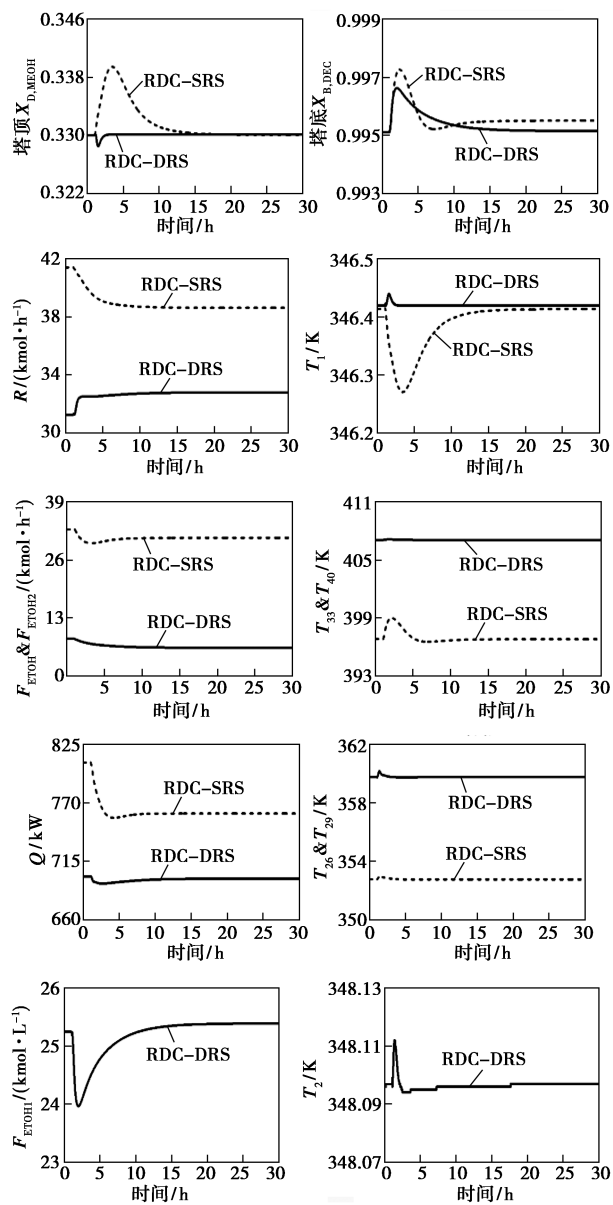


图 7 在 F_{DMC} 组分变化 5% 情况下的闭环响应

DMC 和 5% 的 ETOH) 的情况下 RDC-SRS 和 RDC-DRS 的闭环响应。所得到结果与 DMC 进料流量负向变化时的情形相类似。上述结果表明, RDC-DRS 比 RDC-SRS 具有较好的开环与闭环操作特性, 这显然是由双反应段设置所带来的。

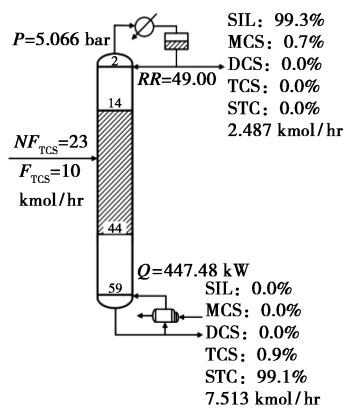
3 硅烷反应蒸馏塔的设计与控制

3.1 稳态设计

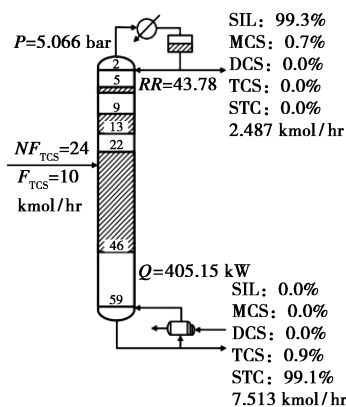
三氯甲硅烷(TCS)歧化制备硅烷(SIL)的动力学方程如式(3)~(5)所示, 所涉及到的中间产物包括一氯甲硅烷(MCS)、二氯甲硅烷(DCS)和四氯甲硅烷(STC)。



STC 为塔底主要产物, 摩尔分数被设定为 99.1%; SIL 为塔顶主要产物, 摩尔分数被设定为 99.3%。在相同催化剂量当量和塔板数的情况下, 对 RDC-SRS 和 RDC-TRS 进行综合与设计, 得到了如图 8 所示的 2 种稳态设计。相比于 RDC-SRS, RDC-TRS 的再沸器热负荷降低约 9.46%。图 9 给

