

文章编号 1000-5013(2003)04-0405-06

精馏过程多定态现象及其分析

王维德 林阿河 叶美玲 曾明荣

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 精馏传质过程存在多定态现象, 而产生多定态的原因有多种. 文中针对流量之间非线性转换产生的多定态, 进行研究和分析. 当操作处于多定态区域时, 塔内各塔板的温度与组成等参数的分布, 以及塔顶和塔底产品浓度等参数都存在多种可能的数值. 对于一个处于多定态区域操作的工业塔, 当某些操作参数产生波动或受外界微扰时, 塔内各塔板的温度与组成等参数可能由正常的分布向不正常的分布突跃迁移, 使塔的正常操作遭到破坏. 对多定态的实验结果和产生原因进行分析, 结果表明理论上在一定条件下存在多定态的可能性, 不同定态下的组成参数均能满足物料衡算和塔的分离能力检验.

关键词 精馏, 传质过程, 多定态, 物料衡算, 塔板

中图分类号 TQ 028.3+1 : TQ 021.4

文献标识码 A

精馏传质过程存在多定态(Multiple Steady States, 以下简称 MSS)现象. 即在一定的构形下, 当精馏塔处于多定态操作区域时, 塔内各塔板的温度、组成等参数的分布存在多种可能. 精馏过程多定态现象, 是近几十年才发现并加以研究的问题. 近年来, 人们已普遍承认精馏过程存在多定态现象, 国外在这方面进行了一些初步研究^[1-9], 国内则未见研究报道. 由于精馏操作存在多个定态解, 当精馏塔处于开工阶段时, 全塔的操作状态可能不是趋于所期望的定态, 而是趋于其它非期望的定态. 当塔处于正常生产的操作状态时, 如果操作处于多定态区域, 且某些操作参数产生波动或受到外界微扰, 塔的操作状况就有可能向不正常的定态迁移, 使塔的正常操作遭到破坏. 为了对塔的正常操作进行有效把握和调控, 就需要对多定态现象及其成因、影响因素进行研究.

1 多定态现象实验研究

1.1 实验装置与流程

实验装置由精馏塔、仪表控制柜、用于采集数据的计算机等部分组成, 精馏塔为装有 8 块实际塔板的筛板塔, 塔内径 50 mm, 每块板开 30 个直径为 2.0 mm 的筛孔. 在塔釜中加入料液, 启动加热装置开始加热. 釜液沸腾后, 在全回流条件下操作一段时间, 待操作基本稳定后,

收稿日期 2003-02-20

作者简介 王维德(1958-), 男, 副教授, 在职博士, E-mail: wangwd@hqu.edu.cn

基金项目 国务院侨务办公室科研基金资助项目(01QZR06)

接着进行连续精馏实验. 打开进料阀、控制固定进料流量, 同时开启回流比控制器, 调整回流比, 打开塔釜放液阀并控制流量. 塔顶和塔底产品引入混合槽混合后, 利用循环泵将混合液打回料液高位槽, 使物料在塔的外部构成一个循环. 实验流程, 如图 1 所示.

1.2 实验物系和操作条件

实验物系为甲醇-丙醇、甲醇-丁醇二元物系和甲醇-丙醇-丁醇三元物系. 实验时, 固定进料组成和进料流量及再沸器的加热量(相当于固定再沸器的汽化量), 在一定的回流比下进行连续精馏, 此即为 L_w - V 构形. 实验过程中, 各塔板的温度由计算机自动采集记录. 从各塔板的温度变化情况, 可以定性判断组成的变化. 当各塔板的温度变化趋于稳定时, 意味着操作趋于稳定. 待某一个回流比下的实验完毕后, 改变回流比, 在新的回流比条件下继续实验.

