

非均相共沸间歇精馏控制回流操作的研究

摘 要

本文针对非均相共沸间歇精馏控制回流操作的特点, 对非均相共沸间歇精馏体系进行深入的研究。提出将牛顿-拉普森法和两点隐含法相结合的计算模型。非均相共沸体系具有强非理想性, 气液相平衡模型及液液相平衡均采用 UNIFAC 模型, 采用切平面判据法对进入液体分层器的液体进行液相稳定性测试, 提供液液相分离计算的初值, 再结合牛顿-拉普森迭代法运算求得分层率, 根据物料平衡求出各相组成, 经循环迭代可以求得分层各组分相关数据, 共沸间歇精馏模拟计算采用两点隐含法进行迭代计算。

本文以乙醇-水-正己烷(夹带剂)所组成的共沸精馏体系为例进行研究。以实验室的操作数据为基础数据, 用这套算法对该非均相共沸体系进行模拟计算, 计算结果与实验数据基本吻合, 证明了该算法的可靠性。同时可以得: 随着塔顶共沸物回流温度的增加, 水相中水的含量与乙醇的含量的比值先增加后减小, 水相结束的时间先减小后增加, 综合考虑各种因素, 本实验物系的回流温度为 27℃ 时, 分离效果较好。

通过调节塔顶共沸物的温度可以有效地控制共沸间歇精馏过程。通过对不同目标函数进行分析: 随着塔顶共沸物温度的增加, 分离效果先提高后降低。

利用 Visual-Basic 语言的可靠性, 对文中物性参数的拟合、液相稳定性测试、液液相平衡分离、模拟计算的程序进行了编写。

关键词: 共沸精馏, 间歇, 液液相平衡, 模拟计算, 乙醇, 水, 正己烷

STUDY ON THE OPERATION OF REFLUE FOR HETEROGENOUS AZEOTROPIC BATCH DISTILLATION

ABSTRACT

Heterogenous azeotropic batch distillation is characterized for the operation of reflux. The azeotropic distillation of the system is studied. Due to the non-ideal behavior, UNIFAC model is used to depict vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium behavior of the system. Concerning the liquid in the decanter, the stability is checked by tangent plane stability analysis, and the initialization of phase splitting calculation is produced. A good estimate of the phase fraction is gotten by successive substitution with Newton's method, and every component of two phases is gotten by mass equilibrium equation. Finally, the solution of this equation is produced with successive substitution calculation. The connotation of two points method is used to simulation of azeotropic distillation. Newton's method and connotation of two points method is combined.

The azeotropic distillation of the system ethanol-water-hexane (agent) is studied. By virtue of this combined calculation method, the simulation is begun with experiment data as basic data. The results of simulation accord with the experiment data, which proved that the combined calculation method is credible. The temperature is 27°C, the effect of separation is preferable for the system.

Heterogenous azeotropic batch distillation is controlled by operating the temperature of the reflux. By analyzing different goal function, there is an optimization value, as the increasing the temperature of reflux.

By virtue of a kind of computer language Visual Basic, the binary parameters and ternary parameters are correlated, stability of original liquid is checked, liquid-phase splitting calculation and simulation of heterogenous azeotropic batch distillation are performed.

Key words: azeotropic distillation, batch, LLE, simulation, ethanol, water, hexane

沈阳化工学院学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所作的贡献也已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：_____ 日期：_____

沈阳化工学院学位论文使用授权声明

沈阳化工学院有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。在保密期外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（报刊刊登）授权沈阳化工学院研究生部办理。

研究生签名：_____ 导师签名：_____ 日期：_____

第一章 文献综述

间歇精馏是把特定量的液体混合物精馏成产品的过程。间歇精馏给人们的印象是一个古老的分离过程。20世纪50年代,化学工程师的任务之一是将间歇精馏过程变成连续过程。的确,炼油和石油化工生产的特点是大吨位、连续运转,因此开发连续精馏过程是合适的。但是化学工业发展到今天,发达国家已经从大宗石油化工生产向精细化工进行战略转移。精细化工生产把注意力放在创新上,要求快速生产出市场上急需的新产品,其特点是小批量、多品种、产值高、以同一种过程采用不同操作条件得到一系列产品。因此,许多产品生产不采用连续过程,而且也有许多产品生产由连续改成间歇方法更为经济,使生产安排上更具有弹性。间歇精馏是应用最多的一种间歇过程,所以对这一古老过程应当刮目相看,应用近代化学工程的成就进一步研究间歇精馏过程^[1]。

间歇精馏是精细化工、制药领域广泛采用的分离方式,尤其适用于处理量少,经常改变分离任务的场合。间歇精馏主要有以下特点^[2]:

- 1、小规模、小批量生产;
- 2、在同一设备中完成不同的分离任务,如根据季节不同处理不同的进料得到不同的产品;
- 3、进料组成时常变化,难以进行有效的连续操作;
- 4、处理含固体或易形成固体沉淀、焦油等污垢的物料。

由于间歇精馏的适用性强,操作灵活,投资少,适于处理原料成分复杂的多元物系,在精细化工等部门得到了广泛的应用。又因为间歇精馏过程的动态特性可以推广到连续精馏的开工过程中去,具有实际意义,所以众多学者对如何提高间歇精馏的分离能力,如何使间歇精馏的设计和做到最合理进行了大量的研究工作。

1.1 间歇精馏

1.1.1 间歇精馏操作策略的研究

1、对于间歇精馏操作策略的研究,近年来研究最多的是优化变回流比操作,从优化变回流比操作的目标函数来看,学者们做了大量的工作。

研究最早的是最大产量目标函数。Converse^[3~4]等在六十年代初期就对二元物系的产品馏出速率策略进行了优化计算,计算结果表明优化变回流比策略比常用的恒回流比操作策略及恒塔顶浓度操作策略的目标函数最大可提高5%。Keith^[5]等对二元无持液间歇精馏填料塔的回流比策略及气速策略以最大产量目标函数同时进行了优化计算,计算结果表明回流比和气速的同时优化可进一步提高产品的获得量。

Coward^[6]将现代控制理论中的庞特里雅金(Pontryagin)最大值原理应用于间歇精馏的优化计算中,解决了以最短操作时间为目标函数的回流比优化策略问题,使操作时间缩短了5%左右。不久Mayur^[7]等将这个问题推广到多组分物系,分别对多元无持液和二元有持液的体系进行了研究,在其多组分计算条件下,最优分段恒回流比操作比整个

过程恒回流比操作时间节省 12%。而最优连续变化回流比操作比最优分段恒回流比操作节省时间 25%。杨志才等^[8]对变气速的全回流操作进行了最小时间优化, 结果表明优化变气速操作策略可使操作时间比恒气速操作缩短 50%。

Kerkhof^[9]等提出最大经济效益目标, 考虑了过程开停车所需的时间和产品、原料、能源等的价值, 对二元无持液间歇精馏过程的回流比策略进行了优化计算, 计算结果表明在二元无持液间歇精馏过程的条件下, 优化变回流比操作策略比优化恒回流比操作策略的经济效益目标函数可高出 25%到 100%, 比优化塔顶组成变回流比操作策略的经济效益目标函数高出 0 到 40%。余国琮、王宇新^[10]在二元物系的最优回流比问题研究中, 综合考虑了塔身各板持液量及板效率, 在计算条件下, 使最大经济效益目标函数比常规操作提高了 200%以上。

2、杨志才^[11~12]在采用综合回流比操作策略的同时, 提出了变压强操作, 并对这种操作方式进行了模拟计算及实验验证, 实现了间歇精馏变参数操作的微机控制。结果表明, 该操作方式所获得的经济效益比常规操作有较大的提高。邵百祥^[13]在变压强综合回流比操作的基础上考虑气体负荷的变化, 并对这种多参数协变操作方法进行了模拟计算及实验验证, 在计算条件下, 多参数协变操作比常规操作的经济效益提高 22.6%。

3、李文秀^[14]提出了控制持液量的操作方法, 通过在适当时刻从塔身抽走适量的的中间馏分, 减弱了浓度拖尾现象, 明显的提高了生产效率, 并对多参数控制持液量操作进行了模拟计算及实验验证, 在该实验条件下, 多参数控制持液量操作与常规操作相比, 总经济效益提高了 74.2%。

1.1.2 设备参数的研究

间歇精馏塔的设备参数对分离效果的影响是相当大的。

Kerkhof^[9]在不考虑塔内持液量的情况下提出了固定分离任务分离难度因子的概念:

$$q = \frac{x_D - x_B^o}{x_B^o(1 - x_D)(\alpha^{N+1} - 1)} \quad (1.1)$$

q 值不仅在一定程度上描述了间歇精馏塔设备完成一定分离任务的难易程度, 同时它也反映了精馏塔的理论板数对分离效果所起的重要作用。Luyben^[15]也曾对生产能力受理论板数的影响做了大量的讨论, 总的结论是增加理论板数对分离能力的影响有双重作用。

所谓设备参数包括理论板数、塔径、塔高、单位填料体积中的持液量以及塔釜和塔顶的持液量。本文针对理论板数和持液量的影响作一些简单的讨论。

1、理论板数

一定量的理论板数是完成分离任务的保证, 理论板数较少, 达不到一定的浓缩倍数, 对组分的收率影响很大。随着板数的增加, 组分收率的增加由快变慢, 当板数大到一定程度时, 组分收率基本保持在一个小于 100%的极限值。此时, 无论怎样提高理论板数, 对于轻组分总存在着一个极限消耗量。它只能作为过渡馏分返锅进行再一次分离, 因此理论板数过高并无益处。

2、持液量

对于外回流式精馏设备, 塔顶持液对液相出料起到储存的作用, 同时有利于回流比的调节, 当操作出现波动时, 有稳定浓度的作用。但是, 它的存在对分离效果有很大的影响, 会降低产品收率, 提高过渡段损耗率。

塔身持液加长了开工时间,增加了过渡馏分的量,使塔内浓度变化趋于迟钝,助长了轻组分浓度的拖尾。但对于即将结束的产品馏出段来说,可以使塔顶在较长的时间内维持较高的产品浓度。因此,在塔身持液量较少时,适当增加持液量有利于组分收率的提高。

1.1.3 设备结构的研究

1、提馏式精馏塔

提馏式间歇精馏塔的塔顶设有储液罐,塔釜基本不存料液,它适用于多元溶液中难挥发组分是所要产品的情况,减少了过渡段数,也减少了塔内物料成分的变化,因为高沸点的产品可直接从塔底馏出,改变了用精馏式间歇精馏塔时必须逐个从塔顶馏出易挥发组分,经过多个过渡段才能蒸出难挥发产品的情况,节省了能源,提高了分离效率。

2、反向间歇精馏塔

在间歇精馏塔中,当某些重组分是被提取的主要对象,且该组分还有一定热敏性,经不起高温操作,这种情况下可采用反向间歇精馏塔。这种塔不同于常规塔,被处理物料存于塔顶,产品从塔底馏出,首先馏出重组分,开工过程所需时间短,操作周期短,能耗低。这种塔最早是由 Robinson^[16]于 1950 年提出, Sørensen 和 Skogestad^[17]对常规塔和反向塔的动态特性及最优操作进行了比较,结果表明,当进料混合物中重组分含量较高时,使用反向塔比常规塔节省一半的时间,而且处理量越大,相对挥发度越小,节省的时间越明显。

