

基于反应精馏的甲酸全工艺流程优化与控制

董新懿¹, 郑凤于¹, 牛晓慧¹, 刘伯潭¹, 盖晓龙^{1,2*}

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;

2. 天津大学化学工程与低碳技术全国重点实验室, 天津 300350)

摘要: 采用反应精馏进行工艺过程强化, 结果表明反应精馏工艺能够有效提升过程的单程转化率至 70.81% 并且通过降低进料水酯比降低甲酸生产过程的能耗。针对强化工艺, 通过耦合随机优化策略遗传算法与甲酸工艺全流程模拟实现了工艺参数的优化, 得到了稳态最优解并验证了工艺参数优化策略的鲁棒性, 在此基础上基于稳态优化点设计了全流程控制结构, 通过进料扰动测试表明了控制结构的有效性。

关键词: 反应精馏; 过程强化; 过程优化; 过程控制; 共沸精馏

中图分类号: TQ021.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)05-0215-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.036

Optimization and control of reactive distillation based formic acid process

DONG Xin-yi¹, ZHENG Feng-yu¹, NIU Xiao-hui¹, LIU Bo-tan¹, GE Xiao-long^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology,

Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology,

Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The process intensification with reactive distillation can effectively improve the single-pass conversion rate of reactant to 70.81% and reduce energy consumption of formic acid production process by decreasing the water-ester ratio of the feed. In this work, stochastic algorithm-genetic algorithm was coupled with the full-process simulation of the formic acid process to realize parameters optimization. Optimal solution is obtained and the robustness of optimization strategy was verified. Based on the steady-state optimal solution, overall control structure was developed and the effectiveness of the control structure was tested by performing external disturbance test.

Key words: reactive distillation; process intensification; process optimization; process control; azeotropic distillation

甲酸甲酯(methyl formate, MF)水解法生产甲酸是目前广泛采用的甲酸工艺路线, 具体可以分为 3 种: BASF 工艺、Kemira-Leonard (K-L) 工艺和 USSR 工艺, 在 BASF 工艺中甲酸与水共沸物的分离通过引入二级胺如 *N,N*-二丁基甲酰胺作为萃取剂进行萃取并与后续精馏过程集成实现^[1]; Kemira-Leonard (K-L) 工艺在采用甲酸自催化反应器的基础上, 后续甲酸甲酯、甲醇、水与甲酸的分离采用四塔精馏实现, 其中甲酸与水共沸物的分离采用变压精馏实现; 而在前苏联开发的 USSR 工艺中甲酸甲酯的水解反应在反应精馏塔中实现, 在反应精馏塔的上部装填催化填料, 而在反应精馏塔的下部采用塔板实现甲酸的自催化过程, 其中甲酸与水共沸物的分离同样采用变压精馏实现。学者们针对上述工艺进行了系统研究, Sergio da Cunha 采用二异丙醚(diisopropyl ether, DIPE)作为萃取剂改进了 BASF 工艺, 并分别采用非均相反应精馏、隔壁精馏、反应隔壁精馏对 BASF 工艺进行了过程强化^[2]。Chua 等^[3]对 Kemira-Leonard (K-L) 工艺进行了系统参数优化并采用热

集成实现过程的节能降耗。Patle 等^[4]采用经验和分层策略初步发展了基于反应精馏的改进工艺流程控制策略, 但是在此工艺流程中并未涉及甲酸与水的进一步分离。此外, Felicia Januarlia Novita 采用隔壁精馏以及自热回收隔壁精馏对甲酸工艺过程进行了强化^[5-6]。

非均相反应精馏作为甲酸工艺过程强化的有效途径, 能够显著解决甲酸自催化反应器中反应原料甲酸甲酯单程转化率低、水酯比大造成的系统能耗高的难题, 对 Kemira-Leonard (K-L) 工艺能够起到显著的系统节能降耗作用, Kemira-Leonard (K-L) 工艺相比 BASF 工艺的优势在于在共沸物甲酸与水的分离过程中并无采用萃取剂, 因此能够保证产品的纯度要求。基于此本文中在 Kemira-Leonard (K-L) 工艺的基础上通过采用非均相反应精馏强化甲酸甲酯水解过程, 构建甲酸强化全流程工艺, 并针对此工艺的过程参数优化问题, 采用随机优化策略与全流程模拟耦合实现多参数的优化, 有效解决复杂的混合整数非线性优化难题。进一步的, 针对强化