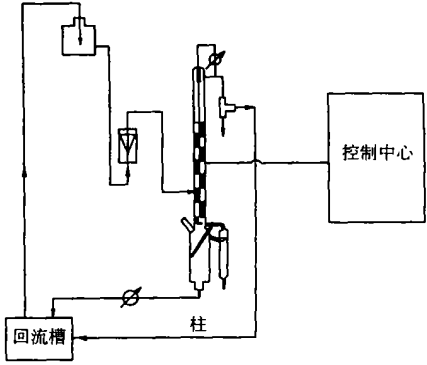


图 1 实验流程图

1.3 组成分析方法

当操作处于稳定状态时, 分别从塔顶和塔底的取样口取出一定量的样品分析其组成. 组成采用测定折射率和气相色谱两种分析方法. 组成分析所用的折射仪为阿贝折射仪. 分析前, 先测定一系列已知组成的溶液在一定温度下的折射率(在恒温条件下进行测定), 绘出标准曲线. 分析时, 测定出所分析的溶液在相同温度下的折射率, 然后由标准曲线查出其组成. 气相色谱是组成分析最广泛使用的方法之一, 本研究中主要用于多组分物系的组成测定.

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

图 2~5 为实验中多定态的一些表现形式. 图 2 为甲醇-丙醇二元物系多定态图($V = 0.67$

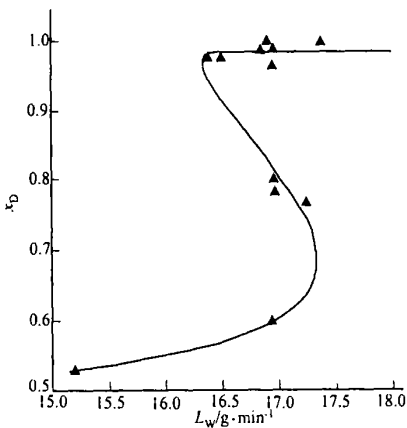


图 2 甲醇-丙醇物系 x_D - L_w 多定态图

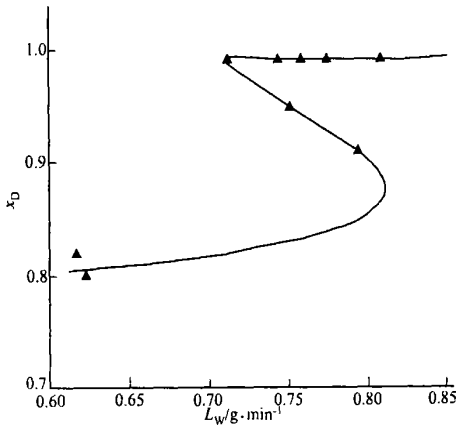


图 3 甲醇-丙醇-丁醇物系 x_D - L_w 多定态图

$\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), 图 3 为甲醇-丙醇-丁醇三元物系多定态图($V = 0.67 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$), 图 4 和图 5 为甲醇-丙醇物系 2 个定态实验点(一个为高塔顶产品组成定态, 一个为低塔顶产品组成定态).

