

工业技术

萃取精馏分离甲醇-三甲氧基硅烷的动态特性研究

尹民^{1,2}, 陆平^{1,3}, 张豪豪^{1,2}, 李海^{1,3}, 周准⁴, 华超^{1,2,3*}

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190;
4. 大连理工大学海洋科学与技术学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:以三甲氧基硅烷-甲醇最大共沸物萃取精馏系统为例, 利用三元相图分析了传统控制策略不适用于最大共沸物萃取精馏系统过程控制的原因, 在稳态计算的基础上, 利用 Aspen Dynamics 软件建立了多种控制结构, 通过引入±20%的进料流量和组成扰动考察控制结构的动态可控性。动态响应结果表明, 在固定溶剂比的前提下, 塔釜热负荷/进料流量前馈控制结构在超调量、响应时间等方面优于基础控制结构, 但三甲氧基硅烷产品的摩尔分数为 99.3%, 未达到设计值。为保证产品纯度, 提出一种固定萃取剂流量/产品流量的新型控制结构, 该控制结构无需使用昂贵的在线组分分析仪器即可保证产品摩尔分数稳定在 99.6%。

关键词:三甲氧基硅烷; 甲醇; 最大共沸物; 萃取精馏; 动态控制

中图分类号: TQ028.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0205-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.041

Dynamic characteristics of methanol-trimethoxysilane separation by extractive distillation

YIN Min^{1,2}, LU Ping^{1,3}, ZHANG Hao-hao^{1,2}, LI Hai^{1,3}, ZHOU Zhun⁴, HUA Chao^{1,2,3*}

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Innovation Research Institute for Green Process Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 4. School of Ocean Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Taking trimethoxysilane-methanol maximum azeotrope extractive distillation system as an example, the reason for that the traditional control strategy is not suitable for the process control of the maximum azeotrope extractive distillation system is analyzed by means of ternary phase diagram. On the basis of steady-state calculation, different control structures are established by using Aspen dynamics software. The dynamic controllability of the control structure is investigated by using ±20% disturbances in the feed flow rate and methanol concentration. Dynamic response results show that the QR/FF (reboiler heat duty to feed flowrate ratio) feedforward control structure outperforms the basic control structure in terms of overshoot and response time under the premise of a fixed solvent ratio, but the purity of trimethoxysilane drops from 99.6 mol% to 99.3 mol%, failing to meet the design requirements. To ensure the purity of the product, a new control structure with fixed extractant flow/product flow is proposed, which can effectively ensure the purity of trimethoxysilane to be stable at 99.6 mol% without using online component analyzer.

Key words: trimethoxysilane; methanol; maximum azeotrope; extractive distillation; dynamic control

三甲氧基硅烷(TMS, C₃H₁₀O₃Si)是合成功能性有机硅化合物的重要中间体, TMS 制备的硅烷偶联剂广泛应用于微电子行业、光伏行业^[1-2]等。

Ritschel 等^[3]首次报道了一种用于生产 TMS 的连续工艺, 在 CuCl/Cu 复合催化剂作用下, 甲醇(MeOH)和金属硅直接反应生成 TMS, 由于 MeOH 的过量使

收稿日期: 2021-10-18; 修回日期: 2022-07-14

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划(STS 计划)区域重点项目(KFJ-ST-S-QYZD-2021-14-002); 宁夏自治区重点研发计划(2020BDE02025)

作者简介: 尹民(1996-), 男, 硕士生; 华超(1976-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为化工传递与分离, 通讯联系人, huachao@ipe.ac.cn。

用于 MeOH-TMS 萃取精馏系统,本文中绘制了 MeOH-TMS-OX 的三元相图,并结合精馏边界和物料平衡线加以说明。

如图 3 所示,随着进料中 MeOH 发生-20%的改变,进料组成被移动到一个新的位置,保持溶剂比不变,通过杠杆规则可计算出 FF 和 FE 的长度。在保证得到符合规格的 MeOH 前提下,C1 的塔顶(D1)和塔釜(B1)组成如图 3 所示。受到 MeOH-TMS-OX 系统中额外产生的一条精馏边界的限制,B1 无法到达 B2-D2 连接线。对于溶剂回收塔 C2 而言,一个必要的设计原则是 B2-B1-D2 物料平衡线应该是一条直线,显然不可能实现,即无法同时获得高纯的 TMS 和 OX。

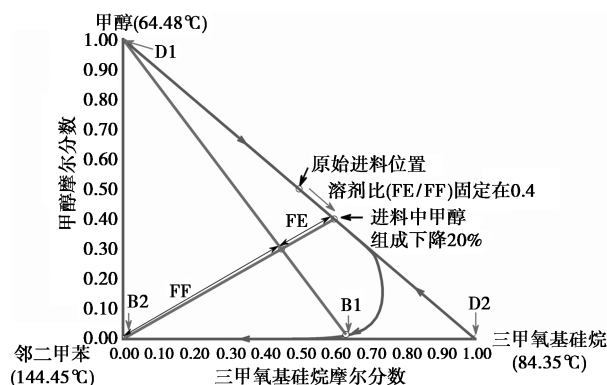


图 3 固定溶剂比下不同组成的三元相图

由于进料组分干扰不能被检测,因此,如何及时调整萃取剂用量是设计该体系控制策略的一个重要问题。观察图 3 可以发现,当 MeOH 发生-20%变化时,若想保持 D2-B1-B2 在一条直线上,则萃取剂 OX 的用量应增大,即溶剂比 FE/FF 增大。不难发现,此时体系中 C2 的塔顶流量 D2 增大,故采用固定 FE/D2 比值控制策略能够及时调整萃取剂用量,当进料组成变化时,保证产品纯度要求。

