

半连续精馏过程分离 甲酸甲酯-甲醇-水体系的模拟研究

王明军¹, 高继峰², 严建林³, 季凯³, 孙兰义^{3*}

(1. 中国石油化工股份有限公司华北油气分公司, 河南 郑州 450006;
2. 中石化中原石油工程设计有限公司, 河南 郑州 450000;
3. 中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 青岛 266580)

摘要:采用半连续精馏对甲酸甲酯-甲醇-水体系进行分离,通过多目标遗传算法优化关键操作参数,并应用动态模拟实现半连续精馏的多模式操作。研究进料的中间组成对传统连续精馏、隔壁塔精馏和半连续精馏过程的经济性影响。结果表明,相对于传统连续精馏,中间组成甲醇含量逐渐增大时,半连续精馏在处理年产量的上限方面表现更加适宜,其相应数值为 15.78、15.21 以及 11.74 Mmol;与隔壁塔精馏相比,半连续精馏适宜年处理量上限值分别为 8.52、8.23、12.63 Mmol。

关键词:半连续精馏;甲酸甲酯-甲醇-水;遗传算法;过程模拟;经济性

中图分类号:TQ015.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0275-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.055

Simulation study on separation of methyl formate-methanol-water system by semi-continuous distillation process

WANG Ming-Jun¹, GAO Ji-feng², YAN Jian-lin³, JI Kai³, SUN Lan-yi^{3*}

(1.Sinopec North China Petroleum Bureau, Zhengzhou 450006, China; 2.Sinopec Zhongyuan petrochemical Engineering Company Limited, Zhengzhou 450000, China; 3.China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract:Semi-continuous distillation is applied to separate methyl formate-methanol-water system, multi-objective genetic algorithm is used to optimize the key operational parameters, and dynamic simulation is employed to achieve multi-mode operation. The impact of feed intermediate composition on the economics of traditional continuous distillation, dividing wall tower distillation, and semi-continuous distillation processes is deeply investigated. It is indicated that compared with traditional continuous distillation, semi-continuous distillation shows more suitable for processing the upper limit of annual production, with corresponding values of 15.78, 15.21, and 11.74 Mmol when the methanol content of the intermediate composition gradually increases. Compared with dividing wall tower distillation, semi-continuous distillation is suitable for annual processing capacity upper limit values of 8.52, 8.23, and 12.63 Mmol.

Key words: semi-continuous distillation; methyl formate-methanol-water; genetic algorithm; process simulation; economics

精馏过程是化学工业中应用最广泛的分离技术之一,但精馏过程能耗巨大,化工过程中 40%~70% 能耗用于分离,而精馏能耗又占其中的 95%^[1-4],因此,精馏过程节能技术研究对于化学工业的节能减排和可持续性发展具有极其重要的意义。

过程强化(Process Intensification, PI)是指采用新的或改进的方法和技术来提高化工过程的效率和产能,降低成本和资源消耗,并在节约成本和能源消耗的同时又具有显著的环境效益^[5-7]。其中半连续

精馏、反应精馏都是过程强化技术的典型代表。Phimister 等^[8]提出将一个简单的中间储罐(Middle Vessel, MV)引入代替精馏塔的工艺,并将其命名为半连续精馏工艺,流程结构如图 1 所示。半连续精馏采用动态循环方式对三元混合物进行分离,分离过程分为 2 种操作状态。首先进入操作状态 1,在关闭出料阀门的情况下打开 MV 进料阀,新鲜进料进入 MV,进料完成后关闭 MV 进料阀门;然后进入操作状态 2,打开 MV 的出料阀向精馏塔提供进

收稿日期:2023-02-26;修回日期:2023-06-06

作者简介:王明军(1979-),男,本科,高级工程师,研究方向为油气田地面工程技术管理,wangmingjun8@126.com;孙兰义(1972-),男,博士,教授,研究方向为系统能量分析与优化、过程强化技术,通讯联系人,sunlanyi@upc.edu.cn。

料,精馏塔的中间采出返回 MV 中,塔顶连续采出轻组分 A 而重组分 C 在塔底连续出料,同时确保塔顶馏出物和塔底产物的纯度达到所需的产品规格^[9-10]。

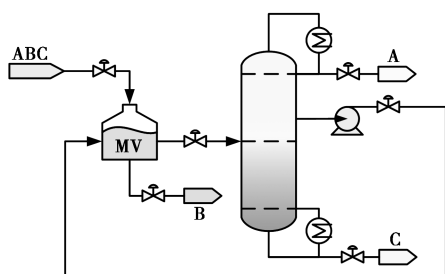


图 1 半连续精馏

半连续精馏作为分离领域的 PI 技术,已经在许多待分离物系中被广泛研究。Phimister 等^[8]提出了一种新型半连续萃取精馏方案,其方案中的设备主要包含一座精馏塔和一些储罐,并以水作为萃取剂分离甲醇-丙酮混合物,结果表明该方案能实现共沸物的分离。同时,Phimister 等^[8]也提出了一种半连续变压精馏工艺,旨在通过使用一座精馏塔对水-四氢呋喃共沸混合物进行分离。这种半连续变压精馏工艺表现出了较好的性能,适用于水和四氢呋喃等易于分离的体系。Adams 等^[9]采用半连续反应精馏以乙醛和丙二醇反应为体系,分离出高纯度的 2,4-二甲基-1-3-二氧环戊烷,证明半连续精馏具备应用于反应过程的潜力。Tabari 等^[10]比较了传统非均相共沸精馏和半连续精馏分离乙酸-水共沸物的年总费用(TAC),模拟结果证实半连续精馏更具竞争力。