3、中间罐间歇精馏

该塔的塔顶、塔底同时馏出产品,而料液基本储存于塔中部的储罐内。在该塔内进行间歇精馏过程时,综合了精馏式与提馏式间歇精馏塔的双重作用,生产能力提高,节能效果明显,并对某些热敏物料分离有特殊有益的效果,是一种有潜在优势的间歇精馏塔结构。这种塔最早是由 Robinson 和 Gilliland^[16]于 1950 年提出的, Hasebe^[18]认为这种塔比较适用于中间组分的提纯,并可表现出明显的优越性。Diwekar^[19]对塔顶和塔底这两个控制级之间的相互影响进行了分析,提出变回流比和变再沸率策略,并指出精馏段和提馏段上升速率之比是另一个重要的控制参数。

1.1.4 特殊精馏的研究

随着间歇生产形式的扩展,间歇精馏的应用范围日益扩大,派生出许多间歇精馏新过程,例如:热敏物料的间歇精馏,高凝固点物料的间歇精馏。这些被分离物料本身的特点,是间歇精馏过程必须满足一定的特殊要求,遵循一定的分离规律,形成了间歇精馏过程的特殊分支。此外,共沸精馏,萃取精馏采用间歇操作的日益增多,它们也形成了间歇精馏的特殊分支。一般的精馏操作是以液体混合物中各组分的挥发度不同为依据的,组分间挥发度差别越大,越容易分离。但若溶液中两组分的挥发度非常接近,为完成一定分离任务,所需塔板数就非常多,故经济上不合理或操作上难于实现。又若待分离的为共沸物(指在一定温度压力下,汽液相组成和沸腾温度恒定不变的液体混合物)则根本不能用普通方法进行分离。上述两种情况可采用共沸精馏或萃取精馏来处理。这

两种特殊精馏的基本原理都是在混合液中加入第三组分，以提高各组分间相对挥发度的差别，使其得以分离。共沸精馏相对于萃取精馏来说，虽然能耗较大，但操作温度低，且夹带剂与被分离组分形成最低共沸物，汽化后从塔顶蒸出，消耗潜热，宜分离含量较少的杂质。而且共沸精馏既适用于连续操作，又适用于间歇操作，并且宜于实验室及小规模生产。所以很多学者都致力于研究共沸精馏的过程。

1.2 共沸精馏^[20]

1.2.1 共沸精馏的原理

对存在共沸物的系统应用精馏过程进行分离时其结果取决于物系的性质，操作条件及物料各组分的相对含量等各因素。根据这类物系的气液相平衡关系，可以了解这种系统共沸精馏时的行为。

根据精馏过程的规律，当任何组成的三组分系统进行精馏时，第一馏分总是得到双组分共沸物。但是组成不同的混合物的精馏过程行为是不同的，通过三角形相图 1.1 表示。A 和 C 为纯组分。当原溶液组成为 F 点，加入共沸剂 S 以后，物系的组成将沿着 \overline{FS} 线向着 S 点方向移动，当加入共沸剂的量适当时，物系的总组成移动到 M 点，塔底采出不含共沸剂，同时被分离的共沸组分 A 完全和共沸剂形成共沸物由塔顶蒸出。因此，塔釜液几乎是纯组分 C，馏出液的组成几乎等于或接近于共沸物组成。若加入的共沸剂数量不足，不能将组分 A 完全以共沸物的形式从塔顶蒸出，则釜液中也有一定量的组分 A (图 1.2.1 所示)，若加入的夹带剂过量时，则塔底产品中含有一定数量的共沸剂 (图 1.2.2 所示)，显然这两种情况都是不适宜的。

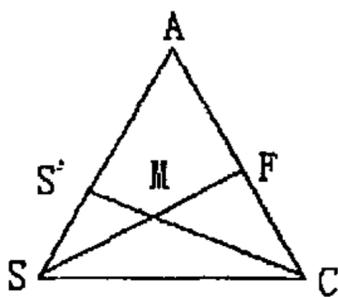


图 1.1 三角形相图

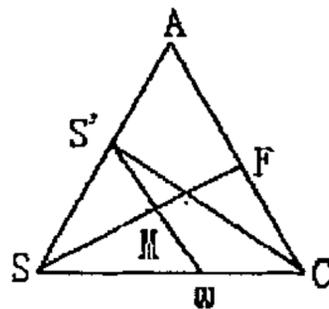


图 1.2.1 共沸剂不足

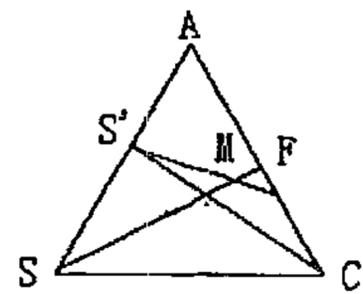


图 1.2.2 共沸剂过量

1.2.2 共沸点的热力学

对多组分的气液系统中某一组分的平衡常数 K_i 定义为：

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L f_i^L}{\phi_i^V P} \quad (1.2.1)$$

其中， y_i 和 x_i 为组分 i 在气液相中的摩尔分数。体系非理想的程度表示为液相活度系数 γ_i^L

最高共沸点出现在与 Raoult 定律发生负偏离的情况下 ($\gamma_i^L < 1.0$)。最低共沸点出现在与 Raoult 定律发生正偏离的情况下 ($\gamma_i^L > 1.0$)。与 Raoult 定律发生正偏离非常大的情况 ($\gamma_i^L \gg 1.0$)，可能发生液液分层，形成非均相最低共沸点。

共沸物组成与压力有关，随着压力的改变，共沸物的组成发生变化，甚至有可能在整个浓度范围内不再出现共沸点。如图 1.3 所示，平衡线的压力 $1 < 2 < 3$ ，平衡线 1 无共沸点，随着压力的增加，平衡线下移，到平衡线 2 时，平衡线与对角线有一个交点，在交点处，气相组成与液相组成相同，这个点就是共沸点。同时随着压力的不断增加，平衡线与对角线的交点越低，共沸物中的 A 组分的含量越低。

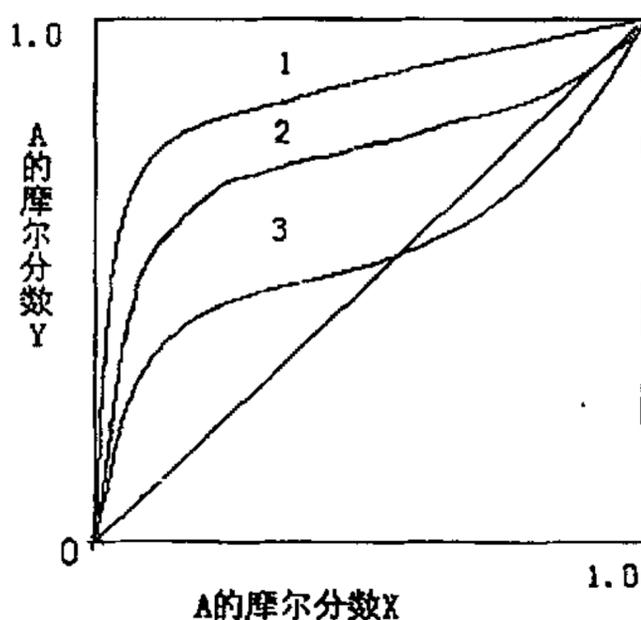


图 1.3 A-B 系统的汽液平衡

1.2.3 夹带剂的选择

有关夹带剂的研究的报道较多^[21~25]，在讨论选择夹带剂时，应考虑分离的难易和分离的完全程度以外还要考虑工艺问题，经济性问题。

1、夹带剂的回收难易关系到共沸精馏的经济性。回收夹带剂可用冷却分离、萃取、不同压力下的精馏、二次共沸精馏以及化学方法等。

冷却分离是最简单、经济的方法，但要求夹带剂与被分离组分所形成的共沸物是非均相共沸物。该共沸物经冷凝冷却后，在分层器内分为轻重两液相，富含夹带剂相回流到塔内。

2、夹带剂应具有一定的稳定性、无腐蚀、无毒，保证工艺及技术上的可行性。而且要求来源方便，价格低廉。这些都关系到分离过程的经济性。

1.3 数学模拟

模拟可定义为用数学模型去产生对系统状态的描述,是对实体对象的一种物理、化学的数学逼近,根据系统的特性和要求建立数学模型,然后在计算机上求解数学模型,取得近似于实际系统(包括系统内各单元操作)的信息。

1.3.1 数学模拟的优越性

正确的对实体的数学模拟,是进行系统优化、综合的前提。数学模拟的优越性在于:

1、实验的经济性。用数学模型在电子计算机上进行实验可以节省大量的物料及能量的消耗,比在实际装置上进行实验更加迅速、经济和详尽。

2、可扩大放大倍数。使小实验成果放大为工业生产装置的进程缩短了,减少了一些中间实验层次,大大缩短新产品、新工艺投入生产的放大周期。

3、采用数学模拟方法,改变或增加数学模型中变量和参数,在计算机上实施很方便,克服了实体模拟使有些输入变量不易变化、计量困难、误差大的缺点,同时便于寻找最优方案。

4、便于研究系统的稳定性和灵敏性,为设计和生产提供某些化工装置数据。

5、便于研究系统动态性和控制方案。一般,动态模拟是用于研究系统的开工、停工过程控制的重要工具。

模拟的主要优点是它可以对真实系统的特性提供很好的考察,而这种考察是很难只通过经验和直觉得到的,特别是对若干变量的相互作用的复杂系统。Franks 和 Stephenson 对模拟进行了详细的介绍^[26]。

1.3.2 数学模型分类

所谓模型化,是对研究对象间接的进行理论或实际的处理。在处理时不是研究原型本身,而是研究一种物质的或抽象形象的辅助系统,研究的是模型。模型与研究的原型具有客观的一致性。

数学模型是一组描述原型中发生的主要现象的数学式。数学模型完全摆脱了事物模型,为研究方法开拓了新的途径。

数学模型的类型:根据时间变量存在与否,可把模型分为稳态模型和动态模型。稳态模型又称为静态模型、定常态模型。其特点是系统变量不随时间而变化。严格的讲,静态只不过是动态的一种极限状态。这里所说的稳态,指的是对动态过程达到平衡状态的一种简化处理。为了处理方便和研究上的需要,过程系统中常常采用忽略空间变量的模型。因此,模型可分为集中参数模型和分布参数模型。集中参数模型中不包括空间变量,即忽略单元内部的变量分布情况,而只关联单元的输入、输出端的变量。分布参数模型中系统变量是空间变量的函数。这种模型可描述空间每一点上变量的分布情况。根据空间变量的多少,又可把模型分为一维模型和多维模型。一维模型也是对实际过程的一种简化处理^[27]。数学模型还有线性模型和非线性模型之分。

1.4 精馏模拟的各种算法

随着大型、高速计算机的开发及其在化工中得到越来越广泛的应用,精馏严格计算的研究取得了丰硕成果。由于已开发的核算型算法的正确和有效,至今已成为精馏设计的基本工具,早先应用的简捷算法现在用于估算中,精馏的设计水平得到显著提高。

1.4.1 精馏的简捷算法

用亨斯特别克(Hengstebeck)公式进行组分在产品中的预分配,用恩德吾德(Underwood)公式求最小回流比,用芬斯克(Fenske)公式计算最少理论板数,最后根据适当的经验关联式(如 Gililand 关联式等)求出工作回流比下的理论板数,以上整个计算过程叫简捷算法,简称简捷法。这套估算法适用于设计计算。因其计算简单,在作全流程优化时常被采用,还可以为严格算法提供比较合理的理论板数、回流和加料位置的初值。

1.4.2 精馏的严格算法

描述精馏定态操作的模型有多级(大都是平衡级)模型和包含传质速率方程的非平衡级模型,此外,还有松弛法方程。

任何以理论板为基础的严格精馏计算方法都包括连接以下方程组:物料平衡方程组(M方程);相平衡方程组(E方程);热平衡方程组(H方程);归一化方程组(S方程)。由于联解这些方程所采用的方法或步骤不同,产生了几种计算方法,介绍如下:

1、方程解离法

方程解离法可分为逐板计算法和方程分类法。经典的路易斯-马西森(Lewis-Matheson)法和希尔里-盖狄斯(Thiele-Geddes)法是最早提出的两种逐板算法,曾广泛用于烃类多元精馏计算。这些方法是在方程解离的基础上来解一个进料和两个产品的简单蒸馏塔。尽管它在文献中出现以后长时间被广泛的用于计算,但当试图将它在数字机上程序化时,发现它的数值上常常是不稳定的。但 Holland^[28]的共事者提出了改进的 Thiele-Geddes 法- θ 法。高军^[29]等提出用物料衡算校正温度的逐板算法。单文伟和陈敏恒^[30]提出选用沿塔单调变化的变量作为迭代变量,并采用迭代变量随时间变化的方法使 Newton 法收敛,王闻天^[31]提出蒸馏塔的简化逐板算法。

方程分类法由 Amundson 和 Pontinen 首先提出,他将 ME 方程和总物料方程结合起来,从得到的 N 级线性联立方程对组分逐个求解,这样的方程组很容易用计算机求出解。Friday 和 Smith^[32]在传统的系统中系统的分析了解 MESH 方程的许多解离技术推荐了“泡点(BP)法”,即改进的 Amundson-Pontinen 方法,此种方法适用于对进料中组分挥发度较接近(窄沸程)的分离塔。后来 Wang 和 Henke^[33]又对此法进行了详细的推导。Bunningham 和 Otto^[34]用三对角矩阵法来处理修正的 M 方程并称之为流率加和(SR)法,这种方法对于组分挥发度较大差别(宽沸程)或溶解度有较大差别的进料, BP 法不易收敛的情况,介于二者之间的情况,必须采用牛顿-拉普森法或将解离和牛顿-拉普森技术相结合。为了加速收敛或计算的准确性,许多学者曾对这类方法作了改进,如: Billingsley^[35]、Boston 和 Sullivan^[36]、Lo 和 Wasek^[37],曾健和胡文励^[38]、史贤林和丁惠华等^[39]。

2、同时校正法

同时校正法首先将 MESH 方程式用泰勒级数展开, 并取其线性项, 然后用牛顿-拉普森法联立求解。王 (Wang) 和奥利森 (Oleson) 首先提出按方程式的类型构成雅可比矩阵。那夫塔列 (Naphtali)^[40] 提出按各级位置来集合这些方程式。

3、松弛法

自 1958 年罗斯提出松弛法的数学模型后, 不少人如 Balljelinek、Hlavacek 和 Kubicek^[41] 进一步对松弛法进行了研究、改进, 虽然它们具有很好的收敛性, 但大都因收敛速度太慢, 未曾得到广泛的应用。Ketchum^[42] 已将松弛法的稳定性与 New-Raphdon Sc 的速度相结合起来得到一个可调松弛因子的简单方法, 1984 年王纯^[43] 等开发了新松弛法, 使收敛速度得到显著提高, 在工程计算中得到了应用。

1.4.3 非均相共沸精馏

用较精确的数学模型描述三相连续精馏问题始于 20 世纪 70 年代。模拟方法基本上与普通精馏类似。成熟的方法主要有两类: (1) 变量组分逐次迭代; (2) 变量同时求解的同时校正法。第一类方法将基本方程分成三组, 用三对角矩阵法作内外循环逐次迭代求解。泡点法的缺点是规定变量的选择是受到限制, 收敛速度慢, 对沸点差大的体系不易收敛; 其优点为对初值要求不苛刻。Ross 和 Seider 在前人的基础上提出了一种新的迭代算法。他们将变量作了新的组合, 并引入了 Murphree 效率。该方法收敛速度快, 但步骤多, 结构复杂。1976 年 Block 和 Hegener^[44] 提出了利用 Newton-Raphson 法与泡点法结合的模拟计算, 并提出了详细的模拟实例, 改进了逐次迭代法。但其将气液相效率、液相分裂参数、温度视为常量, 因而降低了收敛速度, 用于沸点相差较大的体系有一定的困难。Kovach 和 Seider^[45] 采用 homotopy-continuation 方法求解方程。Magnussen^[46] 提出了确定非均相共沸精馏给定条件的算法, 同时也可以模拟实际非均相共沸精馏给定条件的算法, 应用的是 Powell 非线性规划方法。

1.4.4 非均相共沸间歇精馏

共沸精馏是分离共沸物或各组分挥发度很接近的混合物的重要方法。共沸精馏中夹带剂的回收十分关键。对于共沸精馏, 从塔顶馏出的三元或二元混合物经冷凝冷却后, 若形成非均相液体, 则分离效率高, 溶剂回收简单。共沸精馏采用间歇操作的很多, 共沸剂直接加到间歇精馏釜内, 与原料液形成最低沸点的共沸物, 由塔顶蒸出, 经冷凝冷却后流回塔内以保持共沸剂在塔内正常的浓度而起作用。所以共沸精馏并且很早就以间歇精馏形式进行操作, 直至如今仍被广为采用。

工业上一般采用非均相共沸精馏, 而不用均相共沸精馏^[47], 这是因为非均相共沸精馏的分离效率高, 有的甚至无须再进行夹带剂的回收, 后续处理简单。

Widagdo^[48] 通过两板间的温差来控制非均相共沸精馏塔, 指出这种方法对于控制非均相塔是无用的。

Van Winkle^[49] 在 1967 年研究了回流比对共沸精馏塔的影响。结果表明, 提高回流比将引起两方面的变化: 一方面同普通精馏相似, 提高回流比有利于分离; 另一方面提高回流比将降低夹带剂的浓度, 这样会降低共沸组分的相对挥发度, 因此不利于分离。同时, Widagdo 还观察到, 对于一个非均相塔, 在最大回流比和最小回流比之间, 存在着一个回流比, 在这一回流比下, 两液相对于微小的变化很敏感。

Laroche^[50] 在 1992 年用甲苯做夹带剂分离丙酮和庚烷得出, 在某些特定条件下, 用提高塔板数的方法来提高共沸精馏塔的分效率没有明显效果。Magnussen^[51] 在 1979 年和

和 Prokopakis, seider^[52]在 1983 年研究了回流比、再沸率、产品回收率和纯度对共沸物的组成的影响,发现共沸物的组成和温度对这些操作条件的变化很敏感。

由于非均相共沸间歇精馏的物系含有共沸物,使得精馏过程变得复杂起来,因为对于按挥发性大小进行分离的精馏过程来说,共沸物就像一个独立的组分一样,占据着一定的精馏位置,所以在一定范围内可以近似的认为多一个共沸物就多一个精馏组分,这样看来一个三元共沸物系存在 N 个共沸物,精馏时就像有 $3+N$ 个组分的溶液被蒸馏。可想而知,其复杂程度惊人^[53]。不仅如此,由于非均相共沸间歇精馏塔中的某些塔板上有两个液相,这就需要精确的预测两个液相的形成,而且在塔板间存在一到两个液相的界面,在动力学模拟过程中可能发生不连续的现象,使问题变得更加复杂。因此,有关此类的数学模型未见报道。

共沸间歇精馏是一个非稳态过程,塔内浓度等各种操作参数均随时间而变化,因此可以合理的控制某些操作参数,来缩短操作时间或增加产量。然而,对于我们现有的操作方法来说,对于非均相共沸塔操作参数控制的研究还不是很全面,分离效果也不是很理想。所以需要开发出一种新的简单、实用而又行之有效的操作方法,来提高非均相共沸间歇精馏塔的分效率。

1.5 液液相平衡

1.5.1 液液相平衡的热力学

对于相平衡一个基本的热力学标准是所有组分的化学势在各个相中必须相等。即对于两相 I 和 II

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad i=1, \dots, c \quad (1.5.1)$$

可以看出这个准则与液液相平衡的同活度准则一致。

$$\alpha_i^I = \alpha_i^{II} \quad i=1, \dots, c \quad (1.5.2)$$

组分活度 α_i 可以以活度系数 γ_i 的形式表示,用如下关系来说明

$$\alpha_i = \gamma_i x_i \quad i=1, \dots, c \quad (1.5.3)$$

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad i=1, \dots, c \quad (1.5.4)$$

这里: x_i^I ——液相 I 中的摩尔分数, γ_i^I ——液相 I 中的活度系数,液相活度系数是组分和温度的函数。

$$\gamma_i = \gamma_i(x_1, x_2, \dots, x_c, T) \quad (1.5.5)$$

γ_i 可以用一个合适的模型计算出来。

1.5.2 液相非理想性的校正

近代广泛使用的有 Wilson (威尔逊) 模型、NRTL 模型、UNIFAC 模型等模型。威尔逊方程只需要有二元参数就能很好的表示二元和多元混合物的气-液平衡, 因为它很简单, 故在此目的下, 它比 NRTL 和 UNIQUAC 方程更可取, 但是它不能直接适用于液-液平衡。

NRTL 方程在表示二元和多元体系的气液和液液平衡方面是相当好的, 却对于水溶液体系常常比其它方程更好。它在形式上比 UNIQUAC 方法简便, 但是需要三个参数。

UNIQUAC 方程在代数上是一个最复杂的方程, 但它对于每一对组分要求两个参数, 适用于不同分子的混合物。它只要有二元参数和纯组分参数便可适用于气液和液液平衡。

UNIFAC 吸收了 ASOG 模型和 UNIQUAC 模型各自的优点, 并把这两者很好的结合起来, ASOG 模型和 UNIFAC 模型都属于基团贡献方法, 这两种方法对于那些强的非理想混合物推算很有用。

NRTL 模型

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} X_k} + c \sum_{j=1}^c \frac{G_{ij} X_j}{\sum_{k=1}^c G_{kj} X_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^c \tau_{lj} G_{lj} X_l}{\sum_{k=1}^c G_{kj} X_k} \right] \quad (1.5.6)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) / RT \quad (1.5.7)$$

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii}) / RT \quad (1.5.8)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (1.5.9)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (1.5.10)$$

从 NRTL 模型可以看出, 只需二元体系参数 $(g_{ij} - g_{jj})$ 、 $(g_{ji} - g_{ii})$ 、 α_{ij} 就可以进行多元体系活度系数的计算。

UNIQUAC 模型

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^c x_j l_j - q_i' \ln \sum_{j=1}^c \theta_j' \tau_{ji} + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^c \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_k' \tau_{kj}} \quad (1.5.11)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\alpha_{ij}}{T}\right) \quad (1.5.12)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\alpha_{ji}}{T}\right) \quad (1.5.13)$$

体积分数 Φ 和表面积分数 θ 为:

$$\Phi_i = \frac{\gamma_i x_i}{\sum_{j=1}^c \gamma_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^c q_j x_j} \quad \theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_{j=1}^c q_j' x_j}$$

1.5.3 液液相平衡计算^[54]

1、直接搜索法

搜索方程 (1.5.11)、(1.5.12)、(1.5.13) 的解, 这种方法要求设一个好的初值, 避免产生有分层而计算结果却使两相组成一致的情况。如果两相解一致, 则认为原溶液是均相混合物, 但这种方法由于初值选取的不当性, 可能产生多种多样的不同解。因此 Ohanomah 和 Thompson^[55]、Seank 和 Mullins^[56] 批判的评价了这种方法的优缺点。这种方法由 Henley 和 Rosen 于 1969 年提出, 后来又将其运用于液液相平衡计算, 并选择某一液相量与总液相量值比 (β), 其目标值是关于 β 的函数, 这种方法只对 VLE 计算的很好, 对于 LLE 计算则很慢, 许多学者 Null、Brill^[57]、Praunitz 研究了各种各样的加速方法促进方程的收敛。