在下文中,针对 MeOH-TMS-OX 最大共沸物萃取精馏系统,首先对固定溶剂比的常规控制策略进行开发,详细说明固定溶剂比的控制策略在面对-20%组成扰动时各参数变化。在此基础上,一种新型的固定 FE/D2 控制策略将被详细说明,并与常规控制策略进行对比。

2 动态控制

在进行动态控制策略研究之前,需要将 Aspen Plus 中的稳态模型导出至 Aspen Dynamics 中,Aspen Plus 中的“Tray sizing”功能用于计算塔径,塔顶回流罐与塔釜的尺寸确定为半满状态下,停留时间为

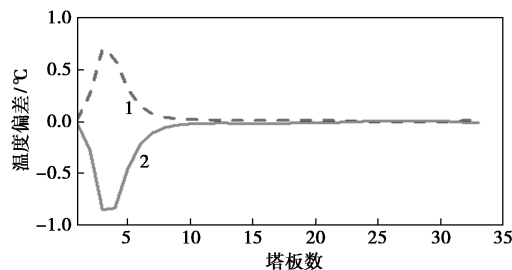
5 min,提供必要的泵和阀门以保证动态模型能够正常运行。整个系统中所有的控制器均采用比例-积分(PI)控制,将通用的 PI 参数应用于流量、液位以及压力控制器,即对于流量控制器, $K_C = 0.5$ 、 $\tau_I = 0.3$ min;压力控制器 $K_C = 20$ 、 $\tau_I = 10$ min;液位控制器, $K_C = 2$ 、 $\tau_I = 9\ 999$ min。考虑到实际生产中存在的测量滞后,在温度控制回路中插入 1 min 的死区时间,并进行继电-反馈测试计算最终的增益 K_U 和周期 P_U ,应用 Tyreus-Luyben 调谐规则^[13]计算出 K_C 与 τ_I ,计算公式如下所示:

$$K_C = K_U / 3.2 \quad (1)$$

$$\tau_I = 2.2 P_U \quad (2)$$

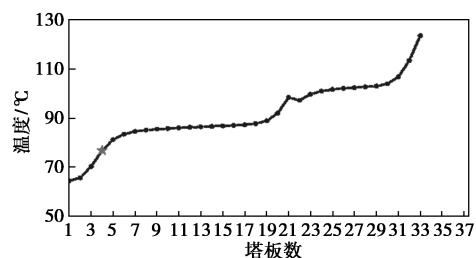
2.1 固定溶剂比的基础控制结构(CS1)

本文中选取塔釜热负荷灵敏度分析结合温度分布判据^[14]确定温度灵敏板。塔釜热负荷的开环灵敏度分析,是指保证其他参数不变的情况下,塔釜热负荷增大或减小 0.1%,观察各塔板的温度变化,以合理选择温度控制灵敏板。塔釜热负荷灵敏度分析结果如图 4 所示,选择 C1 的第 4 块塔板和 C2 的