半连续精馏通过消除一座精馏塔可以显著降低工艺的设备成本,但另一方面,由于循环物流的存在,该过程的操作成本高于相应的传统连续精馏。对于三元非共沸混合物的分离,通过多次物流循环,中间组分逐渐达到所需纯度要求,因此进料的中间组成比例将影响物流循环次数,从而影响半连续精馏过程的经济性。本研究以甲酸甲酯-甲醇-水体系为分离对象,采用传统连续精馏、隔壁塔精馏和半连续精馏技术进行分离。通过多目标遗传算法对关键操作参数进行优化,基于优化结果对半连续精馏添加组成控制结构进行动态模拟,并比较半连续精馏与传统连续精馏和隔壁塔精馏的各项评价指标。同时,考虑进料中间组成对半连续精馏过程的经济性影响,并基于 TAC 确定其适宜的年处理量范围。

1 评价指标

本文将对提出的所有流程进行性能评价,主要从产品单位能耗(GEC)、CO₂ 排放量([CO₂]_{Emiss})和 TAC 3 方面分析。

(1) TAC 计算

TAC 主要包括操作费用和设备投资费用,其计算公式^[11-12]如下:

$$\text{TAC} = \text{设备投资费用} / \text{投资回收期} + \text{操作费用} \quad (1)$$

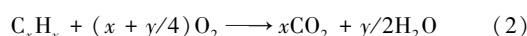
详细的费用计算公式见表 1^[13-14]。

表 1 经济和设备尺寸定义基础

项目	定义
高压蒸汽/元	9.88/GJ[4.1 MPa(G), 254℃]
中压蒸汽/元	8.22/GJ[1 MPa(G), 184℃]
低压蒸汽/元	7.78/GJ[0.5 MPa(G), 160℃]
塔高(H)/m	$(N_T/0.75-1) \times 0.6096+6$
塔壳费用/元	$\text{CEPCI}/119 \times 937.636 \times D_T^{1.066} \times H_T^{0.802} \times (2.18+F_C)$
塔板费用/元	$\text{CEPCI}/119 \times 97.243 \times D_T^{1.55} \times H_T \times F_C$
投资回收期/年	3
CEPCI	567.5
年操作时间/h	8000
换热器费用/元	$\text{CEPCI}/119 \times 474.668 \times D_T^{1.066} \times A^{0.65} \times (2.29+F_C)$
换热器面积(A)/m ²	$Q/(U \times \Delta T)$
冷冻水/元	4.43/GJ(15℃)
冷却水/元	0.354/GJ

(2) [CO₂]_{Emiss} 计算

精馏过程的环保性可通过 CO₂ 排放量进行评价。通常情况下,CO₂ 主要来自煤炭、天然气和燃料油的燃烧。精馏塔中的再沸器热源主要来自蒸汽,而蒸汽来自锅炉等设备燃烧所得。假设燃料完全燃烧,不产生 CO,因此燃料燃烧时发生的化学反应公式^[15-16]如下:



式中: x 为燃料中碳原子的个数; y 为燃料中氢原子的个数。

在上述假设下进一步计算 CO₂ 的排放量(kg/h)如公式(3)^[17]所示:

$$[\text{CO}_2]_{\text{Emiss}} = (Q_{\text{Fuel}}/\text{NHV})(\text{C}\%/100)\alpha \quad (3)$$

式中: Q_{Fuel} 为燃料燃烧所释放的热量,kW; $\text{C}\%$ 为燃料中 C 元素的百分比;NHV 为一个单位燃料燃烧所

释放的热量, kJ/kg; α 为 CO_2 和 C 的摩尔分子质量的比值 3.67。燃烧物质不同则 NHV 和 C% 不同, 本研究以燃料油为原料, 其 NHV 和 C% 分别为 39 771 kJ/kg 和 86.5%。并假定热效率为 0.8^[18], 计算公式如下:

$$Q_{\text{Fuel}} = Q_{\text{Proc}}/0.8 \quad (4)$$

(3) GEC 计算

GEC^[19-21] 为产品所消耗的单位能耗, kJ/mol。其反映了生产 1 mol 产品所需的能量, 并且该能量消耗函数 GEC 可在多种工艺中运用, 计算公式如下:

$$\text{GEC} =$$

$$(M_0 Q_{R0} + M_1 Q_{R1} + M_2 Q_{R2} + m Q_{C0} + m Q_{C1} + m Q_{C2})/D_1 \quad (5)$$

式中: M_0 、 M_1 、 M_2 为高压蒸汽系数、中压蒸汽系数和低压蒸汽系数, 数值为 1.280、1.065、1.000^[19]; Q_{R0} 、 Q_{R1} 、 Q_{R2} 为工艺流程中每个精馏塔的再沸器热负荷, kW; Q_{C0} 、 Q_{C1} 、 Q_{C2} 为工艺流程中每个精馏塔的冷凝器热负荷, kW; D_1 为所需产品的流出流量, mol/s; 系数 m 表示再沸器与冷凝器之间的价格差距, 其值等于冷却公用工程费用与加热公用工程费用的比值。

2 过程模拟

甲酸甲酯、甲醇和水构成了化学工业中最为常见的三元体系之一。这种三元混合物在药物中间体生产、甲酸甲酯及其下游产品生产等领域中被广泛应用。因此有效地分离这种混合物对于提高生产效率和降低生产成本起着至关重要的作用^[22]。本研究基于甲酸甲酯-甲醇-水体系不同进料的中间组成, 即甲酸甲酯/甲醇/水的低中间组成 45/10/45 (摩尔分数, 下同)、中等中间组成 33/33/34 和高中间组成 10/80/10, 分别采用半连续精馏、传统连续精馏和隔壁塔精馏分离三元混合物。然后对不同分离过程进行优化, 并在不同年处理量下, 从不同指标的角度比较了传统连续精馏和隔壁塔精馏与半连续精馏设计, 进一步探究了中间组成变化对分离过程经济性的影响。

