

反应精馏过程设计策略研究

李洪¹, 马晓华¹, 李鑫钢^{1,2,3}, 高鑫^{1,2,3*}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072;
3. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

摘要:提出了普适性的反应精馏过程设计策略, 概述了该策略中的几个重要步骤、研究方法及国内外的研究进展, 包括可行性分析、概念设计、稳态模拟与优化、过程控制和内构件设计。进而提出普适化的设计方法及内构件尺寸优化将是反应精馏设计研究的热点。

关键词:反应精馏; 催化精馏; 设计策略

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0132-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.034

Research progress of reactive distillation process design

LI Hong¹, MA Xiao-hua¹, LI Xin-gang^{1,2,3}, GAO Xin^{1,2,3*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. National Engineering Research Centre of Distillation Technology, Tianjin 300072, China;
3. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China)

Abstract: The generic design strategy of reactive distillation process is put forward in this paper. Several important steps, research methods and research progress at home and abroad, including feasibility analysis, concept design, steady state simulation and optimization, process control and internals component design are summarized. The universal method and internals design are proposed as the main development directions in the future.

Key words: reactive distillation; catalyst distillation; design strategy

反应精馏 (reactive distillation, RD) 是将反应和精馏耦合在一个设备中的化工强化过程, 反应精馏中反应过程和分离过程相互作用, 使其表现出常规精馏过程无法比拟的优越性, 高选择性, 高收率; 低能耗, 减少投资; 节约原料, 降低原料纯度的要求; 低污染, 环境友好。反应精馏以其巨大的优势一直受到关注。反应精馏技术已应用于酯化、酯交换、醚化、氯化、烃化、异构化、水解、二聚化反应中, 但因设计过程的不完善, 目前并没有大范围推广到工业化应用。本文中概述了从判断反应体系是否适合反应精馏到工业化应用涉及的主要步骤, 及其国内外研究进展, 从中可以看出反应精馏技术应用已经取得了巨大的进步, 同时可以看出内构件设计等步骤还存在很多不足。

的思路并详述了概念设计的方法及其优缺点。本文中提出的设计策略有不同, 主要包括以下 5 个步骤, 可行性分析、概念设计、稳态模拟和优化、过程控制、内构件设计。见图 1。

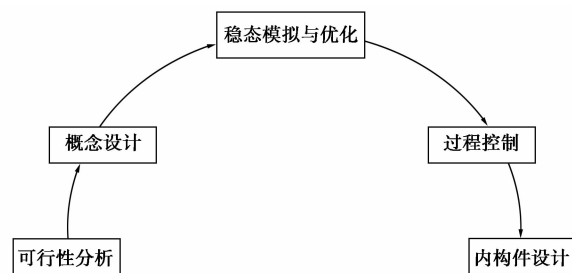


图 1 反应精馏设计策略

1 反应精馏过程设计流程

Taylor 等^[1]在 2000 年主要概述了反应精馏模型的发展, 同时提及了反应精馏的概念设计。同年, Malone 等^[2]提出反应精馏设计包括 4 个阶段。2004 年, Almeida-Rivera 等^[3]提出了反应精馏设计

2 可行性分析

反应精馏过程的可行性分析是反应精馏技术应用前首要的研究, 可行性分析能为概念设计和实验验证提供必要的信息。反应可行性分析, 是以体系的反应和分离过程确定后能否达到产品要求为判断依据。目前对反应精馏的可行性分析方法主要基于

收稿日期: 2016-05-03; 修回日期: 2016-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21336007)

作者简介: 李洪 (1980-), 女, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为传质与分离工程、化工过程强化、煤化工、油砂炼制技术; 高鑫 (1985-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为传质和分离工程、化工过程强化, 通讯联系人, 022-27407912, gaixin@tju.edu.cn。

