

# 稀醋酸脱水系统的模拟优化及其控制

王 意, 李绍军\*

(华东理工大学化工过程先进控制和优化技术教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘要:**通过萃取与共沸精馏联合工艺来提纯质量分数10%的稀醋酸废水,利用 Aspen Plus 对工艺流程进行稳态模拟优化得出最佳的原料去萃取塔比例为23%,使用简化的 Guthrie 关系式进行设备投资和操作费用估算。在稳态模型的基础上设计了2种控制方案,用 Aspen Dynamics 进行动态模拟,在进料组分扰动和流量扰动下进行测试,找出较优的控制方案。

**关键词:**萃取;共沸精馏;稀醋酸脱水;稳态优化;动态模拟;控制

中图分类号:TQ021

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0170-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.042

## Simulating optimization and control of dilute acetic acid dehydration system

WANG Yi, LI Shao-jun\*

(Key Laboratory of Advanced Control and Optimization for Chemical Process, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** 10% Concentration of dilute acetic acid is purified through extraction and azeotropic distillation combined process. This process is simulated and optimized at steady state. The optimal proportion of raw material to extraction column is 23%. Equipment investments and operating costs are calculated by simplified Guthrie equation. Two kinds of control scheme are designed on the basis of the steady-state model. The models are simulated through Aspen Dynamics and tested under the disturbance of feed composition and flow rate. An optimum control scheme is finally identified.

**Key words:** extraction; azeotropic distillation; dilute acetic acid dehydration; steady state optimization; dynamics simulation; control

醋酸(acetic acid, HAc)是化工行业中应用相当广泛非常重要的一种原料。分离醋酸水溶液的方法很多,国内外也进行了大量的研究,主要有普通精馏法、共沸精馏法<sup>[1]</sup>、萃取精馏法<sup>[2]</sup>、萃取法、酯化法<sup>[3]</sup>、中和法、膜分离法<sup>[4]</sup>、吸附法等,以及各种方法的综合。由于水和醋酸的相对挥发度接近1,很难完全分离。特别是低浓度的醋酸提纯,采用传统的共沸精馏需要气化大量的水,能耗过大,与当前的绿色化学不符。李新等<sup>[5]</sup>在1996年做了低浓度醋酸回收的萃取实验,采用三脂肪胺-煤油-正癸醇体系作为萃取剂。此后刘渊<sup>[6]</sup>、白鹏等<sup>[7]</sup>、刘江<sup>[8]</sup>分别采用不同的萃取剂做了类似的实验,上述方法无法回收萃取剂和共沸剂,工艺复杂,只适用于小规模试验,工业化比较难,经济性不理想。Chien等<sup>[9-10]</sup>提出先预提浓再精馏,在共沸精馏塔前面再加一个用于预提浓的普通精馏塔,但此方法效果一般。唐守胜<sup>[11]</sup>针对Chien的方法进行改进,提出在共沸精馏塔前面加一个萃取塔,针对部分稀醋酸进行预提

浓,来达到了降低能耗的目的,但没有优化出最佳的原料去萃取塔比例。

使用 Aspen 化工模拟软件,模拟萃取与共沸精馏集成工艺稀醋酸脱水系统的稳态和动态过程。优化萃取塔预提浓稀醋酸废水的比例,在符合设计规定下,使整个系统的设备投资和操作费用之和最少。选择塔板温度作为被控变量,提出了2种控制方案,选出一种可行的控制方案能广泛应用于 DCS 系统中,使得共沸精馏塔塔底出料产品在进料流量和组分扰动下迅速恢复稳定。

## 1 稳态过程模拟

本模拟流程主要有醋酸(HAc)、水(H<sub>2</sub>O)、醋酸正丁酯(NBA)、丁醇(BuOH)4种物质。由 Aspen Plus 软件计算出系统中存在着5个共沸物、1个三元共沸物(NBA、BuOH与H<sub>2</sub>O)、4个二元共沸物,是一个多元精馏过程。NBA与BuOH既作为萃取剂又作为共沸剂<sup>[11]</sup>,可以提高溶剂利用率并且可以

收稿日期:2015-12-04;修回日期:2016-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21176072)

作者简介:王意(1991-),男,硕士生;李绍军(1970-),男,博士,教授,研究方向为复杂工业过程建模、优化与控制、智能优化算法、过程系统工程,通讯联系人,021-64253820,lishaojun@ecust.edu.cn。