2、自由能局部最小法

一些学者进行液液相平衡计算时, 搜索 Gibbs 自由能的最小值。Guffey 和 Wehe^[58] 和 Adler^[59]、Heidemann 和 Maudhane^[60]、Gautam 和 Seider^[61] 和 Soares^[62] 等考察了所用应用最小化的方法。Murray^[63] 提出了关于吉布斯自由能最小值的数值解, 后来出现了一些改进方法: Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano^[64] 的方法和 Rand^[65] 算法。

3、Michelson 方法

这是文献中出现的最有用的技术, 它首先由 Gibbs 提出, 后由 Baker 和 Pierce^[66] 推荐, 由 Michelson^[67~68] 实现。

Michelson 认为对于某一均相体系, 其混合物自由能表面的切平面到该表面局部最小点的最短有向距离 g^* 为负则产生分层。 g^* 的数值解是先通过等活度系数方程进行迭代求出各组成的活度系数, 然后由距离函数方程求出 g^* 。如果 g^* 小于 0, 则出现液液分层。

1.6 本文工作

回流比是间歇精馏的一个重要的操作参数, 学者们一直都很注重对回流比的研究。在非均相共沸间歇精馏中, 夹带剂以共沸物的形式从塔顶蒸出, 经冷凝冷却后, 在分层器内分成两个液相, 即轻相和重相, 取其一相部分回流以提高分离效率。因为当塔顶共沸物温度变化时, 两液相的量与组成均随温度的变化而改变, 所以可以通过改变塔顶共沸物的温度改变液体分层器中两液相的量与组成, 从而改变回流物的量与组成。由此可知, 塔顶共沸物温度对非均相间歇精馏过程具有较大的影响。本文将研究塔顶共沸物的热力学状态对共沸间歇精馏过程的分离效率、传质、传热规律的影响。

关于非均相共沸间歇精馏塔的计算模型至今未见报道。共沸间歇精馏是非稳态过程且涉及到液相分层, 其模拟要比共沸连续精馏模拟复杂得多。开发一个初值要求不高, 能对实际非均相共沸间歇精馏进行模拟的算法是有实际意义的。

课题工作如下:

能对实际非均相共沸间歇精馏进行模拟的算法是有实际意义的。

课题工作如下：

- 1、安装调试一套非均相共沸间歇精馏实验装置，选择合理的实验体系，研究塔顶共沸物的热力学状态对共沸间歇精馏过程的分离效率、传质、传热规律的影响。
- 2、多级分离过程的计算是化学工程领域中的一个极为重要的研究课题。前人已提出了许多算法，各种算法都有其优缺点和适用范围。本课题研究的体系具有较强的非理想性，一般的算法难以准确的描述其分离过程。考虑到两点隐含法求解微分方程组的稳定性好，而牛顿-拉普森法具有收敛速度快的优点，提出将两点隐含法和牛顿-拉普森法结合起来的思路，并进行模拟计算。
- 3、将计算结果与实验结果进行比较，验证算法的准确性、稳定性。

第二章 非均相共沸间歇精馏的模拟计算

精馏过程的模拟总体上分为两类：简化计算法和严格计算法。前者是将整个塔或者一个塔段作为一个基本计算单元，不涉及个别的平衡级，因此简捷算法具有耗时少，计算简单等特点，而且可以避免迭代、收敛等一系列问题，能大大减少工作量，尤其便于手工计算，直到现在这个方法仍在广泛的使用。特别是简捷算法在全流程优化时常被采用，还可以给严格算法提供比较合理的理论级数、回流和加料位置的初值。严格计算法是指对每一个平衡级上的温度，液相和气相流率及组成都进行计算。目前，简化算法只在极少数的情况下（如最初期的设计）才会应用。大量的精馏过程设计和模拟计算都是用严格计算法。

为使精馏过程的模拟获得准确、可靠的结果，有三点要求是非常重要的^[69]：

- 1、准确预测精馏物系的热力学性质；
- 2、建立精馏过程严格的数学模型；
- 3、采取可靠而有效的技术求解精馏过程的数学模型。

准确对所研究的物系的热力学性质做出预测，无疑是过程可靠性的保证。近年来，随着热力学性质预测领域的迅速发展，使分离过程的严格计算的准确性大大提高。所有的精馏过程模型都是从物料和热量平衡方程以及相平衡关系出发的。应该说建立精馏过程严格的数学模型并不困难，但是找出一种有效的求解决此模型的方法是非常困难的。正因为如此，迄今为止的所有模型多有不同的简化。

2.1 非均相共沸间歇精馏塔的数学模型

2.1.1 非均相间歇共沸精馏的模型塔

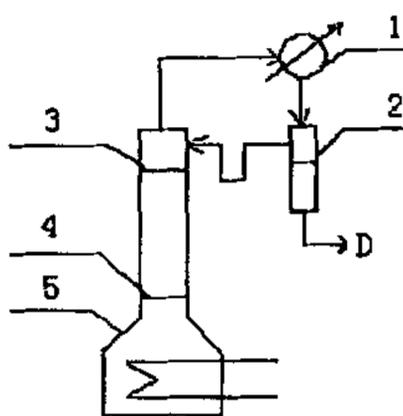


图2.1 计算模型塔

- 1 冷凝器 2 液体分层器 3 第一块塔板
4 第N-1块塔板 5 再沸器

2.1.2 数学模型的建立

2.1.2.1 模型的简化假设:

由 1.4.4 节非均相共沸间歇精馏中可以知道:非均相共沸间歇精馏过程是一种极其复杂的过程,该过程是既涉及传热又涉及传质的过程,相互影响的因素很多,为了简化计算,本模型做了以下假设:

- 1、恒摩尔持液量;
- 2、忽略气相滞料量;
- 3、忽略流体力学的滞后;
- 4、塔身绝热操作;
- 5、平衡级假设;
- 6、塔釜相当于一个平衡级。

2.1.2.2 数学模型的建立

本文主要研究包括分层器在内的共沸精馏塔的算法,模拟计算的塔模型如图 2.1 所示。塔内有 $N-3$ 块塔板,自上而下,将冷凝器(全凝器)作为第一块塔板,液体分层器作为的第二块塔板,再沸器和塔釜作为第 N 块塔板。精馏塔塔板 j 如图 2.2 所示。

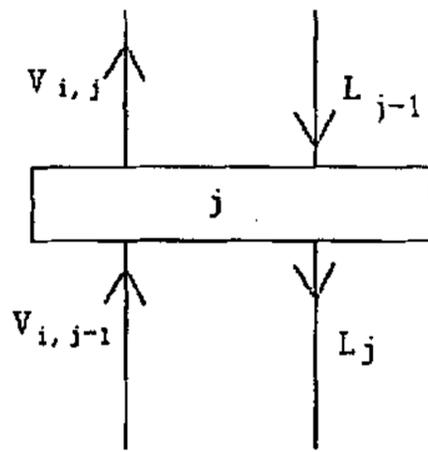


图2.2 精馏塔塔板 j

1、M 方程 物料平衡方程

(1) 冷凝器 $j=1$

总物料平衡方程

$$\frac{dU_1}{dt} = V_3 - L_1 \quad (2.1.1)$$

组分物料平衡方程

$$\frac{d(U_1 X_{i,1})}{dt} = V_3 Y_{i,3} - L_1 X_{i,1} \quad (2.1.2)$$

式中, V 为气相的摩尔流率; L 为液相的摩尔流率; U 为摩尔持液量; i 为组分序号; j 为塔板数; t 为时间; X 为液相组成; Y 为气相组成。

(2) 液体分层器 $j=2$

总物料平衡方程

$$\frac{dU_2}{dt} = L_1 - L_2 - D \quad (2.1.3)$$

组分物料平衡方程

$$\frac{d(U_2\psi X_{i,2} + U_2(1-\psi)X_{D,2})}{dt} = L_1 X_{i,1} - L_2 X_{i,2} - DX_{D,2} \quad (2.1.4)$$

式中, X_D 为塔顶馏出物的组成; D 为塔顶馏出物; ψ 为分层器持液中油层和水层的比例。

(3) 塔身 $3 \leq j \leq N-1$

总物料平衡方程

$$\frac{dU_j}{dt} = L_{j-1} - L_j + V_{j+1} - V_j \quad (2.1.5)$$

组分物料平衡方程

$$\frac{d(U_j X_{i,j})}{dt} = L_{j-1} X_{i,j-1} + V_{j+1} Y_{i,j+1} - V_j Y_{i,j} - L_j X_{i,j} \quad (2.1.6)$$

(4) 再沸器 $j=N$

总物料平衡方程

$$\frac{dU_N}{dt} = L_{N-1} - V_N \quad (2.1.7)$$

组分物料平衡方程

$$\frac{d(U_N X_{i,N})}{dt} = L_{N-1} X_{i,N-1} - V_N Y_{i,N} \quad (2.1.8)$$

2、E 方程 相平衡方程

气液相平衡 $1 \leq i \leq c, \quad 3 \leq j \leq N$

$$Y_{i,j} = K_{i,j} X_{i,j} \quad (2.1.9)$$

液液相平衡 $1 \leq i \leq c, \quad j=2$

$$X_{D,i,j} = K_{i,j} X_{i,j} \quad (2.1.10)$$

3、S 方程 摩尔分率加和归 1 方程

$1 \leq i \leq c, \quad 1 \leq j \leq N$

$$\sum Y_{i,j} = 1 \quad (2.1.11)$$

$$\sum X_{i,j} = 1 \quad (2.1.12)$$

4、H 方程 热量平衡方程

(1) 冷凝器 $j=1$

$$\frac{d(U_1 H_{L,1})}{dt} = H_{V,3} V_3 - H_{L,1} L_1 - Q_c \quad (2.1.13)$$

式中, H_L 为气相的摩尔焓; H_V 为液相的摩尔焓; Q_c 为冷凝器的热负荷

(2) 液体分层器 $j=2$

$$\frac{d(U_2\psi H_{L,2} + U_2(1-\psi)H_{D,2})}{dt} = L_1 H_{L,1} - L_2 H_{L,2} - DH_{D,2} \quad (2.1.14)$$

式中, 为 H_D 塔顶馏出物的摩尔焓

(3) 塔身 $4 \leq j \leq N-1$

$$\frac{d(U_j H_{L,j})}{dt} = L_{j-1} H_{L,j-1} + V_{j+1} H_{V,j+1} - V_j H_{V,j} - L_j X_{i,j} \quad (2.1.15)$$

(4) 再沸器 $j=N$

$$\frac{d(U_N H_{L,N})}{dt} = Q_H + L_{N-1} H_{L,N-1} - V_N H_{V,N} \quad (2.1.16)$$

式中, Q_H 为再沸器的热负荷

2.2 方程的数值解法

以上的数学模型是一组刚性微分方程, 考虑塔内物料浓度随塔高的非线性变化规律, 用两点隐舍法进行求解。两点隐舍法的基本思想是:

对于微分方程 $\frac{dy}{dx} = f(x)$ 则

$$y - y^0 = [\phi f(x) - (1 - \phi)f(x^0)]\Delta x = \phi \Delta x f(x) + (1 - \phi)\Delta x f(x^0)$$

在上式中, 上标 0 代表差分区间的初始点, $\Delta x = x - x^0$, 为差分区间的长度, ϕ 为差分格式, 本文采用 Galerkin 差分格式 $\phi = 0.6$ (相当于二次插值, 稳定性好)。下面讨论上述微分方程组的数值解法。