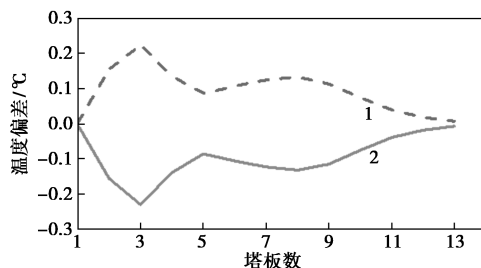


1—+0.1% QR1; 2—-0.1% QR1

(a) C1 开环灵敏度测试

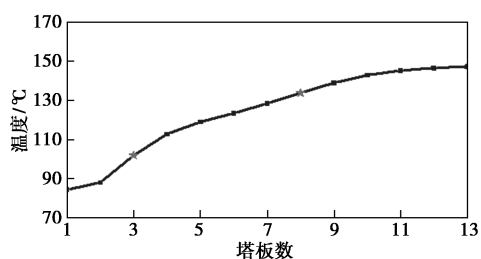


(b) C1 温度分布



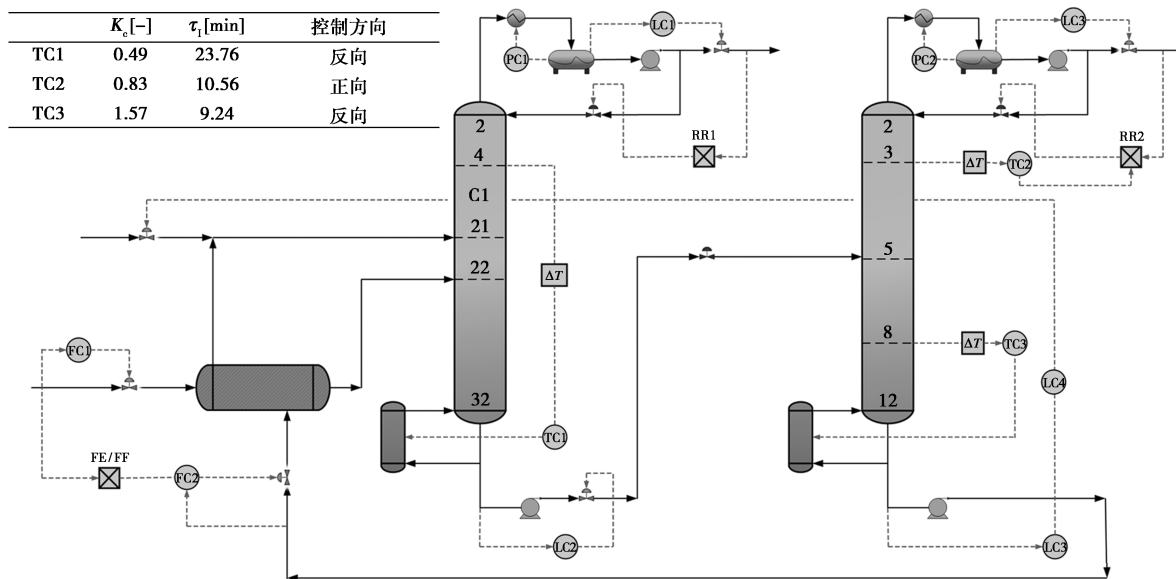
1—+0.1% QR2; 2—-0.1% QR2

(c) C2 开环灵敏度测试



(d) C2 温度分布

图 4 萃取精馏塔(C1)与溶剂回收塔(C2)的塔板温度分布与增益



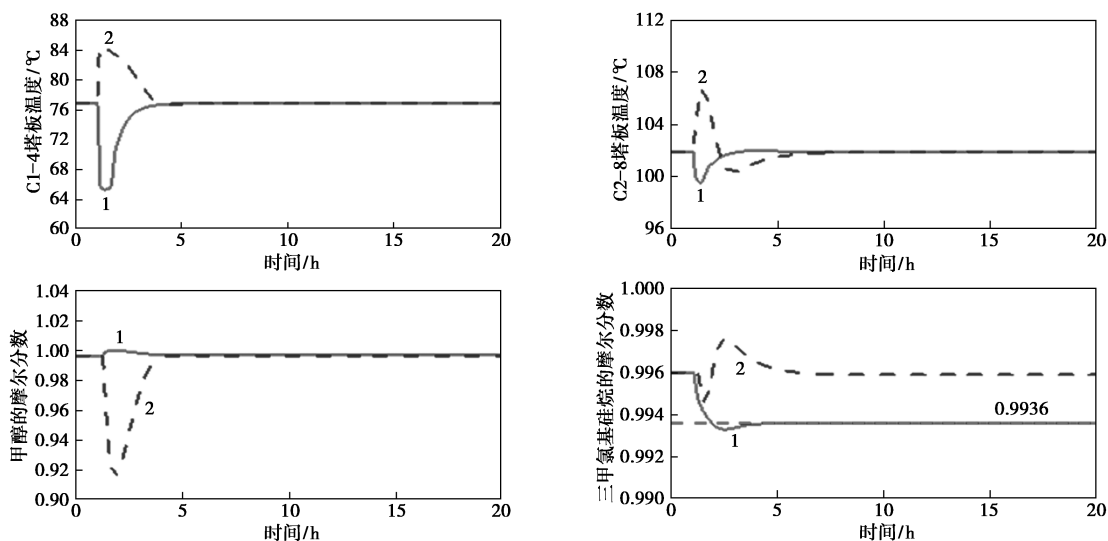
LC—液位控制;PC—压力控制;FC—流量控制;TC—温度控制;RR—回流比; ΔT —死时间;FE/FF—萃取剂流量与进料流量的比值