2.1 传统连续精馏

传统连续精馏流程如图 2 所示。以中等中间组成 (33/33/34) 为例, 在 Aspen Plus 中进行稳态模拟, 物性方法选择 NRTL, 要求水的摩尔纯度为 99%, 甲酸甲酯的摩尔纯度为 99%, 甲醇的摩尔纯度为 99%。

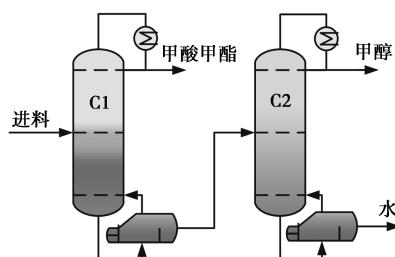


图 2 传统连续精馏流程

采用多目标优化传统连续精馏过程需要设置多个优化变量的操作范围。这些优化变量的范围设置直接影响计算时长, 因此通过灵敏度分析确定各操作变量的操作范围, 在不影响最优解的情况下取得传统连续精馏过程的多目标遗传算法的高效运行^[23-24]。灵敏度分析结果设计变量范围如表 2 所示。

表 2 设计变量优化范围

设计变量	范围		变量类型
	C1	C2	
理论板数 (N)	[44, 61]	[19, 41]	整型
进料位置 (N_F)	[41, 51]	[11, 31]	整型
回流比 (R)	[1, 5]	[0.7, 2.1]	实型
馏出物流量 (D)/(kmol·h ⁻¹)	[5.1, 6.7]	[6.3, 6.8]	实型

利用多目标遗传算法对传统连续精馏分离甲酸甲酯-甲醇-水流程进行优化, 使用 200 个个体数, 突变分数为 0.15, 交叉分数为 0.85, 运行 300 代。基于每个目标函数和约束条件, 从 Pareto 解集中选择 100 个解。

(1) 优化目标和约束条件

在优化甲酸甲酯-甲醇-水的分离过程中, 采用传统连续精馏方法, 并设定甲酸甲酯、甲醇、水的摩尔纯度为约束条件, 以 TAC、 $[\text{CO}_2]_{\text{Emiss}}$ 和 GEC 为优化目标, 进行多目标优化。选择这 3 个目标函数的原因如下: 首先, 从经济角度出发, 工艺过程应该具有最小的 TAC 费用; 其次, 为直观地理解生产 1 mol 的产品需要多少能量, 采用 GEC 作为指标; 最后, CO_2 排放量可以评估工艺过程的可持续性。

优化目标: TAC、 $[\text{CO}_2]_{\text{Emiss}}$ 和 GEC 最小

约束条件: 水摩尔纯度 ≥ 0.99 ; 甲酸甲酯摩尔纯度 ≥ 0.99 ; 甲醇摩尔纯度 ≥ 0.99

(2) 优化结果

图 3 为 GEC、 $[\text{CO}_2]_{\text{Emiss}}$ 和 TAC 之间的关系, 优化结果如表 3 所示。

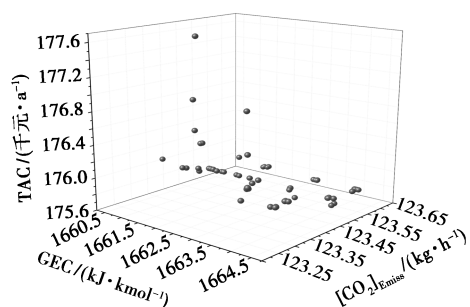


图 3 GEC- $[CO_2]_{Emiss}$ -TAC 优化结果

表 3 优化结果

	C1	C2
进料位置(N_F)	42	22
理论板数(N)	46	28
馏出物流量(D)/($kmol \cdot h^{-1}$)	6.59	6.56
回流比(R)	2.8385	0.9709
TAC/(千元· a^{-1})		175.34
$[CO_2]_{Emiss}$ /($kg \cdot h^{-1}$)		123.21
GEC/($kJ \cdot kmol^{-1}$)		1663.21

分别对连续精馏进料流量为 10、5、1、0.5 $kmol/h$ 进行稳态建模和优化,优化目标结果如表 4 所示。

表 4 不同进料流量的优化结果

进料流量/ ($kmol \cdot h^{-1}$)	GEC/ ($kJ \cdot kmol^{-1}$)	$[CO_2]_{Emiss}$ / ($kg \cdot h^{-1}$)	TAC/ (千元· a^{-1})
0.5	39.86	3.00	43.91
1	148.23	9.65	49.29
5	398.63	29.96	74.33
10	865.75	63.58	115.12

2.2 隔壁塔精馏

隔壁塔精馏分离甲酸甲酯-甲醇-水三元混合物流程如图 4(a) 所示,在 Aspen Plus 过程模拟软件中选用 RadFrac 模型并基于热力学等效模型对分离三元混合物的流程进行模拟,如图 4(b) 所示。