收稿日期: 2026-01-09; 修回日期: 2026-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978218, U1862119)

作者简介: 董新懿(2004-), 女, 本科生; 盖晓龙(1988-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 通讯联系人, g_xiaolong1@126.com。

工艺流程发展了多回路控制结构,并通过进料扰动动态响应曲线表明甲酸强化工艺全流程控制结构的有效性和鲁棒性。

1 参数优化方法及控制策略

1.1 工艺流程描述

本研究在 Kemira-Leonard (K-L) 工艺的基础上,通过采用强酸性阳离子交换树脂催化甲酸甲酯水解反应,以非均相反应精馏实现甲酸甲酯水解,反应精馏塔釜产品进入甲醇分离塔进行甲醇分离,后续甲酸与水的共沸分离采用变压精馏实现,在高压塔塔顶与低压塔塔顶分别得到高纯度的水与甲酸产品,动力学模型描述如下^[7]:

$$r = k_0 \exp(-E/RT) \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{MF}] - ([\text{MA}][\text{FA}])/K}{([\text{MA}][\text{FA}])/K} \right) \quad (1)$$

$$k_0 = (6.530 \times 10^6) / [1 + (0.0869 \times [\text{H}_2\text{O}]^2)] \quad (2)$$

$$K = 0.4492 \exp(-251/T) \quad (3)$$

式中, r 为反应速率, $\text{kmol}/(\text{h} \cdot \text{kg})$; k_0 为反应动力学常数, $\text{m}^6/(\text{kmol} \cdot \text{h} \cdot \text{kg})$; $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{MF}]$ 、 $[\text{MA}]$ 和 $[\text{FA}]$ 分别表示 H_2O 、 MF 、 MA 和 FA 的摩尔浓度, kmol/m^3 ; K 为平衡常数; T 为反应温度, $^\circ\text{C}$ 。

该反应动力学型式为非标准的幂律形式,不能在 ASPEN 中直接输入,因此需要使用外接程序 Fortran 来编辑用户自定义动力学子程序,然后通过编译链接,嵌套到 Aspen 用户模型中,来实现用户自定义反应动力学计算反应速率。

在基于反应精馏的甲酸强化工艺流程模拟计算中,采用 UNIQUAC 模型来计算液相中各组分的活度系数,气相中由于含有强缔合组分甲酸,气相采用 Hayden-O'Connell 状态方程,用于准确描述甲酸在气相中二聚化作用。

1.2 工艺参数优化策略

基于反应精馏的甲酸强化工艺多参数优化问题中既包括整数变量例如塔级数、进料位置,也包括连续变量例如回流比、再沸器负荷等,以经济性指标年度总费用 (total annualized cost, TAC) 为目标函数时,优化问题为典型的混合整数非线性规划问题 (mixed integer nonlinear programming problem, MINLP), 优化问题表述如下:

$$\begin{aligned} \min \text{ Objective function } TAC = & f(N_{RD}, N_{F, MF}, N_{F, WATER}, N_{MA}, N_{F, MA}, RR_1, \\ & N_{HP}, N_{REC}, N_{F, HP}, RR_2, N_{LP}, N_{F, LP}, RR_3) \\ \text{s. t. } x_{FA} \geq 99 \text{ wt\%}, x_{MA} \geq 99.9 \text{ wt\%}, x_{H_2O} \geq 97 \text{ wt\%} \\ & \text{lower bound}_{N_{Ti}} \leq N_{Ti} \leq \text{upper bound}_{N_{Ti}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{lower bound}_{N_{Fi}} &\leq N_{Fi} \leq \text{upper bound}_{N_{Fi}} \\ \text{lower bound}_{R_i} &\leq R_i \leq \text{upper bound}_{R_i} \end{aligned} \quad \text{MESHR equations} \quad (4)$$