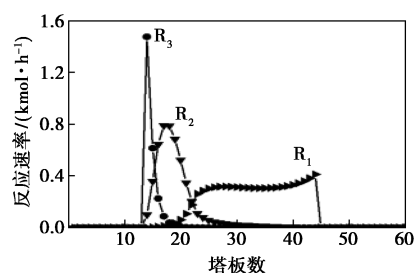


(a) RDC-SRS

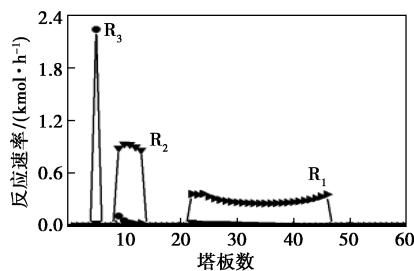


(b) RDC-TRS

图 8 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的稳态设计



(a) RDC-SRS



(b) RDC-TRS

图 9 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的净反应速率曲线

出了 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的净反应速率曲线。对于 RDC-SRS, 三步反应均重叠发生在同一个区域, 而对于 RDC-TRS, 三步反应则分布于 3 个反应段内。后者显然更好地协调了三步反应之间以及反应操作与分离操作之间的相互关联, 这是其具有较好稳态特性的根本原因。

3.2 开环特性分析

图 10(a) 与 (b) 给出了当回流量阶跃变化 $\pm 2\%$ 后的开环响应。对于顶部的 SIL 浓度, RDC-SRS 和 RDC-TRS 的变化幅度基本一致。对于底部的 STC 浓度, RDC-TRS 的变化幅度均小于 RDC-SRS, 表明前者回流量对底部 STC 浓度的影响较低。图 10(c) 与 (d) 给出了当再沸器热负荷阶跃变化 $\pm 2\%$ 后的开环响应。对于顶部的 SIL 浓度, RDC-SRS 和 RDC-TRS 的变化幅度也基本一致。对于底部的 STC 浓度, RDC-TRS 的变化幅度也小于 RDC-SRS, 表明 RDC-TRS 的再沸器热负荷对底部 STC 浓度的稳态增益较低。虽然 RDC-TRS 比 RDC-SRS 具有较小的稳态增益, 但前者较弱的交叉耦合作用仍能减弱塔顶与塔底产品浓度之间的相互作用。表 3 给出了 RDC-SRS 和 RDC-TRS 在 $\omega = 10\ 000\ \text{rad/s}$ 下的 RGA 矩阵。其中, 被控塔板是基于灵敏度方法所选定的。对于 RDC-SRS 和 RDC-TRS, 它们均为第 3 (T_3) 和第 53 (T_{53}) 块塔板。相比于 RDC-SRS, RDC-TRS 的 RGA 对角线元素更接近于 1, 表明它具有改善的开环特性。

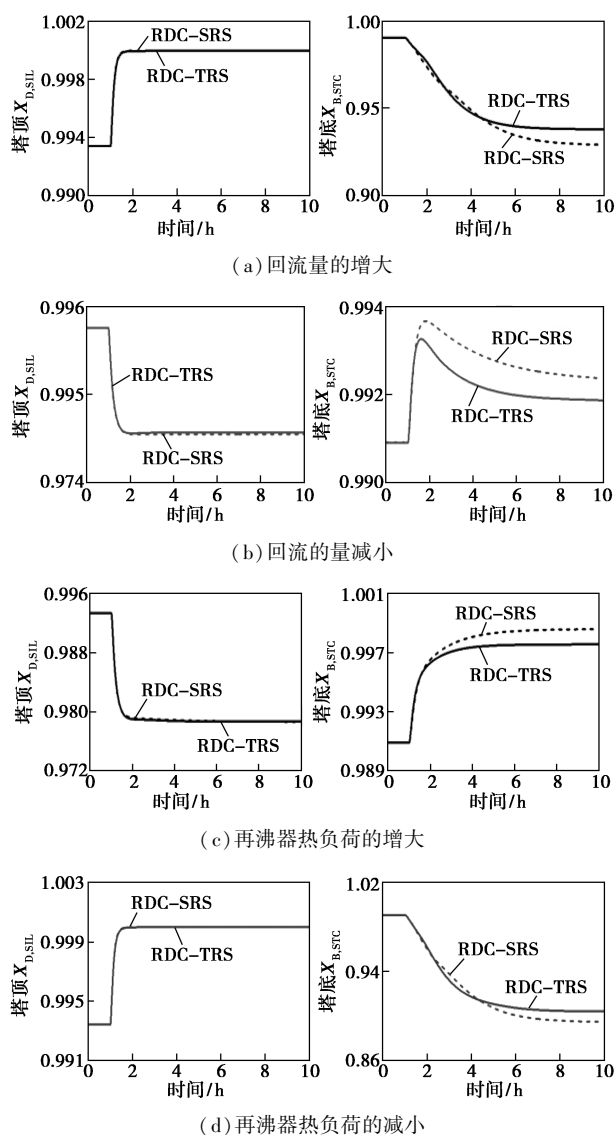


图 10 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的开环响应

表 3 在 $\omega=10\ 000\ \text{rad/s}$ 时 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的 RGA

