

Data analysis and optimization of butane oxidation reactor

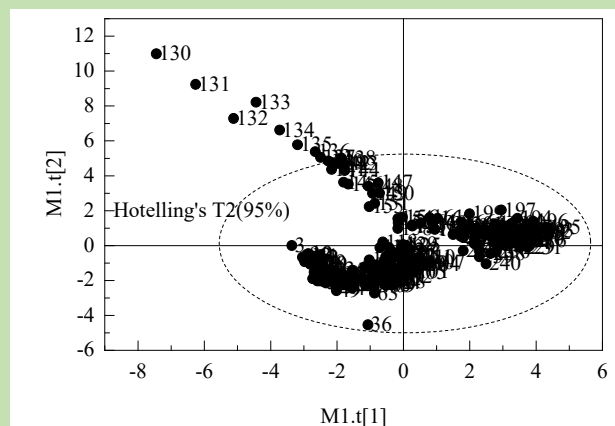
Mingyu CHEN¹, Zheli WEI², Jian LI¹, Xiangdong ZHU², Ruhui YANG¹, Xing XIANG³,
Erqiang WANG^{3*}, Xiaoxiang SUN¹

1. BDO Department of Sinopec Yizheng Chemical Fiber Co., Ltd., Yizheng, Jiangsu 211900, China

2. Beijing Huakangda Computer Application Technology Co., Ltd., Beijing 100029, China

3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: As an important reaction system, butane oxidation to produce maleic anhydride has already been industrialized with lots of advantages compared with other production processes. In this process, fixed-bed tubular reactor was used and recycling molten salt was selected as the cooling media to take out huge amount of reaction heat. Due to the complexity of the reactor internal structure and the reaction mechanism, it is difficult to develop a rigorous mathematical model to simulate and optimize this reactor. Black-box models, such as artificial neural network (ANN), could not provide detailed information about inherent mechanism of



research process, and could be only used in the manner of interpolation within fixed range. The principle component analysis (PCA) is one of the most popular statistical methods for data mining and analysis. PCA can help to reduce the dimensionality of the variable space by representing it with a few orthogonal (uncorrelated) variables that capture most of its variability. So PCA retains those characteristics of the data set that contribute most to its variance, by keeping lower-order principal components (the ones that explain a large part of the variance present in the data) and ignoring higher-order ones (that do not explain much of the variance present in the data). In this work, lots of historical data of butane oxidation reactor was firstly selected from the DCS device, and then corrected to be as the basis of data mining analysis. The PCA technology was used to dig the relationship between these reactor parameters. The results showed that these outliers can be effectively detected as abnormal or normal data point and the former data would be removed from the data before next analysis. It was also found that there was a negative correlation between the conversion of butane and CO/CO₂ ratio at reactor outlet. So, these conclusions from this PCA analysis could be used as useful guide for reactor operation and optimization.

Keywords: butane oxidation reactor; optimization; big-data analysis; PCA; outlier detection

收稿: 2019-10-08, 修回: 2019-11-25, 网络发表: 2019-12-23, Received: 2019-10-08, Revised: 2019-11-25, Published online: 2019-12-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21376240)

作者简介: 陈明宇(1995-), 男, 江苏省如皋市人, 硕士研究生, E-mail: chenmy.yzhx@sinopec.com; 王二强, 通讯联系人, E-mail: wangrqiang@ucas.ac.cn.

引用格式: 陈明宇, 魏哲利, 李剑, 等. 丁烷氧化反应器装置数据分析与优化. 过程工程学报, 2020, 20(7): 870-876.

Chen M Y, Wei Z L, Li J, et al. Data analysis and optimization of butane oxidation reactor (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(7): 870-876, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219321.

