

## 工业技术

# 醋酸甲酯加氢制燃料乙醇强化工艺的全厂控制

刘继艳, 孙兰义\*

(中国石油大学(华东)化学化工学院重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

**摘要:**对以醋酸甲酯和氢气为原料生产燃料乙醇的强化工艺进行了控制研究,采用集成仿真与启发式规则的全厂控制设计方法,分别建立了反应单元和分离单元的控制方案,并通过添加进料流量扰动考察系统的响应效果。虽然该流程中涉及分隔壁精馏塔和萃取分隔壁精馏塔,流程复杂、变量之间耦合度高,但各产品纯度在扰动后均能恢复稳定值。提出的全厂控制方案可为醋酸甲酯加氢制燃料乙醇的工业应用提供参考。

**关键词:**醋酸甲酯;燃料乙醇;隔壁塔;动态控制;全厂控制

**中图分类号:**TQ223.122;TQ028.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)07-0211-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.039

## Plant-wide control of intensified process for production of fuel ethanol by methyl acetate hydrogenation

LIU Ji-yan, SUN Lan-yi\*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The control is studied on the fuel ethanol production intensified process with methyl acetate and hydrogen as feedstock. A plant-wide control design approach using integrated simulation and heuristic rules is employed to establish the control schemes for the reaction and separation units respectively, and the response performance of the system is examined through adding feed flow rate disturbances. Although a dividing wall distillation column and an extractive dividing wall distillation column are involved in this process with high coupling between variables, the purity of each product is able to recover their stable values after disturbances. The plant-wide control schemes proposed in this study can provide a reference for industrial applications of methyl acetate hydrogenation to fuel ethanol.

**Key words:** methyl acetate; fuel ethanol; dividing wall column; dynamic control; plant-wide control

在全球范围内,化石能源仍是最主要的能源。化石燃料的消耗和对环境的负面影响,将导致未来石油开采可行性下降,因此,替代能源的研究变得愈发重要。近年来,燃料乙醇作为替代能源受到了广泛关注,它可以单独作为汽车燃料,也可以与汽油混合使用,具有生态友好性、辛烷值高和抗爆性好等优点<sup>[1-3]</sup>。乙醇可以由乙烯水合制备<sup>[4]</sup>,也可通过富含糖、淀粉和纤维素的原料生产<sup>[2]</sup>,还可以通过合成气等原料中间体制备<sup>[5]</sup>。然而,这些生产乙醇的方法比较传统,受外部因素影响较大。

醋酸酯加氢制乙醇工艺具有流程短、能耗低、产品收率高等优点,该工艺能够解决乙酸产能过剩问题,引起了人们的极大兴趣。醋酸酯加氢制乙醇的原料包括醋酸甲酯和醋酸乙酯,由于2种工艺没有本质差别,本文中 choice 对醋酸甲酯加氢制乙醇进行研究。醋酸甲酯加氢制乙醇整个过程需要大量能量,因

此,有必要探索强化方法以改善系统的能量分布。

过程强化技术是精馏领域的研究热点之一,是对现有过程的单元操作、方法和现象改进,以节能降耗或减小装置尺寸。目前,有很多全流程过程强化的报道。分隔壁精馏塔、热泵精馏和换热网络优化等技术广泛应用于全流程的过程强化<sup>[6-10]</sup>。借鉴这些学者们的研究思路,在醋酸甲酯加氢工艺中引入过程强化技术,可以实现成本的降低和热力学效率的提高。然而,在醋酸甲酯加氢制燃料乙醇强化工艺中,变量之间的耦合性强,给该工艺的控制带来了极大挑战。因此,这项工作中研究了醋酸甲酯加氢制乙醇强化工艺的全厂控制,并通过添加进料扰动考察控制系统的性能。

## 1 稳态强化工艺描述

醋酸甲酯与氢气反应制备乙醇的反应包括1个

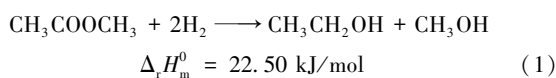
收稿日期:2022-08-11;修回日期:2023-04-27

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22078361)