式中, TAC (total annualized cost) 为年度总费用; x_i 为组分 i 质量分数; N_{Ti} 为总塔级数; N_{Fi} 为进料位置; RD 为反应精馏塔; MA 为甲醇精馏塔; HP 为用于甲酸与水变压共沸精馏分离的高压精馏塔; LP 为用于甲酸与水变压共沸精馏分离的低压精馏塔。

解决上述优化问题的有效方法为耦合随机优化策略与严格流程模拟,在此优化策略中,遗传算法将决策变量传送给流程模拟进行流程模拟计算,流程模拟结果中的响应变量如再沸器负荷、冷凝器负荷、塔径、换热器面积等参数反馈到遗传算法进行目标函数的计算,遗传算法通过选择、交叉、变异等操作产生下一代个体进行进化,通过迭代寻优达到流程参数的最优解^[8],工艺流程的多参数严格优化策略如图 1 所示。

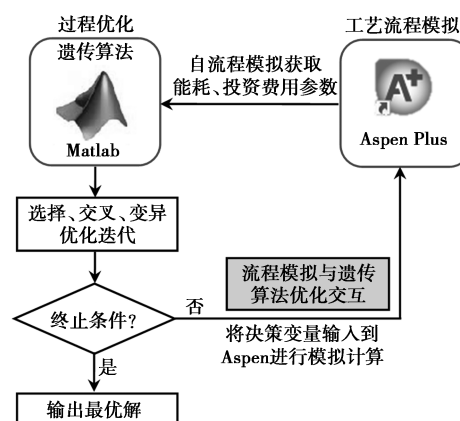


图 1 耦合遗传算法与流程模拟实现甲酸工艺全流程优化策略框架

1.3 工艺参数控制策略

针对基于非均相反应精馏的甲酸强化工艺过程,为了保证强化过程的平稳运行与克服外部干扰,需要设计有效的全流程控制结构,本文中基于 PI 多回路控制结构,设计了甲酸全流程的温度、压力、流量、物位控制回路,通过施加 +0.1% 的再沸器负荷 Q_R 变动从而采用灵敏度分析进行被控变量即精馏塔灵敏板温度的选择。控制器的调谐参数设置如下:液位控制器采用纯比例控制器,比例增益为 2;流量控制器采用比例积分控制器,其中比例增益 0.5,积分时间为 0.3 min;压力控制器采用比例积分控制器,其中比例增益为 20,积分时间为 12 min;温度控制器采用中继-反馈测试以及 Tyreus-Luyben 规则确定控制器调谐参数^[9-10]。

2 基于反应精馏甲酸强化工艺流程优化与控制结果讨论

采用遗传算法进行工艺参数的优化迭代曲线如图 2 所示,迭代优化曲线表明经过寻优迭代,迭代曲线逐渐收敛到全局最优解决,遗传算法可以找到基于反应精馏的甲酸强化工艺流程的最优工艺参数,进化迭代曲线表明了遗传算法的鲁棒性与有效性。