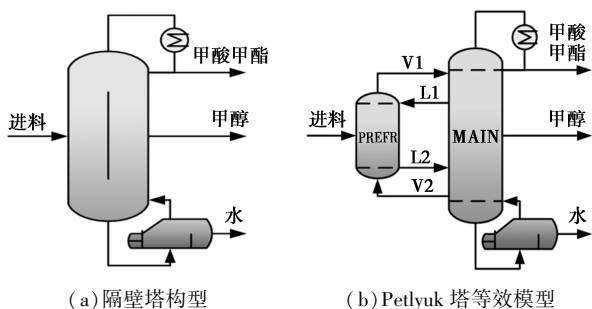


图 4 分离甲酸甲酯-甲醇-水三元混合物流程图

灵敏度分析结果设计变量范围如表 5 所示。

表 5 设计变量优化范围

设计变量	优化范围	变量类型
中间连接物流 L1 抽出位置(N_{L1})	[19,42]	整型
中间连接物流 V2 抽出位置(N_{V2})	[52,66]	整型
进料位置(N_F)	[7,31]	整型
主塔理论板数(N_{MAIN})	[54,81]	整型
侧线采出位置(N_{side})	[41,53]	整型
中间连接物流 L1 流量(F_{L1})/($kmol \cdot h^{-1}$)	[2.5,4.7]	实型
中间连接物流 V2 流量(F_{V2})/($kmol \cdot h^{-1}$)	[11,15]	实型
回流比(R)	[1,5]	实型
馏出物流量(D)/($kmol \cdot h^{-1}$)	[5,7]	实型
侧线采出流量(F_{side})/($kmol \cdot h^{-1}$)	[5,7]	实型

多目标遗传算法优化 TAC、GEC 和 $[CO_2]_{Emiss}$ 之间的关系如图 5 所示,优化结果如表 6 所示。

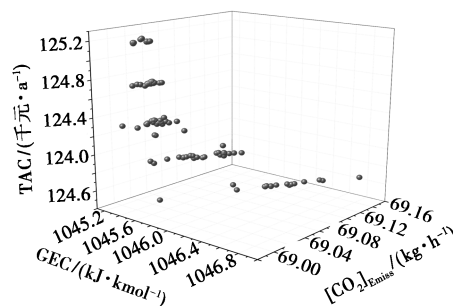


图 5 GEC- $[CO_2]_{Emiss}$ -TAC 优化结果

表 6 优化结果

参数	数值
预分馏塔	—
理论板数(N_{Pr})	17
进料位置(N_F)	15
主塔	—
中间连接物流 V2 流量(F_{V2})/($kmol \cdot h^{-1}$)	11.79
中间连接物流 L1 流量(F_{L1})/($kmol \cdot h^{-1}$)	2.42
理论板数(N_{MAIN})	60
侧线采出位置(N_{Side})	43
中间连接物流 L1 抽出位置(N_{L1})	40
中间连接物流 V2 抽出位置(N_{V2})	56
回流比(R)	2.3352
侧线采出流量(F_{Side})/($kmol \cdot h^{-1}$)	6.54
馏出物流量(D)/($kmol \cdot h^{-1}$)	6.62
$[CO_2]_{Emiss}$ /($kg \cdot h^{-1}$)	69.02
TAC/(千元· a^{-1})	123.48
GEC/($kJ \cdot kmol^{-1}$)	1045.50

分别对连续精馏进料流量为 10、5、1、0.5 kmol/h 进行稳态建模和优化,最终优化目标结果如表 7 所示。

表 7 不同进料流量的优化结果

进料流量/ (kmol·h ⁻¹)	GEC/ (kJ·kmol ⁻¹)	[CO ₂] _{Emiss} / (kg·h ⁻¹)	TAC/ (千元·a ⁻¹)
0.5	26.28	1.73	30.99
1	67.05	6.11	35.36
5	262.75	17.34	52.33
10	560.12	40.33	83.05

2.3 半连续精馏

半连续精馏是一种分离甲酸甲酯-甲醇-水三元混合物的过程,该过程由一个精馏塔和一个 MV 组成,其流程如图 6 所示。轻组分甲酸甲酯和重组分水从精馏塔采出,MV 中采出中间组分甲醇。需要注意的是,稳态模拟仅限于操作状态 2 的开始,即 MV 完成进料后,但 MV 不出料的状态。

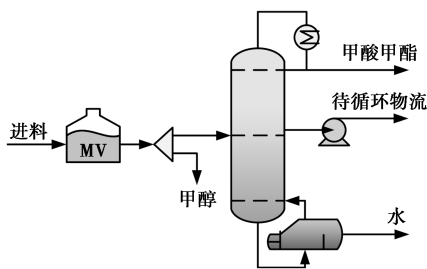


图 6 半连续精馏流程

半连续精馏过程的设计规定和进料条件为:要求轻组分产品甲酸甲酯的摩尔纯度为 99%,重组分产品水的摩尔纯度为 99%,中间组分产品甲醇的摩尔纯度为 99%;进料组成甲酸甲酯 33%、甲醇 33%、水 34%,处理量为 100 kmol。

灵敏度分析结果设计变量范围如表 8 所示。

表 8 设计变量优化范围

设计变量	范围	变量类型
回流比(R)	[1,4]	实型
馏出物流量(D)/(kmol·h ⁻¹)	[7.7,8.6]	实型
侧线采出流量(F_{Side})/(kmol·h ⁻¹)	[11,16]	实型
侧线采出位置(N_{Side})	[21,51]	整型
进料位置(N_F)	[11,25]	整型
理论板数(N)	[31,61]	整型

