

# $\gamma$ -十一内酯反应精馏过程的控制模拟及分析

许保云\*, 宋云飞, 艾波

(上海化工研究院有限公司精细化工研究所, 上海 200062)

**摘要:**研究了反应物大大过量情况下, $\gamma$ -十一内酯的反应精馏过程控制。利用 Aspen Dynamics 软件进行  $\gamma$ -十一内酯反应精馏过程的动态模拟,通过灵敏度判据进行了温度控制板的选择,并在 Aspen Dynamics 建立了单端温度控制结构 CS1 和两端温度控制结构 CS2。对系统施加进料流量 $\pm 10\%$ 扰动和进料组成 $\pm 5\%$ 扰动测试,测试结果表明,CS2 控制结构可有效抵抗运行过程中的进料扰动,维持系统稳定运行,保证  $\gamma$ -十一内酯收率 $>60\%$ 。由此说明两点式温度控制结构能够有效进行  $\gamma$ -十一内酯反应精馏过程控制。

**关键词:** $\gamma$ -十一内酯;反应精馏;过程控制;温度控制结构;产品收率

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0230-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.050

## Dynamics simulation and analysis on reactive distillation process for production of undecan-4-olide

XU Bao-yun\*, SONG Yun-fei, AI Bo

(Fine Chemical Engineering Research Department, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

**Abstract:** The control of reactive distillation process for undecan-4-olide is studied, in which one reactant is overdose. Aspen Dynamics software is used to perform dynamic simulation on the reactive distillation process for undecan-4-olide. The selection of temperature control board is carried out through sensitivity criterion and two control schemes are proposed via Aspen Dynamics, including single end temperature control structure CS1 and dual-end temperature control structure CS2. Then the control performances of the schemes are evaluated with a 10% fluctuation of feed flow and a 5% fluctuation of feed composition. The results show that CS2 can resist effectively disturbances of feed flow and feed composition, maintain the stable operation of the reactive distillation system and ensure the yield of undecan-4-olide more than 60%. It is proved that the dual-end temperature control structure can effectively control the reactive distillation process of undecan-4-olide.

**Key words:** undecan-4-olide; reactive distillation; process control; temperature control structure; product yield

$\gamma$ -十一内酯是一种重要的内酯香料,可由正辛醇和丙烯酸在引发剂的作用下通过自由基加成反应合成,粗产物通过真空间歇精馏得到质量分数 $>98\%$ 的  $\gamma$ -十一内酯产品<sup>[1-3]</sup>。反应精馏是将反应和分离耦合到一个塔设备中的强化过程,利用反应和分离的相互促进作用,反应精馏工艺往往能够打破反应平衡,提高产品收率,且反应精馏在设备投资和降低能耗方面也表现出较大优势<sup>[4-5]</sup>。通过前期研究建立了  $\gamma$ -十一内酯合成过程中包含可逆主反应和主要副反应的宏观动力学方程<sup>[6]</sup>,并发现可将反应精馏工艺应用到  $\gamma$ -十一内酯的生产,产品收率可由 30%左右提高到 60%以上。但反应精馏过程因耦合性和非线性增大,自由度降低<sup>[7]</sup>,反应精馏过程设计难度大大提高。通过过程控制可对设计的

稳固性进行检测验证,过程控制研究一般采用测试控制方案抵抗运行过程中的扰动并维持产品纯度和转化率的能力<sup>[8]</sup>。

醋酸和醇( $C_1 \sim C_5$ )的酯化反应根据进料位置不同可分为塔顶进料、塔体进料和塔釜进料 3 类, Hung 等<sup>[9]</sup>考察了 3 类反应精馏过程的非线性程度,分别制定不同的控制方案,结果显示分散控制策略可有效维持反应精馏系统稳定。对于苯氯化反应精馏体系,黄燕等<sup>[10]</sup>研究了温度控制和成分控制 2 种方案对纯度和转化率的控制性能,2 种控制方案的被控变量分别为反应段温差、灵敏板温度和塔釜氯化苯含量、进料比,并验证 2 种控制方案均可有效抑制进料流量和组成扰动。北京化工大学的夏春英等<sup>[11]</sup>以合成碳酸二乙酯为例分别研究了一阶和两