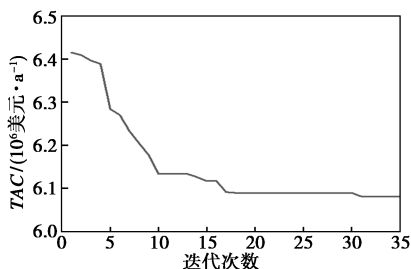


图 2 基于反应精馏的甲酸全流程遗传算法迭代曲线

上述经过耦合遗传算法与严格流程模拟得到的基于反应精馏的甲酸强化工艺流程优化工艺参数如图 3 所示,结果表明在反应精馏塔中甲酸甲酯 MF

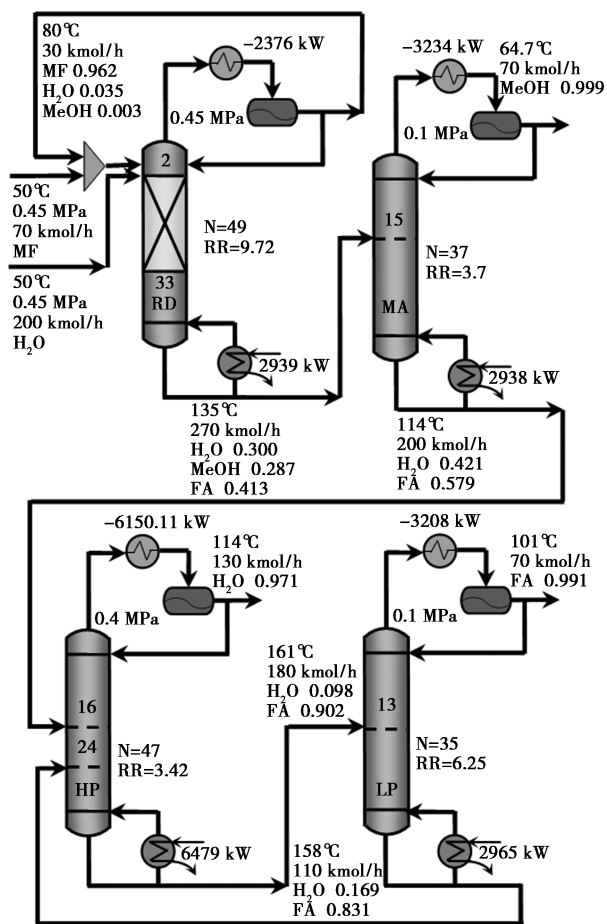


图 3 基于反应精馏的甲酸强化工艺流程工艺参数

的单程转化率达到 70.81%,显著高于 Kemira-Leonard (K-L) 工艺过程中甲酸自催化过程的单程转化率,并且在反应精馏塔中水酯比的降低会降低后续高压塔与低压塔的分能能耗,从而实现对甲酸工艺过程强化的目标。

以温度作为间接被控变量替代浓度直接测量,根据被控变量与操纵变量的配对,得到甲酸强化工艺流程比例-积分 (proportional integral, PI) 控制方案,在全流程控制方案中,引入前馈控制 Q/F 与温度控制构成串级控制回路以此提高系统克服进料扰动的能力,降低被控变量的超调量,全流程控制方案如图 4 所示。