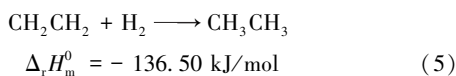
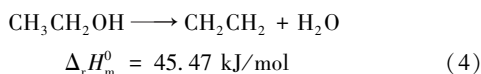
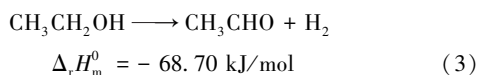
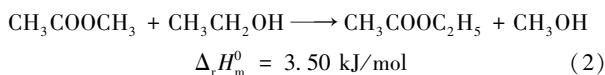
作者简介:刘继艳(1996-),女,博士生,研究方向为化工过程模拟、优化与控制,17865662122@163.com;孙兰义(1972-),男,博士,教授,研究方向为化工过程模拟、优化与控制,通讯联系人,sunlanyi@upc.edu.cn。

主反应和 4 个副反应,反应方程式下所示。

主反应:



副反应:



醋酸甲酯加氢制乙醇的生产路线分为反应单元和分离单元。醋酸甲酯加氢的副反应会生成甲烷、乙烯、乙烷等气体,可使用两级闪蒸除去大部分轻组分气体。从反应器出来的物流进入第一闪蒸罐,反应剩余的氢气和其他副产物从顶部离开进入第二闪蒸罐,经二次闪蒸出来的气体经过部分驰放和预热后返回至反应器中。2 个闪蒸罐底部采出的物质混合后进入分离单元。进入分离单元的物质有醋酸甲酯、乙酸乙酯、水、乙醛以及反应产物甲醇和乙醇,这些物质形成的共沸物的组成及共沸点见表 1,本文中只考虑 2 种酯和甲醇的共沸物。

表 1 共沸物组成(摩尔分数)及共沸点

共沸点/ °C	乙酸甲酯/ %	乙醇/ %	甲醇/ %	乙酸乙酯/ %	水/ %
57.05	99.52	0.48	—	—	—
53.62	66.82	—	33.18	—	—
56.98	95.95	—	—	—	4.05
71.81	—	44.67	—	55.33	—
70.50	—	18.12	—	53.71	28.18
78.15	—	89.52	—	—	10.48
62.25	—	—	70.35	29.65	—
70.99	—	—	—	59.82	40.18
78.15	—	—	—	89.52	10.48

分离单元包括 1 座除气体塔(C1)、1 座乙醇精制隔壁塔(DWC)、1 座萃取隔壁精馏塔(EDWC)。反应单元的采出物料作为原料进入 C1,除去剩余的轻组分气体,C1 塔底采出的混合物流进入 DWC。在 DWC 主塔塔顶采出部分甲醇和酯的共沸物,侧线采出甲醇产品,塔底获得乙醇产品。从 DWC 塔顶采出的混合物甲醇-酯和萃取剂 DMSO 进入 EDWC 的隔板左侧,甲醇从 EDWC 的塔顶采出,萃取剂 DMSO 由塔底采出经冷却后返回至隔板左侧。在 EDWC 中,添加了中间再沸器,避免了塔底高压蒸汽的使用。醋酸甲酯加氢制乙醇的全厂生产工艺详细参数见图 1。

