



Doctoral Thesis

Nonlinear dynamics in homogeneous azeotropic distillation

Author(s):

Dorn, J.F. Cornelius

Publication Date:

2000

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004131203> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 13947

Nonlinear Dynamics in Homogeneous Azeotropic Distillation

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology (ETH)
Zurich

for the degree of

Dr. sc. techn.

presented by

J. F. Cornelius Dorn

Dipl.-Ing. (Universität Karlsruhe)

born 22.04.1970

Germany

accepted on the recommendation of

Prof. M. Morari, examiner

Prof. M. Mazzotti, co-examiner

November, 2000

Abstract

Separations are probably the most important unit operations in the chemical and petroleum industries. Among the separation processes, distillation is without doubt the most widely applied. The steady state and dynamic behavior of azeotropic distillation has been studied extensively over the past decades, since their understanding is a necessary prerequisite for proper column design and operation. Laroche et al. (1992b) have shown that azeotropic distillation columns can exhibit unusual features not observed in zeotropic distillation. In particular, multiplicity of steady states has been a subject of much recent research interest.

Studying the limiting case of a column of infinite length operated at infinite internal flow rates, Bekiaris et al. (1993) developed a tool (the ∞/∞ analysis) to locate all feasible *steady-state* column profiles and product compositions. They were able to derive necessary and sufficient conditions for the existence of multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation. In this work, simulations and experimental measurements are shown demonstrating the instability of the equilibria on the middle branch when multiple steady states are present. In the experiment, a stabilizing control scheme is applied that bases on a prediction of temperature profiles in the column.

The main focus of this work is on the *dynamic behavior* of homogeneous azeotropic distillation columns. So far, instability of steady states in distillation has been studied mostly in connection with multiplicities. The main contribution is the Qualitative Dynamic Analysis, a graphical framework that allows a qualitative analysis of the local stability of column

profiles for columns of finite length operated at infinite internal flows. The information gained from this qualitative stability analysis can be merged with the results of an ∞/∞ analysis in order to construct complete bifurcation diagrams that include bifurcation points of codimension one such as the fold, Hopf, or homoclinic bifurcation. The qualitative bifurcation analysis allows to predict and locate limit cycles and to explain the occurrence of homoclinic bifurcations. Studying the influence of the feed composition, bifurcations of higher codimension can be predicted. It is discussed how the method carries over to the case of finite reflux.

The method is generalized and extended to cases of mixtures whose residue curve maps have complex topologies. All theoretical predictions are verified in numerical simulations using different mixtures and different models for the column and the vapor-liquid equilibrium.

It must be pointed out that the insight is gained on physical grounds *without* numerical simulations of the distillation column but by interpretation of the residue curve map of the corresponding mixture. Note that the residue curve map illustrates some *physical properties* of a mixture, and therefore does not depend on the thermodynamical model used as it basically could also be measured. Therefore, most of the theoretical results depend only quantitatively on the thermodynamical model used, but not qualitatively.

Zusammenfassung

Trennverfahren sind wahrscheinlich der wichtigste Teilprozess in der chemischen und ölverarbeitenden Industrie. Unter ihnen ist die Rektifikation ohne Zweifel das am weitest verbreitete. Die Ruhelagen und das transiente Verhalten von Azeotrop-Rektifikationskolonnen sind in der Vergangenheit intensiv untersucht worden, da ein effizienter und sicherer Entwurf und Betrieb dieser Anlagen nur bei ausreichendem Prozessverständnis möglich sein kann.

Laroche et al. (1992b) haben gezeigt, dass Azeotrop-Rektifikationskolonnen ausgesprochen ungewöhnliches Verhalten an den Tag legen können, das in der Rektifikation zeotroper Gemische so nicht auftritt. Insbesondere hat das Auftreten von mehrfachen stationären Zuständen in der jüngeren Vergangenheit viel Aufmerksamkeit erfahren.

Indem sie den Grenzfall einer Rektifikationskolonne unendlicher Länge, betrieben mit unendlich grossen internen Strömen untersuchten, konnten Bekiaris et al. (1993) ein graphisches Werkzeug (die sogenannte ∞/∞ -Analyse) entwickeln, mit dem alle zulässigen *stationären* Betriebspunkte und Kolonnenprofile bestimmt werden können. Daraus konnte eine notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten mehrfacher stationärer Zustände abgeleitet werden. In dieser Arbeit werden numerische Simulationen und experimentelle Messungen gezeigt, die die Instabilität der Betriebspunkte des mittleren Astes zeigen, wenn drei Lösungsäste existieren. Für die Durchführung des Experimentes wurde ein stabilisierendes Regelungsschema angewendet, das auf der Vorhersage der Temperatur-

profile in der Kolonne aufbaut.

Der Hauptfokus der vorgelegten Arbeit liegt auf dem *transienten* Verhalten homogener Azeotrop-Rektifikationskolonnen. Instabile Betriebspunkte wurden für Rektifikationskolonnen bislang vor allem bei gleichzeitigem Auftreten mehrfacher stationärer Zustände beobachtet. Mit der Qualitativen Dynamischen Analyse wird in der vorgelegten Arbeit eine graphische Methode vorgestellt, mit der die lokale Stabilität von Betriebspunkten in Rektifikationskolonnen endlicher Länge mit unendlichen internen Strömen qualitativ bestimmt werden kann. Die Stabilitätsinformation kann mit den Ergebnissen einer ∞/∞ -Analyse zusammengeführt werden, um vollständige Bifurkationsdiagramme zu erzeugen, die neben den schon bekannten Wendepunkten nun auch andere Bifurkationspunkte der Kodimension eins enthalten wie z.B. die Hopf- oder homoklinische Bifurkation. Mit dieser qualitativen Bifurkationsanalyse können Grenzzyklen vorhergesagt und lokalisiert sowie das Auftreten von homoklinischen Bifurkationen erklärt werden. Durch Untersuchen des Einflusses der Zulaufzusammensetzung können - ebenfalls graphisch - Bifurkationspunkte höherer Kodimension bestimmt werden. Die Übertragbarkeit der Methode auf mit endlichen internen Strömen betriebene Kolonnen wird untersucht.

Das vorgestellte Verfahren wird anschliessend verallgemeinert und auf Klassen von Zulaufmischungen erweitert, deren Rückstandskurvendiagramme kompliziertere Topologien aufweisen. Alle theoretischen Voraussagen und Erklärungen werden mit Hilfe von numerischen Simulationen untermauert. Dafür wurden verschiedene Zulaufmischungen sowie verschiedene Modelle für die Rektifikationskolonne und das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht untersucht.

Es ist hervorzuheben, dass das neu gewonnene Prozessverständnis auf physikalischen Grundlagen beruht. Anstelle der numerischen Kolonnensimulation tritt die graphische Analyse des Rückstandskurvendiagrammes der zu trennenden Zulaufmischung. Dieses Rückstandskurvendiagramm kann auch gemessen werden und ist daher unabhängig von der Wahl der thermodynamischen Modelle.