丁烷氧化反应器装置数据分析与优化

陈明宇¹, 魏哲利², 李剑¹, 朱向东², 杨如惠¹, 向星³,
王二强^{3*}, 孙霄翔¹

1. 中国石化仪征化纤有限责任公司 BDO 部, 江苏 仪征 211900

2. 北京华康达计算机应用技术有限公司, 北京 100029

3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘 要: 基于丁烷氧化反应器的实际装置数据, 经预处理后, 采用主成分分析进行数据挖掘。结果表明, 可利用该方法来筛选及判断异常数据点, 从而可用于反应器状态的实时诊断和预警, 同时对反应器输入和输出参数之间的相关性进行分析, 理解和把握参数之间的变化特征, 发现丁烷转化率与反应器出口的 CO/CO₂ 比值呈负相关, 体现主反应和副反应的选择性问题, 从而可用于指导反应器操作优化等。

关键词: 丁烷氧化反应器; 优化; 大数据分析; 主成分分析; 异常点检测

中图分类号: TQ018 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2020)07-0870-07

1 前 言

顺丁烯二酸酐(顺酐, Maleic Anhydride, MA)又名马来酸酐或失水苹果酸酐。作为一种重要的有机化工原料, 是世界上仅次于苯酐的第二大酸酐原料, 主要用于生产不饱和聚酯树脂、醇酸树脂。以顺酐为原料还可以生产 1,4-丁二醇、 γ -丁内酯、四氢呋喃、马来酸、富马酸和四氢酸酐等一系列用途广泛的精细化工产品, 在农药、医药、涂料、油墨、润滑油添加剂、造纸化学品、纺织品整理剂、食品添加剂及表面活性剂等领域具有广泛的应用。

目前工业上顺酐的生产工艺路线, 按所使用原料的不同, 可分为苯氧化法、正丁烷氧化法、C₄ 烯烃法和苯酐副产法^[1-3]。我国之前的顺酐生产工艺均为千吨级苯法固定床生产装置。自 20 世纪 80 年代末期国家引进多套万吨级顺酐生产装置后, 我国的顺酐工业才步入正常发展轨道。由于环保和成本的原因, 以正丁烷为原料合成顺酐的工艺路线日益受到人们重视, 其产量约占顺酐总生产能力的 80%。

对于正丁烷氧化制备顺酐, 该反应放出大量反应热, 温度难控, 飞温极易对催化剂和反应器造成危害, 是工业反应装置设计放大需要克服的重要难题。目前该工艺多采用列管式固定床反应器^[4-8], 其中循环熔盐作为冷却介质, 以大通量循环来移出反应热。反应器内部构造复杂, 分布着多达几万根管子, 反应气及熔盐的流动/混合愈加复杂, 且需要严格控制反应器中的丁烷浓度

以避免爆燃, 从而给此类固定床反应器的操作和优化提出更高要求。传统反应器优化可基于严格机理模型^[9-11], 或黑箱模型如神经网络^[12]等, 前者对建模要求较高, 由于影响因素众多、内部结构复杂及反应机理不够清晰, 难以建立足够精度的机理模型, 另外由于模型简化等缘故, 与实际装置数据有很大偏离, 往往需要进行模型校正; 神经网络之类的黑箱模型, 不主动探求反应器内部具体物理化学机理, 但需要提供大量实际数据用以网络训练, 且不适用于给定数据范围之外的外推使用, 当前在反应器优化方面主要偏重于学术研究。

本工作基于丁烷氧化制备顺酐装置的实际数据, 进行数据挖掘和分析, 基于主成分分析 (Principle Component Analysis, PCA), 分析反应器操作参数和输出结果之间的相关性分析, 找出影响反应器转化率和收率的重要影响因素, 以期给反应器操作优化提出指导建议, 对工业装置的优化操作提供有效帮助。

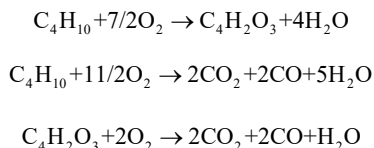
2 反应工段和 PCA 原理

2.1 反应工段

本工段采用亨斯曼工艺技术, 具体包括气分、反应、吸收、精制等工序, 反应工序直接决定了原料正丁烷转化成顺酐的总量, 其对顺酐生产总体收率影响最大。采用三个相同的反应器(R1, R2, R3)并列操作, 顺酐总产能达每年 12 万吨。

钒磷氧(VPO)催化氧化正丁烷制顺酐是一个复杂的氧化还原反应, 反应过程中共涉及 14 个电子转移,

其中包括 8 个氢原子的脱去和 3 个氧原子的插入。正丁烷和空气按一定比例混合之后,进入固定床反应器,在 VPO 催化剂上发生下列主、副反应:



从顺酐收率计算公式(顺酐摩尔收率=反应工段转化率×选择性)可知顺酐摩尔收率取决于反应工段的转化率和选择性。产品顺酐作为连串反应体系的中间产物,生产中需要严格控制反应深度,避免顺酐进一步氧化。追求过高转化率往往导致选择性降低,收率也会相应下降。而反应器的操作条件、入口压力、入口温度、熔盐温度、丁空比(丁烷与空气体积比)、进料负荷等的变化及催化剂助剂的添加量均对转化率和选择性有重要影响,从而也影响顺酐收率。

2.2 PCA 原理

在许多领域的科研过程中,研究对象或过程往往具有多个主要或次要属性,对这些属性进行观测,并基于大量数据进行分析,寻找对象内嵌的本质规律。多变量大数据集可提供丰富全面的信息,但数据采集和分析的工作量也相应增加。更何况许多变量之间可能存在相关性,分别对每个指标进行分析,往往是孤立的,不能完全利用数据中的信息,从而产生错误的结论。如果能找到一种合理的方法,在减少需要分析的变量的同时,尽量减少原变量包含信息的损失,可用来对所收集数据进行全面分析,主要出发点是基于各变量之间存在的或多或少的相关关系。

主成分分析(PCA)^[13-16]是一种多变量数据分析方法,其基本原理是利用降维(线性变换)的思想,在损失很少信息的前提下把多个指标转化为几个综合指标(主成分),即每个主成分都是原始变量的线性组合,且各个主成分之间互不相关,使主成分比原始变量具有某些更优越的性能,从而达到简化系统结构,抓住问题实质的目的。

PCA 计算步骤如图 1 所示,通过计算数据矩阵的协方差矩阵,得到协方差矩阵的特征值特征向量,选择特征值最大(即方差最大)的 k 个特征所对应的特征向量组成的矩阵。将数据矩阵转换到新的空间中,实现数据特征的降维。另外也可基于原始数据的相关矩阵进行 PCA 分析。