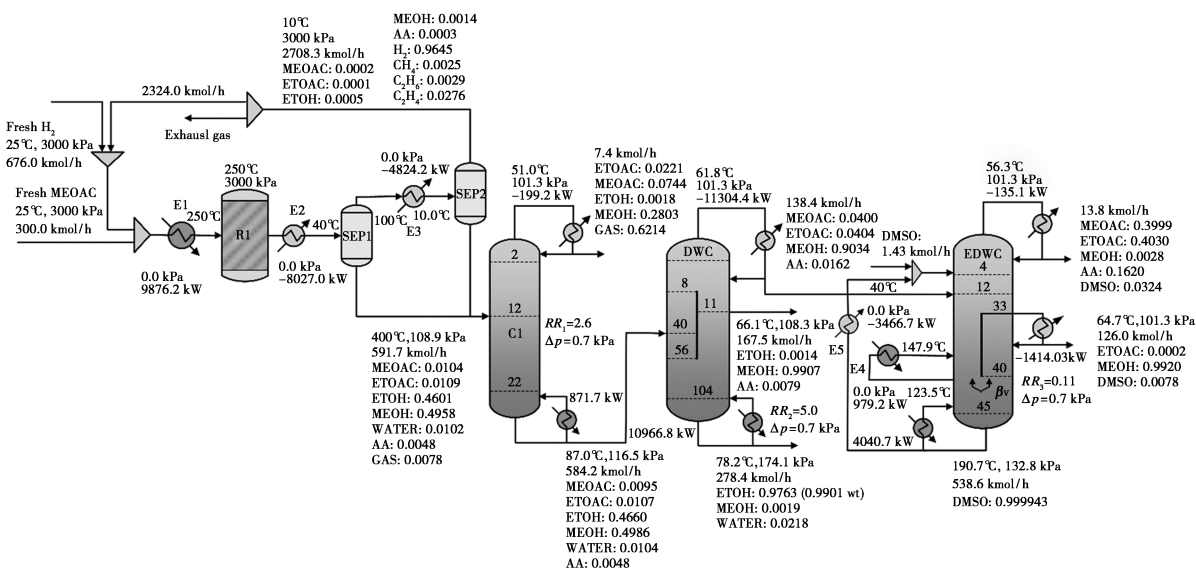


图 1 醋酸甲酯加氢制乙醇的详细流程及参数

## 2 控制系统设计

### 2.1 反应单元控制

在稳态流程中添加泵、阀门等设备,并设置压降为 300 kPa。液位控制器增益为 2,积分时间 999 9 min;

压力控制器增益为 20,积分时间 12 min;流量控制器增益为 0.5,积分时间 0.3 min;温度控制器的设置参数通过 Tyreus-Luyben 调谐规则得到<sup>[11]</sup>。反应单元的控制方案见图 2。其中,各控制回路的详细说明如下。

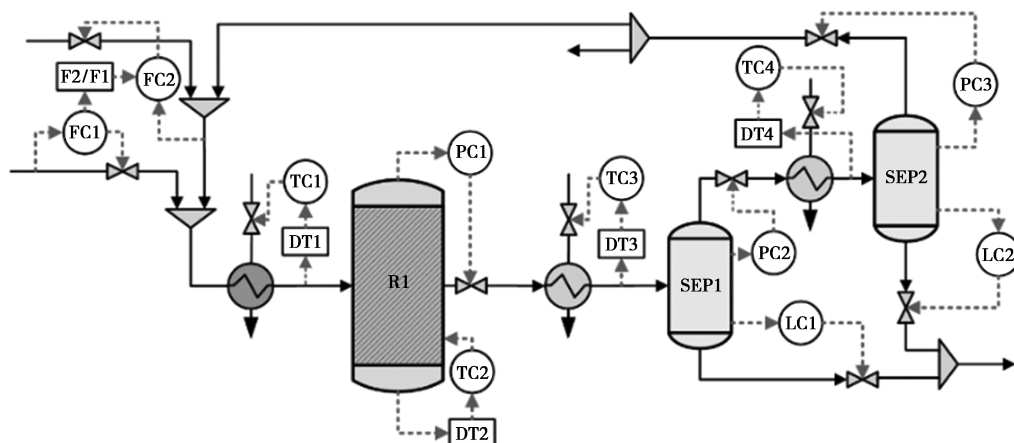


图 2 反应单元控制方案

(1) 通过流量控制器 FC1 调节甲醇进料流量; 通过流量控制器 FC2 调节氢气进料流量, 并添加比值控制器  $F_2/F_1$  使氢酯比保持恒定。

(2) 通过温度控制器 TC1 控制反应器 R1 进料温度; 通过温度控制器 TC2 控制反应器 R1 的反应温度。

(3) 通过压力控制器 PC1 调节反应器 R1 的采出量。

(4) 通过液位控制器 LC1 和 LC2 分别调节闪蒸罐的液相采出量。

(5) 通过压力控制器 PC3 和 PC4 分别调节闪蒸罐 SEP1 和 SEP2 的气相采出量。

(6) 通过温度控制器 TC4 和 TC5 分别调节进入闪蒸罐 SEP1 和 SEP2 的进口温度。

在系统稳定运行 1 h 后引入  $\pm 10\%$  的进料流量扰动, 反应单元的动态响应曲线见图 3。由图可见, 反应单元采出物流中甲醇和乙醇的纯度经过 4 h 左右可以恢复稳定, 且纯度波动范围小。反应器温度 3 h 后可以恢复设定值。