收稿日期:2018-03-28;修回日期:2018-09-06

作者简介:许保云(1979-),女,高级工程师,研究方向为化工过程传质与分离技术,通讯联系人,13681760977@163.com。

阶反应段的反应精馏体系的过程控制,扰动测试表明,二阶反应段的控制系统表现出更好的抗干扰性,相比一阶反应段系统控制效果更好。王振松等<sup>[12]</sup>研究了“背包式”反应精馏集成过程,反应温度和精馏温度可独立控制,有效避免了反应精馏的温度限制。以上研究均多采用净操作,即按化学计量比投入反应物,避免了过量反应物的回收,且可得到高纯产品。但对于 $\gamma$ -十一内酯体系的反应精馏工艺鲜有报道,根据前期研究得知,降低反应物中丙烯酸浓度有利于提高 $\gamma$ -十一内酯收率,因此需采用过量的正辛醇来降低原料中丙烯酸的浓度。

本文中针对反应物大大过量的情况,运用一种系统的反应精馏过程控制设计方法<sup>[13]</sup>进行 $\gamma$ -十一内酯反应精馏过程控制探索,建立有效的控制结构以维持反应精馏系统稳定,保证当进料流量和反应物组成发生扰动时, $\gamma$ -十一内酯仍维持较高的收率。

## 1 反应精馏稳态模拟

利用 Aspen Dynamics 进行反应精馏动态模拟前需建立稳态流程,动力学方程、必要的设备结构参数和操作参数缺一不可。根据前期研究, $\gamma$ -十一内酯合成主反应和主要副反应的宏观动力学方程如式(1)和(2),工艺参数如表 1,此条件下 $\gamma$ -十一内酯收率为 61.9%。

$$r_M = 7.166 \times 10^8 \exp(-90623/RT) c_B - 2.842 \times 10^6 \exp(-86964/RT) c_C^{0.6} \quad (1)$$

$$r_S = 1.400 \times 10^9 \exp(-71592/RT) c_B^2 \quad (2)$$

表 1 反应精馏稳态流程工艺参数

项	值	项	值
精馏段理论板数	5	回流比	6.5
提馏段理论板数	5	进料正辛醇和丙烯酸摩尔比	15
塔顶压力/kPa	53.33	进料流量/( $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ )	108

## 2 反应精馏动态控制方案设计

### 2.1 温度控制板的选择

$\gamma$ -十一内酯反应精馏体系的 7 个设计自由度及控制变量分别为:进料流量和进料组成控制 $\gamma$ -十一内酯产量,塔顶和塔釜采出量分别控制塔顶回流罐和塔釜液位,冷凝器热负荷控制塔顶压力,再沸器热负荷( $Q_r$ )和回流量( $R$ )可用于进行系统控制,维持较高的 $\gamma$ -十一内酯收率。

采用灵敏度判据,寻找操纵变量发生变化时所

引起温度变化最大的塔板(除冷凝器和再沸器)即为温度灵敏板,由图 1(a)和图 1(b),不论是再沸器热负荷还是回流量发生微小变化,均是第 2 块理论板处温度增益最大,其次是第 11 块理论板,因此温度控制板首选第 2 块理论板( $T_2$ ),其次第 11 块理论板( $T_{11}$ )。

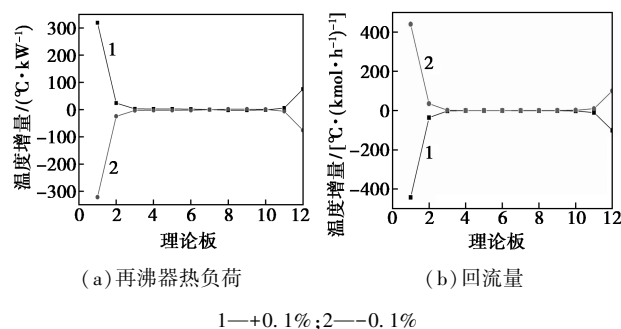


图 1 再沸器热负荷 $\pm 0.1\%$ 和回流量 $\pm 0.1\%$ 各塔板温度变化曲线

### 2.2 控制结构的建立

在将稳态模拟文件导入 Aspen Dynamics 之前需添加泵和阀门,并进行设备定径。塔釜和储罐体积设定:液相占容器体积 50%时,停留时间为 5 min。所有泵进出口压差为 0.304 MPa,阀门压降为 0.304 MPa。