由于得到协方差矩阵的特征值特征向量有特征值分解协方差矩阵和奇异值分解协方差矩阵两种方法,所

以 PCA 算法有两种实现方法:基于特征值分解协方差矩阵实现 PCA 算法和基于 SVD 分解协方差矩阵实现 PCA 算法。

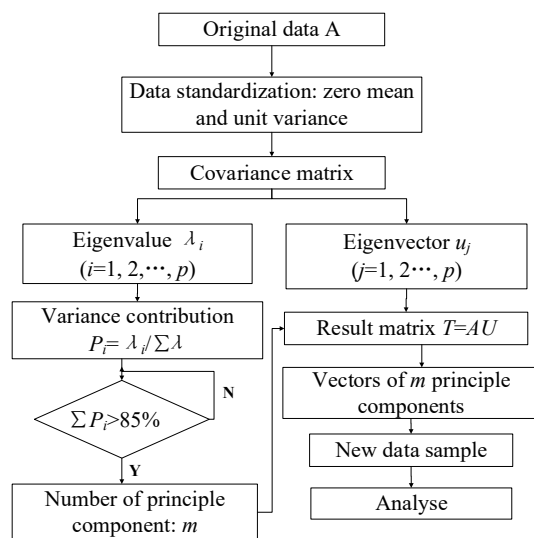


图1 主成分分析计算框图

Fig.1 Calculation diagram of PCA

3 结果与讨论

工厂提供的数据主要由 DCS 数据中提取或在 DCS 中通过计算得出,也有部分实验室分析得出,通过对所有 DCS 数据类型的筛选(基于现场装置采集仪表布置、操作工对影响因素的积累判断及全周期内数据的缺失情况),初步确定了如下数据(以第一反应器为例):反应器入口温度 T_{in} 、反应器入口压力 p_{in} 、反应器出口压力 p_{out} 、反应器空气进料量 F_{air} 、反应器丁烷进料量 F_{butane} 、测量丁烷浓度(在线测量, Measured BC)、计算丁烷浓度(根据其他测量值计算得到, Calculated BC)、水含量(湿度, Humidity, 在线测量)、TMP 流量、冷热熔岩混合温度 $T_{mixed,B}$ 、熔盐冷却温度 T_c 、第一热点温度 T_{FH} 、第一热点深度 $Depth_{FH}$ 、第二热点温度(108 个测量点的次大值)、第二热点深度、第一热点与平均熔盐温度的温差、催化剂床层平均温度 $T_{mixed,A}$ 、反应器出口管线温度(T_{out1} , T_{out2})、反应器上部封头温度、反应器空速、丁烷转化率 $Conv$ (根据其他测量值计算得到)、反应器出口 CO 摩尔分率(在线测量)、反应器出口 CO_2 摩尔分率(在线测量)、锅炉给水流量、饱和蒸汽产出量(Steam Production)、饱和蒸汽压力、锅炉给水温度、催化剂累计使用时间(Total Time)、原料中碳三杂质含量 F_{PC} (离线分析)、原料中碳五杂质含量 F_{BC5} (离线分析)、副产物丙烯酸含量(AAC, 离线分析)、副产物醋酸含量(ACC, 离线分析)、碳总量(离线计算)、前计算收率(FCY, 离线计算)。其中,计算

丁烷浓度是基于丁烷进料量及空气进料量计算出的丁烷在混合气进料中的浓度, 丁烷和空气混合后再进入反应器。碳总量是显示分析仪性能的指标。如果碳总量在 96%~101% 时, 分析仪处于正常状况。收率可反映催化剂选择性的变化, 前计算收率(FCY)指摩尔收率, 利用分析产物中顺酐组成和某系数直接计算顺酐收率, 主要为离线计算。后计算收率指倒算选择性, 以仪器分析尾气中 CO 及 CO_2 数据作为基准, 排除副产物后间接计算顺酐收率, 为在线计算。

首先利用主成分分析对数据进行预处理, 剔除异常点。基于 2019 年装置数据, 对反应器操作参数进行主成分分析, 得到三个主成分, 且利用 DMOdx 图进行异常点分析, DMOdx 图表示样本点在主成分空间内和模型之间的距离。

由图 2 中可以看出, 数据中存在哪些异常点或怀疑点, 且进一步对这些点进行要素分析得到这些点各自的

贡献图。从红色异常点(图 2 中 1 点)对应的贡献图 3 中可看出, 反应器入口压力的异常变化(该压力突然增加)起了绝对作用, 核对数据可知该点数据输入有误所致。分析蓝色异常点(图 2 中 2 点)对应的贡献图 4, 可看出该点与多个因素的同时变化有关(阴影框标注), 所以可以初步推断该点不可能是人为输入数据有误而导致。经过分析图 4 中所揭示的这些影响参数的变化曲线, 如反应器出口压力 p_{out} 、入口空气流量 F_{air} 、入口丁烷进料量 F_{butane} 如图 5 所示, 可认定为该异常点是对反应器操作状态的有意调整。因为该异常点样本所对应的操作时刻, 这三个参数同时发生较大扰动, 所以可认定为此时反应器装置的操作本身出现较大扰动或调整。所以从该角度看, 利用 PCA 分析及其结果图可实时监控反应器装置的状态变化, 起到故障诊断和提前预警的作用, 对仪表故障导致输入有误的异常点与状态调整扰动所导致的异常点进行有效区别和判断。