		R	Q
RDC-SRS	T_3	1.0427	-0.0427
	T_{53}	-0.0427	1.0427
RDC-TRS	T_3	1.0400	-0.0400
	T_{53}	-0.0400	1.0400

3.3 闭环控制分析

根据 RGA 配对规则得到了如图 11 所示的 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的控制结构。表 4 列出了各温度控制器的参数。在 TCS 进料流量阶跃变化 $\pm 20\%$ 的情况下,图 12 给出了 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的闭环响应。虽然二者都能实现系统的稳定控制,但 RDC-TRS 具有较小的超调量和较短的调节

时间。在 TCS 进料浓度阶跃变化 5% (95% 的 TCS 和 5% 的 SIL) 的情况下,图 13 给出了 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的闭环响应。其结果与 TCS 进料流量扰动时相类似。上述结果表明,RDC-TRS 比 RDC-SRS 具有较好的开环与闭环操作特性,这显然是由三反应段设置所带来的。

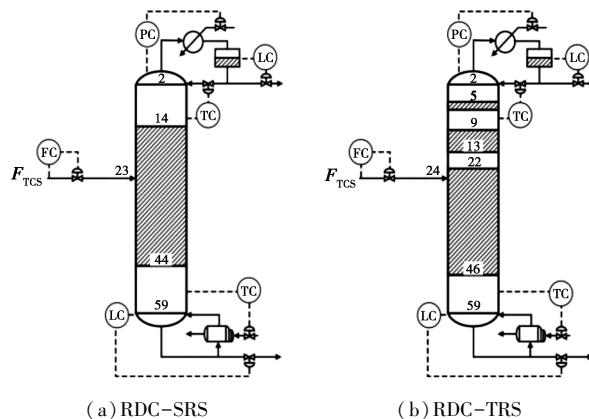


图 11 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的控制结构

表 4 RDC-SRS 和 RDC-TRS 的温度控制器参数

		K_c	时间/min
RDC-SRS	$Q-T_{53}$	0.37	10.56
	$R-T_3$	0.04	5.51
RDC-TRS	$Q-T_{53}$	0.35	7.24
	$R-T_3$	0.04	4.47