GEC、TAC 和 [CO₂]_{Emiss} 之间的关系如图 7 所示,优化结果如表 9 所示。

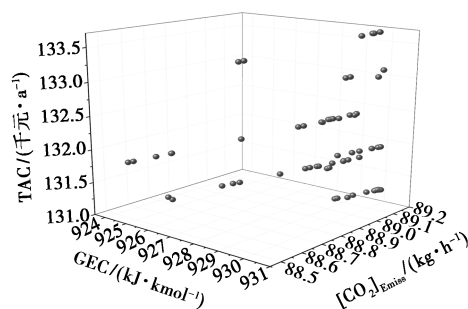


图 7 GEC-[CO₂]_{Emiss}-TAC 优化结果

表 9 优化结果

参数	数值
理论板数(N)	37
馏出物流量(D)/(kmol·h ⁻¹)	8.01
侧线采出流量(F_{Side})/(kmol·h ⁻¹)	14.99
回流比(R)	2.6205
进料位置(N_F)	31
侧线采出位置(N_{Side})	34
TAC/(千元·a ⁻¹)	131.25
GEC/(kJ·kmol ⁻¹)	925.25
[CO ₂] _{Emiss} /(kg·h ⁻¹)	88.62

为了研究半连续精馏过程的整个操作模式,并满足各产品的纯度要求,本文采用 Aspen Plus Dynamics (APD) 动态模拟方法,将稳态模拟结果导入该模拟平台中。在 APD 中,采用基于 PID 的组成控制结构来控制三元混合物中各组分的摩尔纯度,以满足产品纯度的要求^[25]。需要注意的是,半连续精馏的稳态模拟只能代表操作状态 2 的开始,因此采用 APD 动态模拟对整个操作模式进行研究是必要的。

(1) 控制结构

为了进行动态模拟,需要在稳态模拟中添加适当的泵和阀门来模拟流程中的动态行为。此外,还需要为精馏塔回流罐、塔釜和 MV 设置合适的持液体积,以模拟实际操作中的操作状态。为了保证产品纯度,通过组成控制器分别调控塔底重组分产品水摩尔纯度和调控塔顶轻组分产品甲酸甲酯摩尔纯度。最后,将稳态模拟流程以压力驱动方式导入到 APD 中,以实现动态模拟。

在 APD 中,首先将待循环物流与 MV 相连接,形成循环物流,然后添加控制结构,具体内容如下:

- ①再沸器热负荷控制塔釜液位(正作用);
- ②塔底产品采出量控制重组分水摩尔纯度(正

作用)；

③塔顶产品采出量控制轻组分甲酸甲酯摩尔纯度(正作用)；

④精馏塔进料量控制回流罐液位(反作用)；

⑤冷凝器负荷控制塔顶压力(反作用)；

⑥精馏塔进料中间组分甲醇组成和循环物流中间组分甲醇组成串级控制循环物流流量(反作用)。

控制结构如图 8 所示。

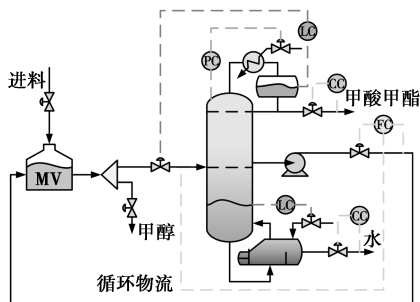
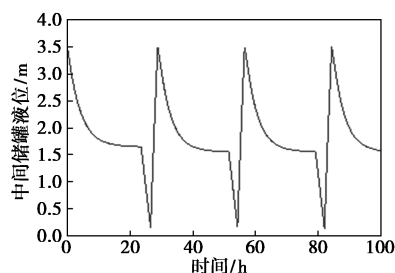


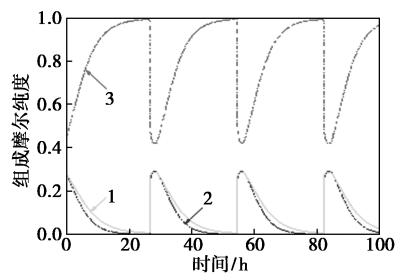
图 8 半连续精馏组成控制结构

(2) 控制结果

图 9(a) 和 9(b) 显示了 MV 的液位和组成摩尔纯度变化情况。首先, 进入操作状态 1, MV 开始进料, 直至液位达到所需处理量, 然后关闭进料阀门。在操作状态 2 的开始阶段, 重组分水含量和轻组分甲酸甲酯含量较高, 因此塔底和塔顶的产品流量较大, MV 液位快速下降。由于塔顶和塔底产品的不断采出, 轻组分甲酸甲酯和重组分水含量减少。并且为保证产品纯度, 塔底和塔顶流量逐渐减小。而



(a) MV 的液位动态图



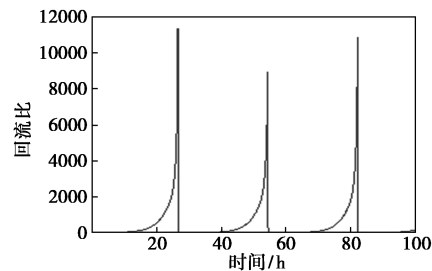
1—水; 2—甲酸甲酯; 3—甲醇

(b) MV 的组成分布动态图

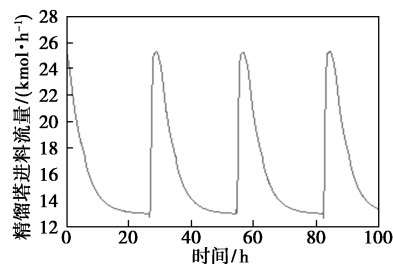
图 9 MV 的液位和组成分布动态图

MV 采出的甲醇摩尔纯度不断提高, 液位缓慢降低, 直至达到纯度要求。进入操作状态 3 中, MV 液位下降迅速, 这是由于开启了 MV 出料阀门, 产品甲酸被快速采出。但 MV 中必须保留一定液相, 避免 MV 中液相全部采出导致停车, 因此需要设定最低液位。当 MV 液位下降至最低液位时, 关闭 MV 出料阀门, 下一轮操作状态 1 开始。