省去一个萃取剂回收步骤。在 Aspen Plus 中模拟时,采用 Hayden-O'Connell 方程进行气相逸度计算,液相活度系数采用 UNIQUAC 方程,采用 UNIQUAC-HOC 模型<sup>[12]</sup>在 Aspen Plus 中进行模拟计算。

图 1 是稀醋酸脱水工艺的稳态模型图,总共包含 3 个塔,萃取塔 T03、共沸精馏塔 T01、溶剂回收塔 T02,进料稀醋酸(90% HAc、10% H<sub>2</sub>O)分成 2 股,进料 1 去 T03 进行预提浓然后再送入 T01,进料 2 直接去 T01。T01 塔底得到质量分数 95% 的醋酸产品,塔顶出料送去分相器,分相器出来的酯相一部分送到 T01 塔顶作为共沸剂,一部分送到 T03 作为萃取剂。分相器中的水相送到 T02 回收 NBA 和 BuOH。萃取塔 T03 总共有 26 块塔板,萃余液(少量的醋酸和酯,绝大部分的水)从塔底出送到 T02 回收酯。共沸精馏塔 T01 包括 61 块塔板,进料 2 从 35 块塔板进料,从 T03 出来的萃取液(主要是醋酸和酯,少量水)从 27 块塔板进料,分相器中的酯回流和水回流(由于进料含水量较多,此水回流稳态为零,仅作为后面应对进料扰动调节用)从塔顶进入。溶剂回收塔 T02 包含 30 块塔板,T03 出来的萃余液和分相器中的水相都从 16 块板处进料。T02 塔底出为质量分数高于 99.95% 的水,塔底排放中醋酸质量分数控制在 0.5‰ 以下。

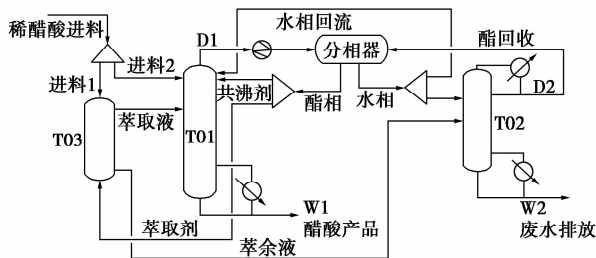


图 1 稀醋酸脱水工艺稳态模型

稀醋酸脱水过程挥发大量的水,导致主要能量消耗在 T01 塔,如能减少带入 T01 塔的水,即部分稀醋酸原料预提浓,T01 塔能耗会大大降低。因此优化的关键是原料去萃取塔的比例,选取 15%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、28% 这 10 个比例用 Aspen Plus 分别进行稳态模拟收敛,统计共沸精馏塔(T01)和溶剂回收塔(T02)的再沸器热负荷,如图 2 所示,两塔热负荷之和随原料去萃取塔比例的增加而逐渐减少。因此在满足设计要求的前提下原料去萃取塔的比例越高,工艺能耗越低。系统达到平衡后溶剂回收塔 T02 塔底排放的废水中的醋酸质量分数如图 3 所示,随着原料去萃取塔比例

的增大,T02 塔底排放的水中醋酸质量分数呈指数性增加。设计目标是 T02 塔底排放流股 W2 中 HAc 含量控制在 0.5‰ 以下,而当原料去萃取塔比例大于 23% 时,塔底排放 W2 中 HAc 质量分数高于 0.5‰,不符合设计指标。因此选择 23% 作为最佳的原料去萃取塔的比例。