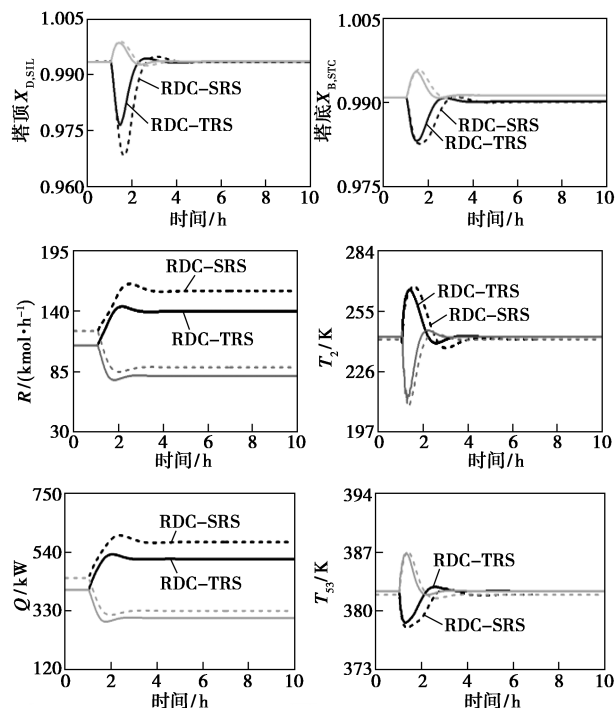


图 12 在 F_{TCS} 流量变化 $\pm 20\%$ 的情况下的闭环响应

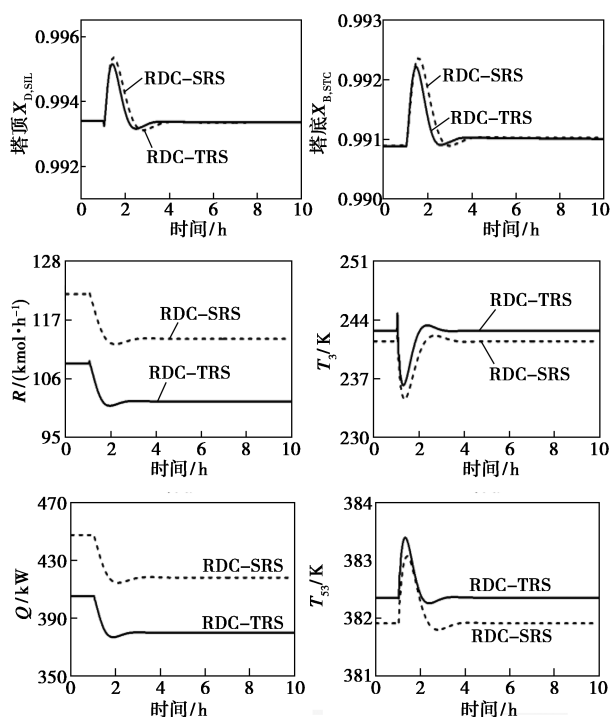


图 13 在 F_{TCS} 组分变化 5% 的情况下的闭环响应

4 结论

多反应段设置有助于协调多步反应之间以及反应操作与分离操作之间的相互关联,既能够提升反应蒸馏塔的稳态性能,又能改善动态特性与可控性,对于多步连续可逆反应的分离问题是一种有效的过程强化手段。本文中以两步连续可逆反应合成碳酸

二乙酯和三步连续可逆反应制备硅烷为例,从稳态到动态对 RDC-SRS 和 RDC-MRS 进行了深入的比较与分析。2 个例子均显示,后者比前者具有较好的稳态与动态性能。

参考文献

- [1] Kaymak D B, Luyben W L. Quantitative comparison of reactive distillation with conventional multiunit reactor/column/recycle systems for different chemical equilibrium constant [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(10): 2493-2507.
- [2] 高鑫, 赵悦, 李洪, 等. 反应精馏过程耦合强化技术基础与应用研究述评 [J]. *化工学报*, 2018, 69(1): 218-238.
- [3] Malone M F. Reactive distillation [J]. *Encyclopedia of Separation Science*, 2000, 12(11): 1013-1022.
- [4] Tung S T, Yu C C. Effects of relative volatility ranking to the design of reactive distillation [J]. *AIChE Journal*, 2007, 53(5): 1278-1297.
- [5] Zhang L, Chen H S, Yuan Y, *et al.* Synthesis and design of reactive distillation columns with two reactive sections [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 100: 311-322.
- [6] 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.
- [7] 王堃, 黄克谨, 王韶锋, 等. 三反应段反应精馏塔三氯甲硅烷制备硅烷的设计与评价 [J]. *现代化工*, 2015, 35(6): 172-175, 177.
- [8] Zang L J, Huang K J, Guo T, *et al.* Temperature inferential control of a reactive distillation column with double reactive sections [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(4): 896-904. ■

研究人员揭开钛硅分子筛催化剂作用机制

钛硅分子筛 (TS-1) 并不是一种新型催化剂, 其开发并成功应用于催化丙烯转化为环氧丙烷已近 40 年。现在, 通过结合各种研究方法, 来自苏黎世联邦理工学院、科隆大学、弗里茨·哈伯研究所 (Fritz Haber Institute) 和巴斯夫的科学家团队共同揭示了这种催化剂出乎意料的作用机制。这些研究结果将有助于推动催化剂研究向前迈出重要的一步。

环氧丙烷在工业中用于生产聚氨酯、防冻液添加剂和液压油等。全球化工行业每年生产超过 1 100 万 t 环氧丙烷, 其中有 100 万 t 是通过使用过氧化氢氧化丙烯来生产, 这种化学反应在 TS-1 的催化下发生。TS-1 是一种微孔结晶材料, 由硅、氧和少量钛组成。专家们曾认为 TS-1 中的活性中心包含单一的、孤立的钛原子, 这种结构保证了其特殊的催化剂活性。

然而, 来自苏黎世联邦理工学院、科隆大学、弗里茨·哈伯研究所和巴斯夫的研究团队对这一假设提出了质疑。

在一项发表在《自然》杂志上的研究中, 该团队通过使用固体核磁共振技术的研究和计算机模拟证明, 两个相邻的钛原子对于解释特定的催化活性很有必要。研究团队也由此得出结论: 钛原子不是孤立的, 而是由一对钛原子对组成的催化活性中心。

来自科隆大学的合著者 Albrecht Berkessel 教授表示: “我们多年来一直致力于阐述均相钛催化剂的反应机理, 并发现过氧化氢由一对钛原子对激活, 这与文献中的假设相反。我们在当前研究中看到均相催化的研究结果也适用于多相催化, 这真的是一个特别的时刻。” 来自柏林弗里茨·哈伯研究所的合著者 Thomas Lunkenbein 博士补充道: “我们很高兴能够为这项研究做出贡献。我们的分析手段佐证了这些结论。这项研究对双原子活性中心的认识具有根本性的意义, 并为催化剂研究带来了新可能。”

该研究团队确信, 这项研究结果不仅有助于改进现有催化剂, 而且有助于开发新的均相和多相催化剂。(张兆莱)