图解法,如静态分析法、剩余曲线法、可到达区域法、固定点法、反应级法等^[3]。

2.1 剩余曲线法

剩余曲线法最早应用于多组分分离过程和含有共沸物的非理想混合物分离过程,并为其可行性分析提供了有力的工具^[2,5]。Almeida-Rivera等^[6-7]基于剩余曲线提出了一种更普适、更系统的可行性分析法,并将此法运用到制备 MTBE 的案例中。

2.2 静态分析法

静态分析法为判断一个反应是否适合反应精馏过程提供直接的判定方法。基于热力学和精馏图解拓扑分析的几种可行性分析方法被提出^[8]。基于静态分析法提出的可行性分析方法只需要很少的反应混合物的物理化学性质数据,并适用于多组分非理想混合物的化学反应。

2.3 可到达区域法

反应蒸馏可达到区域法首先由 Horn 提出,被用作反应器网络的可行性判断,后 Nisoli 等将其扩展到反应分离领域。现在,可达到区域法取得了进一步发展,可以用来判断反应精馏合适的结构和反应精馏网络^[9-11]。

2.4 固定点法

在全回流条件下,在某些浓度区的点的浓度不再变化,这些点往往出现在纯组分和恒沸组分处。利用这些点对塔的设计参数进行预测的方法被称作固定点法。

2.5 反应级法

反应级法是一种全局可行性分析法,并对组分或反应数量没有限制。Chadda等^[12]运用反应级法对混合的反应精馏体系进行了可行性研究。此法已成功运用到单板进料和双板进料精馏塔的初步设计。

2.6 热力学方法

热力学方法以反应精馏线和潜在的反应共沸物为基础。此法既适用于快的化学平衡反应也适用于慢的动力学控制过程,但缺点是必须了解相平衡、动力学、停留时间等数据。Frey等^[13]已经从热力学的角度研究了反应精馏的可行性分析。

2.7 现象基础法

现象基础法是由 Hauan 提出的。在精馏塔中,混合、分离和反应 3 种现象同时发生。此法的优点只需物理和化学数据就可以估计 3 种现象向量,并且与单元的设计结构无关,但此法还需要更深入的发展。

3 概念设计

可行性分析是确认研究体系是否适合反应精馏过程、反应精馏的初步结构、可行性的区域和反应区的位置,为后续反应精馏过程的概念设计提供基础和结构。例如精馏段、提馏段和反应段塔板数目、进料位置等。

3.1 图解法

图解法是根据精馏和反应的特性,结合公式和实验数据绘制图像,用于反应精馏设计,可减少计算工作,为模拟提供初值,为难以用数学形式表达的复杂问题提供分析的方法^[14]。Hasan等^[15]针对简单和复杂的多重反应精馏塔将可达到区域法和图解-模拟法结合提出的新的方法,用于多组分混合物和多种反应共沸物的组成物。

3.2 基于优化的方法

基于优化的方法是以电脑程序为支持的一类方法,将优化方法同其他方法结合,目前主要的方法有混合整数非线性规划(MINLP)、有限元正交排列法(OCFE)、混合整数动态优化(MIDO)。Amte等^[16]在概念设计的层面上提出了一种 MINLP 优化技术,以选择性最大为目标筛选出最合适的结构,并以制备二聚异丁烯为例证,结果与 Aspen Plus 模拟的结果吻合得很好。Seferlis等^[17]提出用 OCFE 技术来设计和优化反应精馏板式塔,提出的模型和设计程序成功地运用到高纯度乙酸乙酯的制备中。Paramasivan等^[18]基于序贯算法提出了一种 MIDO 解决策略应用于反应精馏塔的控制。

3.3 进化/启发法

进化/启发法由传统精馏过程演变而来,这种算法基本是一种后期设计(post-design)算法,需要一个已经明确的过程结构。Sand等^[19]通过应用基于启发算法寻求全局最优解的 MINLP 来研究反应精馏塔的概念设计。