## 2.2 分离单元控制

分离单元的纯度控制目标为: 甲醇产品(包括在 DWC 侧线采出的甲醇以及 EDWC 侧线采出的甲醇)的摩尔分数维持在 99% 以上, 乙醇(DWC 塔底采出物流中的乙醇)产品的摩尔分数维持 97% 以上。为了保证合格的产品纯度, 对分离单元搭建如图 4 所示的基础控制方案 CS1。其中, 各控制回路的详细说明如下。

(1) 通过流量控制器 FC3 调节进入分离单元的进料流量。

(2) 通过压力控制器 PC4、PC6、PC7、PC8 分别调节除气体塔、DWC、EDWC 主塔、EDWC 侧线塔

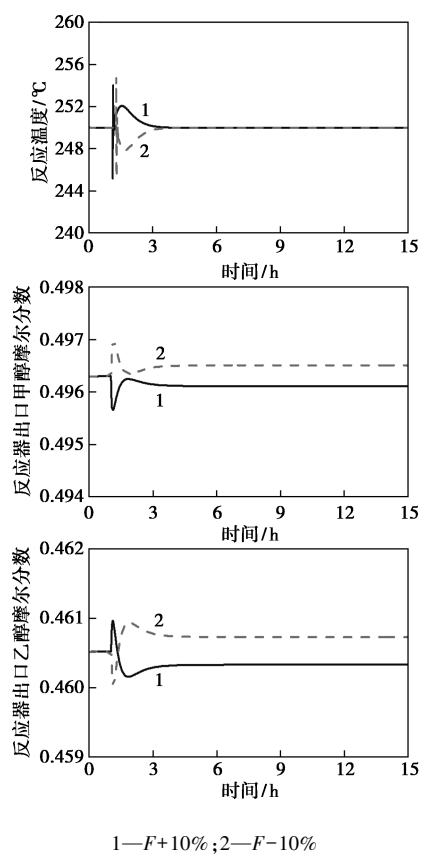


图 3 反应单元动态响应曲线

冷凝器热负荷。

(3) 通过液位控制器 LC3 和 LC6 分别调节 C1 塔和 DWC 主塔的塔顶回流量; 通过液位控制器 LC4、LC5、LC7 和 LC11 分别调节 C1 塔、DWC 预分馏塔、DWC 主塔和 EDWC 侧线塔塔底采出物流的流量; 通过液位控制器 LC8 和 LC10 分别调节 EDWC 主塔、EDWC 侧线塔塔顶的物流流量。