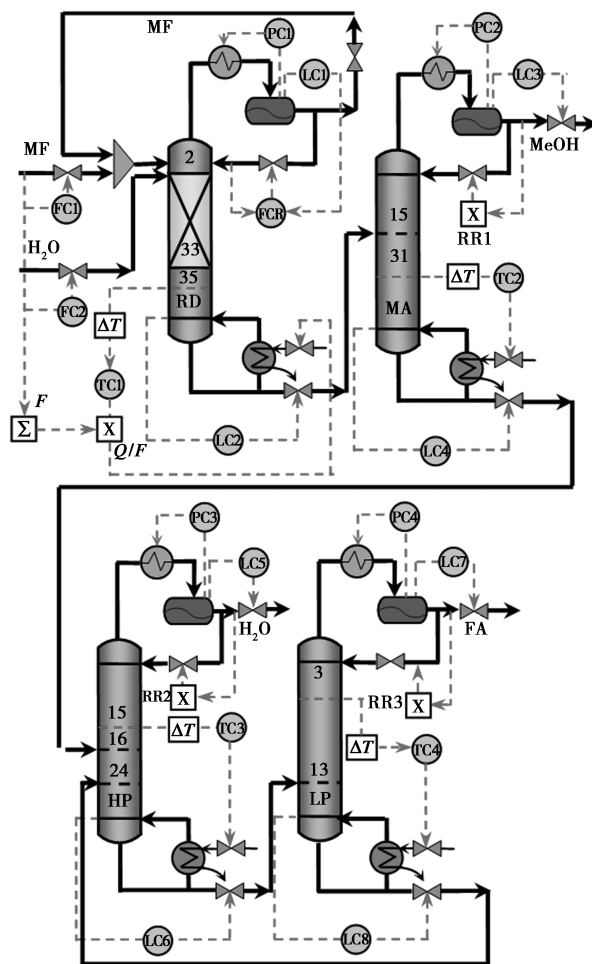


图 4 基于反应精馏的甲酸强化工艺流程全流程控制

经过中继反馈测试与 Tyreus-Luyben 规则确定温度控制器以及压力、流量、液位控制器的调谐参数以及正反作用如表 1 所示,其中 FC 为流量控制器,LC 为液位控制器,TC 为温度控制器,PC 为压力控制器。

表 1 全流程控制结构中控制器的调谐参数与正反作用

| | FC | LC | TC1 | TC2 | TC3 | TC4 | PC |
|--------------|-----|------|------|------|-------|-------|-----|
| 比例增益 | 0.5 | 2 | 0.6 | 3.65 | 18.58 | 12.93 | 20 |
| 积分时间/ min | 0.3 | 9999 | 13.2 | 9.24 | 6.6 | 7.92 | 12 |
| 控制器方向 | 反作用 | 正作用 | 反作用 | 反作用 | 反作用 | 反作用 | 反作用 |

在全流程控制结构的控制性能测试时,通过施加±10%的 MF 进料流量、±10%的 H₂O 进料流量和同时改变±10%的 MF、H₂O 进料流量的干扰对控制结构的动态性能进行评价。进料扰动是在过程稳态运行 0.5 h 后引入,通过塔顶压力、灵敏板温度、再沸器热负荷以及塔顶塔底液位的变化趋势来测试动态性能,动态响应曲线如图 5~图 7 所示。

甲酸强化工艺的动态响应结果表明,系统在受到进料扰动时,全流程 PI 控制结构显示出克服进料扰动的有效性与控制性能的鲁棒性。多回路 PI 控制方案的有效性和鲁棒性源于其通过巧妙配对的控制回路、前馈补偿参数调整,以及有效解耦和协调高度交互的变量,例如通过引入前馈控制回路,在进料扰动发生时,反应精馏塔的再沸器负荷能够做出及时响应,从而显著降低了进料扰动向下游分离塔