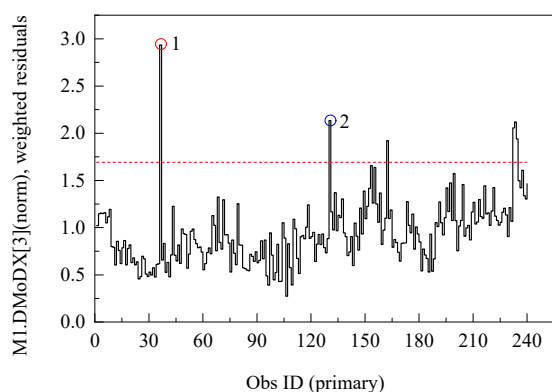


图 2 R1 反应器中 DMOdx 图
Fig.2 DMOdx diagram for R1 reactor

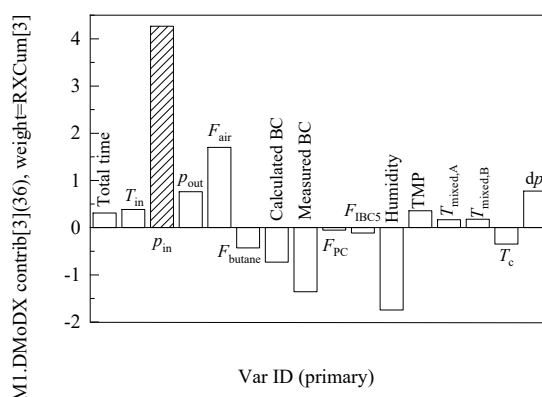


图 3 DMOdx 图中红色异常点(1 点)对应的贡献图
Fig.3 Contribution diagram of red outlier (1 point) in DMOdx plots

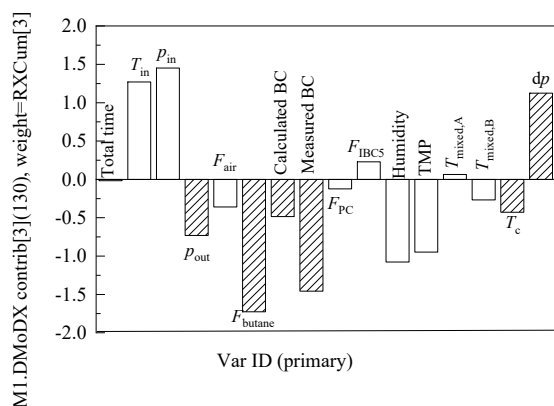


图 4 DMOdx 图中蓝色异常点(2 点)对应的贡献图
Fig.4 Contribution diagram of blue outlier (2 point) in DMOdx plots

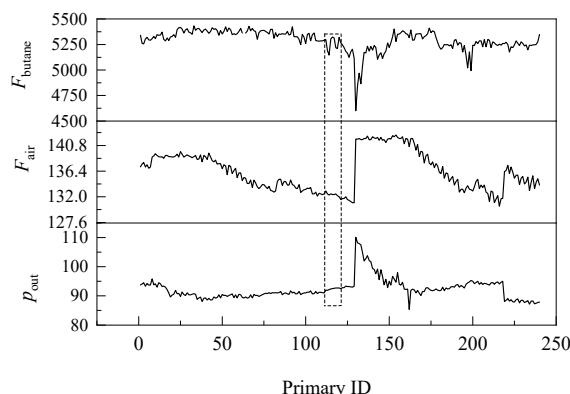


图 5 相关操作参数的变化趋势
Fig.5 Change trend of corresponding operation parameters

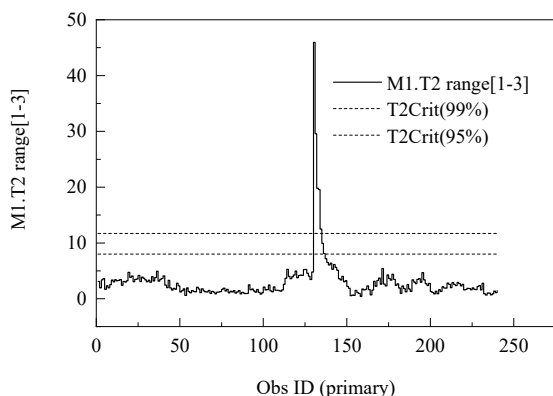


图 6 操作参数主成分分析的 Hotelling's T2 图
Fig.6 Hotelling's T2 plot of PCA of operating parameters

从主成分分析中的 Hotelling's T2 图 6 及得分图 7 中也能看出, 130~140 样本点范围内存在异常行为, 与上述 DMO DX 图分析结果相符合。图 6 可表示和衡量各观测值离数据中心距离的统计量, 这是一个找出数据中极值点或异常点的有效分析方法。由图 7 可以看出, 各样本点在主成分空间上的分布和分类特征, 从而可将样本点进行特征上的分类。