(4) 通过温度控制器 TC5 调节再沸器热负荷。

(5) 通过压力控制器 PC5 调节压缩机功率。

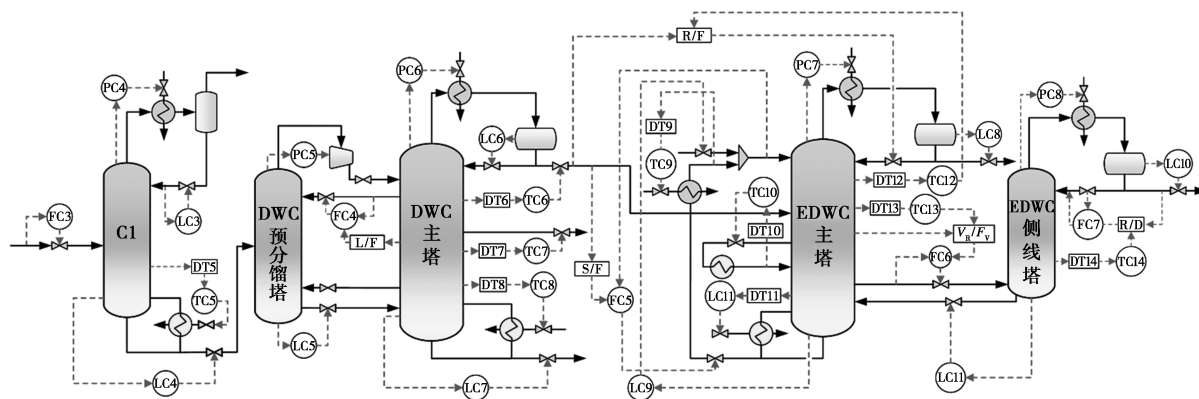


图 4 基础控制方案 CS1

(6) 通过流量控制器 FC4 调节 DWC 主塔抽出液体物流的流量,液相分配比通过添加比值控制器 L/F 设定。

(7) 通过温度控制器 TC6、TC7 和 TC8 分别调节 DWC 主塔塔顶物流流量、侧线物流流量和再沸器热负荷。

(8) 通过液位控制器 LC9 调节 EDWC 主塔补充萃取剂的流量。

(9) 通过温度控制器 TC9 和 TC10 分别调节溶剂冷却器的热负荷和 EDWC 主塔进入中间再沸器的流量。

(10) 通过温度控制器 TC11 调节再沸器热负荷。

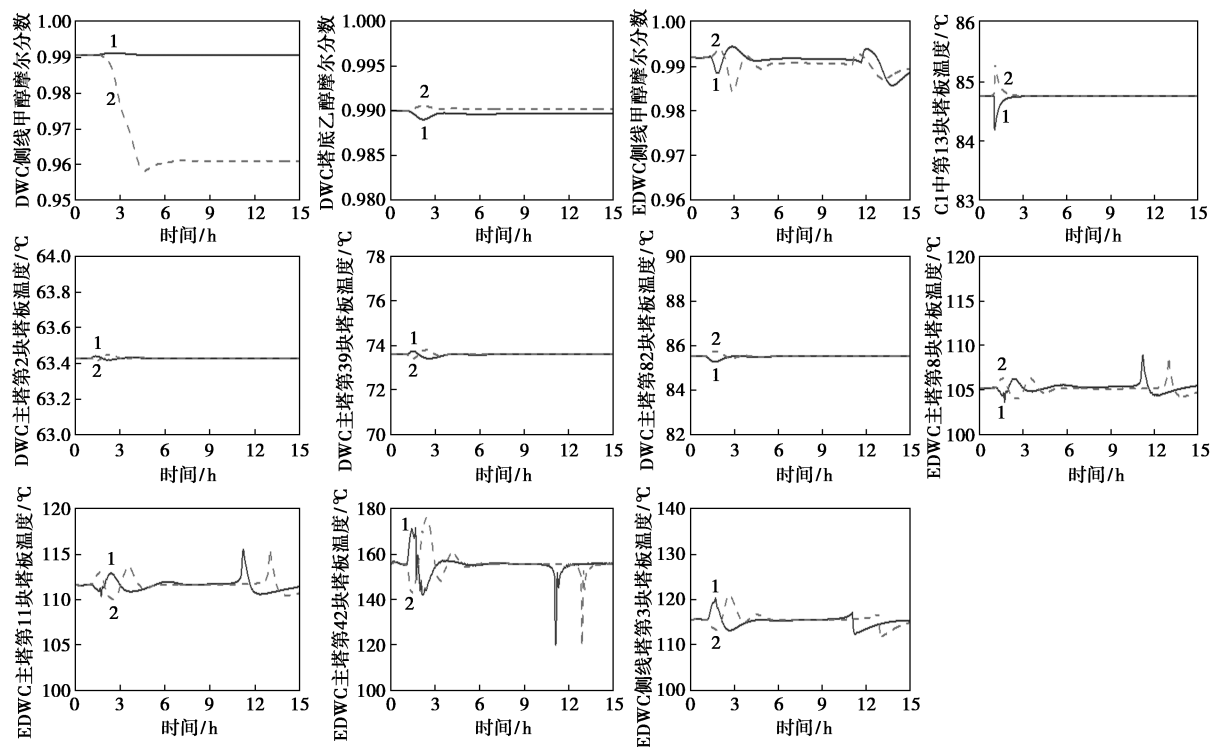
(11) 通过温度控制器 TC12 调节 EDWC 主塔塔顶回流量与进料物流流量的比值 R/F。