令

$$G_j = \frac{U_j}{\phi \Delta t} \quad (2.2.1)$$

$$G_j^0 = \frac{U_j^0}{\phi \Delta t} \quad (2.2.2)$$

$$z = \frac{1 - \phi}{\phi} \quad (2.2.3)$$

2.2.1 三对角矩阵的建立与求解

将式 (2.1.9) 分别代入 (2.1.2), (2.1.6), (2.1.8) 整理得:

$$\frac{d(U_1 X_{i,1})}{dt} = V_3 K_{i,3} X_{i,3} - L_1 X_{i,1} \quad (2.2.4)$$

$$\frac{d(U_j X_{i,j})}{dt} = L_{j-1} X_{i,j-1} + V_{j+1} K_{i,j+1} X_{i,j+1} - V_j K_{i,j} X_{i,j} - L_j X_{i,j} \quad (2.2.5)$$

$$\left[\begin{array}{rcl} X_1 + P_1 X_2 & = & Q_1 \\ & X_2 + P_2 X_3 & = Q_2 \\ & \vdots & \vdots \\ & & X_j + P_j X_{j+1} & = Q_j \\ & & \vdots & \vdots \\ & & & X_{N-1} + P_{N-1} X_N & = Q_{N-1} \\ & & & X_N & = Q_N \end{array} \right] \quad (2.2.10)$$

式中

$$P_1 = \frac{C_1}{B_1} \quad (2.2.11)$$

$$Q_1 = \frac{D_1}{B_1} \quad (2.2.12)$$

$$P_j = \frac{C_j}{(B_j - A_j Q_{j-1})} \quad 2 \leq j \leq N-1 \quad (2.2.13)$$

$$Q_j = \frac{(D_j - A_j Q_{j-1})}{(B_j - A_j P_{j-1})} \quad 2 \leq j \leq N \quad (2.2.14)$$

由已知的 B_1 、 C_1 、 D_1 求出 P_1 、 Q_1 后，便可由式 (2.2.13) 和 (2.2.14) 逐层往下求定各板的 P_j 、 Q_j 值。但求得 Q_N 值后便可自 N 板开始逐层向上按式 (2.2.10) 求各板液相中 i 组分的组成 $X_{i,j}$ 。

Thomas 法计算 $X_{i,j}$ 的程序框图如图 2.3 所示。

2.2.2 计算步骤

1、初值的确定

由于非均相共沸间歇精馏的数学模型是非线性的，需用迭代法求解。为此，需给迭代变量设置初值。

(1) 温度 T_j ：塔顶温度初值设为共沸点温度，塔底温度初值设为纯物质在一定压力下的沸点，用线性内插估算得到各板温度初值。

(2) 气液两相总摩尔流率用恒摩尔流假设来估算。

(3) 给定 $K_{i,j}$ 初值的方法对迭代计算能否收敛及收敛速度常有影响。本文按进料状态计算中所求得的严格 K_i 乘以校正系数赋予各板，即，

$$e > 0 \text{ 时} \quad K_{i,j} = 0.5(K_{B_i} + K_{D_i}) \quad 1 \leq i \leq c \quad 1 \leq j \leq N \quad (2.2.15)$$

$$e \leq 0 \text{ 时} \quad K_{i,j} = 1.1K_{B_i} \quad 1 \leq i \leq c \quad 1 \leq j \leq N \quad (2.2.16)$$

式中 e 、 K_{B_i} 、 K_{D_i} 分别表示进料气化率与泡点和露点温度下的 K_i 值。

2、计算框图

主程序的计算框图如图 2.5 所示。其中图 2.6 提供了液夜分层计算的程序。液体分层器的如图 2.4 所示。 β 为分层率，它是 L_2 与 V_3 之比。

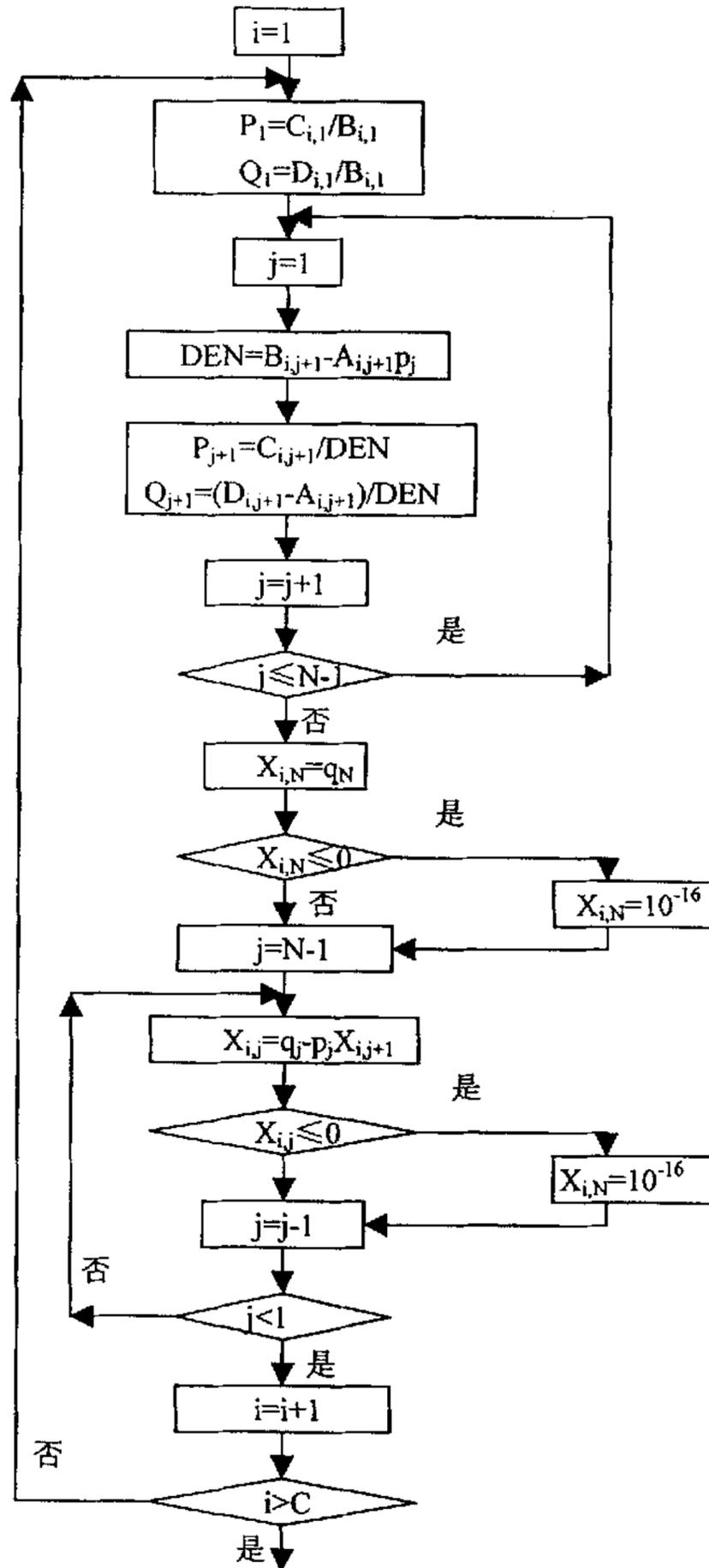


图 2.3 Thomas 法计算 X_{ij} 的程序

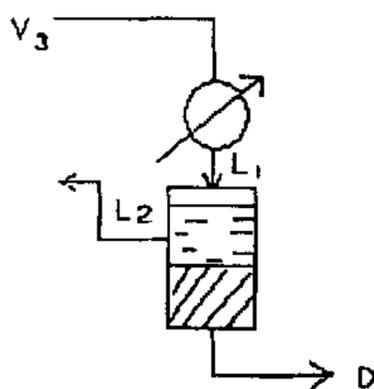


图2.4 液体分层器

3、切平面法判据

塔顶蒸汽经冷凝冷却后分为两液层的计算之前，首先需要判断原来混合物的稳定性，如果原混合物分层，可以提供液液分层计算的初值。接着可以进行液液相平衡计算。

计算方法简介

(1) 用 UNIFAC 法计算原混合物值得活度 γ_{i1} ，假设 $\gamma_{1,1} > \gamma_{2,1} > \gamma_{3,1}$

$$\text{令 } h_i = \ln(x_i \gamma_{i,1}), Y_{1A}=h_1, Y_{2B}=h_2, Y_{2A}=1e-9, Y_{3A}=1e-9; Y_{1B}=1e-9; Y_{3B}=1e-9$$

$$(2) D_i = \ln Y_i + \ln \gamma_i - h_i \quad (Y_i=Y_{iA} \text{ 或 } Y_i=Y_{iB}) \quad (2.2.17)$$

建立 $D_i = \ln Y_i + \ln \gamma_i - h_i$ 对 Y_i 的雅可比矩阵 J

$$J \Delta Y = -D \quad (2.2.18)$$

$$Y^{(t+1)} = Y^{(t)} + \Delta Y \quad (2.2.19)$$

用牛顿-拉普森循环迭代法求解

$$(3) g^*(Y) = 1 + \sum_{i=1}^c Y_i [\ln Y_i + \ln \gamma_i - h_i - 1] \quad (2.2.20)$$

$$r(Y) = 2g^* / \beta \quad (2.2.21)$$

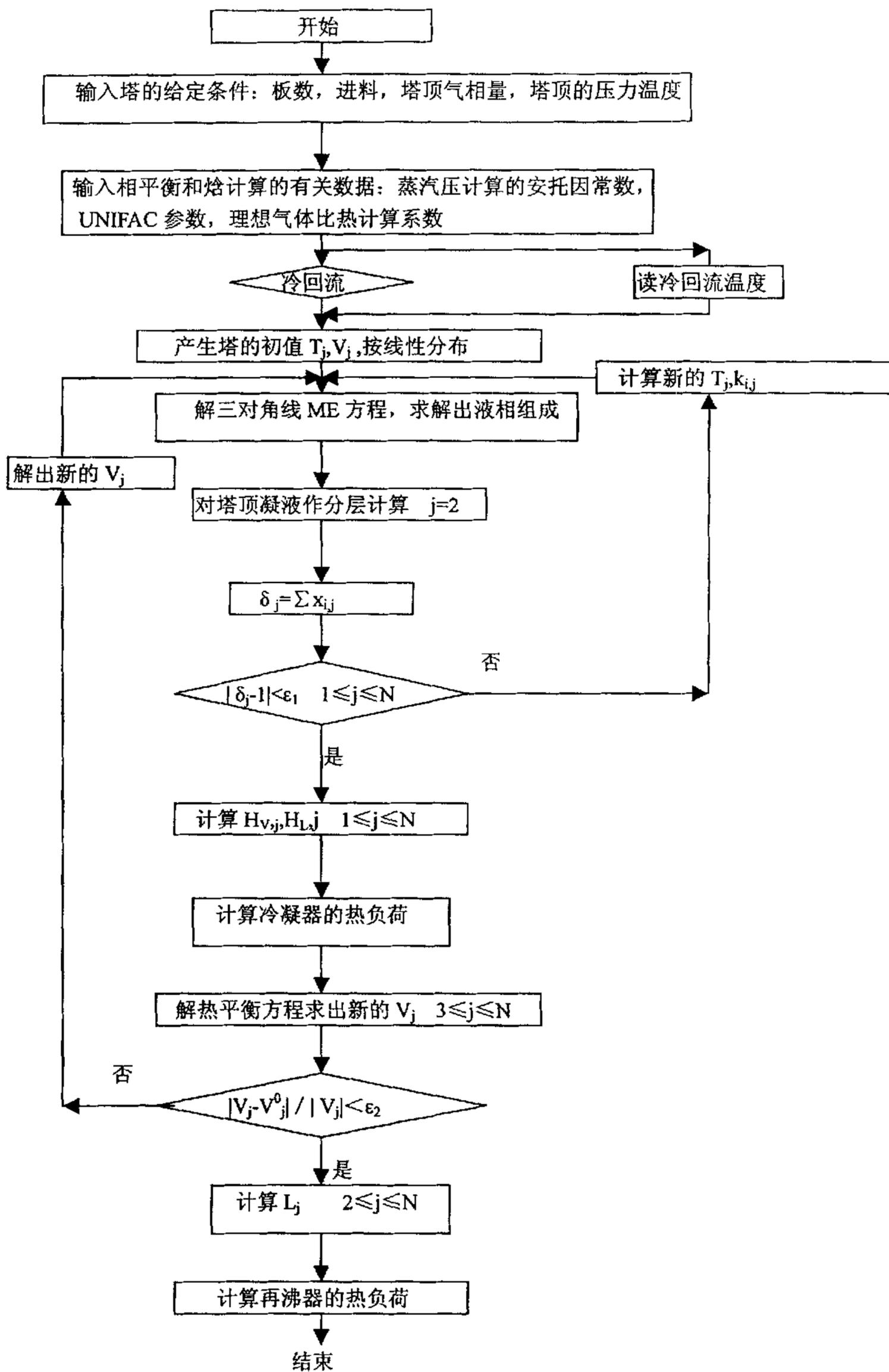
$$\text{其中 } \beta = \sum_{i=1}^c (Y_i - z_i) (\partial g^* / \partial Y_i) \quad (2.2.22)$$