4 稳态模拟与优化

概念设计后,反应精馏过程需要利用严格的模型进行进一步的设计与优化,可以以高效率、节约能源等作为优化设计目标。数学优化算法可以实现优化问题来提高计算效率。平衡级模型(NQ)和非平衡级模型(NEQ)已由常规蒸馏推广至含有化学反应的蒸馏中。这些严格的模型被用来确定塔板数、精馏段和提馏段塔板数、进料板位置、再沸器负荷、回流比等。

4.1 平衡级模型

平衡级^[1,4]是以相平衡为基础,化学反应发生在液相,为全混反应,且假设气液相完全混合,每一级塔板上离开的气液相皆处于相平衡和热力学平衡状态。普通模拟的模型方程由 MESH 方程组成,催化精馏的平衡级模型除了包括气液相平衡方程(E 方程)、物料平衡方程(M 方程)、归一化方程(S 方程)及焓平衡方程(H 方程)外还需添加反应动力学方程(R 方程)。Guo 等^[20]利用平衡级(EQ)模型对汽油烷基化脱硫的反应精馏塔进行了稳态模拟,稳态模型来源于 Aspen 的 RADFRAC 模块。李鑫钢等^[21]采用平衡级模型 RedFrac 模块对反应精馏模型,对合成 TAME 进行了模拟计算,得出了最优反应条件。

4.2 非平衡模型

非平衡级模型(NEQ)^[4]又称反应-扩散模型,由 Krishnamurthy 和 Taylor 提出。非平衡级(NEQ)是以双膜理论为基础,采用传质传热速率方程模拟塔内情况的模型。Damartzis 等^[22]将 OCFE 技术与非平衡级模型(NEQ)结合用于对三相反应精馏板式塔的优化设计。

4.3 非平衡级混合池模型

Higler 建立了反应精馏过程通用非平衡级混合池模型。该模型直接考虑反应-传质的影响,使用 Maxwell-Stefan 理论描述相间传质过程。对于大型设备,反混和级触式现象对分离效果影响极大,气液相的不均匀流动和涡流扩散也极大影响化学反应的选择性和转化率。非平衡级混合池模型(NEQ cell model)能够精确描述以上过程,而非平衡级(EQ)模型和非平衡级(NEQ)模型皆不能。

5 过程控制

反应精馏过程的非线性和耦合性(化学反应与分离过程的相互作用)为反应精馏过程的研究带来了很大的困难。过程控制可以检测设计的稳固性,即当受到干扰时,产品纯度和转化率维持在理想范围内的能力。过程控制过程还要保证操作因素的干扰不能改变可行性^[2]。目前控制的方法有比例-积分控制法(PI)、模型预测控制法(MPC)、动态矩阵控制法(DMC)、二次动态矩阵控制法(QDMC)、鲁棒多变量预测技术(RMPCT)、广义预测控制法(GPC)等。

5.1 比例-积分-微分控制法

比例-积分-微分控制法(PID)由比例、积分、微

分等元素组成,广泛用于工业生产过程的反馈控制。Sommer 等^[23]用迭代反馈优化方法来设计分散 PID 控制器,用于理想地产生 2 种产品的反应精馏塔。结果表明,与迭代优化方法相比,标准继电反馈法有更大的优势。

5.2 模型预测控制法

模型预测控制法(MPC)是一种通过减小预测误差来选择控制输入的优化控制法。MPC 一般用于多变量的过程控制。最常提到的 MPC 技术是动态矩阵控制(DMC)和模型算法控制(MAC)。Sudibyo 等^[24]利用 MPC 和 PI 控制法来控制 MTBE 的纯度,同时保证在反应精馏过程中异丁烯保持尽可能高的转化率。2 种控制方法通过积分绝对误差(IAE)等对比,结果表明,MIMO MPC 比 PI 解耦的效果更好。