图 5 基础控制结构

120 kmol/h;对于组成扰动,将进料中 MeOH-TMS 的比例分别调整为 0.6:0.4、0.4:0.6,CS1 的动态响

应结果如图 6 所示。

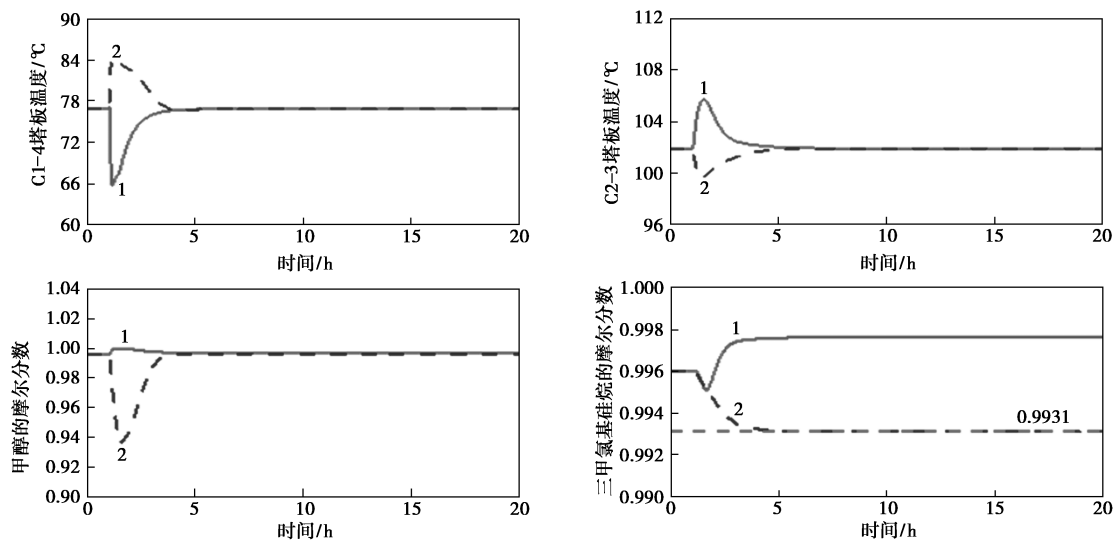
观察图 6 可以发现,整个系统在 5 h 左右到达



1—+20% 进料流量;2—-20% 进料流量

(a) 进料流量扰动

稳态。对于组成扰动,将进料中 MeOH-TMS 的比例分别调整为 0.6:0.4、0.4:0.6,CS1 的动态响



1—摩尔分数 60% 甲醇, 2—摩尔分数 40% 甲醇

(b) 进料组成扰动

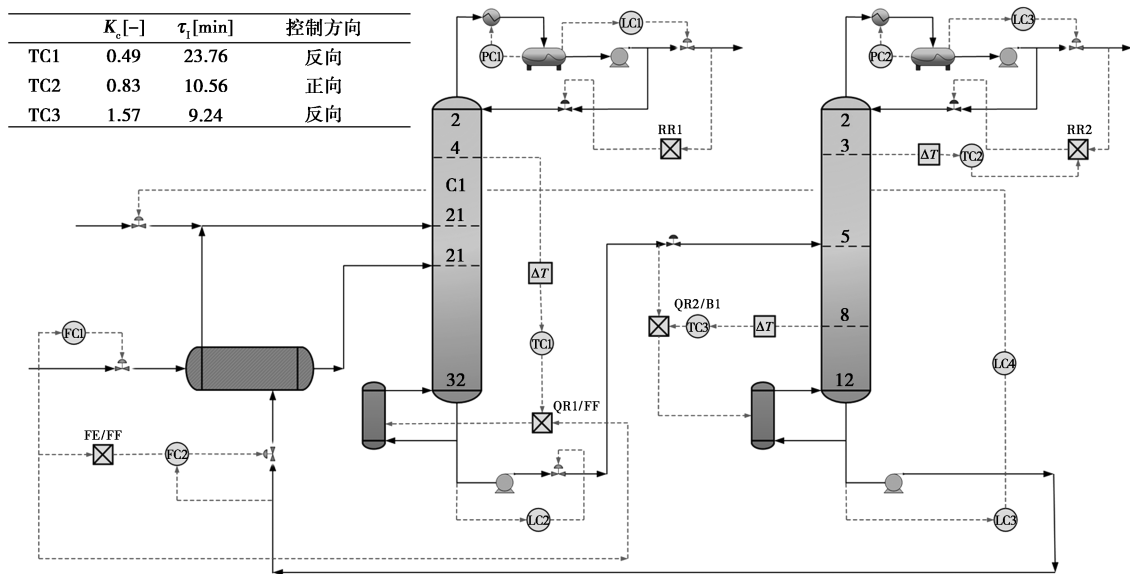
图 6 CS1 动态响应结果

新的稳态,各灵敏板温度均能回归设计值,MeOH 产品规格基本未发生偏移,但 TMS 的产品规格发生下降,对于流量和组成扰动分别下降到摩尔分数 99.36%和 99.31%,表明基础控制结构不能有效地处理干扰。

2.2 固定溶剂比的改进控制结构 (CS2)

在精馏动态控制的研究中,QR/F 前馈控制结

构多次被提及^[15],并证明其在降低控制系统的响应时间、超调量和提高稳定性方面有显著优势。基于此,在 CS1 基础上,增加 QR1/FF 和 QR2/B1 2 个模块,当进料流量发生变化时,上述 2 个比值控制器能够快速计算出再沸器热负荷,温度控制器进一步调整,从而维持温度灵敏板的稳定,相应的 PI 参数需要重新整定,最终结果和控制示意图如图 7 所示。



LC—液位控制;PC—压力控制;FC—流量控制;TC—温度控制;RR—回流比; ΔT —死时间;
FE/FF—萃取剂流量与进料流量的比值;QR/F—热负荷与流量的比值

图 7 改进控制结构

对 CS2 动态响应结果如图 8 所示。由图 8 可知,CS2 对于流量扰动的响应速度被加快,整个系统

在 3.5 h 左右便可到达新稳态。并且各被控变量的最大超调量明显降低,如 C2-T8 的最大超调量从

3.4℃降低到 0.36℃, MeOH 的最大超调量从 0.076 到 0.036, 均有助于新稳态的建立。观察最终的稳态偏差量发现, CS2 与 CS1 相比在产品规格偏差的控制上无显著提升, 面对流量和组成扰动时 TMS 的摩尔分数同样维持在 99.36% 和 99.31%。这也就

验证了第 1 节中指出的固定溶剂比的控制方案因额外精馏边界存在的影响, 无法同时实现高纯萃取和产品的回收任务。接下来, 将针对 MeOH-TMS 萃取精馏系统, 提出一种新的控制策略, 在不借助昂贵的在线组分检测的帮助下, 实现鲁棒控制。

