

新型在线近红外分析系统用于工业醋酸生产的实时监测

叶华俊^{1,2}, 张学锋², 吴继明², 夏阿林¹, 王欣², 杨辉华³, 王健^{1*}

1. 杭州电子科技大学电子信息学院, 浙江 杭州 310018
2. 聚光科技(杭州)有限公司, 浙江 杭州 310052
3. 桂林电子科技大学计算机与控制学院, 广西 桂林 541004

摘要 醋酸生产过程的实时在线监控一直是困扰醋酸生产安全和质量控制的关键技术难题。传统的在线色谱分析方法由于其固有的缺点无法满足实时在线监测要求。以 SupNIR-4510 在线近红外分析仪为核心, 设计实现的新型在线近红外分析系统可现场在线分析醋酸反应釜中各组分含量的实时变化, 该系统可实现实时在线分析。实验室模型和现场试用均证实该系统稳定性好、准确性高, 较好地解决了醋酸安全、稳定生产的关键技术难题。

关键词 在线近红外; 醋酸; 生产工艺; 实时分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1234-04

引言

随着中国经济的持续快速发展, 化工行业对作为重要有机化工中间体的醋酸需求日趋增加^[1]。工业醋酸的生产过程为将一氧化碳原料气通入装有液体甲醇的反应釜中, 在催化剂作用下生成醋酸。反应釜中气液两相存在较为复杂的相平衡关系^[2,3], 其轻微变化都会对催化剂在反应釜中的稳定性和活性造成相当大的影响, 从而导致反应产物的组分变化。通过对反应过程进行严格控制可以提高目标产物的产率, 因此, 对反应釜内主要组分的含量(包括碘甲烷、醋酸甲酯和水等)进行实时在线监测与控制十分必要。

为监控生产过程, 企业多采用定时取样送检的离线化学分析方法。然而, 该方法取样和分析的周期很长, 无法满足实时分析并反馈控制的工艺要求。目前, 有些醋酸生产在线监控采用了在线色谱系统, 该技术存在以下瓶颈: (1) 反应釜处压力大(2.7~3.1 MPa)、温度高(187~195 °C)并含有水(0%~20%), 被监测物料具有很强的腐蚀性, 传统的在线色谱系统需要经常更换色谱柱, 且很容易堵塞; (2) 无法通过一套分析监控系统同时测量监控点处的含酸组分和水分; (3) 在线色谱分析方法分析时间较长, 不能满足实时性要求。

随着近红外光谱法以及过程分析技术的发展, 产生了一种新型在线近红外分析技术, 该技术分析速度快, 可以实现瞬间分析; 不需要对样品做复杂的化学或物理前处理; 可取得样品内部深处的信息, 可以对复杂样品进行非破坏性测定, 非常适合于在线分析^[4-8]。

1 原理和方法

1.1 实验原理

醋酸生产反应釜中待分析组分含有大量的含氢基团, 因此反应溶液在近红外波段有特征吸收。随着反应的进行, 反应溶液中各组分含量发生变化, 反应溶液的近红外吸收光谱也相应变化, 这两种变化具有很强的相关性。利用化学计量学方法建立近红外光谱与反应溶液各组分含量间的校正模型, 结合实时采集的近红外光谱可实时准确测量反应过程中各组分的含量, 从而实现对生产过程进行及时、准确地反馈控制^[9]。

1.2 实验方法

从醋酸反应釜的取样接口连续取出少量反应溶液, 将之输入专门设计的样品预处理单元进行预处理, 使其较好地适应近红外分析系统的测量需要; 然后通入特制的流通检测池, 利用光纤技术使来自在线近红外仪表单元的光照射流通

收稿日期: 2009-06-02, 修订日期: 2009-09-06

基金项目: 国家(863计划)项目(2007AA04Z196, 2009AA042129)和浙江省重大应用电子技术和新型电子元器件专项基金项目(2007C11091)资助

作者简介: 叶华俊, 1979年生, 杭州电子科技大学与聚光科技有限公司联合实验室高级工程师 e-mail: huajunye@yahoo.com.cn

*通讯联系人 e-mail: jian_wang@fpi-inc.com

池中的样品，携带样品组成信息的光又通过光纤送入在线近红外仪表单元进行光谱检测。结合实验室化学分析数据建立近红外分析的校正模型，系统根据溶液的近红外光谱和已经建立的校正模型，实时测量溶液中碘甲烷、醋酸甲酯和水等组分的含量，并通过 MODBUS 协议或 4~20 mA 模拟信号将这些数据输送到 DCS 控制系统。DCS 控制系统根据在线分析结果和设定控制目标，自动进行生产过程的调节与控制。样品经检测后送回样品回收管道进行回收，完成反应釜中反应过程的连续监控。