5.3 二次动态矩阵控制法

二次动态矩阵控制(QDMC)算法可以被看作是第二代 MPC 技术,由能实现输入输出约束的算法组成。Sharma 等^[25]利用二次动态矩阵控制法(QDMC)来控制反应精馏塔乙酸异丙酯的生产过程。乙酸异丙酯的组成作为控制变量,回流比作为操作变量。QDMC 可以达到控制顶部产品组成的要求。

5.4 线性模型预测控制法

线性模型预测控制法(LMPC)通过采用线性或线性化模型来预测控制过程。LMPC 被证明对于非线性行为的控制是非常有用的。Olanrewaju 等^[26]利用线性空间过程模型对 2 种反应物 2 种产物的反应精馏体系进行控制。

5.5 非线性模型预测控制法

非线性模型控制法(NMPC)是将非线性模型融入到控制算法中。对于当操作过程干扰出现导致高度非线性过程,传统的 PID 和 LMPC 通常达不到满意的效果。Sudibyo 等^[27]利用 NMPC 来控制 MTBE 的反应精馏塔板的温度。

6 内构件设计

内构件设计是用来设计构件的结构和确定内构件几何尺寸,以保证良好的气液、液固接触、质量传递、足够的持液量和较低的压降。高鑫等^[28]根据气、液、固三相接触方式的不同将催化剂填装技术分为 2 大类,气、液、固三相混合接触式和液、固与气、液分别接触式。如内部翅片式催化精馏元件、捆扎包式催化填料属于气、液、固三相接触方式,而 Multipak 催化填料、渗流型催化填装内构件(SCPI)、

Katapak-S型催化剂装填方式属于液、固与气、液分别接触式。Li等^[29]提出一种新型的催化填料内构件 Winpak-C来降低固定费用和提高效率,如图2。高鑫等^[30]设计出渗流型催化填料内构件(SCPI),如图3。并通过实验证明此构件具有压降低、流通效果好、催化剂表面更新速度快等优点。目前催化精馏的内构件种类很多,但优化内构件尺寸的文献还相对较少,这也会成为将来的研究热点。

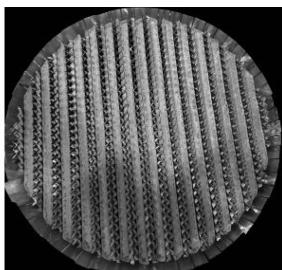


图2 Winpak-C内构件结构图

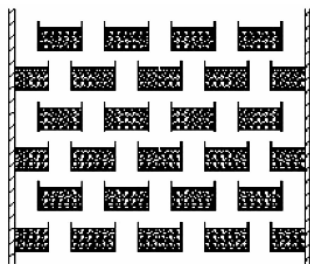


图3 天津大学催化剂填装结构

7 结语

反应精馏技术由于其节能、环保、经济等优点,一直是国内外的研究热点。本文中概述了反应精馏设计过程中的几个重要步骤形成,可行性分析、概念设计、稳态模拟与优化、过程控制和内构件设计。前几个步骤国内外已广泛研究,形成了较完整的理论体系。最后一个步骤内构件结构优化需要进一步研究,也会成为将来研究的热点。反应精馏设计体系的完整及普适方法的提出将推动反应精馏技术工业化的进步。

参考文献

[1] Taylor R, Krishna R. Modelling reactive distillation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(22): 5183-5229.
 [2] Malone M F, Doherty M F. Reactive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(11): 3953-3957.
 [3] Almeida-Rivera C P, Swinkels P L J, Grievink J. Designing reactive distillation processes: Present and future[J]. Computers & Chemical Engineering, 2004, 28(10): 1997-2020.