如果 $r > 0.8$ ，则认为原来的混合物稳定。

如果两个根收敛在同一值，或者 $\sum_{i=1}^c Y_i < 1$ ，则认为原来的混合物稳定。

如果两根中的一个 $\sum_{i=1}^c Y_i > 1$ ，则认为混合物不稳定。

(4) 得到收敛根 Y_{iA} ， Y_{iB}



2.5 主程序的计算框图

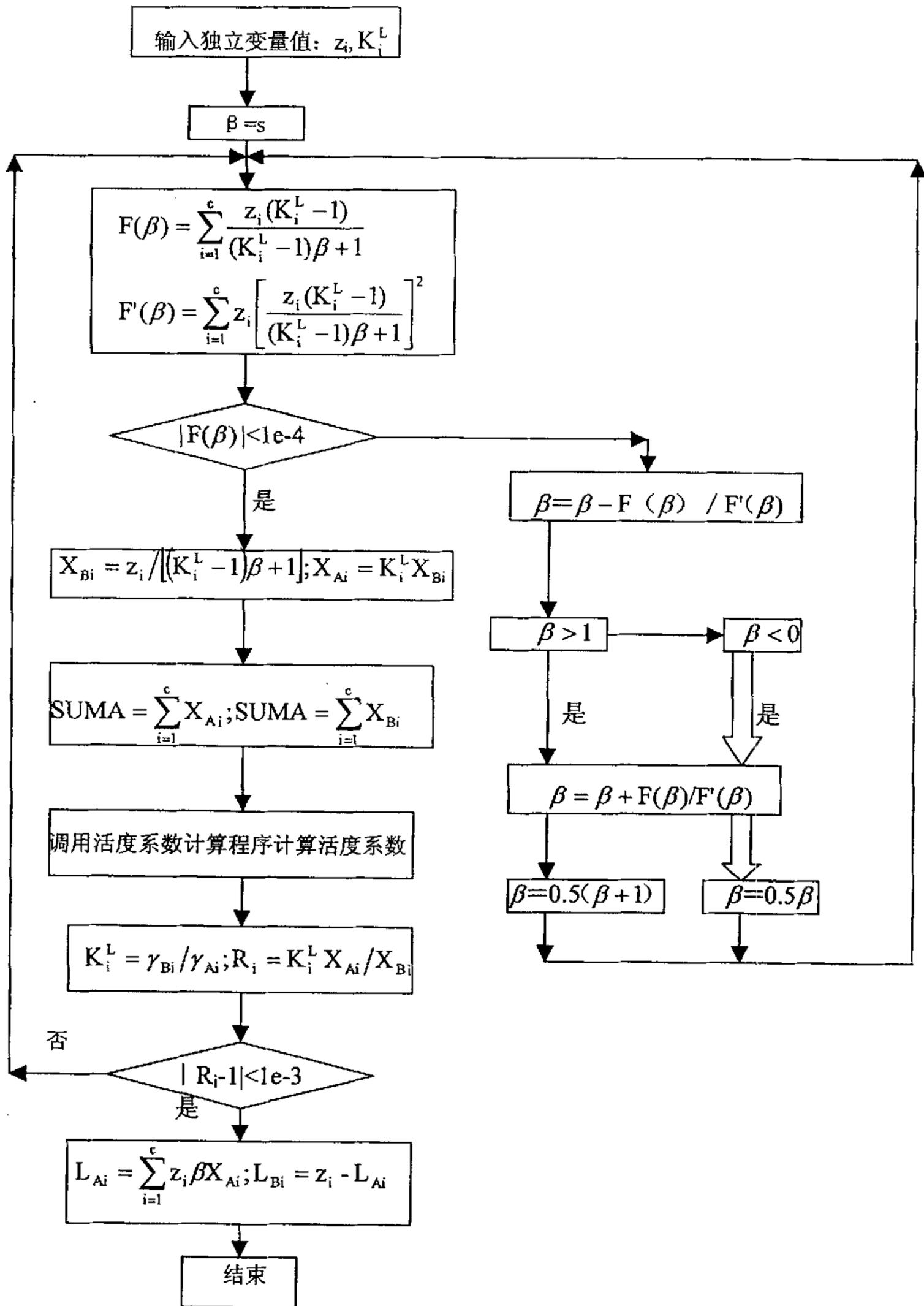


图 2.6 液相分离计算的计算框图

$$X_{iA} = \frac{Y_{iA}}{\sum_{i=1}^c Y_{iA}}; X_{iB} = \frac{Y_{iB}}{\sum_{i=1}^c Y_{iB}}$$

$$s = \frac{X_{1A} - X_{1B}}{X_{1A} - X_{1B}}$$

s 作为液液分层计算中向分层系数的初值。

2.3 热力学的分析与计算

2.3.1 活度系数的计算

在研究实际溶液的 $\gamma-x$ 关系中, 不管是什么溶液模型, 无论得出什么样的 $\gamma-x$ 半经验公式, 都是以过剩自由焓 G^E 模型不同为基础, 将活度系数的模型分为三类:

1、正规溶液

这类溶液的 $S^E = 0$ 或 S^E 很小, 可以忽略不计, 其所以非理想的原因是因为 $H^E \neq 0$,

即 $G^E = H^E$ 。Wohl 型方程就是在正规溶液的基础上获得的, 其中包括熟知的 Van laar 方程和 Margules 方程。初看起来似乎用 Wohl 方程可以解决所用实际溶液的活度系数与组成间的定量关系, 实际上用 Wohl 型方程是基于正规溶液这一基础之上的。而要研究的气液平衡关系是多种多样的, 特别是对于强极性物质、非理想性很高的组分, 如组分是含有氢键的物质, 需要用另外的过剩自由焓模型。

2、无热溶液

这类实际溶液的 $H^E=0$ 或 H^E 很小, 可以忽略不计, 其所以非理想的原因是因为 $S^E \neq 0$ 。由于 H^E 是溶解过程的热效应, 故称这类溶液为无热溶液。现在用得比较广泛的 Wilson 方程, NRTL 方程以及 UNIQUAC 方程都是在无热溶液的基础上获得的。其缺点是此方程不能用在非互溶区: 如果要表达整个浓度区间的数据, 其方程参数不能呈负值: 在参数拟合时, 有时会出现多峰性。后两者具有前者的优点, 而且能用于不互溶的浓度区间。

3、基于官能团概念的活度系数模型

除了上述基于局部组成概念的方程式之外, 在化工计算中比较广泛采用的还有 ASOG 和 UNIFAC 两种基团贡献模型。基团贡献模型的优点是物性的预测大为简化, 在缺乏实验数据的情况下, 如不进行专门的测定, 前两类模型参数值将无法确定。而通过利用含有同种基团的其它体系的实验数据来预测未知体系的活度系数可以解决这个问题。

本文采用了 UNIFAC 模型校正液相非理想性^[72]。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i(\text{组合})} + \ln \gamma_{i(\text{剩余})} \quad (2.2.23)$$

$$\ln \gamma_{i(\text{组合})} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) \sum_{j=1}^c x_j l_j \quad (2.2.24)$$

$$l_j = \left(\frac{z}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_{j-1}) \quad (2.2.25)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^m n_k^i R_k \quad (2.2.26)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^m n_k^i Q_k \quad (2.2.27)$$

$$\ln \gamma_{i(\text{剩余})} = \sum_{k=1}^m n_k^i [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (2.2.28)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \bar{\theta}_j \Phi_{jk} \right) - \sum_{j=1}^m \left(\frac{\bar{\theta}_j \Phi_{jk}}{\sum_{n=1}^m \bar{\theta}_n \Phi_{nj}} \right) \right] \quad (2.2.29)$$

$$\bar{\theta}_j = \frac{Q_j X_j'}{\sum_{n=1}^m Q_n X_n'} \quad (2.2.30)$$

$$X_j' = \frac{\sum_{i=1}^c n_i^i x_i}{\sum_{i=1}^c \sum_{k=1}^m n_k^i x_i} \quad (2.2.31)$$

$$\Phi_{jk} = \exp \left(\frac{-\alpha_{jk}}{T} \right) \quad (2.2.32)$$

式中 α_{jk} 可以查得^[72~73]。

2.3.2 焓值的计算

1、气相焓的计算

以 0K、系统压力下纯组分理想气体为焓值的基准状态，则纯组分理想气体在温度 T 时的焓值可由下列积分求得：

$$H_i^I = \int_{T^0}^T C_{pi} dT \quad (2.2.33)$$

式中 $T^0=0K$ 。

理想气体的焓具有加和性，混合物的焓等于各组分焓之和

$$H^I = \sum_{i=1}^c y_i H_i \quad (2.2.34)$$

式中 y_i 为气相的摩尔分率。

对真实气体混合物,还需加上由状态方程求得的焓偏差。

$$H_V = H^I + \Delta H \quad (2.2.35)$$

式中 ΔH 为温度 T 和压力 P 下真实气体摩尔焓对同一温度和组成下理想气体摩尔焓的修正项。

$$\Delta H = \int_p^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,y} \right] dp \quad (2.2.36)$$

式中 V 为气体摩尔体积，可用维里方程求出。

$$\Delta H = P \sum_{i=1}^c \sum_{m=1}^c y_i y_m \left(B_{im} - T \frac{dB_{im}}{dT} \right) \quad (2.2.37)$$

2、液体焓的计算

液相焓和气相焓取同样的基准：

$$H_L = H^I + \sum_{i=1}^c x_i \Delta \bar{H}_i \quad (2.2.38)$$

H_L 的求法与 H_V 的方法相同，其中 y 由 x 代替； $\Delta \bar{H}_i$ 为组分 i 在温度 T 、压力 P 及组成 x 下，相对于纯理想蒸汽 i 在同温度下摩尔焓的偏摩尔焓。

每一组分 i 的偏摩尔焓由吉布斯-赫姆霍兹方程求出：

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^L}{\partial T} \right)_{p,x} = - \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2} \quad (2.2.39)$$

$$f_i^L = \gamma_i^{(p_0)} x_i f_i^{(p_0)} \exp \left(\frac{\bar{V}_i^L P}{RT} \right) \quad (2.2.40)$$