1.3 系统组成

在线近红外醋酸生产工艺监控系统以 SupNIR-4510 在

线近红外分析仪(由聚光科技(杭州)有限公司生产)为核心，包括样品预处理单元、在线近红外仪表单元和控制系统以及有关辅助设施等组成部分，如图 1 所示。所有系统模块安装在分析小屋内。整个系统具有如下特点。

可以同时测量碘甲烷、醋酸甲酯和水等多个物化参数；测量速度快；具有很高的测量精度；具备自动调零功能，从而很好地校正光学视窗污染的影响；可控制取样系统实现控温、流通池清洗、界外样品抓取等功能；系统对光谱仪进行两级精确控温，保证测量结果不受温度变化的影响；系统结构坚固，可适应于恶劣现场环境等特点。

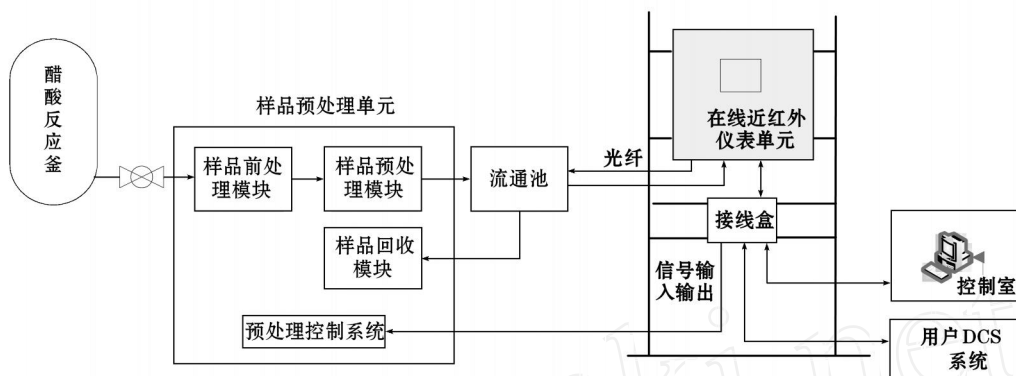


Fig 1 Schematic diagram of the on-line near infrared monitoring system

1.3.1 样品预处理单元

由于反应釜处样品温度高、压力大，为得到较稳定、适合近红外光谱分析的待测样品，设计了样品预处理单元。该单元由 3 个功能模块组成：样品前处理模块、样品预处理模块和样品回收模块。

(1) 样品前处理模块

样品前处理模块与反应釜在取样口处连接，实现对取样样品的降温、降压处理。经过前处理后的样品温度可降到 30~50 (可调节)，压力在 0~2 MPa 范围内可调节。模块组成如图 2 所示。

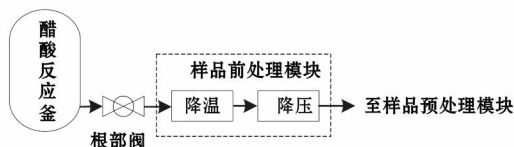


Fig 2 Schematic diagram of sample pretreatment module

(2) 样品预处理模块

样品预处理模块主要实现过滤、除泡、恒温、稳流等处理。经过预处理模块后的样品具有温度恒定、压力流量稳定、无杂质、无气泡等特点。同时，预处理模块还结合了在线近红外的技术特点，增加了建模自动抓样功能。模块由自清洗过滤器、除泡装置、恒温装置、截止阀、流量计、抓样器等组成，如图 3 所示。

(3) 样品回收处理模块

由于分析对象有剧毒，而且在线分析系统常年运行，为

保护环境，减少浪费，需要对样品回收再利用。为此，在监控系统中设计了样品回收模块。在该模块中，流经流通池的样品靠自身压力差输送至回收管道进行回收，无须泵输送，无维护成本。