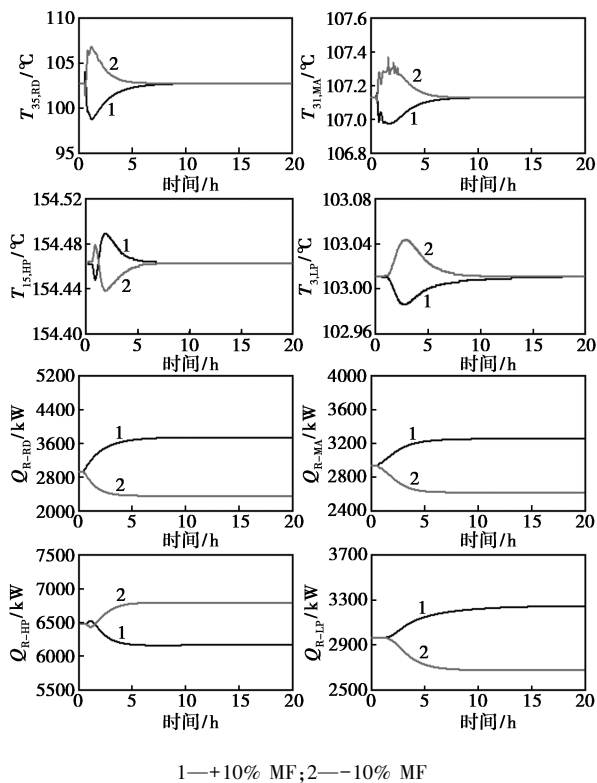


图 5 ±10% MF 进料流量扰动下甲酸强化工艺动态响应

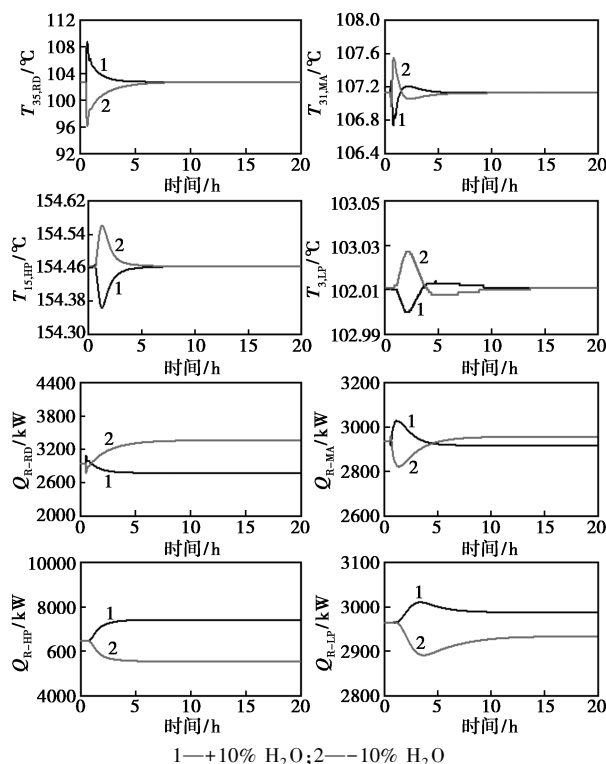


图 6 ±10% H₂O 进料流量扰动下甲酸强化工艺动态响应

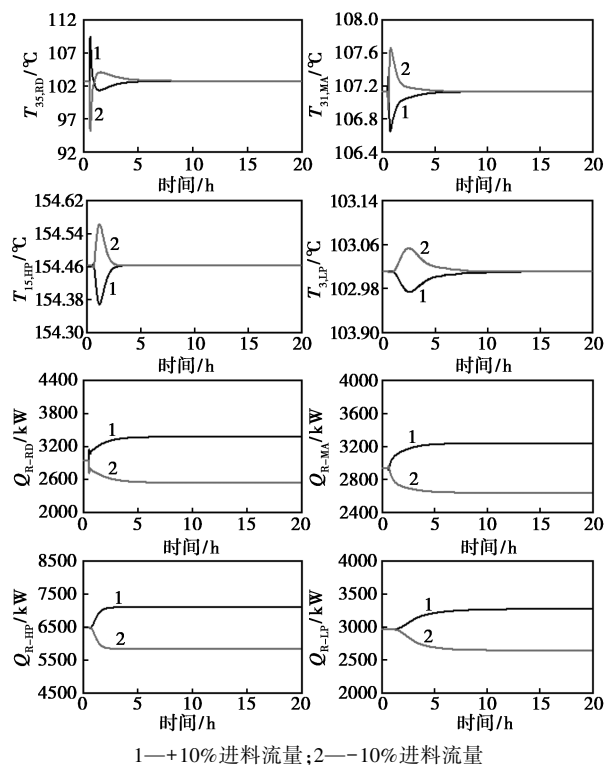


图 7 ±10% MF 和 H₂O 同时进料流量扰动下的动态响应

干扰传播作用。针对此类强耦合系统,通过系统地配对控制回路中被控变量与操纵变量以及控制器参

数调谐解决控制回路之间的交互作用,多回路PI为此类具有强交互作用的高度耦合系统提供了性能和模型复杂度之间的平衡,先进的控制(模型预测控制)有望进一步提升耦合系统的控制性能。

3 结论

在甲酸Kemira-Leonard(K-L)工艺基础上,为了解决甲酸自催化反应过程单程转化率低、系统能耗高的难题,引入非均相反应精馏进行过程强化,并进行了强化工艺的优化与控制系统研究。

(1)耦合随机优化策略-遗传算法与严格流程模拟实现过程的工艺参数优化,有效解决工艺参数优化的混合整数非线性优化难题,表明优化策略的有效性与鲁棒性以及强化工艺对于甲酸工艺的性能提升。