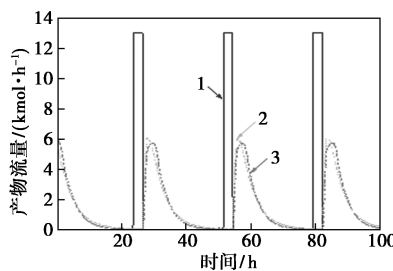
图 10 分别展示了塔顶和塔底产物甲酸甲酯和



(a) 回流比动态图

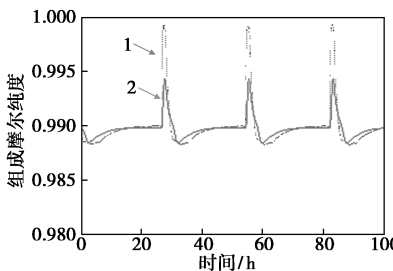


(b) 塔进料流量动态图



1—中间储罐产物; 2—塔底产物; 3—塔顶馏出物

(c) 产物流量动态图



1—塔顶馏出物甲酸甲酯; 2—塔底产物组成水

(d) 组成分布动态图

图 10 随时间变化的回流比、塔进料流量、产物流量和塔顶馏出物甲酸甲酯摩尔纯度和塔底产物水摩尔纯度的动态图

水的摩尔纯度、进料流量、精馏塔回流比。在操作状态 2 中, MV 中的甲酸甲酯和水的摩尔纯度逐渐降低,产生这种现象的原因是轻组分甲酸甲酯和重组分水的不间断采出。如图 10(a) 所示,需要逐渐增加回流比减少由于产品采出导致的精馏塔采出产物纯度的波动。同时回流比减小导致回流罐液位下降,进而使精馏塔进料流量减小。随着进料流量的减小,塔顶和塔底产物流量也逐渐减小,如图 10(b)、10(c) 所示。由图 10(d) 可得,采用组成控制系统能保证塔顶产物和塔底产物的摩尔纯度要求。

图 11 为热负荷动态图。依据动态图通过积分计算一个周期所消耗的平均热负荷 \bar{Q} , 如公式(6) 所示。然后根据 $[CO_2]_{Emiss}$ 、GEC 和 TAC 的计算公式得出对应的数值,计算结果如表 10 所示。

$$\bar{Q} = \left[\int_{t_1}^{t_2} Q(t) dt \right] / (t_2 - t_1) \quad (6)$$

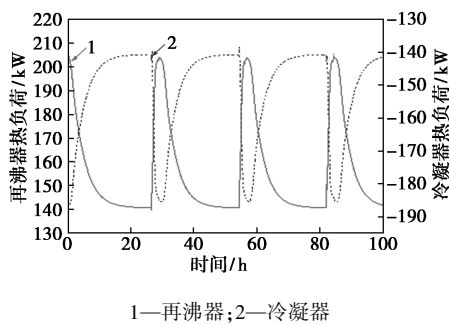


图 11 热负荷动态图

表 10 半连续精馏优化目标实际结果

参数	GEC/ (kJ·kmol ⁻¹)	[CO ₂] _{Emiss} / (kg·h ⁻¹)	TAC/ (千元·a ⁻¹)
数值	873.38	56.09	94.13

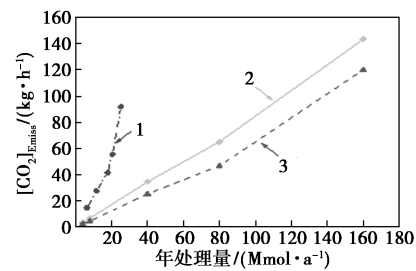
对不同处理量下的半续精馏进行了稳态模拟和多目标遗传算法优化,处理量分别为 20、40、60 和 80 kmol。然后,将优化结果导入到 APD 中,并添加组成控制结构,以进行动态模拟。最终,得到了如表 11 所示的优化目标结果。

表 11 不同处理量优化目标结果

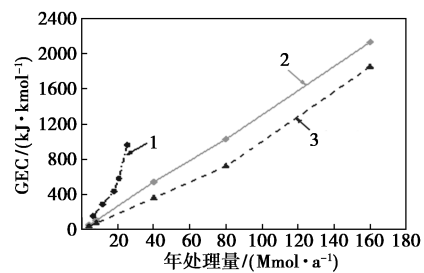
处理量/ kmol	GEC/ (kJ·kmol ⁻¹)	[CO ₂] _{Emiss} / (kg·h ⁻¹)	TAC/ (千元·a ⁻¹)
20	151.85	9.76	24.47
40	380.66	24.44	47.937
60	481.55	30.97	60.23
80	664.15	42.71	77.62

2.4 经济性分析

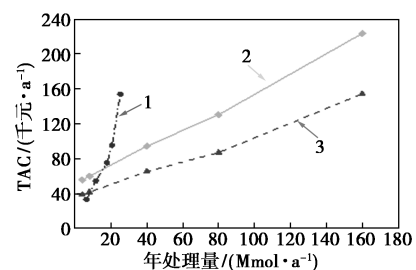
针对低中间组成(45/10/45)的情况,图 12 显示了不同年处理量下,隔壁塔精馏、传统连续精馏、和半连续精馏的 GEC、[CO₂]_{Emiss} 和 TAC 结果。由图 12(a) 和 12(b) 可得,半连续精馏的 GEC 和 [CO₂]_{Emiss} 一直大于传统连续精馏和隔壁塔精馏。从图 12(c) 可以看出,传统连续精馏和隔壁塔精馏的 TAC 增长速率小于半连续精馏的 TAC 增长速率。高于 15.78 Mmol/a 的处理量时,隔壁塔精馏和传统连续精馏比半连续精馏更具优势;处于 8.52~15.78 Mmol/a 的处理量时,传统连续精馏的经济最差,而隔壁塔精馏最具竞争力;低于 8.52 Mmol/a 的处理量时,隔壁塔精馏和传统连续精馏不如半连续精馏。上述结果表明,进料为低中间组成时,半连续精馏的性能受到年处理量的限制,因此需要选择合适的操作方案。