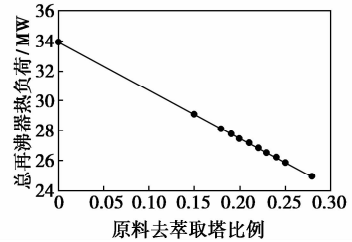


图 2 总再沸器热负荷与原料去萃取塔 T03 比例关系

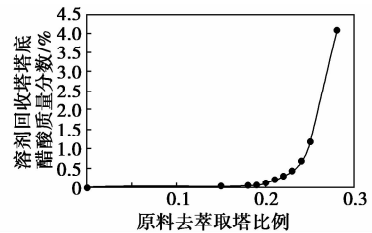


图 3 T02 塔底出料 W2 中醋酸质量分数与原料去萃取塔 T03 比例关系

选取几种典型的工况 case1、case2、case3 作对比,即稀醋酸原料去萃取塔比例为 0、18%、23%。各工况的萃取塔与共沸精馏塔参数如表 1 所示。随着稀醋酸原料去萃取塔比例的增大,共沸精馏塔理论塔径减少,再沸器和冷凝器负荷降低,酯相回流量大大降低。用 Douglas 简化的 Guthrie 方程<sup>[13]</sup>进行设备费用和操作费用的估算,溶剂回收塔 3 种工况都有且统一规格,可以不考虑。估算结果如表 2 所示。原料去萃取塔比例为 23% 时,设备总投资能节省 14.68%,再沸器和冷凝器负荷分别能降低 21.85% 和 22.25%,酯回流量节省 22.2%。因此,醋酸废水进萃取塔的最佳比例是 23%。

表 1 各工况下共沸精馏塔参数

	case1	case2	case3
萃取塔			
稀醋酸进料比例	0	18%	23%
萃取塔直径/mm	0	1286	1268
共沸精馏塔			
共沸精馏塔直径/mm	4632	4014	3781
再沸器热负荷/MW	31.61	26.31	24.68
冷凝器热负荷/MW	-31.82	-26.32	-24.71
酯回流总量/(kg·h <sup>-1</sup> )	87661.8	72493.5	68191.3

表2 各工况的设备投资和操作费用

	case1	case2	case3
萃取塔	—	0.0621	0.0611
醋酸精馏塔	1	0.8491	0.7931
总塔投资	1	0.9112	0.8542
再沸器	1	0.8955	0.8519
冷凝器	1	0.8834	0.8491
总设备投资	1	0.9075	0.8532
再沸器	1	0.8312	0.7815
冷凝器	1	0.8263	0.7775
酯的消耗	1	0.8270	0.7780

## 2 动态过程模拟及其控制

稀醋酸脱水过程中共沸精馏塔内变量较多,不同变量之间耦合现象严重,某一变量的干扰将可能影响整个控制系统的稳定性,导致模拟计算出错收敛困难,从而难以控制系统。在 Aspen Plus 中设置一些设备参数,共沸精馏塔 T01 直径设为 4 m,溶剂回收塔 T02 直径为 3.5 m,萃取塔塔径为 1.5 m,塔板堰高为 0.3 m,塔板间距默认 0.609 6 m。共沸精馏塔塔釜再沸器直径为 3 m,高设为 6 m,塔内料液在釜内停留时间 15 min,液位为 50%。分相器高为 7 m,直径 3.5 m,分相器中液体停留 30 min,基本液位设为 50%。Aspen Plus 转换成 Dynamics 动态模型有 2 种驱动方式,压力驱动和流量驱动。但是萃取塔模块在 Aspen Dynamics 中只能用流量驱动,因此将稳态模型采用流量驱动的方式导入到 Aspen Dynamics 中。

萃取共沸精馏醋酸脱水系统中的被控变量有共沸精馏塔和溶剂回收塔的塔顶压力、塔釜液位、塔板温度、分相器中的水相和酯相液位和一些关键流股的流量。整个控制方案中最重要的是共沸精馏塔的控制。由于成分分析仪成本太高,因此主要采用塔板温度控制。关于选择塔板判据主要有以下几种,斜率判据、灵敏度判据、奇异值分解判据、恒定温度判据、产品变化最小判据。采用恒定温度判据,即保持共沸精馏塔的产品纯度不变的前提下,在一定范围内改变进料组成,选择温度不随进料组成变化而变化的那块塔板。但实际情况是对于进料组成有所变化,可能并不存在保持恒定温度的塔板,因此选择温度变化最小的塔板来进行温度控制。在 Aspen Plus 稳态模型中保持塔底出料不变,改变进料中的醋酸质量分数  $\pm 3\%$ ,记录共沸精馏塔各塔板温度与之前稳态的塔板温度做差比较,如图 4 所示。选择第 5 和 58 块板来进行塔板双温度控制。针对稀醋