(2)采用灵敏度分析选择确定灵敏板温度,在稳态优化解的基础上设计了全流程控制结构,通过温度控制器参数调谐以及动态性能测试,表明了甲酸强化工艺全流程控制结构的有效性。

参考文献

- [1] Cunha S D, Rangaiah G P, Hidajat K. Design, optimization, and retrofit of the formic acid process I: Base case design and dividing-wall column retrofit [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(29): 9554-9570.
- [2] Cunha S D, Rangaiah G P, Hidajat K. Design, optimization, and retrofit of the formic acid process II: Reactive distillation and reactive dividing-wall column retrofits [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(43): 14665-14679.
- [3] Chua W X, Cunha S D, Rangaiah G P, *et al.* Design and optimization of Kemira-Leonard process for formic acid production [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 2: 100021.
- [4] Patle D S, Gadhamsetti A P, Sharma S, *et al.* Plantwide control of the formic acid production process using an integrated framework of simulation and heuristics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(40): 13478-13489.
- [5] Novita F J, Lee H Y, Lee M. Plantwide design for high-purity formic acid reactive distillation process with dividing wall column and external heat integration arrangements [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(4): 926-940.
- [6] Novita F J, Lee H Y, Lee M. Self-heat recuperative dividing wall column for enhancing the energy efficiency of the reactive distillation process in the formic acid production process [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, 97: 144-152.
- [7] 王成习. 催化精馏塔内甲酸甲酯水解制甲酸的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2006, (6): 898-903.
- [8] Vazquez-Castillo J A, Venegas-Sánchez J A, Segovia-Hernández J G, *et al.* Design and optimization, using genetic algorithms, of intensified distillation systems for a class of quaternary mixtures [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2009, 33(11): 1841-1850.
- [9] Ge X L, Yang X C, Han Y C, *et al.* Optimal design, proportional-integral control, and model predictive control of intensified process for formic acid production. I: Reactive distillation and reactive dividing wall column [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(51): 22215-22230.
- [10] Ge X L, Han Y C, Yang X C, *et al.* Optimal design, proportional-integral, and model predictive control of intensified process for formic acid production II: Reactive dividing wall column without uncontrollable vapor split [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(4): 1784-1798. ■
- [1] Cunha S D, Rangaiah G P, Hidajat K. Design, optimization, and retrofit of the formic acid process I: Base case design and dividing-wall column retrofit [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(29): 9554-9570.
- [2] Cunha S D, Rangaiah G P, Hidajat K. Design, optimization, and retrofit of the formic acid process II: Reactive distillation and reactive dividing-wall column retrofits [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(43): 14665-14679.
- [3] 闫柯乐, 吴伟然, 胡绪尧, 等. 天然气水合物动态防控技术研究及现场应用 [J]. *应用化工*, 2020, 49(4): 997-1001.
- [4] 李晓辉, 刘勇, 莫军, 等. 葡北油田天然气水合物化学防治技术研究 [J]. *化学与生物工程*, 2024, 41(7): 60-63, 68.
- [5] Wang Y, Fan S, Lang X. Reviews of gas hydrate inhibitors in gas-dominant pipelines and application of kinetic hydrate inhibitors in China [J]. *Chinese J Chem Eng*, 2019, 27: 2118-2132.
- [6] 陈焯, 闫铁, 孙晓峰, 等. 水合物热力学抑制剂性能评价及变化规律数值模拟研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2020, 49(2): 42-46, 53.
- [7] Kamal M S, Hussein I A, Sultan A S, *et al.* Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 60: 206-225.
- [8] 敬加强, 郑天伦, 杨航, 等. 气体水合物添加剂研究进展 [J]. *天然气化工: C1 化学与化工*, 2022, 47(6): 22-32.
- [9] Hammerschmidt E G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines [J]. *Int Eng Chem*, 1934, 26: 851-855.
- [10] Liu W G, Li Y H, Xu X H. Influence factors of methane hydrate formation from ice: Temperature, pressure and SDS surfactant [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27: 405-410. ■

(上接第 214 页)