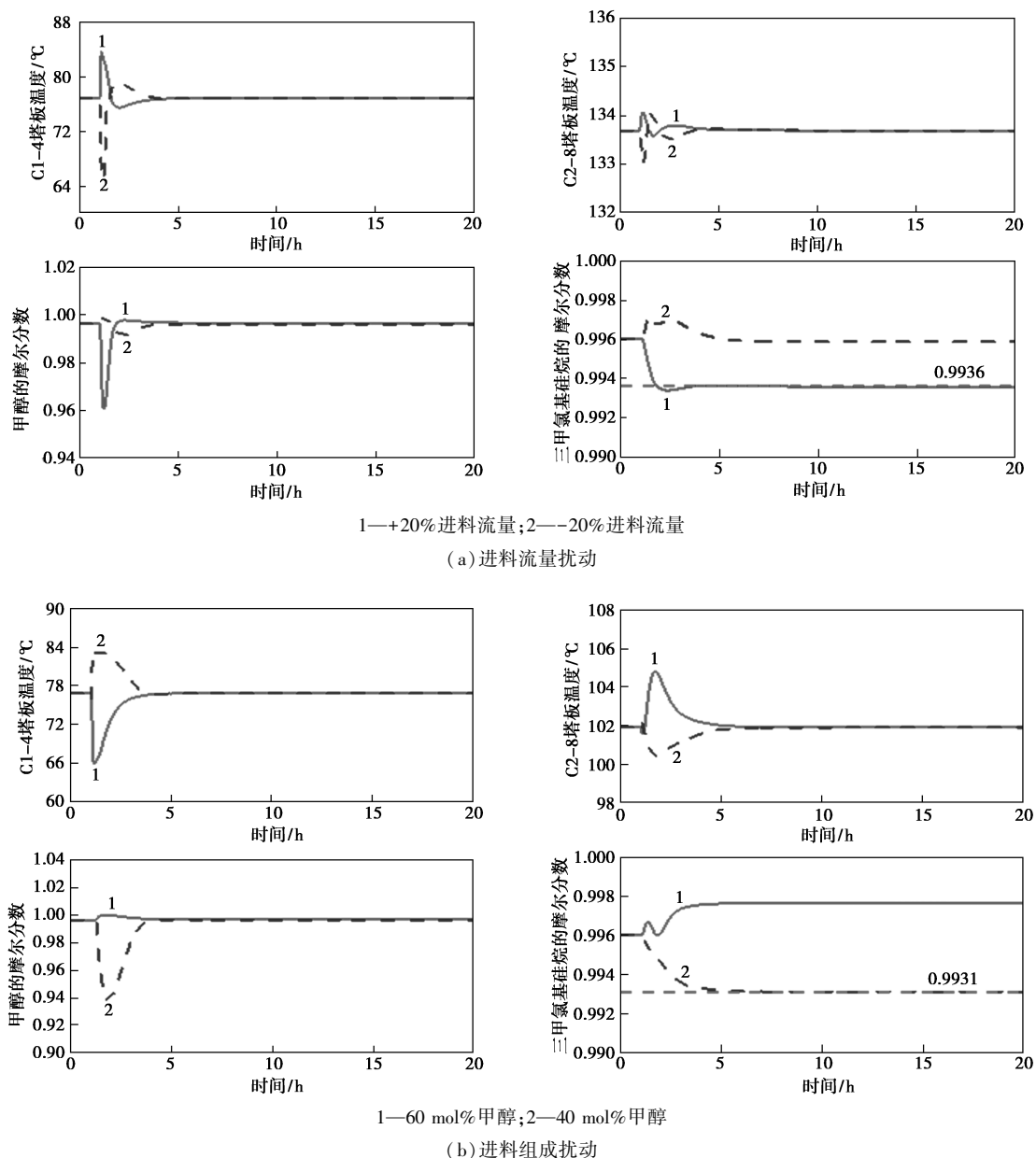


图 8 CS2 动态响应结果

2.3 固定 FE/D2 的新型控制策略 (CS3)

首先对 MeOH-TMS 最大共沸物萃取精馏系统的控制自由度进行分析, 在除去必要的流量、压力、液位控制回路外, 两塔各自剩余 2 个自由度, 对于使用单端或双端控制结构, 需要进行“闭环灵敏度分析”来确定。如前文所假定的, 进料组成的最大变化范围为 $\pm 20\%$, 因此, 需要对现有精

馏塔的设计进行 2 次额外的稳态计算。在保证产品规格的前提下, 应用固定 FE/D2 比值策略, 改变进料组成, 记录下各个设计参数和塔板温度的变化。此测试的目的是, 在“完美抗干扰”情况下, 是否有参数变化很小, 在控制策略中固定其数值, 便可实现单端控制, 各个参数的变化情况记录在表 1 中。

表1 闭环灵敏度分析参数变化

	初始值	变化程度/%	
	MeOH 50% TMS 50%	MeOH 40% TMS 60%	MeOH 60% TMS 40%
RR1	0.965	-15.23	-1.14
RF1/FF	0.483	-32.18	18.57
B2	40.020	20.01	-20.04
QR1/B2	31.250	-28.79	37.05
RR2	1.527	31.29	20.59
RF2/FF	0.764	57.56	-3.58
RF2/B1	0.849	31.29	20.59
QR2/FF	10.650	45.81	-10.60
B1	90.050	20.01	-20.04
QR2/B1	11.830	21.49	11.80