酸萃取与共沸精馏联合工艺中多变量耦合、多液位控制、多回流控制等特点,提出 2 个可行的控制方案,利用 Aspen Dynamics 进行进料扰动下的动态模拟仿真测试,选出一个较优的控制方案,使得在进料组分变化 5%、进料流量变化 10% 的情况下,共沸精馏塔塔底产品达到要求(HAc 质量分数达到 95%)。

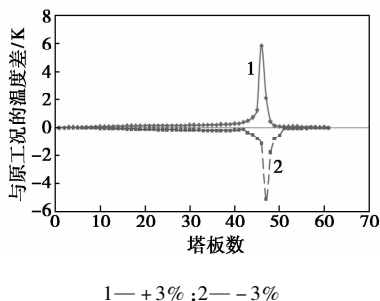


图4 进料醋酸组成变化  $\pm 3\%$  下共沸精馏塔内塔板温度变化

CS1:如图 5 所示采用双温度控制,通过调整再沸器热负荷  $Q$ /进料流量  $F$  的比值来控制共沸精馏塔第 58 块塔板温度。第 5 块塔板的温度控制器输出作为回流罐酯相液位控制器的设定值,组成一个串级控制。

CS2:采用双温度控制,第 58 块塔板的控制方案同 CS1,第 5 块塔板的温度控制器控制水相回流分流器的比例来调整去共沸精馏塔的水相回流量。

其他的控制回路:除了以上控制回路,其他控制回路相同。共沸精馏塔塔顶压力由塔顶出料流股 7 控制,调节塔底出料流股 8 的流量来控制塔釜再沸器的液位。溶剂回收塔塔顶出料流股 19 和塔釜出料流股 20 分别控制塔顶冷凝器和塔釜再沸器的液位,塔顶冷凝器的冷负荷控制塔顶压力。

在系统运行稳定后( $t = 5$  h),进料流股中加入  $\pm 5\%$  的醋酸组分扰动和  $\pm 10\%$  的流量扰动,扰动脉冲宽度为 1 h,记录共沸精馏塔底产品中醋酸含量变化。在进料醋酸组分变化  $\pm 5\%$  的扰动下,CS1、CS2 2 种方案的共沸精馏塔塔底产品醋酸质量分数(即产品质量控制情况)如图 6 所示。CS1 和 CS2 塔底产品醋酸质量分数在进料醋酸  $\pm 5\%$  的组分扰动下变化相当小,这 2 种控制方案使系统在进料组分扰动时保证了产品的质量,且 CS2 的超调量要比 CS1 小,回复时间也要短。在进料醋酸流量变化  $\pm 10\%$  的扰动下,2 种控制方案的精馏塔塔底产品质量控制情况如图 7 所示,CS2 超调量要比 CS1 小一些,回复时间也更短一些,控制效果更好。因此,在稀醋酸萃取与共沸精馏联合工艺生产过程中,采用 CS2 控制方法更合适一些。

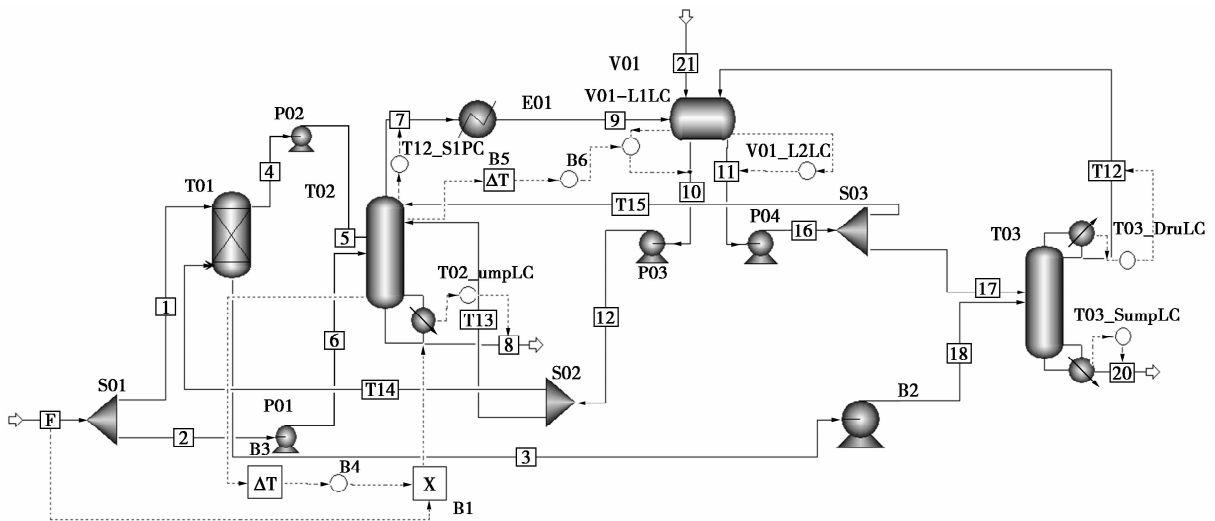
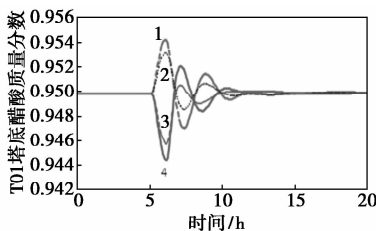
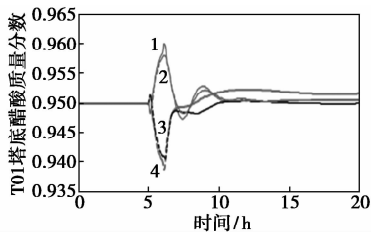