(12) 通过流量控制器 FC6 调节 EDWC 主塔侧线采出的气体流量;通过调节气相分配比控制 EDWC 主塔第 11 块塔板的温度。

(13) 通过流量控制器 FC5 调节 EDWC 主塔塔底的循环溶剂量,使循环溶剂流量与进料流量的比值 S/F 保持恒定。

(14) 通过温度控制器 TC14 调节 EDWC 侧线塔的回流比。

在系统稳定运行 1 h 后,添加±10%的进料流量扰动,动态响应曲线如图 5 所示。在+10%的进料流



1— $F+10\%$ ; 2— $F-10\%$

图 5 控制方案 CS1 的动态响应曲线

量扰动下, DWC 侧线物流中的甲醇和塔底乙醇的纯度变化较小, 均在 4 h 内趋于稳定。在 -10% 的进料流量扰动下, DWC 主塔侧线采出的甲醇纯度变化较大, 在 7 h 后趋于稳定, 在 15 h 后摩尔分数为 96.10%, 未达到预期纯度要求。因为设备间存在耦合性, 所以 DWC 会对后面的操作产生影响, 使得 EDWC 侧线塔塔顶甲醇纯度受到影响。在进料流量扰动下, 除气体塔、DWC 预分馏塔和主塔的温度控制器响应较快、波动小, 且在较短时间就能稳定在设定值附近, EDWC 的温度灵敏板控制器虽然在运行 15 h 后

能够稳定在设定值附近, 但在 11 h 左右存在波动。

在基础控制方案 CS1 中, 引入进料流量扰动后, 侧线塔塔顶物流的甲醇纯度未达到要求, 可能是 DWC 的预分馏塔流向主塔的物流组成发生变化导致的, 因此考虑使用液相分配比控制预分馏塔的温度灵敏板。因此, 添加温度控制器 TC15, 通过调节隔板上方液相分配比来使预分馏塔第 28 块塔板的温度保持恒定。改进后的控制方案见图 6。