式中 f_i^L 是液相混合物中组分 i 的逸度， $f_i^{(p_0)}$ 纯液体 i 在温度 T 时校正到零压的逸度。

将式 (2.2.35) 代入到 (2.2.33) 中得：

$$H_V = H^I - \sum_{i=1}^c y_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(p_0)}}{\partial T} \right)_{p,x} - \sum_{i=1}^c x_i RT^2 \left(\frac{d \ln f_i^{(p_0)}}{dT} \right)_{\text{纯}} + \sum_{i=1}^c x_i P \left(\bar{V}_i^L - T \frac{d \bar{V}_i^L}{dT} \right) \quad (2.2.41)$$

对于中低压力，式 (2.2.36) 中最后一项可以忽略不计。

式 (2.2.36) 中第三项给出的是与同温度同组成理想蒸汽相对应的理想液体混合物（校

正到零压后)的焓。第二项给出了过剩焓,即液体混合焓。但一般没有条件计算第二项。好在与第一、第三项相比,它占的比例不大,可以忽略。

纯液体标准逸度可以写成下列形式:

$$\ln f_i^{(p_0)} = c_{1i} + c_{2i}T^{-1} + c_{3i}T + c_{4i}\ln T + c_{5i}T^2 \quad (2.2.42)$$

式中 c_{ni} 液体 i 的常数,从有关资料^[74]中可查到。

式(2.2.36)的第三项为:

$$\sum_{i=1}^c x_i R T^2 \left(\frac{d \ln f_i^{(p_0)}}{dT} \right) = R \sum_{i=1}^c x_i \left(-c_{2i} + c_{3i}T^2 + c_{4i}T + 2c_{5i}T^3 \right) \quad (2.2.43)$$

第三章 非均相共沸间歇精馏操作模拟计算结果实验验证

3.1 物系的选择

由于乙醇-水共沸体系较普遍,而且原料廉价易得,故选用乙醇-水共沸体系。就工业乙醇制备无水乙醇而言,适用的夹带剂有苯、正己烷、环己烷、乙酸乙酯等。它们都能与水-乙醇形成多种共沸物,而且其中的三元共沸物在室温下又可分为两相,一相富含夹带剂,另一相富含水。前者可以循环使用,后者又很容易分离出来,这样使得整个分离过程大为简化。表 3.1 给出了几种常用的夹带剂及其形成三元共沸物的有关数据^[75]:

关于夹带剂的选择,最近发展了用烷烃做夹带剂脱除醇中水的方法,有研究表明,用烷烃做夹带剂,生产无水乙醇的成本可降低 12%。当正己烷被加入乙醇-水系统以后可以形成四种共沸物,一是乙醇-水-正己烷三者形成一个三元共沸物,二是它们之间又可形成三个二元共沸物。它们的共沸物性质如表 3.2 所示^[75]:

表 3.1 常压下夹带剂与水、乙醇形成三元共沸物的数据

组分			各纯组分沸点			共沸温度	共沸组成 (质量分数)		
						(/°C)			
1	2	3	1	2	3		1	2	3
乙醇	水	苯	78.3	100	80.1	64.85	18.5%	7.4%	74.1%
乙醇	水	乙酸乙酯	78.3	100	77.1	70.23	8.4%	9.0%	82.6%
乙醇	水	三氯甲烷	78.3	100	61.1	55.50	4.0%	3.5%	92.5%
乙醇	水	正己烷	78.3	100	68.7	56.00	11.9%	3.0%	85.02%

表 3.2 乙醇-水-正己烷三元系统共沸物性质

物系	共沸点 (/°C)	共沸组成 (质量分数)			在共沸点分 相液的相态
		乙醇	水	正己烷	
乙醇-水	78.174	95.57%	4.43%		均相
水-正己烷	61.55		5.6%	94.40%	非均相
乙醇-正己烷	58.68	21.02%		78.98%	均相
乙醇-水-正己烷	56.00	11.98%	3.00%	85.02%	非均相

3.1.2 决定精馏区

具有共沸物系统的精馏进程与普通精馏不同,表现在精馏产物不仅与塔的分能力有关,而且与进塔总组成落在哪个浓度区域有关。因为精馏塔中的温度沿塔向上是逐板降低,不会出现极值点。只要塔的分能力(回流比、塔板数)足够大,塔顶产物可为温度曲线的最低点,塔底产物可为温度曲线上的最高点。因此,当温度曲线在全浓度范围内出现极值点时,该点将成为精馏路线通过的障碍。于是,精馏产物按混合液的总组

精馏区。

当添加一定数量的正己烷于工业乙醇蒸馏塔时，整个精馏过程可以用图 3.1 加以说明。图上 A、B、W 分别表示乙醇、正己烷、和水的纯物质，C、D、E 点分别代表三个二元共沸物，T 点为 A-B-W 三元共沸物。曲线 BNW 为三元混合物在 25℃时的溶解度曲线。曲线以下为两相共存区，以上为均相区，该曲线受温度的影响而上下波动。图中的三元共沸物组成点 T 室温下是处在两相区内。

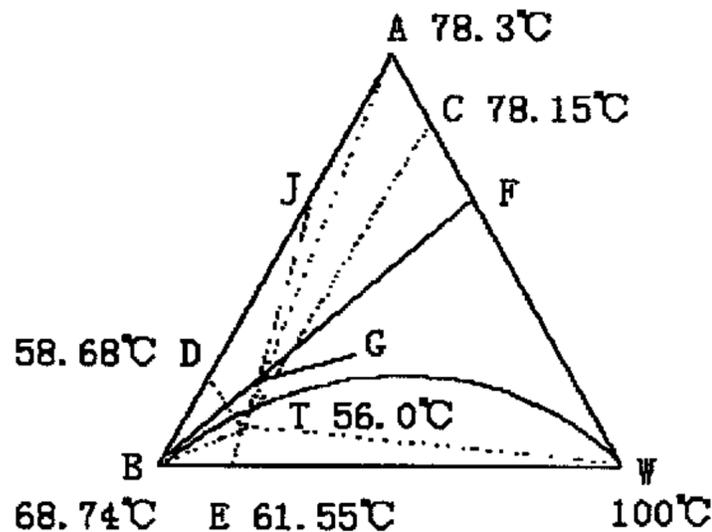


图 3.1 共沸精馏原理图

以 T 点为中心，连接三种物质 A、B、W 和三个二元共沸组成点 C、D、E，则该三角形相图被分成六个小三角形。当塔顶混相回流（既回流液组成与塔顶上升蒸汽组成相同）时，如果原料液的组成落在某个小三角形内，那么间歇精馏的结果只能得到这个小三角形三个顶点所代表的物质。为此要想得到无水乙醇，就应保证原料液总组成落在包含顶点 A 在内的小三角形内。但由于乙醇-水的二元共沸点与乙醇沸点相差极小，仅仅 0.15℃，很难将两者分开，而乙醇-正己烷的共沸点与乙醇的沸点相差 19.62℃，很容易将它们分开，所以只能将原料液的总组成配制在三角形 ATD 内。

图中 F 代表乙醇-水混合物的组成，随着夹带剂正己烷的加入，原料液的总组成将沿着 \overline{FB} 线而变化，并将与 \overline{AT} 线相交于 G 点。这时，夹带剂的加入量称为理论夹带剂用量，它是达到分离目的所需最少的夹带剂用量。如果塔有足够的分离能力，则间歇精馏时三元共沸物从塔顶馏出（56℃），釜液组成就沿着 \overline{AT} 线向 A 点移动。但实际操作时，往往总将夹带剂过量，以保证塔釜脱水完全。这样，当塔顶三元共沸物 T 出完以后，接着馏出沸点略高于它的二元共沸物，最后塔釜得到无水乙醇，这就是间歇操作特有的效果。

倘若将塔顶三元共沸物（图中 T 点，56℃）冷凝后分成两相。一相为油相富含正己烷，一相为水相，利用分层器将油相回流，这样正己烷的用量可以低于理论夹带剂的用量。分层回流也是实际生产中普遍采用的方法。它的突出优点是夹带剂用量少，夹带剂提纯的费用低。

3.1.3 夹带剂用量的确定

夹带剂理论用量的计算可利用三角形相图按物料平衡式求解。若原溶液的组成为 F 点, 加入夹带剂 B 以后, 物系的总组成将沿 \overline{FB} 线向着 B 点移动, 当物系的总组成移到 G 点时, 恰好能将水以三元共沸物的形式带出, 以单位原料液 F 为基准, 对水作物料衡算得:

$$DX_{D*} = FX_{F*} \quad (3.1.1)$$

$$D = FX_{F*} / X_{D*} \quad (3.1.2)$$

夹带剂 B 的理论用量为:

$$B = DX_{DB} \quad (3.1.3)$$

式中 F—进料量。

D—塔顶三元共沸物的量。

B—夹带剂的理论用量。

X_{Fi} —组分的原料组成。

X_{Di} —塔顶共沸物中 i 组成。

3.1.4 夹带剂的加入方式

夹带剂一般可随原料一起加入精馏塔中, 若夹带剂的挥发度比较低, 则应在加料板的上部加入, 若夹带剂的挥发度比较高, 则应在加料板的下部加入。目的是保证全塔各板上均有足够的夹带剂浓度。本文将夹带剂与原料一起加入塔釜。

3.2 实验装置概述及实验分析

3.2.1 实验装置概述

该实验所用设备根据非均相共沸间歇精馏的特点设计而成的。实验装置调节自如, 操作方便。改造后的实验设备可分为以下几个部分:

1、塔底部分: 塔底采用加热套加热, 为防止釜内液体局部过热, 塔底加入硅胶铝板。加热套的加热由数字控制器 (SHIMADEN, SR53) 调节, 以保证体系压力为定值。由于精馏过程的塔釜蒸发温度与操作压力、釜液组成有关, 利用数字控制器调节加热温度, 使操作稳定。同时数字控制器也可以显示塔釜的温度。

2、塔釜: 塔釜为 1000ml 的三口瓶, 其中位于中间的一个口与塔身相连, 侧面的一口为测温口, 用于测量塔釜液相温度, 另一个口作为测压口和取样口, 用于测量塔釜液相的浓度及压力。

3、塔体部分: 塔体是由 $\Phi 25 \times 1500$ 的玻璃管制成, 内装 $\Phi 2.5 \times 2.5$ 的 θ 网环散堆填料, 因为 θ 网环填料的空隙率和比表面积都较大有利于传质。为了防止上升蒸汽在塔壁上冷凝影响传质效果, 塔体外面有电加热保温层, 使塔体与外界基本上无热交换。保温层外

相的浓度及压力。

3、塔体部分：塔体是由 $\Phi 25 \times 1500$ 的玻璃管制成，内装 $\Phi 2.5 \times 2.5$ 的 θ 网环散堆填料，因为 θ 网环填料的空隙率和比表面积都较大有利于传质。为了防止上升蒸汽在塔壁上冷凝影响传质效果，塔体外面有电加热保温层，使塔体与外界基本上无热交换。保温层外套保温带，利用保温带中的电阻进行电加热。填料层的两端设有U型管压差计，可供随时观察压降值。

4、塔顶部分：该塔采用外回流立式冷凝器和自制的回流控温器。回流控温器是在回流管上安装一个自制橡胶袋，橡胶袋两端同恒温水浴相接，以保证回流温度与恒温水浴温度一致。塔顶设有二级方式冷凝器保证上升气体全部冷凝下来，减少蒸汽损失。其中上边的冷凝管通自来水，下边的冷凝管同恒温水浴相接，通过调节水浴温度来控制冷却水温度。塔顶温度由高精度的数显温控仪测量。