注: RR1—C1 塔回流比; RF1—C1 塔回流量; FF—进料量; QR1—C1 塔再沸器负荷; B2—C2 塔底流量; RR2—C2 塔回流比; RF2—C2 塔回流量; QR2—C2 塔再沸器负荷; B1—C1 塔底流量。

观察表1中各参数变化可发现,RR1的变化较其他参数而言较小,故C1可以采用固定回流比的单端控制结构。而C2中各参数变化均较大,未发现可以固定的参数,故C2采用双端控制结构。

结合闭环灵敏度分析,重新确定两塔的温度灵敏板,相应的温差变化曲线如图9所示。对于C1,观察其开环灵敏度分析结果,第3或4块塔板应被选择为温度灵敏板,然而在面对组成扰动时,温差曲线表现出不同的变化,+20%组成变化,精馏段温度基本不变,-20%组成变化,温度发生剧烈变化。这表明,选取第3或4块塔板为温度控制点可能无法达到有效的控制。观察-20%组成变化时的温差曲线,第6块塔板与第14块塔板的温差几乎不变,同时此温差对于塔釜热负荷QR1又有足够的开环灵敏度差异,故选取温差 $\Delta T = T_{14} - T_6$ 为C1单端控制变量。对于C2,根据RR2和QR2的开环灵敏度分析结果,选择T3和T8为控制变量,对温度控制器重新进行整定后,最终的控制器参数和控制结构如图10所示。CS3动态响应曲线如图11所示。由图11可知,对于流量扰动其抗干扰能力与CS2相近,TMS的稳态摩尔分数为99.31%。但对于组成扰动,固定FE/D2的新型控制策略表现优异,响应时间在4h左右,TMS的稳态摩尔分数为99.576%。其他变量均等于或优于CS2的控制效果,表明固定FE/D2的新型控制策略对MeOH-TMS最大共沸物萃取精馏系统实现了相对有效的控制。

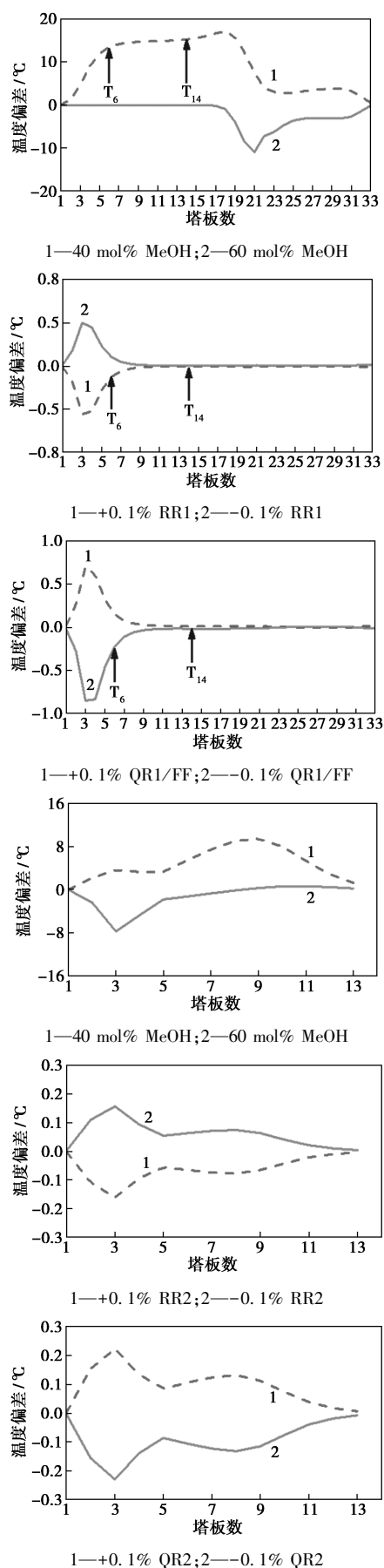
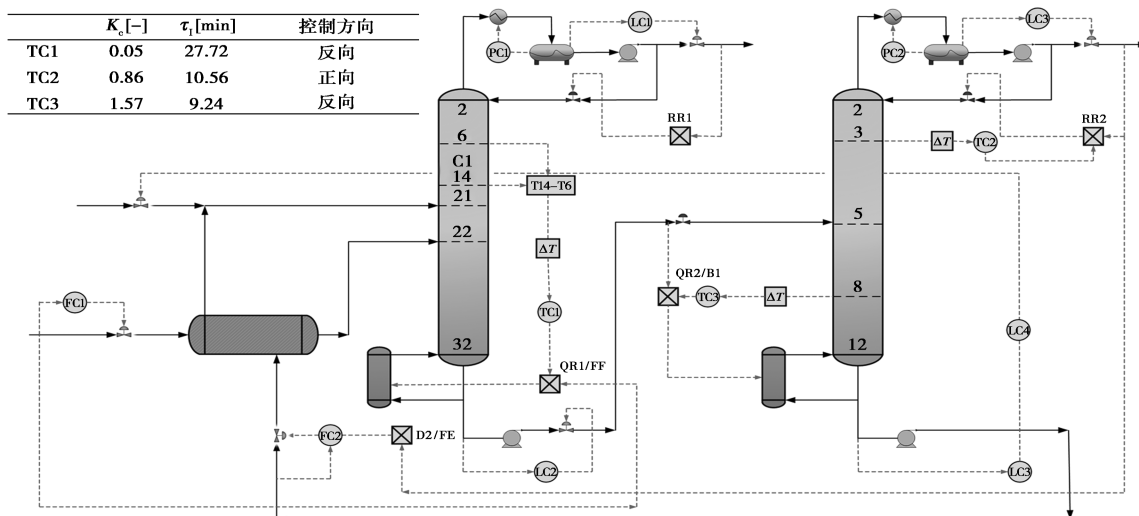
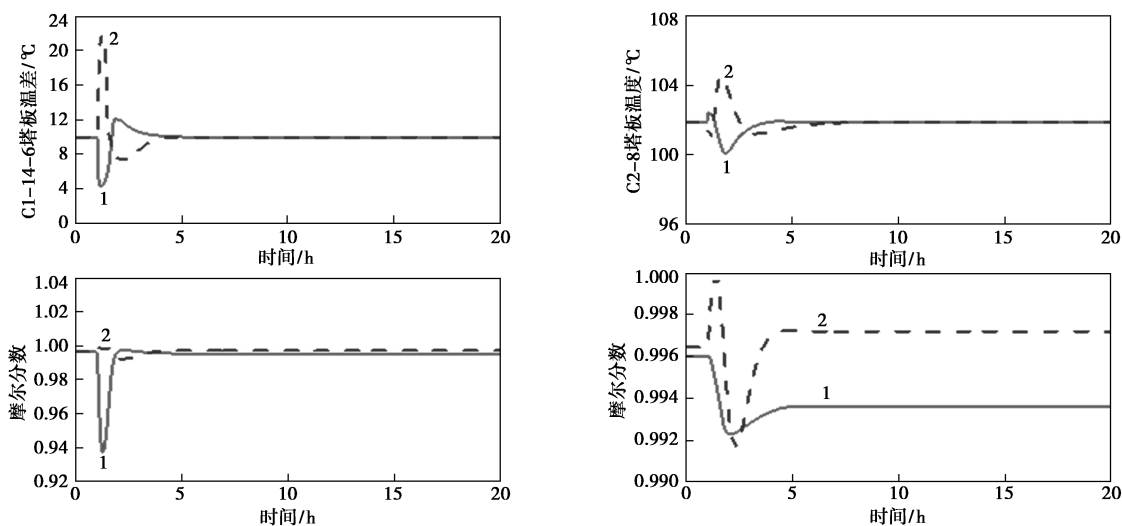