(a) [CO₂]_{Emiss} 结果



(b) GEC 结果



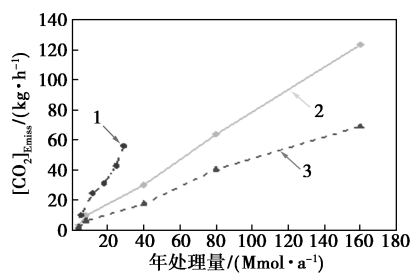
(c) TAC 结果

1—半连续精馏;2—传统连续精馏;3—隔壁塔精馏

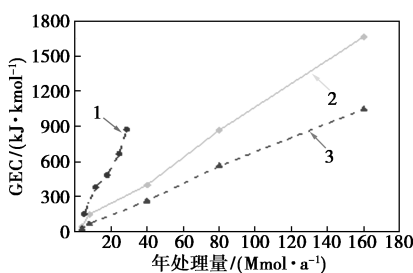
图 12 低中间组成分离方法经济性比较

针对中等中间组成(33/33/34)的情况,图 13 显示了不同年处理量下,隔壁塔精馏、传统连续精馏

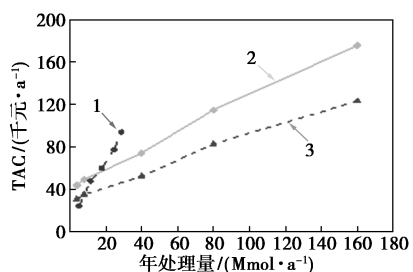
和半连续精馏的 GEC 、 $[CO_2]_{Emiss}$ 和 TAC 结果。由图 13(a) 和 13(b) 可得,半连续精馏相较于传统连续精馏和隔壁塔精馏,随着年处理量的增加,其 GEC 和 $[CO_2]_{Emiss}$ 一直最大,且由计算公式可知,两个评价指标均与热负荷成正比,推断传统连续精馏和隔壁塔精馏的操作费用低于半连续精馏操作费用。从图 13(c) 可以看出,传统连续精馏和隔壁塔精馏的 TAC 增长速率小于半连续精馏的 TAC 增长速率,且隔壁塔精馏与半连续精馏在年处理量为 8.23 Mmol 时 TAC 相等,半连续精馏与传统连续精馏在年处理量为 15.21 Mmol 时 TAC 相等。高于 15.21 Mmol/a 的处理量时,传统连续精馏和隔壁塔精馏均优于半连续精馏;处于 8.23 ~ 15.21 Mmol/a 的处理量时,传统连续精馏的 TAC 最大,而隔壁塔精馏的 TAC 最小;低于 8.23 Mmol/a 的处理量时,半连续精馏 TAC 最低。



(a) $[CO_2]_{Emiss}$ 结果



(b) GEC 结果



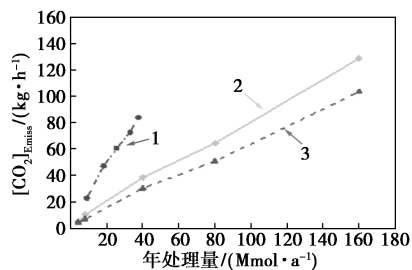
(c) TAC 结果

1—半连续精馏;2—传统连续精馏;3—隔壁塔精馏

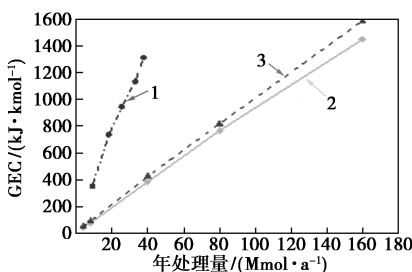
图 13 中等中间组成分离方法经济性比较

针对高中间组成 (10/80/10) 的情况,图 14 显示了不同年处理量下,隔壁塔精馏、传统连续精馏和

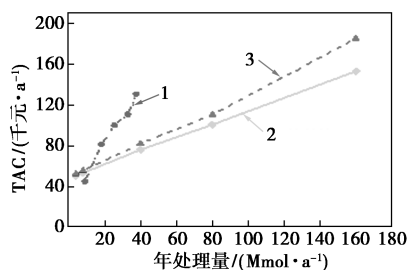
半连续精馏的 GEC 、 $[CO_2]_{Emiss}$ 和 TAC 结果。由图 14(a) 和 (b) 可得,半连续精馏与传统连续精馏和隔壁塔精馏相比,随着年处理量的增加, $[CO_2]_{Emiss}$ 和 GEC 一直处于两者的上方。从图 14(c) 可以看出,传统连续精馏和隔壁塔精馏的 TAC 增长速率小于半连续精馏 TAC 增长速率,且隔壁塔精馏与半连续精馏在年处理量为 12.63 Mmol 时 TAC 相等,半连续精馏与传统连续精馏在年处理量为 11.74 Mmol 时 TAC 相等。因此高于 12.63 Mmol/a 的处理量时,半连续精馏没有优势;处于 11.74 ~ 12.63 Mmol/a 的处理量时,传统连续精馏最有竞争力,隔壁塔精馏的性能最差;低于 11.74 Mmol/a 的处理量时,半连续精馏相较于传统连续精馏和隔壁塔精馏最有优势。