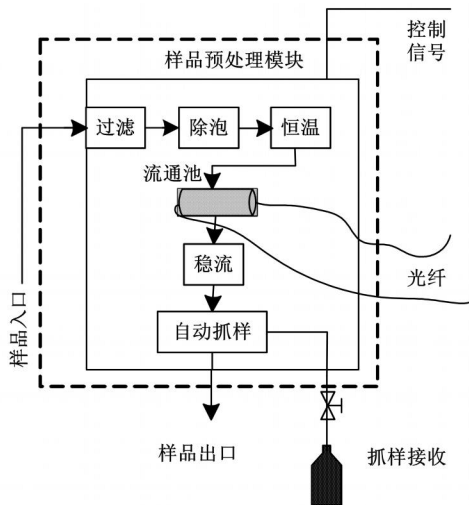


Fig 3 Schematic diagram of sample pretreatment module

1.3.2 在线近红外仪表单元

图 4 为在线近红外仪表组成示意图。主要包括光谱仪、光源、多路复用器、接口电路以及数据处理模块，此外还包括正压防爆模块等辅助单元。从光源发出的光经过光纤传输到流通池，准直后与待测液体作用并被透镜收集进入光纤，传输到主机内的光谱仪获得光谱信号，经处理得到反应溶液

中各成分的含量。通过多路复用器的光路切换实现一台仪表同时监测多个样品流路。

接口电路实现分析仪和外部设备之间的数据和状态信息的通讯, 并进行反馈控制。通过 GPRS 模块实现远程数据传输和分析仪运行状态的远程监控。在线近红外仪表单元采用壁挂式结构, 内置的正压防爆模块可满足醋酸生产环境的防爆要求。

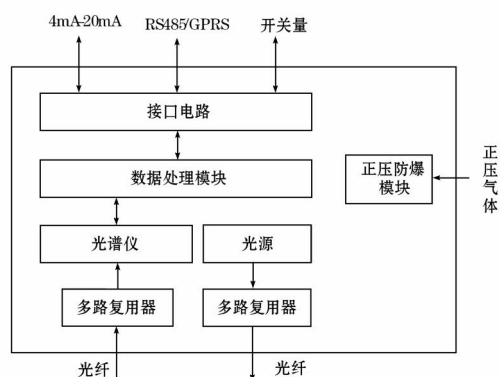


Fig 4 Schematic diagram of the on-line near infrared instrument unit

在线近红外仪表主要实现光谱采集、参数选择、样品类型判断、性质或组成计算、当前性质或组成结果显示、历史数据和趋势线显示、质量报警、模型报警、模型管理等多种功能。

2 结果与讨论

2.1 醋酸反应釜样品光谱

醋酸反应釜中成分比较复杂, 含有反应原料、中间产物、目标产物及催化剂铈化合物等。图 5 为某反应过程中样品的吸光度光谱, 从图中可以看出各基团的明显吸收。

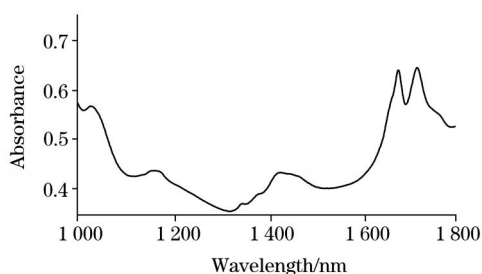


Fig 5 NIR spectrum of the sample in the acetic acid reaction kettle

2.2 校正模型

用前述分析系统测量醋酸生产现场样品的近红外光谱, 同时通过预处理单元的抓样模块收集对应的样品, 并对其进行实验室化学分析。利用化学计量学软件建立用于醋酸工业生产的校正模型^[10], 如表 1 所示。其中, 碘甲烷浓度化学值与近红外预测值的相关性如图 6 所示。

从表 1 的模型统计指标和图 6 中的验证光谱的预测结果

可以明显看出, 该校正模型具有很高的准确性。

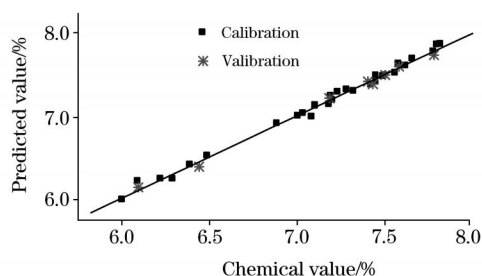


Fig 6 Correlation between the chemical and predicted concentration values of methyl iodide

Table 1 Statistics of the models for methyl iodide, methyl acetate and water

Component	SEC	SEP	RC	RMSECV
Methyl iodide	0.208	0.244	0.987	0.255
Methyl acetate	0.018	0.025	0.909	0.022
Water	0.052	0.046	0.931	0.070