图5 CS1 控制方案



1—CS1: +5%; 2—CS2: +5%; 3—CS2: -5%; 4—CS1: -5%

图6 进料醋酸组分变化 $\pm 5\%$ , T01塔底产品醋酸质量分数动态响应

1—CS1: -10%; 2—CS2: -10%; 3—CS2: +10%; 4—CS1: +10%

图7 进料流量变化 $\pm 10\%$ , T01塔底产品醋酸质量分数动态响应

### 3 结论

以质量分数10%的稀醋酸废水脱水处理过程为研究对象,使用 Aspen Plus 和 Aspen Dynamics 化工模拟软件对萃取与共沸精馏联合的工艺流程分别进行稳态和动态模拟。在符合设计规定的条件下,优化得到稀醋酸原料去萃取塔的最佳比例为23%。与普通精馏相比,设备总投资节省14.68%,再沸器和冷凝器负荷分别能降低21.85%和22.25%,酯回流量节省22.2%。针对脱水系统提出2种控制方案,进料组分和流量扰动测试表明第二种方案控制

效果较好。此仿真结果可应用于实际醋酸废水的处理和控制方案的设计。

### 参考文献

- [1] 万辉. 醋酸-水体系的精馏过程研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2003.
- [2] 杨延钊, 杨永会, 孙国新, 等. 不同稀释剂中 TBP 萃取醋酸的研究[J]. 高等学校化学学报, 1996, (4): 515-518.
- [3] Xu Qintang, Lu Fangping, Li Xi, et al. A Study on separation of acetic acid, water and formic acid system—refinement of acetic acid by esterification-azeotropic distillation[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1990, 11(11): 1236-1239.
- [4] Sano T, Ejiri S, Hasegawa M, et al. Silicalite membrane for separation of acetic acid/water mixture[J]. Chemistry Letters, 1995, 31(2): 153-154.
- [5] 李新, 汪少朋, 刘德威, 等. 低浓度醋酸水溶液的回收[J]. 化学工程, 1996, (5): 41-44.
- [6] 刘渊. 从废水中回收稀醋酸的萃取工艺研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2010.
- [7] 白鹏, 陆春宏, 田野, 等. 萃取-共沸精馏技术联用回收废液中的醋酸[J]. 化学工业与工程, 2008, 25(5): 424-428.
- [8] 刘江. 稀醋酸溶液萃取回收工艺研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2011.
- [9] Chien I L, Wang C J, Wong D S H, et al. Experimental investigation of conventional control strategies for a heterogeneous azeotropic distillation column[J]. Journal of Process Control, 2000, 10(4): 333-340.
- [10] Chien I L, Kuo C L. Investigating the need of a pre-concentrator column for acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(2): 569-585.
- [11] 唐守胜. 醋酸脱水系统的节能策略研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [12] 黄定伟, 李绍军. 醋酸脱水非均相共沸精馏过程多稳态研究[J]. 计算机与应用化学, 2010, (10): 1395-1398.
- [13] Douglas J M. Conceptual design of chemical process[M]. New York: McGraw-Hill, 1988: 150-161. ■