控制结构见图 2,其中基础控制结构:①正辛醇和丙烯酸混合进料量( $F$ )由流量控制器控制,控制器输出信号连接进料阀门;②RD 塔顶压力由冷凝器热负荷控制;③回流罐液位由塔顶流量控制器维持稳定,控制器输出信号连接塔顶管线阀门;④RD 塔釜液位由塔釜采出量控制,控制器输出信号连接塔釜管线阀门。温度控制结构 CS1:采用单端温度控制, $Q_r$ 控制 $T_2$ ,见图 2(a)。温度控制结构 CS2:①回流量控制 $T_2$ ;② $Q_r$ 控制 $T_{11}$ ,同时保证 $Q_r$ 与 $F$ 比值由 $T_{11}$ 控制器进行调节,见图 2(b)。

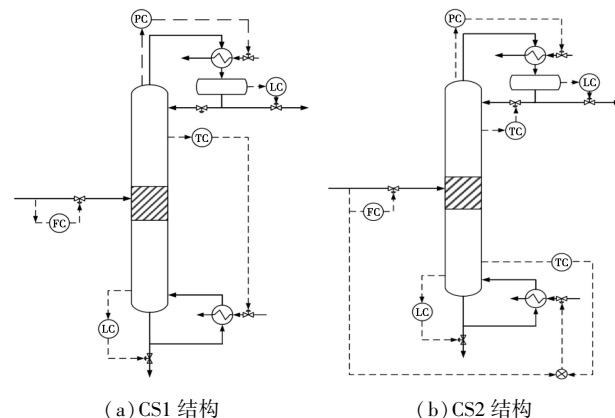


图 2 控制结构流程

### 3 控制结构的性能分析

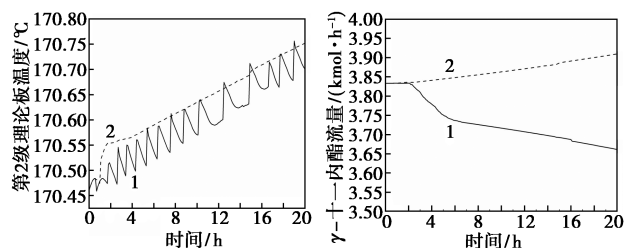
运用 Aspen Dynamics 对上述控制结构方案进行动态模拟,在模拟中,液位、流量及压力均采用 PID 控制。由于温度测量存在时间上的滞后,因此在温度控制回路中添加死时间元件,死时间均设为 1 min,并采用继电-反馈测试温度控制回路的增益和积分时间,调谐方法采用 Tyreus-Luyben 法<sup>[12]</sup>,见式(3)和(4):

$$K_c = K_U / 3.2 \quad (3)$$

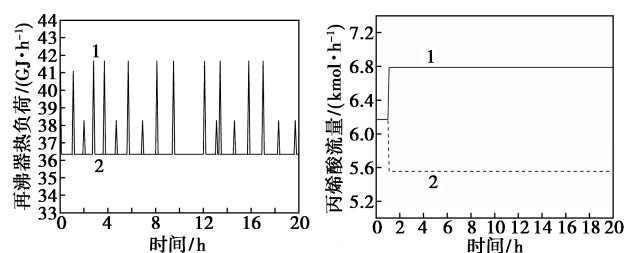
$$\tau_i = 2.2 P_U \quad (4)$$

#### 3.1 CS1 控制结构

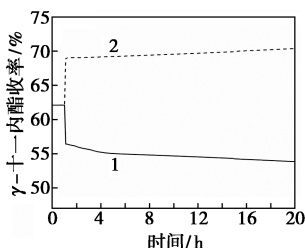
通过实验测试控制结构 CS1 在受到外界(进料流量和进料组成)扰动时的控制性能。图 3 给出了进料流量  $F$  出现  $\pm 10\%$  的扰动,即由 108 kmol/h 变为 118.8 kmol/h 和 97.2 kmol/h 时, $\gamma$ -十一内酯反应精馏体系中各操作变量和被控变量的闭环响应曲线。从图 3 可以看出+10%的进料流量扰动对 CS1



