

双隔壁反应精馏塔的设计与控制

张铁权, 臧立静, 黄克谨*, 陈海胜, 苑 杨, 钱 行
(北京化工大学信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:以1个反应精馏塔串联2个常规精馏塔的多塔流程为基础,通过过程强化设计了一种双隔壁反应精馏塔(R-DDWDC),左隔壁集成反应操作和分离操作,右隔壁集成2个常规分离操作,二者的有效协作能够显著降低过程的设备投资成本和操作能耗。在稳态设计的基础上,提出了一种R-DDWDC的5点温度控制策略。该温度控制策略能够抑制较大的进料流量和浓度干扰,且具有很小的稳态误差。研究结果验证了采用R-DDWDC可分离具有最不利热力学特性和不利动力学特性的四元反应物系。

关键词:双隔壁反应精馏塔;低转化率;低选择性;过程设计;过程控制

中图分类号:TQ021.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0221-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.044

Design and control of a reactive double dividing-wall distillation column (R-DDWDC)

ZHANG Tie-quan, ZANG Li-jing, HUANG Ke-jin*, CHEN Hai-sheng, YUAN Yang, QIAN Xing
(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract:A reactive double dividing-wall distillation column (R-DDWDC) is derived through the intensification of a multi-unit system involving in a reactive distillation column followed by two conventional distillation columns. While the left dividing-wall integrates the reaction operation and separation operation involved, and the right one integrates two conventional separation operations involved. The effective collaboration between two walls can secure potentially a considerable reduction in capital investment and operating cost. For the R-DDWDC, a five-point temperature control strategy is developed on the basis of steady state design, which can reject large disturbances from feed flow rate and feed concentration, and has small steady-state errors. These outcomes highlight that the R-DDWDC can be potentially a competitive option for the separations of quaternary reactive mixtures with the most unfavorable thermodynamic properties and unfavorable reaction kinetics.

Key words: reactive double dividing-wall distillation column; low conversion; low selectivity; process design; process control

由于反应操作和分离操作的集成,反应精馏塔能够显著降低设备投资成本和操作能耗。然而,对于具有最不利相对挥发度排序的四元可逆反应物系(例如: $A+B \rightleftharpoons C+D, \alpha_A > \alpha_C > \alpha_D > \alpha_B$)的分离问题,反应精馏塔的优势却难以发挥^[1-4]。虽然采用外部环流与双反应段等技术能够改善反应精馏塔的稳态性能,但需设计1个反应精馏塔串联1个常规精馏塔的双塔流程^[5-6]。近年来,多隔壁技术的有效应用有助于进一步强化设计上述双塔流程,也说明了在过程综合和设计过程中追求全局强化的重要性^[7-9]。对于具有不利热力学特性(最不利相对挥发度排序)和不利动力学特性(低转化率和低选择性)的四元可逆反应物系的分离问题,基于多隔壁

技术的反应精馏过程设计与控制的研究目前还很少。

针对伴有副反应的四元理想反应物系($A+B \rightleftharpoons 2C, A+C \rightleftharpoons 2D, \alpha_A > \alpha_C > \alpha_D > \alpha_B$)的分离问题,基于一种1个反应精馏塔串联2个常规精馏塔的三塔流程推导出了一种双隔壁反应精馏塔(reactive double dividing-wall distillation column, R-DDWDC),并研究了设计与操作可行性问题,最后给出了R-DDWDC的具体评价。

1 问题描述

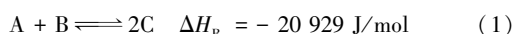
所研究的反应体系包括主反应和副反应。在主反应中,所需的产物C由反应物A和反应物B生

收稿日期:2021-04-20;修回日期:2022-01-03

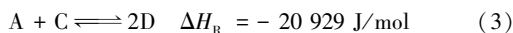
基金项目:国家自然科学基金项目(21676011)