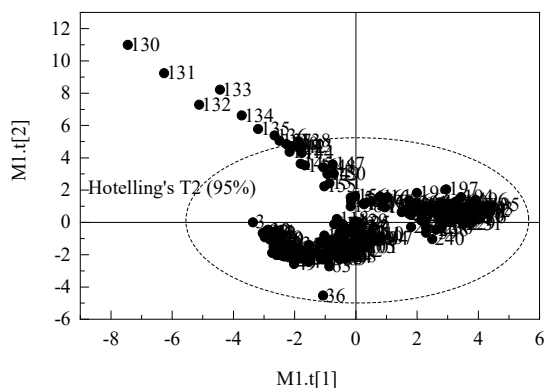


图 7 操作参数主成分分析的得分图
Fig.7 Score plot of PCA of operating parameters

PCA 分析中负荷图或载荷图(Loading plot)表示各变量在主成分空间内的分布情况, 可查看各变量之间的相关性及相关强度, 图 8 为对操作参数进行主成分分析得到的负荷图, 可以看出, 熔盐混合温度 A 和 B 两个测量点位置接近, 这两个参数点非常靠近, 属于强正相关。另外反应器压差与入口压力属于正相关, 与出口压力属于负相关。

对 R1 反应器的输出参数, 如转化率、第一热点温度、副产物产量等, 进行主成分分析, 得到负荷图如图 9 所示。可以看出, 丁烷转化率与第一热点温度呈正相关, 第一热点温度越高, 转化率升高越多, 但副反应程

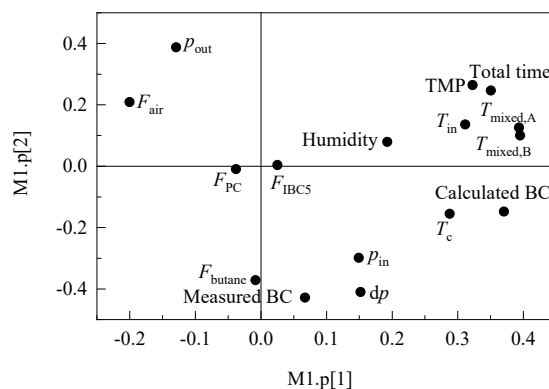


图 8 操作参数主成分分析的负荷图
Fig.8 Loading plot of PCA of operating parameters

度加深, 收率反而会下降, 所以日常操作要注意控制反应器的第一热点温度。另外, 转化率与 CO/CO_2 比率呈负相关, 转化率越高, 参与反应的正丁烷量增加, 但是副反应也相应增加, 导致最终产物中 CO_2 量增多, 所以 CO/CO_2 的比值呈下降趋势。丁烷转化率与蒸汽产生量也呈正相关, 随转化率提高, 反应热增多, 导致产生的蒸汽量也随之增加。转化率与丙烯酸及醋酸的产量呈弱的负相关, 这一点可能需要从其他方面进行解释。

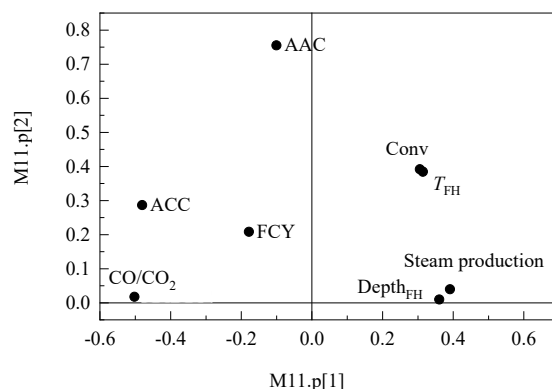


图 9 R1 反应器输出参数主成分分析的负荷图
Fig.9 Loading plot of PCA for output parameters of R1 reactor

对 R2 反应器数据进行主成分分析, 得到负荷图 10。可以看出, 转化率依然与 CO/CO_2 为负相关, 反应器出口管线上第一块温度计与第四块温度计的读数呈强相关, 两者同方向变化, 其原因主要是没有转化反应完的丁烷继续在出口管线上进行反应, 放出热量会继续增加温度, 所以利用出口管线上的温度计可以监控反应转化的程度。且转化率对于出口管线两个温度来说, 第一主成分上是负相关, 表明反应器内转化率高, 可减轻管线上的进一步反应转化。