[4] Sundmacher K, Kienle A. Reactive distillation: Status and future directions[M]. John Wiley & Sons, 2006.
 [5] Malone M F, Doherty M F. Reactive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(11): 3953-3957.
 [6] Almeida-Rivera C P, Grievink J. Feasibility of equilibrium-controlled reactive distillation processes: application of residue curve mapping[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2002, 10: 151-156.
 [7] Almeida-Rivera C, Grievink J. Feasibility of equilibrium-controlled reactive distillation process: application of residue curve mapping[J]. Computers & Chemical Engineering, 2004, 28(1): 17-25.
 [8] Giessler S, Danilov R Y, Pisarenko R Y, et al. Feasibility study of reactive distillation using the analysis of the statics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(11): 4375-4382.
 [9] Agarwal V, Thotla S, Mahajani S M. Attainable regions of reactive distillation—Part I. Single reactant non-azeotropic systems[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(11): 2946-2965.
 [10] Agarwal V, Thotla S, Kaur R, et al. Attainable regions of reactive distillation. Part II: Single reactant azeotropic systems[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(11): 2928-2945.
 [11] Amte V, Nistala S, Malik R, et al. Attainable regions of reactive distillation—Part III. Complex reaction scheme: Van de Vusse reaction[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(11): 2285-2297.
 [12] Chadda N, Malone M F, Doherty M F. Feasibility and synthesis of hybrid reactive distillation systems[J]. AIChE Journal, 2002, 48(12): 2754-2768.
 [13] Frey T, Stichlmair J. Thermodynamic fundamentals of reactive distillation[J]. Chemical Engineering & Technology, 1999, 22(1): 11-18.
 [14] 周传光,高健,赵文. 反应精馏过程图解设计法研究进展[J]. 化学工程, 2002, 30(4): 63-67.
 [15] Hasan S U, Malik R, Mahajani S. Selectivity engineering with simple and complex hybrid reactive distillation columns[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(48): 18526-18538.
 [16] Amte V, Nistala S H, Mahajani S M, et al. Optimization based conceptual design of reactive distillation for selectivity engineering[J]. Computers & Chemical Engineering, 2013, 48: 209-217.
 [17] Seferlis P, Grievink J. Optimal design and sensitivity analysis of reactive distillation units using collocation models[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(7): 1673-1685.
 [18] Paramasivan G, Kienle A. Inferential control of reactive distillation columns—an algorithmic approach[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(8): 1235-1244.
 [19] Sand G, Barkmann S, Schmidt C, et al. Global optimization in the conceptual design of reactive distillation columns[C]. In 7th world congress of chemical engineering Glasgow, Scotland, 2005.
 [20] Guo B, Li Y. Analysis and simulation of reactive distillation for gasoline alkylation desulfurization[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 72: 115-125.

对挥发度的不同,采用蒸馏的方法将富溶剂中的轻质非芳烃和部分芳烃从塔顶蒸出。进料线由4股物料汇合后进入汽提塔第一层塔板,第一股和第二股都是来自抽提塔底采出的第一富溶剂,但经过的换热流程不同,第三股是来自回收塔底的贫溶剂,第四股为补充溶剂线。塔底富溶剂经泵抽出送到回收塔,塔顶蒸出物料经冷却器后进入返洗芳烃罐,见图1。

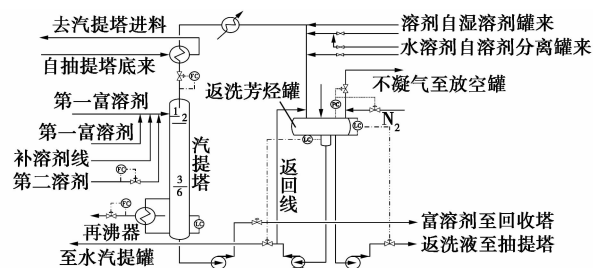


图1 芳烃装置汽提塔流程

3 原因分析

结合精馏塔发生泛塔的因素,分析造成汽提塔液泛的原因有以下3种,一是工艺操作问题;二是塔内件可能存在变形,降液管和受液盘的间隙较设计值偏低或者部分浮阀安装过紧,无法正常升起;三是塔盘开孔率偏低。