作者简介:张铁权(1996-),男,硕士生;黄克谨(1963-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为化工过程系统工程,通讯联系人,huangkj@mail.buct.edu.cn。

成。在副反应中,主反应的产物 C 和反应物 A 进一步反应生成不需要的副产物 D。



$$R_m = M(k_{m,F}x_Ax_B - k_{m,B}x_C^2) \quad (2)$$



$$R_s = M(k_{s,F}x_Ax_C - k_{s,B}x_D^2) \quad (4)$$

主副反应的正向和逆向反应速率均满足阿伦尼乌斯公式。

$$k_{i,F} = a_{i,F} \exp[-E_{i,F}/RT] / k_{i,B} = a_{i,B} \exp[-E_{i,B}/RT] \quad i = m, s \quad (5)$$

反应体系的物理化学特性、操作条件及产品规格如表 1 所示。反应物 A 和 B 是最轻和最重的组分,产物 C 和 D 是次轻和次重的组分(相邻组分的相对挥发度为 2),反应体系具有不利热力学特性(最不利相对挥发度排序)。由于主反应的转化率比副反应的转化率低,所以该反应物系具有不利动力学特性(低转化率和低选择性)。本文中以包含设备投资成本(CI)和操作费用(OC)的年总成本(TAC)为目标函数,采用改进的网格搜索方法来搜索过程的最佳稳态设计。CI、OC 和 TAC 的计算参考 Kaymak 等^[10]的方法。

表 1 反应体系的物理化学特性、操作条件和产品规格

参数	值
反应活化能/(J·mol ⁻¹)	
正向(E_F)/逆向(E_B)	50230/71159
92.85℃时的反应速率/(kmol·s ⁻¹ ·kmol ⁻¹)	
主反应 正向/逆向	0.008/0.006
副反应 正向/逆向	0.008/0.004
反应热/(J·mol ⁻¹)	-20929
蒸发热/(J·mol ⁻¹)	29067
相对挥发度(A/C/D/B)	8/4/2/1
饱和蒸气压常数(A/C/D/B)	
A_{vp}	13.04/12.34/11.65/10.96
B_{vp}	3862/3862/3862/3862
塔压/压降/kPa	300/0.68
进料温度/℃	92.85
进料流量/(kmol·h ⁻¹) A/B	45.36/45.36
产品 C 摩尔分数/%	95

2 过程综合与设计

图 1(a) 给出了由一个反应精馏塔(reactive

distillation column, RDC) 串接 2 个常规精馏塔(conventional distillation column, CDC) 组成的三塔流程(RDC+2CDC)的最优设计。不难看出,它能够克服上述反应体系的不利热力学特性和不利动力学特性的影响,因此本文中它以它作为过程强化设计的初始方案。在 RDC+2CDC 中,由于主反应和副反应都是放热反应,反应段被安置在 RDC 的提馏段上。因为 RDC 的反应产物包含全部 4 种组分,所以反应物 A 和 B 必须以过量的形式进行循环利用。产物 C 的抽出以及副产物 D 的回收能够同时提高/抑制主反应/副反应的转化率。RDC+2CDC 的多塔结构为强化塔间物质与能量的耦合提供了可能性。首先,在 RDC 和第一个 CDC 之间引入物质和能量耦合,可以得到由 1 个隔壁反应精馏塔(R-DWDC)后接 1 个 CDC 所组成的双塔反应精馏系统(R-DWDC+CDC),最优设计如图 1(b)所示。在 R-DWDC 中,隔壁左侧部分进行 RDC 的反应操作,而隔壁右侧进行第一个 CDC 的分离操作。未转化的反应物 A 经塔顶外部环流返回到反应段。R-DWDC 的侧线出料包含有 B、C 和 D 3 种组分,它们由后接的 CDC 进行分离和回收操作。从表 2 可以看出,与 RDC+2CDC 相比,R-DWDC+CDC 的 CI、OC 和 TAC 分别降低了 14.62%、18.67% 和 17.22%。其次,在 R-DWDC 和 CDC 之间继续引入物质和能量耦合,可以得到一个三隔壁反应精馏塔(R-TDWDC),最优设计如图 1(c)所示。在 R-TDWDC 中,左隔壁被安置在塔底,而 2 个右隔壁分别设置在塔顶和塔底。与 R-DWDC+CDC 相比,R-TDWDC 的 CI、OC 和 TAC 分别降低了 17.58%、8.53% 和 11.77%。由于右上隔壁的目的在于分离 A 与 C 组分,故可将其从系统的顶端移动到中间,起到进一步加强物质和能量耦合的作用。由于右下隔壁的目的在于分离 B 和 D 组分,而 B 和 D 均需要通过外部环流返回到反应段中,故可将其去除。由此得到一个 R-DDWDC,最优设计如图 1(d)所示。在 R-DDWDC 中,左隔壁将反应操作和分离操作集成在一起,而右隔壁将 2 个分离操作整合在一起。与 R-TDWDC 相比,R-DDWDC 的 OC 和 TAC 降低了 10.64% 和 6.04%,但 CI 增加了 2.23%。虽然 CI 略有增加,但物质和能量耦合程度的提高仍改善了系统的稳态性能。