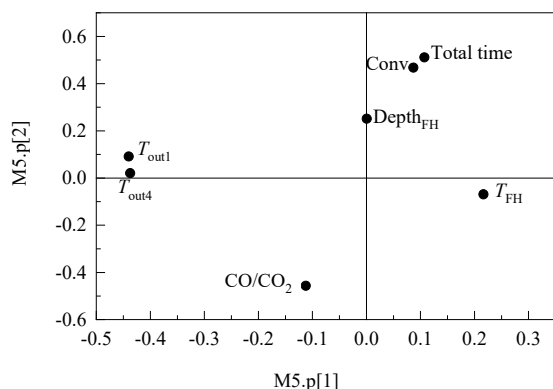


图 10 R2 反应器输出参数主成分分析的负荷图

Fig.10 Loading plot of PCA for output parameters of R2 reactor

基于上述同样思路,对 R3 反应器的输出参数进行主成分分析,得到的负荷图如图 11 所示。由图依然可看出,转化率(Conv)与反应器输出的 CO/CO₂ 比值为负相关。且反应器出口管线上第一块温度计的读数(T_{out1})与第四块温度计的读数(T_{out4})呈强相关,两者同方向变化,其原因同上述对 R2 反应器结果的解释。且转化率与出口管线两个温度,依然处于负相关(对第二主成分来说)。

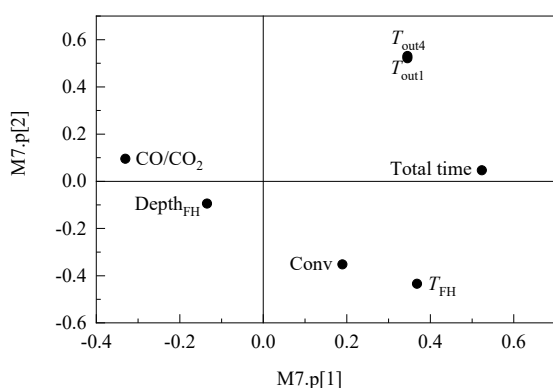


图 11 R3 反应器输出参数主成分分析的负荷图

Fig.11 Loading plot of PCA for output parameters of R3 reactor

经过上面三个反应器的主成分分析,可以看出三者具有类似的分析结果,表明这三个反应器作为并联操作的反应装置,具有相同的进料(一股进料分为三份进入三个反应器),反应器装置的尺寸和操作参数也具有同一性,所以体现出的反应输入和输出参数之间的相关性具有很高的类似性。PCA 分析所得结论可通用于这三个反应器。

4 结 论

不同于传统的反应器机理模型和黑箱模型,本工作基于主成分分析的数理统计方法,分析了正丁烷氧化制备顺酐反应器装置数据,考察了这些数据之间的关联性及其关联程度,将繁乱无序的高维多变量关系简化为低维度下的若干主成分之间的关系,用可视化的表达方式直观地反映出数据之间的相关性,得到以下结论:

(1) PCA 可容易方便地找到装置数据中的异常点,且可区分错误输入导致的异常点和工况变动导致的异常点,可利用 PCA 进行异常状态点的监测与分析。

(2) 将 PCA 模型在线部署后,可实时监控反应器装置的状态变化,起到故障诊断和提前预警作用。

(3) PCA 可用来探求反应器输入输出参数间的相关性:转化率与反应器输出 CO/CO₂ 比值为负相关,丁烷转化率与第一热点温度呈正相关,监控这些变量的变化从而间接地监控转化率和收率。