图9 开环与闭环灵敏度测试温差曲线



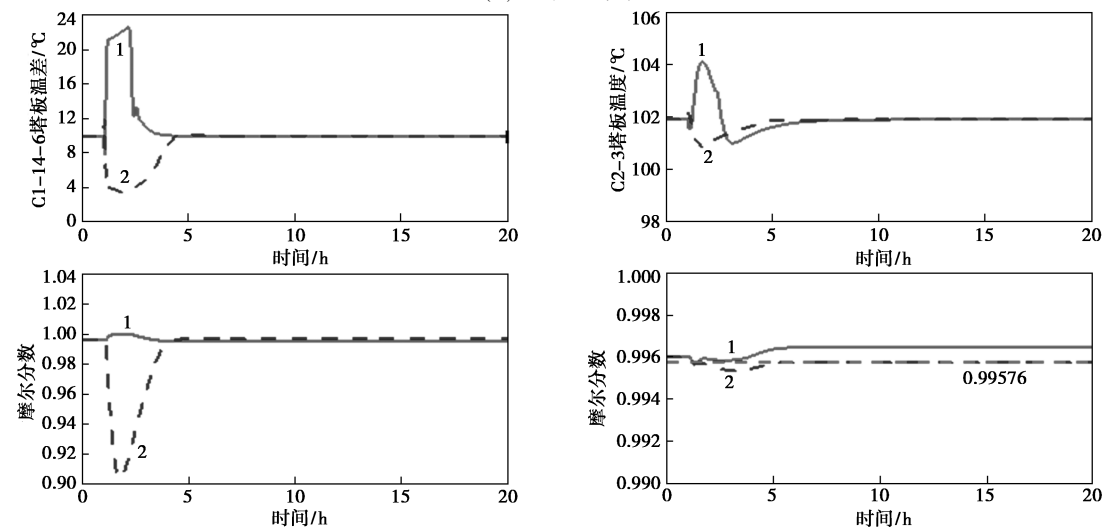
LC—液位控制;PC—压力控制;FC—流量控制;TC—温度控制;RR—回流比; ΔT —死时间;
D2/FE—塔顶采出流量与萃取剂流量的比值;QR/F—热负荷与流量的比值