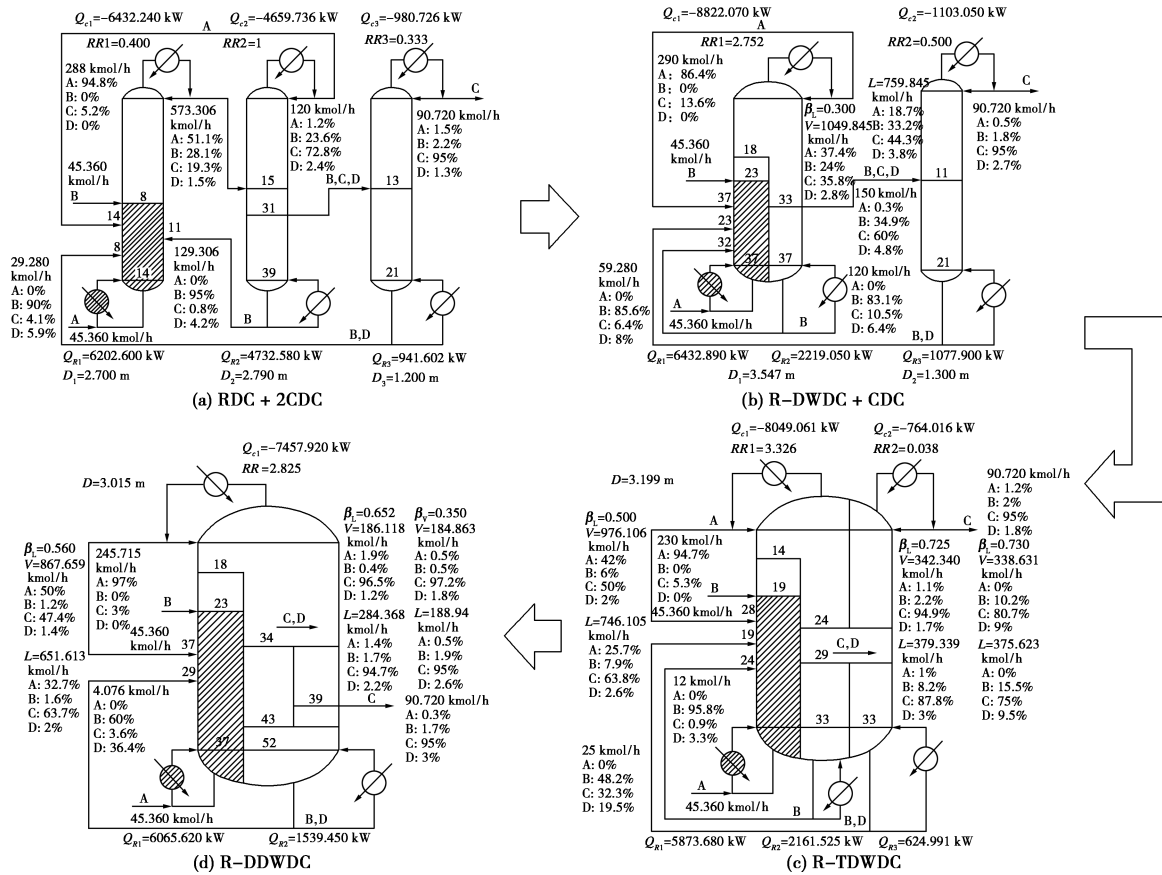
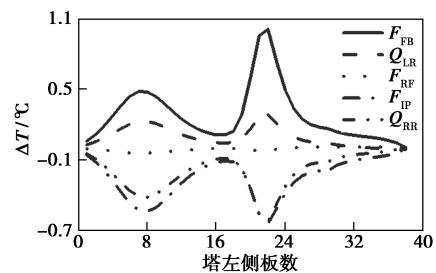