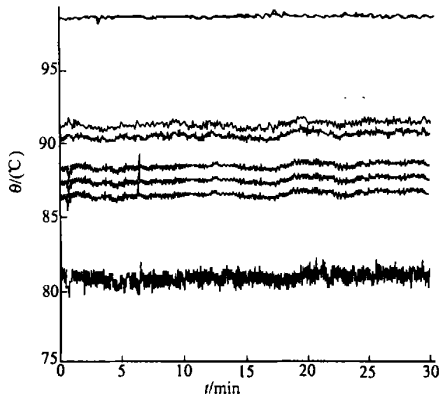


图 4 甲醇-丙醇物系各塔板低温度分布

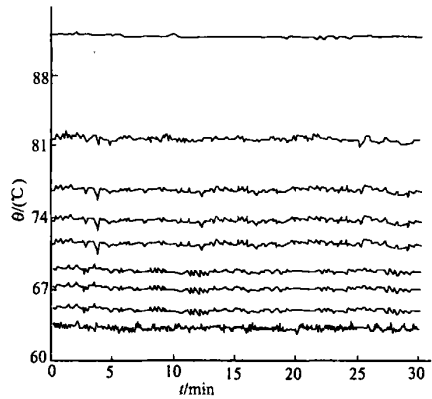


图 5 甲醇-丙醇物系各塔板高温分布

下, 各塔板的温度(θ)分布曲线图. 从图中可看出, 高塔顶产品组成定态下各塔板的温度较低, 意味着各塔板的易挥发组分浓度较高; 相反, 低塔顶产品组成定态下各塔板的温度较高, 意味着各塔板的易挥发组分浓度较低. 图中 L 表示回流摩尔流量($\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$), L_w 表示回流质量流量($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), x_D 为塔顶的产品组成, x_W 为塔底的产品组成. 由图可见, L_w 在一定区域内, 存在着 3 种定态解. 以图 2(甲醇-丙醇物系 x_D - L_w 多定态图) 为例, 去掉实验点, 将其重新绘制成图 6. 在式 (4) 成立的范围内, x_D - L_w 曲线的斜率为负值(图中 ab 曲线段). 此范围即为多定态区域(图中的 $L_{w,b}$ 到 $L_{w,a}$ 数值范围). 在该范围内, 某一个 L_w 值下有 3 个定态 c, d, e , 对应于 3 个不同的塔顶和塔底产品组成.

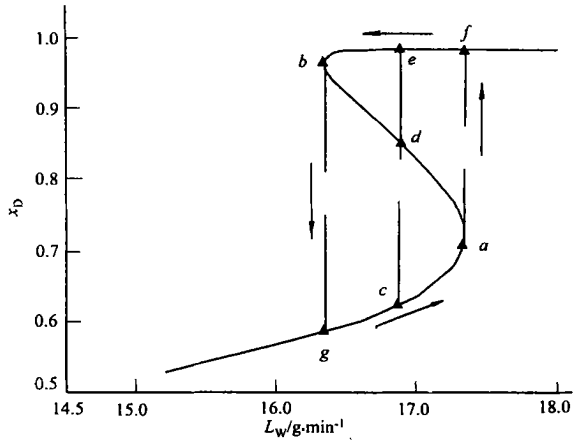


图 6 塔板浓度分布突变变化

2.2 分析与讨论

产生这种多定态的原因, 是由于物质质量与摩尔流量间的转换造成的. L 和 L_w 的转换计算式为

$$L_w = LM, \quad (1)$$

$$M = x_D M_1 + (1 - x_D) M_2, \quad (2)$$

式中 M_i 是 i 组分的分子量, M 为平均分子量. L 和 L_w 的转换关系是非线性的. 下面对由于物质质量与摩尔流量间的转换造成多定态进行分析. 考虑摩尔蒸汽流量 V 是固定的, 那么从式 (1) 两侧对 L 求导得

$$\left(\frac{\partial L_w}{\partial L}\right)_V = M + L \left(\frac{\partial M}{\partial x_D}\right)_V \left(\frac{\partial x_D}{\partial L}\right)_V. \quad (3)$$

上式右侧可能为负值, 即

对式(3)左侧的数值符号作如下定性分析, 即将 $(5x_D/5L)_v$ 改写为

$$(\frac{5x_D}{5L})_v = (\frac{5x_D}{5D})_v(\frac{5D}{5L})_v.$$
 (5)

因为 $V= L+ D$, 可得

$$(\frac{5D}{5L})_v = - 1.$$
 (6)

对于 D 和 x_D 的数值关系, 可作如下分析

$$\lim_{D \rightarrow 0} x_D = (x_D)_{\max}, \qquad \lim_{D \rightarrow F} x_D = x_F.$$
 (7)

由上式可知, 在 0 至 F 的数值范围内, 随着 D 的增大, x_D 单调减小. 因此有

$$(\frac{5x_D}{5D})_v < 0.$$
 (8)

由式(6)和(8)分析式(5), 可得

$$(\frac{5x_D}{5L})_v > 0.$$
 (9)

由式(2)可知

$$(\frac{5M}{5x_D})_v < 0.$$
 (10)

结合式(9)和(10), 可知式(3)右侧第1项符号为正, 第2项符号为负. 当

$$M < \hat{u}L(\frac{5M}{5y_D})_v(\frac{5x_D}{5L})_v\hat{u},$$
 (11)

则式(4)成立. 下面分析对于 L_w - V 构形 x_D 和 L_w 的关系. 根据下式

$$(\frac{5x_LD}{5L_w})_v = (\frac{5x_D}{5L})_v(\frac{5L}{5L_w})_v$$
 (12)

及式(9), 可知 $(5x_D/5L)_v> 0$. 于是, 当 $(\frac{5L}{5L_w})_v< 0$ 时, 得 $(\frac{5x_LD}{5L_w})_v< 0$. 当此式成立时, 则在某一个范围内产生所谓的多定态.