图 10 固定 FE/D2 的新型控制结构



1—+20%进料流量;2—-20%进料流量

(a) 进料流量扰动



1—60 mol%甲醇;2—40 mol%甲醇

(b) 进料组成扰动

图 11 CS3 动态响应结果

3 结论

针对 MeOH-TMS 最大共沸物萃取精馏系统的动态控制性能,在前人稳态设计的基础上,结合三元相图分析了固定溶剂比控制结构的可行性,在此基础上,利用 Aspen Dynamics 软件开发了多种控制结构,并通过引入 $\pm 20\%$ 流量和组成扰动验证了控制结构的动态可控性,得到如下结论。

(1)借助 MeOH-TMS-OX 的三元相图并结合物料平衡线和残余曲线,分析了固定溶剂比的控制策略在面对 -20% MeOH 组成扰动时的产品纯度变化问题,结果发现,MeOH-TMS-OX 最大共沸物萃取精馏系统额外存在的精馏边界将限制精馏塔的操作,无法同时得到高纯度的 TMS 和 OX。

(2)对于固定溶剂比的控制结构,开发了基础控制结构 CS1 和固定 QR/F 的前馈控制结构 CS2,两者的动态响应结果均证明了固定溶剂比的控制结构无法应对 -20% MeOH 组成扰动,TMS 产品摩尔分数降至 99.3%,不满足设计要求,同时发现 QR/F 的前馈控制有利于降低超调量,缩短响应时间。

(3)提出一种固定 FE/D2 的新型控制结构,并给出了详细的设计过程,通过测试说明该结构可有效抵抗各种干扰,在不使用组分在线分析的前提下保证产品摩尔分数稳定在 99.6%,可为实际生产提供参考。

参考文献

- [1] Seto H, Ogata Y, Murakami T, *et al.* Selective protein separation using siliceous materials with a trimethoxysilane-containing glycopolymer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(1): 411-417.
- [2] Su K, Ji Y J, Zhou X W, *et al.* Approach to generating the right active phase in the "direct" synthesis of trimethoxysilanes using the $\text{CuCl-Cu}_2\text{O}$ catalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544(1): 148915.
- [3] Ritscher J S, Childress T E. Trimethoxysilane preparation via the methanol-silicon reaction using a continuous process and multiple reactors: US5084590A [P]. 1991-06-24.
- [4] Luyben W L. Methanol/trimethoxysilane azeotrope separation using pressure-swing distillation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(13): 5590-5597.
- [5] 张浩,徐红,戴昕,等.萃取精馏分离三甲氧基硅烷和甲醇的模拟和优化[J]. *现代化工*, 2015, 35(1): 163-165.
- [6] 李乔,田思琪,冯泽民,等.甲醇和三甲氧基硅烷共沸物分离过程模拟和优化[J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2431-2439.
- [7] Shi P Y, Zhang Q J, Zeng A W, *et al.* Eco-efficient vapor recompression-assisted pressure-swing distillation process for the separation of a maximum-boiling azeotrope [J]. *Energy*, 2020, 196: 117095.
- [8] Wang C, Zhuang Y, Liu L L, *et al.* Control of energy-efficient extractive distillation configurations for separating the methanol/toluene azeotrope with intermediate-boiling entrainer [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 149: 107862.
- [9] Feng Z M, Shen W F, Rangaiah G P, *et al.* Design and control of vapor recompression assisted extractive distillation for separating n-hexane and ethyl acetate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116655.
- [10] Ma Y X, Cui P Z, Wang Y L, *et al.* A review of extractive distillation from an azeotropic phenomenon for dynamic control [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(7): 1510-1522.
- [11] Luyben W L. Control of the maximum-boiling acetone/chloroform azeotropic distillation system [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(16): 6140-6149.
- [12] Yu H, Ye Q, Xu H, *et al.* Comparison of alternative distillation processes for the maximum-boiling ethylenediamine dehydration system [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, 97: 84-105.
- [13] Luyben W L. Tuning proportional-integral-derivative controllers for integrator/deadtime processes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(10): 3480-3483.
- [14] Luyben W L. Distillation design and control using aspen simulation [M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [15] Zhang X, Zhao Y T, Wang H X, *et al.* Control of a ternary extractive distillation process with recycle splitting using a mixed entrainer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 57(1): 339-351. ■

SABIC 扩大韩国 NEXLENE™ 工厂聚烯烃产能

日前,沙特基础工业公司(SABIC)宣布其合资企业 SABIC SK Nexlene 公司(SSNC)与韩国 SK Geo Centric(前身为 SK Global Chemicals)公司将进一步扩充两家公司在蔚山工厂的产能,采用 NEXLENE 技术生产先进材料。由韩国 Nexlene 公司(KNC)经营的这家工厂主要生产 SABIC 的 COHERE™ POP(茂金属聚烯烃塑性体)、SUPEER™ mLLDPE(茂金属线性低密度聚乙烯)和 FORTIFY™ POE(聚烯烃弹性体)等产品组合。

本次产能扩充计划将于 2024 年第二季度正式执行,从而满足多个差异化高端细分市场对于基于 NEXLENE 的聚烯烃解决方案不断增长的需求。目标应用场合包括用于光伏发电的封装胶膜,面向新能源汽车、轻量化与弹性鞋类等应用的创新设计,以及有助于减少食物浪费的升级包装解决方案。

创新型 NEXLENE 技术将双峰溶液工艺与专有的茂金属催化剂相结合,生产出具有定制化分子量分布和形态的高级乙烯共聚物。(赵艳燕)