(a) 第 2 级理论板温度对进料流量扰动的响应曲线  
(b)  $\gamma$ -十一内酯流量对进料流量扰动的响应曲线



(c) 再沸器热负荷对进料流量扰动的响应曲线  
(d) 丙烯酸流量对进料流量扰动的响应曲线

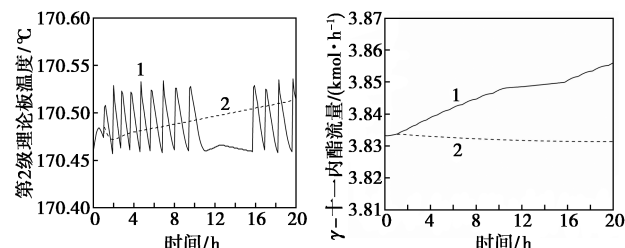


(e)  $\gamma$ -十一内酯收率对进料流量扰动的响应曲线  
进料流量:1—+0.1%;2—-0.1%

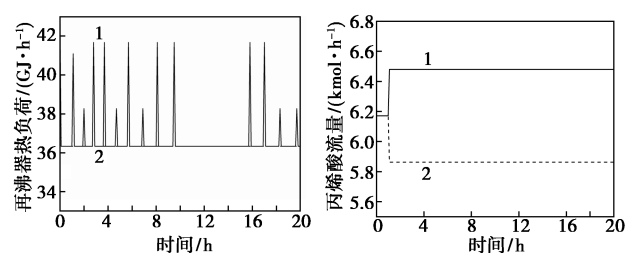
图 3  $F \pm 10\%$  扰动下的动态响应曲线

控制系统产生较大影响,随着  $Q_r$  无规则波动, $T_2$  也发生无规则震荡,考察时间内,这 2 个变量均未能趋向稳定;塔釜  $\gamma$ -十一内酯采出流速先是快速降低,后降低速度减缓,但也未能趋于稳定;经计算得到的  $\gamma$ -十一内酯收率降低到 53% 以下。进料流量-10% 的扰动对 CS1 系统的影响相对小一些,考察变量均没有发生震荡波动,考察过程中  $Q_r$  保持不变,而  $T_2$  一直升高,由此可见  $Q_r$  未能对  $T_2$  起到控制作用;塔釜  $\gamma$ -十一内酯采出流速稍有增加,收率增大到 70%,这与塔内温度升高提高了反应速率和主反应选择性有关。

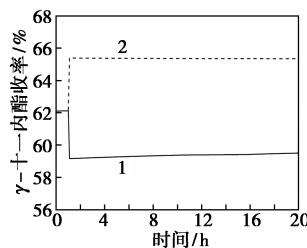
图 4 是对丙烯酸进料摩尔分数  $Z_{C3}$  施加  $\pm 5\%$  扰动,即由 0.062 5 变为 0.065 6 和 0.059 4 时,各操纵变量和被控流量的闭环响应曲线。从图 4 中可以看出,丙烯酸摩尔分数+5% 的扰动对 CS1 控制系统产生较大影响,与进料流量扰动相似, $T_2$  和  $Q_r$  也发生无规则波动,且在考察时间内未能趋向稳定;塔釜  $\gamma$ -十一内酯采出流速逐渐升高, $\gamma$ -十一内酯收率提



(a) 第 2 级理论板温度对进料组成扰动的响应曲线  
(b)  $\gamma$ -十一内酯流量对进料组成扰动的响应曲线



(c) 再沸器热负荷对进料组成扰动的响应曲线  
(d) 丙烯酸流量对进料组成扰动的响应曲线



(e)  $\gamma$ -十一内酯收率对进料组成扰动的响应曲线  
丙烯酸摩尔分数:1—+0.1%;2—-0.1%

图 4  $Z_{C3} \pm 5\%$  扰动下的动态响应曲线

高到 64.8%。进料流量-10%的扰动对 CS1 系统的影响相对较小,考察变量均没有发生震荡波动,考察过程中  $Q_r$  保持不变,而  $T_2$  一直升高,因此  $Q_r$  也未能对  $T_2$  起到控制作用;塔釜  $\gamma$ -十一内酯采出流速稍有降低,收率最终稳定为 59.6%。