添加 ±10% 的进料流量扰动后的响应曲线如图 7 所示。气体塔 C1、DWC 预分馏塔和主塔的温度

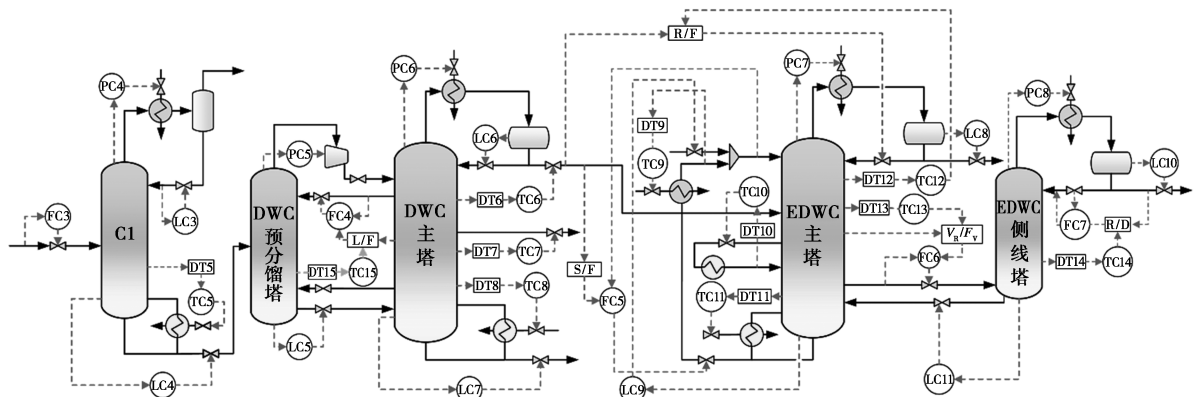


图 6 改进控制方案 CS2

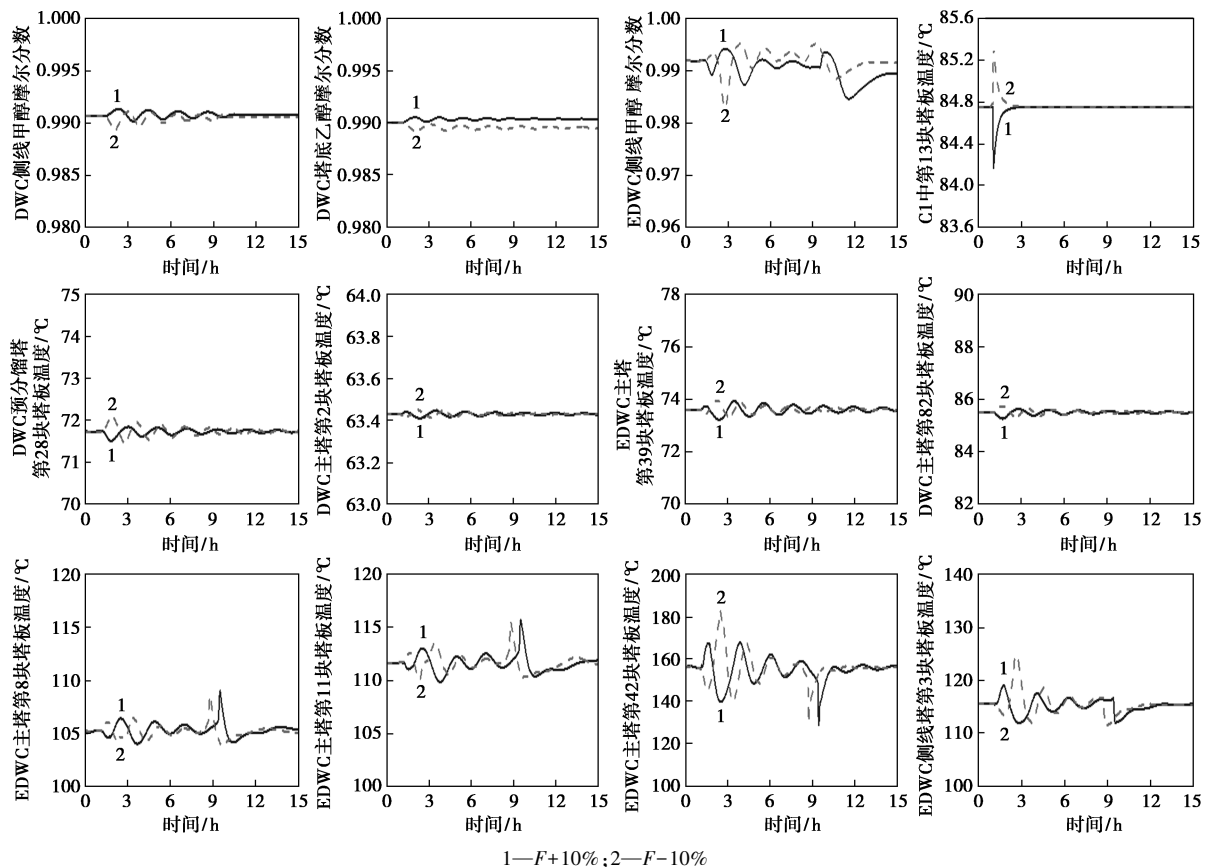


图 7 改进控制方案 CS2 的动态响应曲线

(下转第 220 页)

表 10 2 种流程设备参数和投资对比

设备名称	项目	流程 1	流程 2
脱硫化氢汽提塔/ 冷低分油汽提塔 热低分油汽提塔	规格/mm	φ2800/3800× 30000	φ2400×26000(冷) φ2000/2800× 26000(热)
	材质	S11306+ Q345R	S11306+Q345R(冷) Q345R(热)
	重量/t	85	54(冷)/52(热)
	投资/万元	基准	基准+173
	分馏塔顶空冷器	规格/m	GP9×3
	数量	10	8
	材质	Q245R	Q245R
	投资/万元	基准	基准-44
分馏塔进料闪蒸罐	规格/mm	φ3800×10000	φ3800×8000
	材质	Q345R	Q345R
	重量/t	17	14
	投资/万元	基准	基准-14
分馏塔进料加热炉	热负荷/MW	30.0	24.6
	投资/万元	基准	基准-111
分馏塔顶回流泵	流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	316	226
	数量	2	2
	投资/万元	基准	基准-21
投资合计/万元		基准	基准-17

通过对比可以看出,虽然流程 2 相比流程 1 多了 1 台汽提塔,但因流程 2 的汽提塔底油流量较低,

(上接第 215 页)