(a) $[CO_2]_{Emiss}$ 结果



(b) GEC 结果



(c) TAC 结果

1—半连续精馏;2—传统连续精馏;3—隔壁塔精馏

图 14 高中间组成分离方法经济性比较

由图 12、图 13 和图 14 的半连续精馏年处理上限可以看出,相较于隔壁塔精馏,随着中间组成甲烷含量的减小,半连续精馏适宜年处理量上限值分别为 12.63、8.52、8.23 Mmol,此时在高中间组成条件

下半连续精馏更有优势。与传统连续精馏相比,半连续精馏适宜年处理量上限值分别为 11.74、15.78、15.21 Mmol 因此当为低中间组成时,半连续精馏年处理量最大,更有优势。

3 结论

本文针对甲酸甲酯-甲醇-水体系分别采用半连续精馏、传统连续精馏和隔壁塔精馏进行分离模拟研究,分析进料中间组成对分离过程经济性的影响。首先基于多目标遗传算法对半连续精馏、传统连续精馏和隔壁塔精馏过程的关键操作参数进行优化,搜寻投资小、能耗低的流程;然后对优化后的半连续精馏过程添加控制结构进行动态模拟。研究结果发现,相较于传统连续精馏,当进料组成为低中间组成时,半连续精馏过程的年处理量达到最大为 15.78 Mmol,具备更强的竞争力。而半连续精馏过程与隔壁塔精馏过程对比时,在高中间组成的条件下,半连续精馏过程的年处理量达到最大为 12.63 Mmol,更具有优势。只有当年处理量为 8.23 Mmol 时,无论中间组成的比例大小,半连续精馏均要优于传统连续精馏和隔壁塔精馏。

参考文献

- [1] Anton A, Kiss A. Distillation technology-still young and full of breakthrough opportunities[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(4): 479-498.
- [2] Li H, Wu Y, Li X, *et al.* State-of-the-art of advanced distillation technologies in china[J]. Chemical Engineering and Technology, 2016, 39(5): 815-833.
- [3] 任海伦, 安登超, 朱桃月, 等. 精馏技术研究进展与工业应用[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1606-1626.
- [4] 杨林. 对化工精馏高效节能技术开发与应用探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016, 36(7): 124-125.
- [5] Keil F J. Process intensification[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2018, 34(2): 135-200.
- [6] 余思凡. 精馏节能技术在化工生产上的应用[J]. 中山大学研究生学刊, 2017, 38(1): 27-40.
- [7] Van Gerven T, Stankiewicz A. Structure, energy, synergy, time—The fundamentals of process intensification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(5): 2465-2474.
- [8] Phimister J R, Seider W D. Semicontinuous, middle-vessel distillation of ternary mixtures[J]. AIChE Journal, 2000, 46(8): 1508-1520.
- [9] Adams II T A, Pascall A. Semicontinuous thermal separation systems[J]. Chemical Engineering & Technology, 2012, 35(7): 1153-1170.
- [10] Tabari A, Ahmad A. A semicontinuous approach for heterogeneous azeotropic distillation processes[J]. Computers & Chemical Engineering, 2015, 73: 183-190.
- [11] Sun L, Li J, Liu X, *et al.* Reducing energy consumption in propylene-propane separation with heat coupled distillation[C]. Advanced Materials Research, 2011: 500-503.
- [12] Douglas J M. Conceptual design of chemical processes[M]. New York: McGraw-Hill, 1988: 23-68.
- [13] CEPCI. CEPCI annual index for 2017[J]. Chemical Engineering, 2019, (3): 84.
- [14] Olujić Z, Sun L, De Rijke A, *et al.* Conceptual design of an internally heat integrated propylene-propane splitter[J]. Energy, 2006, 31(15): 3083-3096.
- [15] Jana A K. An internal thermal integration arrangement for multicomponent batch rectifier: Feasibility and analysis[J]. Energy, 2016, 115: 230-237.
- [16] Gadalla M A, Olujić Z, Jansens P J, *et al.* Reducing CO₂ emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(17): 6860-6870.
- [17] Gadalla M, Olujić Z, De Rijke A, *et al.* Reducing CO₂ emissions of internally heat-integrated distillation columns for separation of close boiling mixtures[J]. Energy, 2006, 31(13): 2409-2417.
- [18] Narraway L, Perkins J, Barton G. Interaction between process design and process control: Economic analysis of process dynamics[J]. Journal of Process Control, 1991, 1(5): 243-250.
- [19] You X, Gu J, Gerbaud V, *et al.* Optimization of pre-concentration, entrainer recycle and pressure selection for the extractive distillation of acetonitrile-water with ethylene glycol[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 177: 354-368.
- [20] You X, Rodriguez-Donis I, Gerbaud V. Low pressure design for reducing energy cost of extractive distillation for separating diisopropyl ether and isopropyl alcohol[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2016, 109: 540-552.
- [21] Zhu Z, Wang L, Ma Y, *et al.* Separating an azeotropic mixture of toluene and ethanol via heat integration pressure swing distillation[J]. Computers & Chemical Engineering, 2015, 76: 137-149.
- [22] Zhu Z, Li X, Cao Y, *et al.* Design and control of a middle vessel batch distillation process for separating the methyl formate/methanol/water ternary system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(10): 2760-2768.
- [23] Di Pretoro A, Montastruc L, Manenti F, *et al.* Flexibility analysis of a distillation column: Indexes comparison and economic assessment[J]. Computers & Chemical Engineering, 2019, 124: 93-108.
- [24] 郭庆东. 精馏塔工艺操作影响因素及对策[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(2): 93.
- [25] Pascall A, Adams II T A. Semicontinuous separation of dimethyl ether (DME) produced from biomass[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2013, 91(6): 1001-1021. ■