通过进料流量和进料组成扰动测试证明,控制结构 CS1 不能有效抵抗外界扰动, $Q_r$  无法控制  $T_2$  维持稳定,塔内温度发生较大变化,从而影响反应速率和选择性,也影响塔内物系浓度分布,在面对进料流量+10%和丙烯酸摩尔分数-5%的扰动时, $\gamma$ -十一内酯的收率都有了明显降低,均<60%。

### 3.2 CS2 控制结构

通过实验测试上述控制结构在受到外界(进料流量和进料组成)扰动时的控制性能。图 5 给出了进料流量  $F$  出现 $\pm 10\%$ 的扰动,即由 108 kmol/h 变为 118.8 kmol/h 和 97.2 kmol/h 时, $\gamma$ -十一内酯反应精馏体系中各操作变量和被控变量的闭环响应曲线。各变量基本在 3 h 内恢复稳定, $T_2$  和  $T_{11}$  温度值

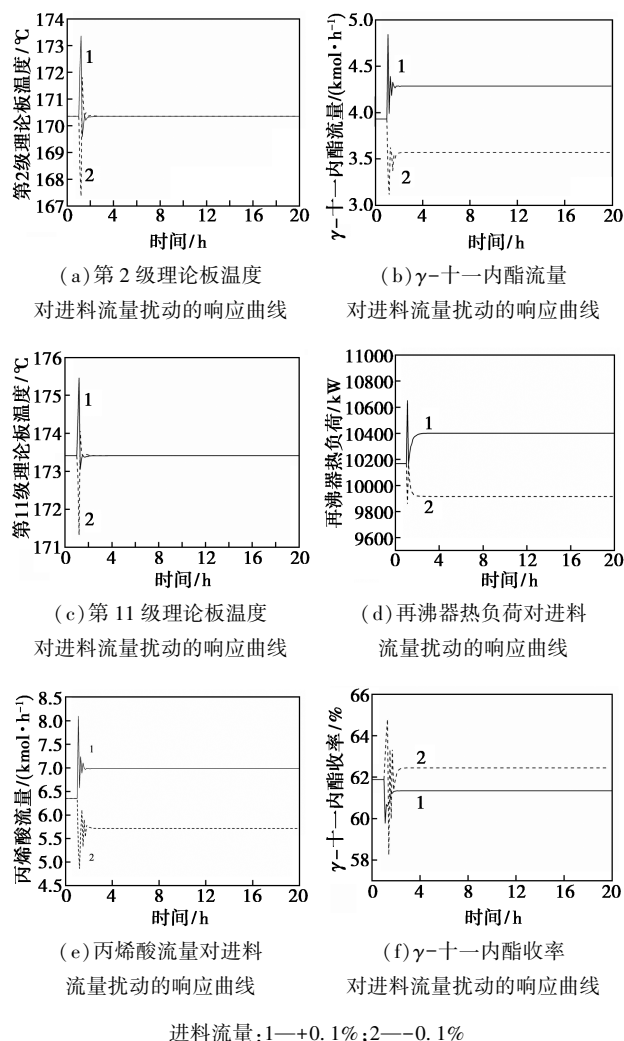


图 5  $F \pm 10\%$  扰动下的动态响应曲线

能快速回归设定值。进料流量增大 10% 时  $\gamma$ -十一内酯收率降低到 61.3%, 进料流量减小 10% 时  $\gamma$ -十一内酯收率增大到 62.4%。

图 6 是对丙烯酸进料摩尔分数  $Z_{C3}$  施加 $\pm 5\%$ 扰动,即由 0.062 5 变为 0.065 6 和 0.059 4 时,各操纵变量和被控流量的闭环响应曲线。图 6 中  $T_2$  和  $T_{11}$  在 3 h 内回归设定值,其他各变量基本在 4 h 内恢复稳定。丙烯酸摩尔分数增大时, $\gamma$ -十一内酯收率下降至 61.4%;而丙烯酸摩尔分数降低则情况相反, $\gamma$ -十一内酯收率升高至 62.4%。