众所周知, 一个处于稳定塔板的温度较低, 操作的分离塔必须满足物料衡算、能量衡算、汽液平衡、塔的分离能力等各种关系. 塔的分离能力, 包括了传质速率、汽液平衡关系、实际塔板数、板效率等方面的影响. 在恒摩尔流假定下, 可忽略能量传递的影响. 下面通过计算证明, 相同 L_w 值下的3个定态都满足物料和塔的分离能力的关系. 3个定态(实验数据)下的流量和组成参数, 如表1所示.

表 1 3个定态下的流量和组成参数

定态号	$F/$ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$	x_F	$D/$ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$	x_D	$W/$ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$	x_W	$L/$ $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$	L/w $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$
1	0.356 2	0.5	0.293 3	0.594 0	0.062 8	0.050 4	0.381 2	0.016 56
2	0.366 3	0.5	0.223 7	0.767 8	0.142 6	0.073 9	0.446 5	0.017 21
3	0.377 0	0.5	0.166 6	0.973 4	0.210 4	0.128 7	0.498 0	0.016 33

2. 3 物料衡算检验

对3个定态作全塔易挥发组分的物料衡算. (1) 定态1. 进料中易挥发组分含量 $Fx_F=$

$0.3562 \times 0.5 = 0.1781$, 产品中易挥发组分含量 $D_{x_D} + W_{x_W} = 0.2933 \times 0.5940 + 0.06283 \times 0.0504 = 0.1774$. (2) 定态 2. 进料中易挥发组分的含量 $F_{x_F} = 0.3663 \times 0.5 = 0.1832$, 产品中易挥发组分含量 $D_{x_D} + W_{x_W} = 0.2237 \times 0.7678 + 0.1426 \times 0.0739 = 0.1823$. (3) 定态 3. 进料中易挥发组分的含量 $F_{x_F} = 0.3770 \times 0.5 = 0.1885$, 产品中易挥发组分含量 $D_{x_D} + W_{x_W} = 0.1666 \times 0.9734 + 0.2104 \times 0.1287 = 0.1892$. 计算结果表明, 输入与输出基本相似, 其差别可认为是浓度分析误差造成的.

2.4 塔的分离能力检验

塔的分离能力是分离效果好坏的综合表征, 是由设备因素、操作条件因素, 以及物性因素 3 个方面共同决定. 在具体分析上, 通过关联计算求得所分离物系在操作条件下的总塔板效率, 乘于塔的实际塔板数得到理论塔板数. 然后, 从塔顶产品组成开始, 由操作关系和平衡关系通过逐板计算求得塔底组成, 再与实际组成进行比较. 操作关系是物料衡算的结果, 满足操作关系即满足物料衡算关系. 实际塔板数属于设备因素的影响, 而总塔板效率的关联计算则包括了设备因素、操作条件因素, 以及物性因素 3 个方面的影响.

在正常的操作条件下, 经关联计算^[10], 实验所分离物系的总塔板效率约为 50%. 实验所用精馏塔精馏段有 6 块实际塔板, 提馏段有 2 块实际塔板. 于是, 精馏段有 3 块理论塔板, 提馏段连塔釜有 2 块理论塔板. 对于甲醇-丙醇物系, 其相对挥发度为 3.55^[1]. 通过逐板计算, 得到 3 个定态下的塔底组成. (1) 定态 1. x_W^* (计算值) = 0.0391, x_W (实验值) = 0.0504, 相对偏差 22.4%. (2) 定态 2. x_W^* (计算值) = 0.0503, x_W (实验值) = 0.0739, 相对偏差 31.9%. (3) 定态 3. x_W^* (计算值) = 0.1657, x_W (实验值) = 0.1287, 相对偏差 28.7%. 计算相对偏差约在 20% ~ 30% 范围内. 造成偏差的因素有恒摩尔流动假定、全塔相对挥发度为常数的假定、总塔板效率的关联计算, 以及浓度测定造成的误差等等.