3.1 调整工艺参数

针对汽提塔液泛的原因分析,首先对工艺参数进行调整,主要制定了以下措施:①将汽提塔塔底操作温度下调至151~152℃,以减少塔顶气相蒸发量,降低汽提塔发生液泛的可能性;②降低装置进料中环烷烃的含量,减少导致发泡组分进入到苯抽提

的汽提塔,防止汽提塔发生液泛;③第三溶剂量投用(抽提塔进料线处溶剂量),以降低汽提塔的烃负荷,提高第二溶剂量至30 t/h。

通过以上调整,汽提塔操作的稳定性得到了一定的改善,但是一旦装置负荷达到100%时,汽提塔依然还会出现气液负荷偏大,因此可以证明工艺操作不是问题的真正原因。

3.2 工艺计算

将工艺包数据进行模拟计算,计算得到的塔操作温度、塔内气液相负荷、各组分含量等均能与工艺包结果吻合,说明计算的物性方法及理论板数均合理。降液管和受液盘的间隙也满足设计值,塔盘结构及浮阀按照结构也能满足使用要求,排除了可能造成汽提塔液泛的第二种原因。

在工艺计算过程中发现原料组成与设计值偏差较大,将实际进料参数和组成与设计值进行对比,见表1,将汽提塔塔顶物料做样分析与设计值进行对比,见表2。

表1 汽提塔设计与实际操作参数对比

项目	设计值	实际值
塔顶操作压力/MPa	0.15	0.166
塔底操作压力/MPa	0.19	0.216
进料温度/℃	118.8	94.8
第一富溶剂进料量/(kg·h ⁻¹)	143582	138000
第二富溶剂进料量/(kg·h ⁻¹)	—	37000
进料中苯含量/(kg·h ⁻¹)	37610	55830
进料中轻组分含量/(kg·h ⁻¹)	3791	10138
出料中苯含量/(kg·h ⁻¹)	14364	13922
出料中轻组分含量/(kg·h ⁻¹)	3791	6460
塔顶采出量/(kg·h ⁻¹)	19000	21000

(上接第135页)

[21] 李鑫钢,张锐,高鑫,等.轻汽油反应精馏醚化过程模拟[J].化工进展,2009,28(s2):364-367.

[22] Damartzis T, Seferlis P. Optimal design of staged three-phase reactive distillation columns using nonequilibrium and orthogonal collocation models[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(7): 3275-3285.

[23] Sommer S, Müller P, Kienle A. Iterative feedback tuning of PID controllers for reactive distillation processes: A comparison with Relay feedback tuning[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(16): 9821-9828.

[24] Sudibyo I M, Murat M N, Aziz N. Comparison of MIMO MPC and PI decoupling in controlling methyl tert-butyl ether process[J]. Computer Aided, Chemical Engineering, 2012, 31: 345-349.

[25] Sharma N, Singh K. Quadratic dynamic matrix control of isopropyl acetate reactive distillation column[C]. In proceedings of the world

congress on engineering and Computer Science, 2010.

[26] Olanrewaju M J, Al-Arfaj M A. Development and application of linear process model in estimation and control of reactive distillation [J]. Computers & Chemical Engineering, 2005, 30(1): 147-157.

[27] Sudibyo S, Murat M N, Aziz N. Neural wiener based model predictive control (NWMP) for MTBE catalytic distillation using reduced sequential quadratic programming (RSQP) [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1113: 733-738.

[28] 高鑫,李鑫钢,李洪.催化精馏塔中催化剂填装技术的研究述评[J].化工进展,2010,29(3):419-425.

[29] Li J, Ding H, Xiang W, et al. Hydraulic performance of winpak-c modular catalytic structured packing[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015, 94: 556-564.

[30] 高鑫,赵继文,肖红,等.渗流型催化填料的流体力学性能[J].化工进展,2009,28(s2):315-317. ■