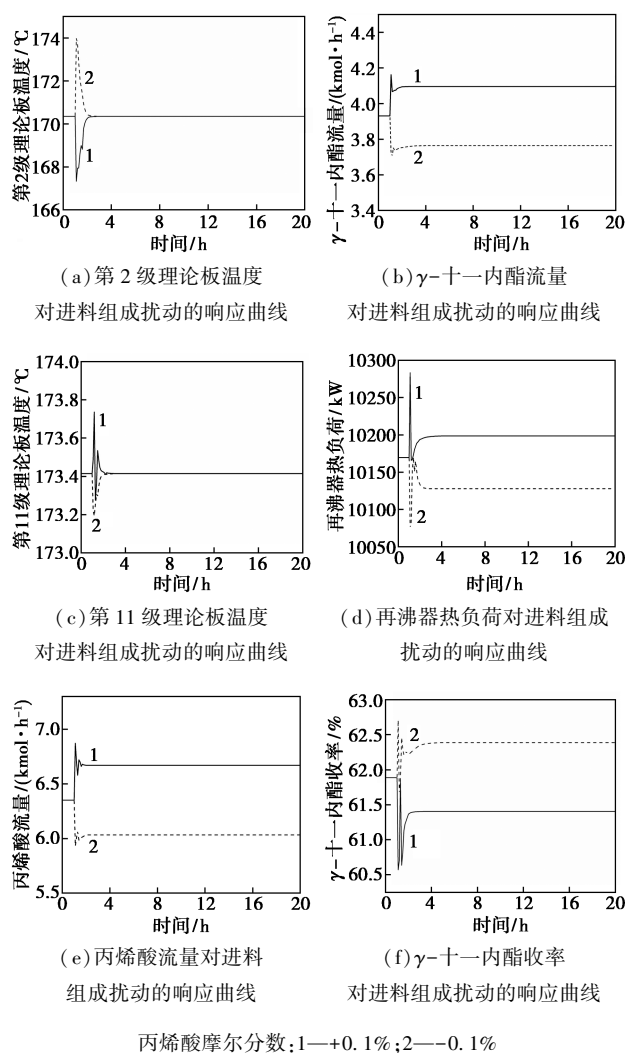


图 6  $Z_{C3} \pm 5\%$  扰动下的动态响应曲线

系统出现进料流量和组成扰动时, $\gamma$ -十一内酯收率的变化与前期研究结果一致。从宏观动力学模型可知,主反应级数小于副反应,因此降低丙烯酸摩尔分数更有利于主反应的进行,即有利于  $\gamma$ -十一内酯收率的提高;主反应活化能高于副反应,因此提高反应温度有利于提高  $\gamma$ -十一内酯的收率。本文中所建立的 CS2 控制结构能在面对外界扰动时,使系

较快恢复稳定,  $\gamma$ -十一内酯收率 > 61%。此外被控温度  $T_2$  和  $T_{11}$  在经历小幅波动后于较短时间内回归初始值, 也避免了  $\gamma$ -十一内酯因温度影响而收率降低。进料组成扰动情况下, 系统需要更长的时间恢复稳定, 说明进料组成对该控制结构性能影响更大。

## 4 结论

研究了在正辛醇大大过量情况下,  $\gamma$ -十一内酯反应精馏的过程控制。

(1) 根据灵敏度判据发现温度控制板首选第 2 块理论板 ( $T_2$ ), 其次第 11 块理论板 ( $T_{11}$ ), 并分别建立了单端温度控制结构 CS1 和两点温度控制结构 CS2。

(2) 在 Aspen Dynamics 中, 对 2 种控制结构施加进料流量  $\pm 10\%$  和进料组成  $\pm 5\%$  的扰动, 并对闭合回路响应曲线进行分析。结果显示, 所建立的 CS1 控制结构不能有效抵抗外界扰动, 考察变量处于震荡或发散状态, 当进料流量 +10% 或丙烯酸摩尔分数 +5% 时,  $\gamma$ -十一内酯收率 < 60%; 而 CS2 控制结构在面对外界扰动时, 系统在 3~4 h 恢复稳定, 并能保证  $\gamma$ -十一内酯收率 > 60%; 分析还发现进料组成对 CS2 控制系统的影响较进料流量更大。

## 参考文献

[1] 田红玉, 魏毅, 丁瑞, 等.  $\gamma$ -内酯类化合物的合成[J]. 精细化工, 2007, 24(8): 797-799.