3 结束语

精馏传质过程存在多定态现象, 产生多定态的原因有多种. 本文对不同单位的流量之间的转换产生的多定态进行初步研究. 由于质量流量与摩尔流量的转换是非线性的, 对于 L_w - V 构形, 在某些区域, 当 L_w 增大时, 可导致 L , y_D 等参数减小, 造成不稳定, 于是便产生了多定态. 在多定态区域, 在某一个 L_w 流量下, L , y_D 等参数有 3 个对应值, 即 3 个定态. 对于不同定态, 塔内各塔板的温度、组成等参数的分布, 塔顶和塔底产品浓度不同, 不同定态下的组成参数, 均能满足物料衡算和塔的分离能力检验. 对于一个处于多定态区域操作的工业塔, 当某些操作参数产生波动或受外界微扰时, 塔内各塔板的温度、组成等参数可能由正常的分布向不正常的分布突跃迁移, 使塔的正常操作遭到破坏. 这一点以前未曾引起注意.

参 考 文 献

- 1 Jacobsen E W, Skogestad S. Multiple steady states in ideal two-product distillation[J]. AIChE. J., 1991, 37(4): 499~511
- 2 Kienle M, Groebel M, Gilles E D. Multiple steady states in binary distillation: Theoretical and experimental results[J]. Chem. Eng. Sci., 1995, 50(5): 2691~2703
- 3 Bekiaris N, Thomas E, Morari M. Multiple steady states in distillation: Effect of VL(L)E inaccuracies

- [J]. *AIChE. J.*, 2000, 46: 955~979
- 4 Mohl K D, Kinel A, Gilles E D, et al. Steady-state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ethers MTBE and TAM: Theoretical analysis and experimental verification[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54(7): 1029~1043
 - 5 Hauan S, Hertzberg T, Lien K M. Why methyl tert-butyl ether production by reactive distillation may yield multiple solutions[J]. *Ind. End. Chem. Res.*, 1995, 34(3): 987~991
 - 6 Jacobs R, Krishna R. Multiple solutions in reactive distillation for methyl tert-butyl ether synthesis[J]. *Ind. End. Chem. Res.*, 1993, 32(8): 1706~1709
 - 7 Guttinger T E, Dorn C, Morari M. Experimental study of multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation[J]. *Ind. End. Chem. Res.*, 1997, 36: 794~802
 - 8 Muller D, Marquardt W. Experimental verification of multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation[J]. *Ind. End. Chem. Res.*, 1997, 36(12): 5410~5418
 - 9 Higler A P, Taylor R, Krishna R. Nonequilibrium modeling of reactive distillation: multiple steady states in MTBE synthesis[J]. *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54(10): 1389~1395
 - 10 谭天恩, 麦本熙, 丁惠华. 化工原理: 下册[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1998. 156~157

Phenomenon of Multiple Steady-State during Process of Rectification and Its Analysis

Wang Weide Lin Ahe Ye Meiling Zeng Mingrong

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract During processes of rectification transfer and mass transfer, there exists phenomenon of multiple steady-state, which had been discovered and studied just in the recent decades. There are different types of multiple steady-states, the multiple steady states caused by nonlinear conversion of flow rates is studied and analysed here. When the operation is in the zone of multiple steady-state, the distribution of such parameters as temperature and composition at each tray within rectifying column as well as such parameters as product concentration at top and bottom of the column exhibit various possible values. With regard to a column where the operation is in a zone of multiple steady-state, such parameters as temperature and composition at each tray within the column may jump abruptly from normal to abnormal distribution and thus the normal operation within the column may be destroyed whenever certain operating parameter fluctuates or encounters external perturbation. In this paper, an analysis is made on the experimental results and the contributing factors of multiple steady-state. The analysis shows theoretically the possibility of the existence of multiple steady-state under definite condition, it shows also that the composition parameters are able to meet the material balance and the test of separating power of the column.

Keywords rectification, process of mass transfer, multiple steady-state, material balance, tray