图 1 R-DDWDC 的推导过程

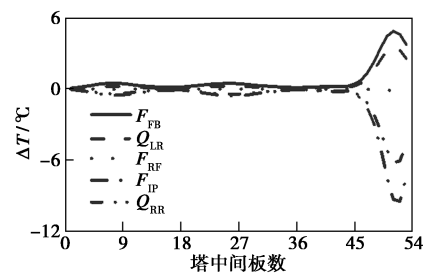
表 2 不同过程设计的性能比较 万美元/a

过程设计	设备投资	操作能耗	年总成本
RDC+2CDC	6658.33	11987.99	18646.32
	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
R-DWDC+CDC	5684.91	9749.81	15434.65
	(-14.62%)	(-18.67%)	(-17.22%)
R-TDWDC	4514.37	8726.76	13241.13
	(-32.20%)	(-27.20%)	(-28.99%)
R-DDWDC	4662.84	7451.57	12114.34
	(-29.97%)	(-37.84%)	(-35.03%)

<3>、反应物 B 进料流量 F_{FB} 、左侧再沸器热负荷 Q_{LR} 、中间产品出料流量 F_{IP} 和右侧再沸器热负荷 Q_{RR} 。由图 2 可知,应选择左侧第 1、19、22 块塔板,中间第 35 块塔板和右侧第 51 块塔板的温度为被控变量。假定所有温度传感器都有 1 min 的死区时



(a)



(b)

3 R-DDWDC 的动态控制

3.1 控制系统的设计

过程强化设计虽使 R-DDWDC 具有改善的稳态特性,但可能对动态特性产生不利的影响。因此有必要探索 R-DDWDC 的动态特性与可控性问题。本文中采用分散温度控制系统研究 R-DDWDC 的可控性问题。图 2 给出了 R-DDWDC 的 5 个操作变量的灵敏度分析,分别是塔顶回流量 F_{RF} (回流比