参考文献

- [1] 陈永军, 胡小营. 浅谈顺酐生产工艺路线 [J]. 天津化工, 2016, 30(4): 9-10.
- [2] Chen Y J, Hu X Y. Review of production process of maleic anhydride [J]. Tianjin Chemical Industry, 2016, 30(4): 9-10.
- [3] 李晓宁, 封增凯, 杨波. 顺酐生产工艺路线探讨及现状分析 [J]. 天津化工, 2018, 32(3): 3-5.
- [4] Li X N, Feng Z K, Yang B. Analysis of current state and production process of maleic anhydride [J]. Tianjin Chemical Industry, 2018, 32(3): 3-5.
- [5] 杨军. 顺酐生产工艺路线发展趋势之我见 [J]. 化工管理, 2017, (25): 188.
- [6] Yang J. Simple review of development of maleic anhydride production process [J]. Chemical Enterprise Management, 2017, (25): 188.
- [7] 赵福龙, 刘光永, 杭道耐, 等. 正丁烷固定床氧化制顺酐反应过程的开发 [J]. 化学工程, 1990, 18(1): 22-27.
- [8] Zhao F L, Liu G Y, Hang D N, et al. Development of reaction process of *n*-butane oxidation to maleic anhydride in a fixed bed [J]. Chemical Engineering (China), 1990, 18(1): 22-27.
- [9] 陈楠. 固定床正丁烷制顺酐的动力学和工艺研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 1-2.
- [10] Chen N. Study on kinetics and process for oxidation from *n*-butane to maleic anhydride [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 1-2.
- [11] 马首骥, 孙凯. 兰州石化公司 2 万 t/a 正丁烷氧化法制顺丁烯二酸酐装置工艺流程及特点 [J]. 石化技术与应用, 2008, 26(4): 381-385.
- [12] Ma S J, Sun K. Process and characteristics of installation of 20 kt/a maleic anhydride by *n*-butane oxidation in Lanzhou Petrochemical Company [J]. Petrochemical Technology & Application, 2008, 26(4): 381-385.
- [13] 陈真真, 张立芬, 李勇, 等. 正丁烷氧化制取顺酐的 Huntsman 工艺技术进展 [J]. 化学工程, 2011, 39(11): 92-98.
- [14] Chen Z Z, Zhang L F, Li Y, et al. Progress in Huntsman process of maleic anhydride by *n*-butane oxidation [J]. Chemical Engineering

- (China), 2011, 39(11): 92–98.
- [8] 赵锦波, 袁世岭, 蒋斌波. 正丁烷氧化制顺酐反应器技术进展 [J]. 现代化工, 2016, 36(7): 47–50.
Zhao J B, Yuan S L, Jiang B B. Progress of reactor technology for oxidation of *n*-butane to maleic anhydride [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(7): 47–50.
- [9] 张彬, 杨为民, 钱锋, 等. 乙苯催化脱氢制苯乙烯生产过程的机理建模及优化 [J]. 控制理论与应用, 2010, 27(7): 903–908.
Zhang B, Yang W M, Qian F, et al. First principle modeling and optimization for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene [J]. Control Theory & Application, 2010, 27(7): 903–908.
- [10] 胡国静. 甲醇合成装置的模拟与优化 [D]. 北京: 北京化工大学, 2006: 26–29.
Hu G J. Simulation and optimization of synthetic methanol equipment [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006: 26–29.
- [11] 刘野, 吕清林, 霍稳周. 顺酐酯化反应宏观动力学模型初探 [J]. 精细石油化工, 2017, 34(5): 47–52.
Liu Y, Lü Q L, Huo W Z. Primary study of macro kinetics model of maleic anhydride esterification [J]. Speciality Petrochemicals, 2017, 34(5): 47–52.
- [12] 汪跃龙. 基于神经网络模型的环氧乙烷反应器预测控制 [D]. 西安: 西北工业大学, 2001: 35–40.
Wang Y L. Predictive control of an ethylene oxide reaction on neural net-based model [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2001: 35–40.
- [13] 赵蕾. 主成分分析方法综述 [J]. 软件工程, 2016, 19(6): 1–3.
Zhao Q. A review of principal component analysis [J]. Software Engineering, 2016, 19(6): 1–3.
- [14] 李艳双, 曾珍香, 张闽, 等. 主成分分析法在多指标综合评价方法中的应用 [J]. 河北工业大学学报, 1999, 28(1): 94–97.
Li Y S, Zeng Z X, Zhang M, et al. Application of component analysis in the methods of comprehensive evaluation for many indexes [J]. Journal of Hebei University of Technology, 1999, 28(1): 94–97.
- [15] 吴新生, 谢益民. 主成分分析法用于化工过程人工神经网络建模 [J]. 计算机与应用化学, 1999, 16(3): 219–221.
Wu X S, Xie Y M. Application of principal components analysis in artificial neural network modeling of chemical process [J]. Computers and Applied Chemistry, 1999, 16(3): 219–221.
- [16] 苏键, 陈军, 何洁. 主成分分析法及其应用 [J]. 轻工科技, 2012, (9): 12–13.
Su J, Chen J, He J. Principle component method and its application [J]. Light Industry Science and Technology, 2012, (9): 12–13.