度控制器响应较快、波动小,且在较短时间就能稳定在设定值附近。虽然在 EDWC 中,灵敏板的温度出现了多处震荡,造成 EDWC 侧线塔塔顶甲醇的纯度在控制过程中出现了较多波动,但纯度瞬态偏差较小,在 15 h 以后趋于稳定。DWC 侧线物流中的甲醇纯度和塔底乙醇纯度响应较快、波动范围小,且在较短时间可以到达稳定值。综合来看,改进控制方案 CS2 取得了较好的控制效果。

### 3 结论

采用集成仿真与启发式规则的全厂控制设计方法对醋酸甲酯加氢制燃料乙醇强化工艺进行了动态特性研究。分别建立了反应单元和分离单元的控制方案,并添加进料流量扰动考察全厂的可控性。结果表明,在控制结构中添加±10%进料流量扰动后,乙醇和甲醇的纯度都能够恢复到稳定值。虽然全厂控制中分隔壁精馏塔和萃取精馏分隔壁塔的耦合性强,流程上游的变化容易引起下游的波动和响应滞后,但整体而言,醋酸甲酯加氢制燃料乙醇流程具有动态可控性。

闪蒸罐、分馏塔进料加热炉、分馏塔顶空冷器、分馏塔顶回流泵的设备投资均低于流程 1,综合来看 2 种流程的设备投资基本相当。

### 6 结论

对于加氢裂化装置,将冷低分油、热低分油分别送至不同汽提塔的工艺流程优化方案,可在不增加装置投资,以及不影响产品质量和收率的前提下,降低装置的能耗。该优化方案充分利用了反应产物已初步分离成轻、重组分的工艺特点,预期将加氢裂化装置能耗降低 1.73 kg/t,助力炼油厂实现节能降耗的目标,带来可观的经济效益。

### 参考文献

- [1] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004:1-2.
- [2] 韩崇仁.加氢裂化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2001:1-2.
- [3] 李征容.加氢裂化装置汽提塔流程与脱丁烷塔流程比较[J].石油工程设计,2019,36(4):20-23.
- [4] 史昕,邹劲松,厉荣.炼油发展趋势对加氢能力及加氢技术的影响[J].当代石油石化,2014,22(9):1-5.
- [5] 张彬,吕建新,陈玉石.流程模拟技术在加氢裂化装置上的应用[J].中外能源,2016,21(4):73-77.
- [6] 庞东辉,苏成利.加氢裂化装置的流程模拟及用能分析[J].节能技术,2013,31(4):321-325,334.■

### 参考文献

- [1] 岳国君,董红星,刘文信,等.燃料乙醇工艺的化工工程分析[J].化工进展,2011,30(1):144-149.
- [2] Hahn-Hägerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund M F, et al. Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today[J]. Trends Biotechnol, 2006, 24(12):549-556.
- [3] 李振宇,李顶杰,黄格省,等.燃料乙醇发展现状及思考[J].化工进展,2013,32(7):1457-1467.
- [4] 佚名.乙烯直接水合乙醇的精制[J].石油化工,1979,(12):4-13.
- [5] Subramani V, Gangwal S K. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol[J]. Energy Fuels, 2008, 22(2):814-839.
- [6] 李春利,姜挺,孙立军.带有隔板塔的 NFM 萃取精馏工艺模拟和优化[J].现代化工,2018,38(7):219-222.
- [7] 刘佳男,李宗衡,李智,等.醋酸乙烯的热泵精馏工艺模拟[J].现代化工,2021,41(1):215-218.
- [8] 段文婷,任思月,冯霄,等.与换热网络集成的精馏塔压优化[J].化工学报,2022,73(5):2052-2059.
- [9] Yang B, Cheng Y, Chen K, et al. Ester hydrolysis to alcohol using a combined reactive and extractive distillation with ionic liquids-based mixed solvents[J]. Fuel, 2022, 327:125131.
- [10] 徐良,白文帅,薛伟,等.热集成双侧线萃取精馏分离苯/异丙醇/水的设计与控制[J].现代化工,2022,42(3):227-233.
- [11] Luyben W L. Distillation design and control using Aspen simulation [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. ■