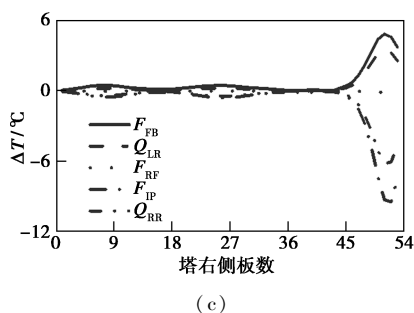


图 2 R-DDWDC 的灵敏度分析

间,按照就近匹配原则,得到的 5 点温度控制系统如图 3 所示。

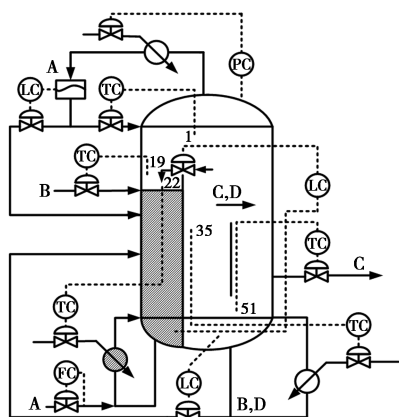


图 3 R-DDWDC 的 5 点温度控制系统

在图 3 所示的控制结构中,塔顶回流罐液位和右侧塔底液位分别通过 2 股外部环流进行调节,左侧塔底液位由左侧隔壁顶部的液相分离比 β_{L1} 进行调

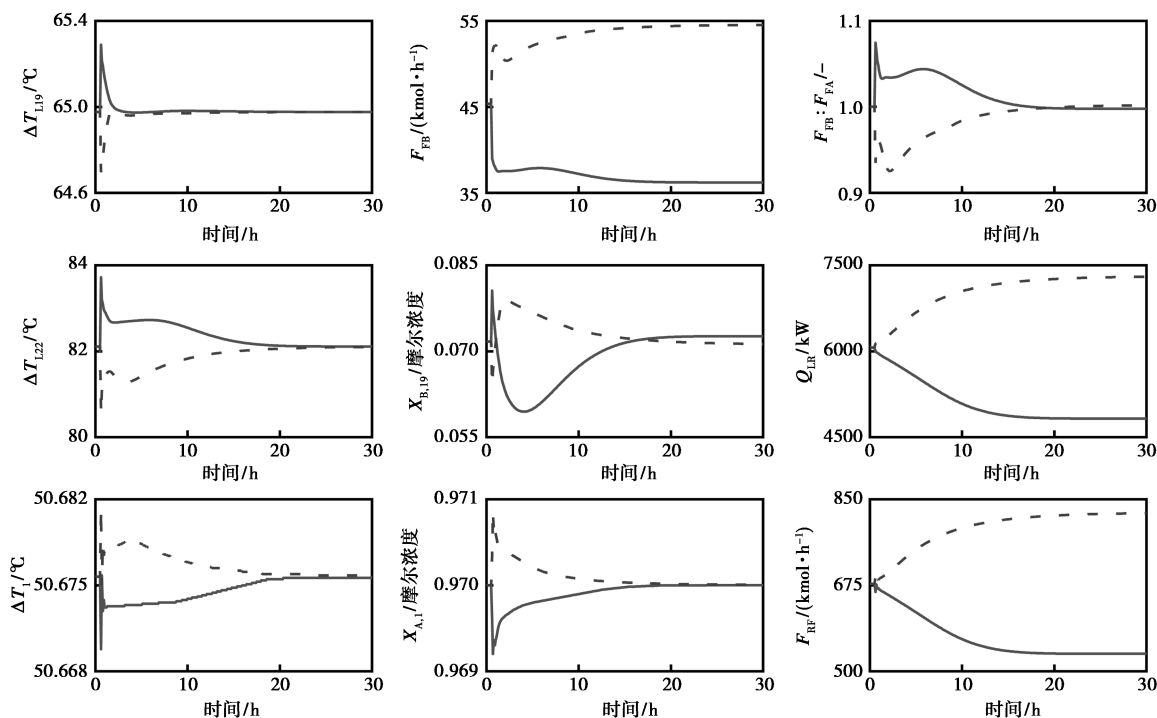
节,三者均采用比例控制器 ($K_C = 2$)。塔压由通过冷凝器的制冷剂流量进行调节,采用比例积分控制器 ($K_C = 20, T_i = 12 \text{ min}$)。反应物 A 的进料流量采用比例积分控制器进行调节 ($K_C = 0.5, T_i = 0.3 \text{ min}$)。右隔壁的液相分离比和气相分离比均为定值。所有温度控制器的参数都采用 Tyreus-Luyben 方法整定,整定结果如表 3 所示。