2.3 现场应用

该新型在线近红外监控系统已试用于醋酸生产的工业过程实时控制。图 7 给出工业醋酸生产的实时监控数据。监测该工艺点的碘甲烷、醋酸甲酯和水的含量主要是为了提高醋酸生产工艺运行的平稳性和安全性, 当监控数据出现剧烈波动或者超出设定的阈值后会采取相应的安全措施。监控系统的高响应速度可靠地消除了该工艺点的安全隐患, 取得了很

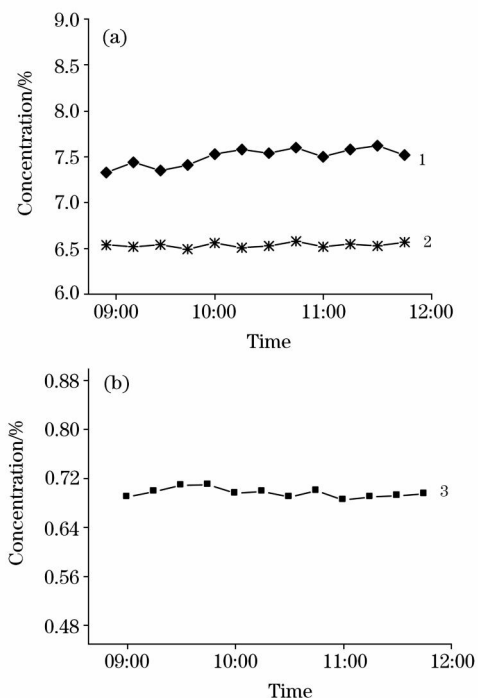


Fig 7 Real-time monitoring concentration graph of methyl iodide, water (a) and methyl acetate (b) in reaction kettle

1: Methyl iodide; 2: Water; 3: Methyl acetate

好的使用效果。

3 结 论

本文描述的在线近红外监控系统可实时、在线测定醋酸工业生产反应釜溶液中各组分的含量,具有测量精度高、响

应速度快、使用维护方便和维护成本低等优点,较好地满足了醋酸生产工艺在线监控的迫切需要,为醋酸生产提供了一种先进的技术支撑,弥补了醋酸生产常规分析手段的不足。该系统的成功运用将可以大幅度提高我国醋酸生产过程的在线监控水平。

参 考 文 献

- [1] 今日化工. 醋酸调研报告. <http://www.todaychem.cn/Index.html>.
- [2] LONG Jian-ping (龙建平). Guizhou Chemical Industry (贵州化工), 2003, 28: 3.
- [3] ZONG Yan-gong (宗言恭). Chemical Industry (化学工业), 1998, 16(3): 14.
- [4] ZHANG Y S, Zhang Z Y, Sugiura N, et al. Biomass & Bioenergy, 2002, 22: 489.
- [5] YE Hua-jun, LIU Li-peng, XIA A-lin, et al (叶华俊, 刘立鹏, 夏阿林, 等). Chinese Journal of Scientific Instrument (仪器仪表学报), 2009, 30(3): 531.
- [6] Inmaculada G M, Claudio G P, Jesus H M, et al. Analytica Chimica Acta, 2002, 453(2): 281.
- [7] Blanco M, Serrano D. The Analyst, 2000, 125(11): 2059.
- [8] Workman J, Jr K M, Veltkamp D. Analytical Chemistry, 2007, 79(12): 4345.
- [9] Chung H, Ku M S. Vibrational Spectroscopy, 2003, 31: 125.
- [10] ASTM E1655-05. American Society for Testing Materials (美国材料与试验协会), 2005.

Real-Time Monitoring of Industrial Acetic Acid Production Process Using a New Type of Online NIR Analysis System

YE Hua-jun^{1,2}, ZHANG Xue-feng², WU Ji-ming², XIA A-lin¹, WANG Xin², YANG Hui-hua³, WANG Jian^{1*}

1. Electronic Information College, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China

2. Focused Photonics (Hangzhou), Inc., Hangzhou 310052, China

3. College of Computer and Control, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China

Abstract The safe and real-time monitoring of the production process of acetic acid is always a key technical problem. The conventional online chromatographic analysis can't satisfy the requirements of real-time analysis for its inherent disadvantages. A new type of on-line near-infrared analysis system has been developed for real-time analysis of the concentration of each component in acetic acid reaction kettles instantly. Its features and configuration were described in detail. Both the laboratory modeling and field application results have confirmed that this system is of high stability and accuracy. The proposed system can effectively solve the key technical problems in the manufacture and ensure the safety and stability of production process of acetic acid.

Keywords On-line near-infrared; Acetic acid; Production process; Real-time analysis

(Received Jun. 2, 2009; accepted Sep. 6, 2009)

* Corresponding author