[2] 冯佳佳.  $\gamma$ -十一内酯的合成与提纯研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.

[3] 许保云, 江孝平, 艾波, 等. 带有侧线出料的真空间歇精馏法提纯桃醛的研究[J]. 香料香精化妆品, 2016, 4(2): 1-5.

[4] Malone M F, Huss R S, Doherty M F. Green chemical engineering aspects of reactive distillation [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(23): 5325-5329.

[5] Sundmacher K, Kienle A. Reactive distillation: Status and future directions [M]. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002: 7-9.

[6] 宋云飞, 许保云, 翟金国, 等. 连续反应釜中  $\gamma$ -十一内酯合成宏观动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2017, 33(3): 279-283.

[7] 李洪, 孟莹, 李鑫钢, 等. 乙酸戊酯酯化反应精馏过程系统控制模拟及分析[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4165-4171.

[8] 李洪, 马晓华, 李鑫钢, 等. 反应精馏过程设计策略研究[J]. 现代化工, 2016, 36(12): 132-135.

[9] Hung S B, Lee M J, Tang Y T, et al. Control of different reactive distillation configurations [J]. AIChE Journal, 2006, 52(4): 1423-1440.

[10] 黄燕, 薄翠梅. 苯氯化反应精馏双目标控制系统设计[J]. 现代化工, 2016, 36(5): 166-170.

[11] 夏春英, 黄克谨, 王韶锋. 应用于两步连续可逆反应的新型反应精馏塔的控制[J]. 现代化工, 2015, 35(8): 173-176.

[12] 王振松, 许戈, 汤吉海, 等. 常压反应-减压精馏集成生产甲酸环己酯的过程模拟[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(5): 1021-1026.

[13] Luyben W L. Distillation design and control using aspen simulation [M]. America: John Wiley & Sons, Inc, 2013: 198-201. ■

## 赢创发布 2018 年第三季度主要财务数据: 持续取得出色业绩

2018 年第三季度, 赢创调整后息税折旧及摊销前利润 (EBITDA) 增至 6.92 亿欧元 (去年同期为 6.4 亿欧元), 两大增长业务板块营养与消费化学品以及资源效率均取得了可观的收入增长, 为实现盈利增长做出贡献。调整后 EBITDA 利润率升至 18.2%, 而去年同期该数据为 18%。

第三季度, 主要由于更高的售价, 销售额增至 38 亿欧元 (去年同期为 36 亿欧元), 调整后净收入增长 35%, 达到 3.7 亿欧元, 相当于调整后每股收益 0.79 欧元。

### (1) 业务板块业绩表现

资源效率业务板块: 第三季度销售额增长 5% 至 14 亿欧元。调整后 EBITDA 较去年同期增长 9%, 至 3.38 亿欧元。调整后的 EBITDA 利润率从 22.9% 升至 23.7%。对用于轻量化设计和水性、环保涂料的高性能聚合物的旺盛需求推动了该季度的销售。

营养与消费化学品业务板块: 销售额增长 5%, 达到 12 亿欧元。调整后 EBITDA 上涨 13%, 至 2.12 亿欧元。调整后 EBITDA 利润率显著增至 18.2% (去年同期为 16.9%)。

对于动物营养的氨基酸业务, 市场需求持续旺盛。个人护理和医药健康业务继续强势发展。

功能材料业务板块: 第三季度销售额达到 10 亿欧元, 同比增长 13%。售价上涨主要是因为原材料成本增加。莱茵河的低水位致使运输量减少, 对原材料和货物的流动产生了负面影响。甲基丙烯酸酯业务的市场需求持续良好, 特别是针对涂料和汽车行业。该业务板块调整后 EBITDA 为 1.72 亿欧元, 与上年同期持平。调整后 EBITDA 利润率从 18.8% 降至 16.6%。

### (2) 确认全年预期

赢创确认上半年调整后的全年预期, 预计调整后 EBITDA 将在 26 亿至 26.5 亿欧元之间, 销售额亦将略有上升 (去年同期为 144 亿欧元)。与此同时, 赢创确认 2018 年自由现金流将显著高于去年同期 (5.11 亿欧元)。

第四季度, 主要终端市场的需求将持续强劲, 特别是对营养与消费化学品及资源效率两大增长业务板块而言。(王哲)