表 3 温度控制器的参数

控制器	操纵变量	被控变量/塔板位置	K_C	T_i/min
TC ₁	F_{FB}	左侧第 19 块塔板	28.80	27.72
TC ₂	Q_{LR}	左侧第 22 块塔板	0.56	14.52
TC ₃	F_{RF}	第 1 块塔板	188	29.56
TC ₄	F_{IP}	第 51 块塔板	0.65	38.28
TC ₅	Q_{RR}	中间第 35 块塔板	42.16	5.28

3.2 动态仿真结果

图 4 和图 5 分别给出了反应物 A 进料出现流量 $\pm 20\%$ 和浓度 5% 阶跃扰动时,R-DDWDC 的闭环动态响应曲线分别如图 4 所示。当 A 进料流量出现扰动时,R-DDWDC 在 20 h 内达到稳定状态(实线表示 A 进料流量减少,虚线表示 A 进料流量增加),并且产物浓度的稳态误差很小。如图 5 所示,当 A 进料浓度出现扰动时,R-DDWDC 在 20 h 内达到稳定状态。系统稳定后反应物 A 与 B 的化学计量比均维持在设定值附近。



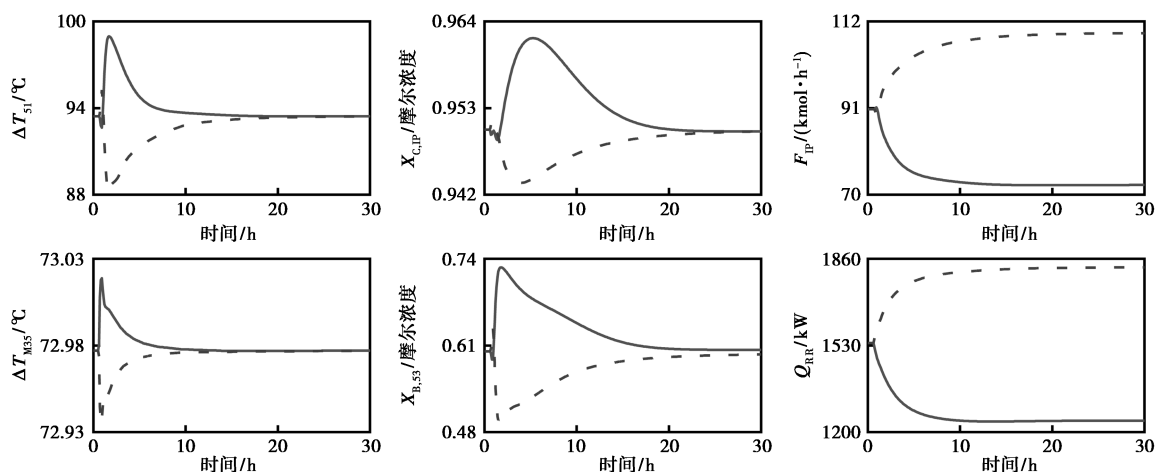


图 4 当反应物 A 进料流量出现±20%阶跃扰动时 R-DDWDC 的闭环响应

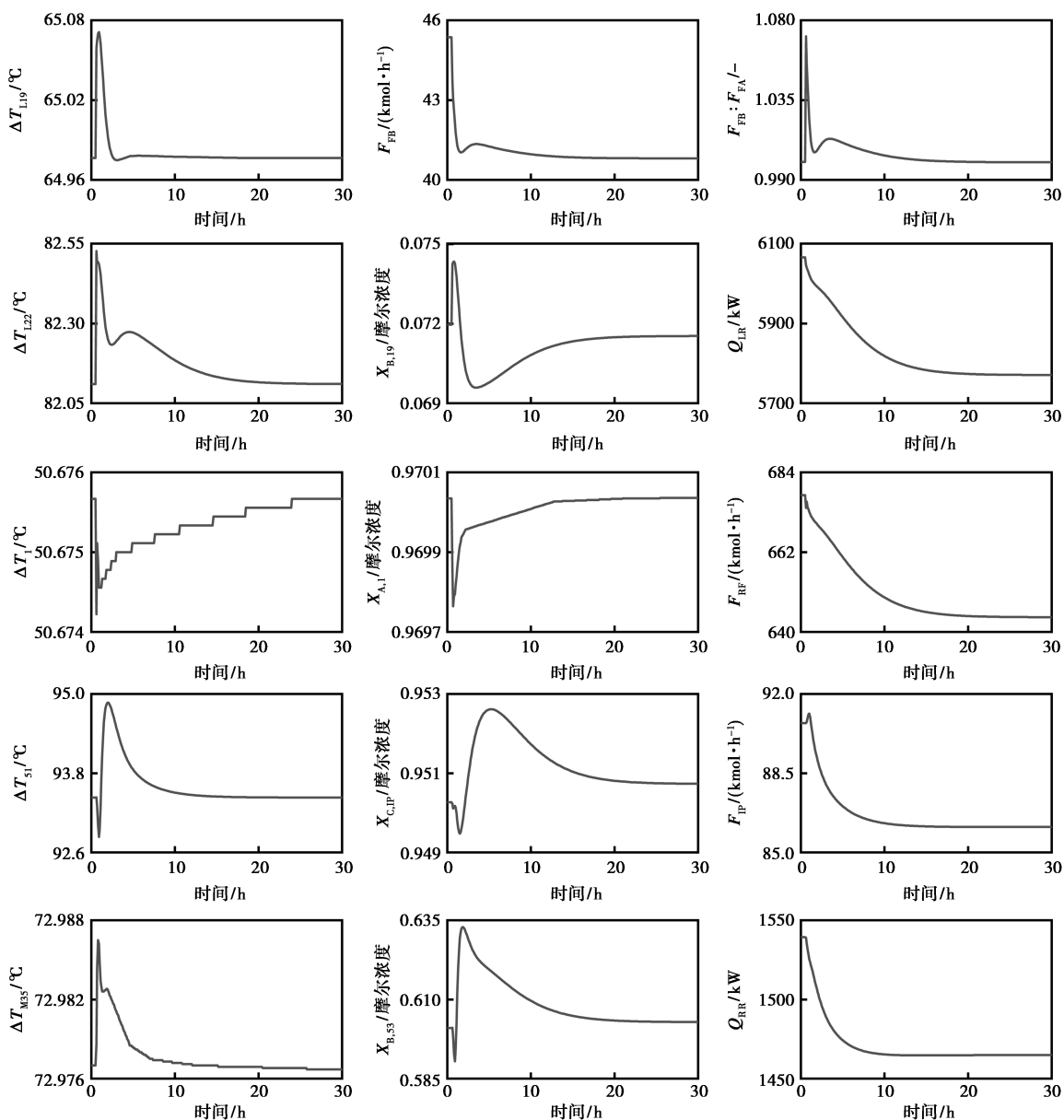


图 5 当反应物 A 进料浓度出现 5% 的扰动时 R-DDWDC 的闭环响应

3.3 动态特性的分析

由于 β_{Li} 是关联左隔壁两侧操作的主要变量, 以其控制器参数的整定结果对 R-DDWDC 的操作品质具有较大的影响。图 6 给出了不同控制器参数 (K_L) 下, 当反应物 A 进料流量增加 20% 时 R-

DDWDC 的闭环响应。可以看到, 当控制作用较弱 ($K_L = 0.5$) 时, R-DDWDC 的操作品质较差。逐渐强化控制作用 ($K_L = 1.5$ 和 2.5) 可以显著改善 R-DDWDC 的操作品质。这说明严格整定 β_{Li} 控制器的参数能使 R-DDWDC 具有良好的操作品质。

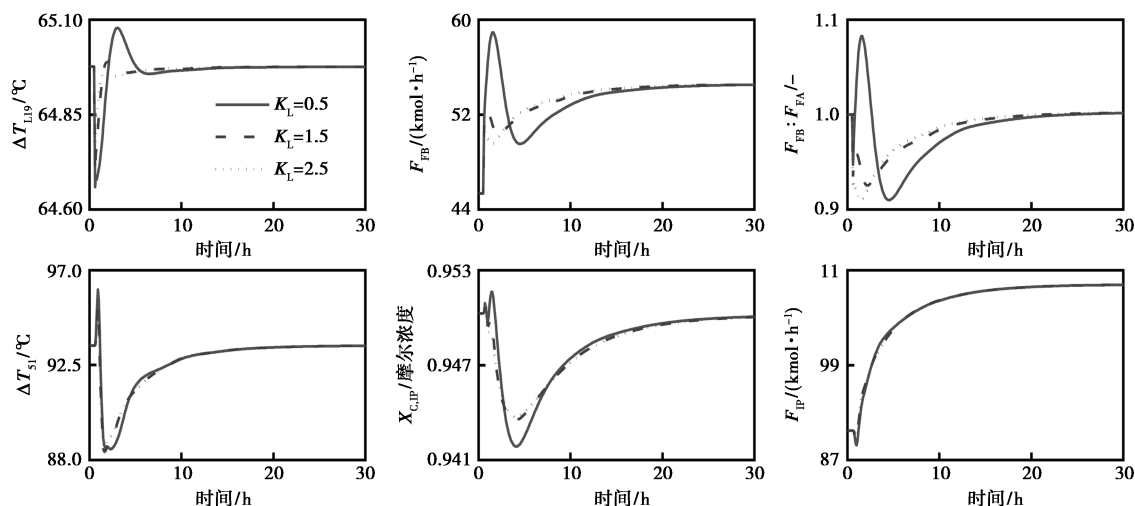


图 6 β_{Li} 控制器的整定对 R-DDWDC 操作品质的影响

4 结论

给出了一种 R-DDWDC, 通过 2 个隔离壁的有效协作, 提高了反应操作与分离操作之间的物质和能量耦合的程度, 显著降低了设备投资成本和操作能耗。采用 5 点温度控制策略验证了 R-DDWDC 的可控性问题。当进料流量和浓度出现扰动时, 该温度控制策略能够使 R-DDWDC 快速达到稳定状态且具有很小的稳态误差。仿真结果表明, 对于具有不利热力学特性(最不利相对挥发度排序)和不利动力学特性(低转化率和低选择性)的理想四元可逆反应物系的分离问题, R-DDWDC 是一种具有潜在竞争力的系统设计。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Aqar D Y, Rahmanian N, Mujtaba I M. Integrated batch reactive distillation column configurations for optimal synthesis of methyl lactate [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2016, 108: 197-211.
- [3] Xie J W, Li C L, Peng F, *et al.* Experimental and simulation of the reactive dividing wall column based on ethyl acetate synthesis [J].

Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26 (7): 1468-1476.

- [4] Yang S B, Chien I L. Rigorous design and optimization of methyl glycolate production process through reactive distillation combined with a middle dividing-wall column [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (13): 5215-5227.
- [5] Huang K J, Chen H S, Zhang L, *et al.* Effective arrangement of an external recycle in reactive distillation columns [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (5): 1986-1998.
- [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] Wang S J, Lee H Y, Ho J H, *et al.* Plantwide design of ideal reactive distillation processes with thermal coupling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49 (7): 3262-3274.
- [8] Wang S J, Huang H P, Yu C C. Design and control of an ideal reactive divided-wall distillation process [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2011, 6 (3): 357-368.
- [9] Zang L J, Zhang L, Huang K J, *et al.* Reactive double dividing-wall distillation columns: structure and performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59 (46): 20410-20427.
- [10] Kaymak D B, Luyben W L. Quantitative comparison of reactive distillation with conventional multiunit reactor/column/recycle systems for different chemical equilibrium constants [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (10): 2493-2507. ■