实验装置如图 3.2 所示。

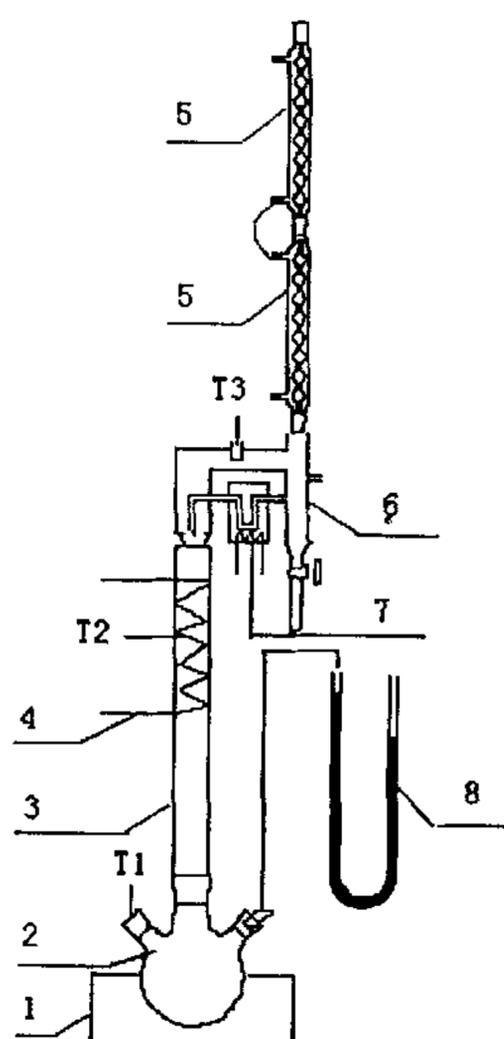


图3.2 实验装置图

- 1 加热套 2 三口瓶 3 塔身 4 加热带 5 球形冷凝器
6 液体分层器 7 回流控温器 8 U形管压差计

3.2.2 色谱分析

本实验分析部分，采用气相色谱法。

色谱仪型号为 GS7890—II。

色谱工作站为浙江大学信息功能研究所研发的双通道色谱工作站。

选 GDX-101 作色谱固定相, 流动相为 H_2 , 采用程序升温, 从 110°C 升到 170°C 。采用面积校正归一法测定各个组分的含量。其中各个组分的质量校正因子见表 3-3^[76];

表 3.3 各组分质量校正因子

物质	水	乙醇	异丙醇	正己烷
校正因子	0.70	0.82	0.91	0.89

3.3 预实验

3.3.1 实验设备的安装

在精馏塔的安装过程中, 填料的填充最为重要。首先要对填料的表面进行处理, 一般用洗涤液去掉表面污垢, 目的在于提高填料表面对处理介质的亲合力, 保证填料的充分润湿。在填料的填充过程中, 塔应斜放操作, 避免垂直加入填料是撞断支撑架。填料需少量分多次加入, 便装填料用手或软物体轻轻的拍打塔体, 以避免填料架桥。装填完毕后继续拍打一段时间, 直至填料位置不再下移为止。

填料装好后, 即进行塔的整体安装, 首先是塔身段的安装。安装时, 要注意塔身的垂直, 如果不垂直, 则下降液体会偏流, 严重时液体将某一侧壁面流下, 造成另一侧填料出现干区, 气、液两相接触面积变小, 这将大大降低精馏塔的分效率。各个接口用凡士林封好。抽空试漏, 堵漏点。直到不漏气为止。其次要在塔釜、塔身等物料最易冷凝的添加保温层。采用加热带和保温棉进行保温, 加热带通过固态调压器控制电压, 以调节加热量, 塔釜用保温棉罩住加热器进行保温。

3.3.2 流体力学特性及分离性能的测定

做正式进行实验之前, 应该对所用设备的性能作充分的了解和鉴定。这样可以对所用设备有切合实际的认识, 所以对塔流体力学性能测定为本实验的部分内容。如压差跟流量的关系, 理论塔板数跟压差的关系等等。具体参数的测定如下:

1、压差跟流量之间的关系:

在精馏操作中, 塔内上升气体的流量是重要的操作参数, 合理的上升气速是精馏塔正常操作的必要条件, 并且它影响分离组分的浓缩倍数。气流负荷通过填料层压降来得知, 对间歇精馏塔操作, 由于操作的时变性, 得到的塔内上升气速更为研究者所关切。

对于一定的填料形式, 压差和流量间存在着确定的关系:

$$V=A \Delta P+B \quad (3.3.1)$$

其中, A、B 为常数, 与具体的填料及它的尺寸有关, 针对本实验尚需进一步的测定。

本实验用乙醇和异丙醇为原料液进行蒸馏，在全回流状态下使压降稳定于某一数值，测定塔顶馏出物的体积流量，取不同的压降重复操作，可测出不同的体积流量。再由实验所得数据绘图，可以看出，压降和流速间基本呈线性关系，用最小二乘法进行线性回归，得出：

$$A=0.031, B=-0.0875$$

所以，压降和流量之间的关系式为：

$$V=0.031 \Delta P - 0.0875 \quad (3.3.2)$$

2、理论塔板数的测定：

精馏塔的理论塔板数是标志塔中分离效率的主要参数，对于一定的填料，它主要受上升蒸汽的影响。

选用乙醇-异丙醇物系，在全回流下使操作稳定于某一压降，观察其塔顶及塔底温度，待到温度基本不变时，说明物系的分离已达到平衡，分别从塔顶及塔底取样，并分析其中各组分的含量。按芬斯克(Fenske)公式计算理论塔板数：

$$N_m = \frac{\log\left[\left(\frac{x_c}{1-x_c}\right)\left(\frac{1-x_b}{x_b}\right)\right]}{\log \alpha_m} \quad (3.3.3)$$

因为乙醇和异丙醇为同系物，可以当作理想体系，相对挥发度为组分的饱和蒸汽压之比。根据 Antoine 方程：

$$\ln P^s = A - \frac{B}{C+T} \quad (3.3.4)$$

乙醇和异丙醇的 Antoine 常数如表 3.4 所示。

表 3.4 乙醇、异丙醇的 Antoine 常数

乙 醇			异 丙 醇		
A	B	C	A	B	C
18.9119	3803.98	-41.68	18.6929	3640.20	-53.54

取不同的压降重复上面的操作，可测出不同压降下的理论塔板数。对实验数据及计算所得数据列表，如表 3.5，表 3.6 所示。

表 3.5 实验数据及结果分析表

压降 /mmH2O	功率 W	T 顶 /°C	T 釜 /°C	X _{顶,乙} %	X _{顶,异} %	X _{釜,乙} %	X _{釜,异} %
47	100	67	81.7	77.8679	18.7859	43.1983	56.8017
41	90	67	82.0	78.0006	18.7849	42.9304	57.0696
31	80	67	82.4	81.5886	14.5842	41.8679	57.5403
25	70	67	82.3	82.7154	13.3156	41.5099	58.4901
19	60	67	82.0	84.0194	12.2247	41.2936	58.7064
14	50	65	81.5	84.8007	11.3919	40.7137	59.2866
10	40	67	81.3	85.6195	10.5883	40.4805	59.5195
7	30	66	81.3	86.3526	9.9735	40.1635	59.8365

可知对于该填料在一定汽速变化范围内理论塔板数与压降之间基本成线性关系。用最小二乘法对其进行线性回归，得：

$$N_t = 16.7151 \Delta P - 0.13619 \tag{3.3.5}$$

表 3.6 理论板数计算数据表

压降 mmH ₂ O	P _{顶,乙} ^S	P _{顶,异} ^S	P _{釜,乙} ^S	P _{釜,异} ^S	α _顶	α _釜	α _m	N _t
47	476.74	400.14	867.14	743.71	1.1914	1.1660	1.1786	10.3
41	476.74	400.14	877.28	752.70	1.1914	1.1655	1.1784	10.7
31	476.74	400.14	890.96	764.83	1.1914	1.1649	1.1781	12.8
25	476.74	400.14	887.52	761.78	1.1914	1.1650	1.1781	13.7
19	476.74	400.14	877.28	761.78	1.1914	1.1650	1.1781	14.4 ⁿ
14	437.46	365.97	860.28	737.77	1.1953	1.1663	1.1807	14.4 ⁿ
10	476.74	400.14	853.78	731.86	1.1914	1.1666	1.1789	15.5
7	456.74	382.73	853.78	731.86	1.1934	1.1666	1.1789	15.5

对各组所得数据绘图如下：

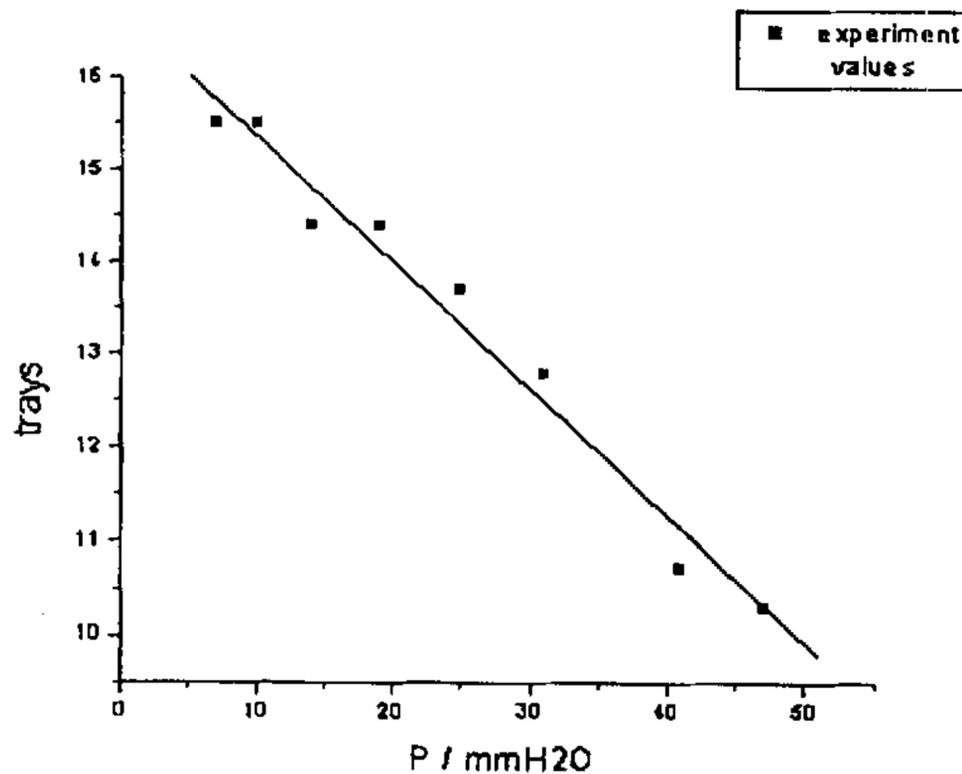


图 3.3 压差跟理论板数关系

填料层的传质单元系数的定义为：

$$N_{OG} \propto \frac{K \alpha \Omega}{V} \tag{3.3.6}$$

由此可知，压降的增加具有双重效果。一方面它可以增大气流的湍动程度，使传质系数 K 及润湿比表面积 α 均有所增加；同时也加大了 V，但一般情况下后者的作用将大

于前者。所以随着压降的增加传质单元数往往会降低。而理论塔板数与传质单元数之间存在一定的比例关系。故而压降增大，理论塔板数会降低。

3.4 精馏实验

在非均相共沸间歇精馏中，夹带剂以共沸物的形式从塔顶蒸出，经冷凝冷却后，在分层器内分成两个液相，取其中一相部分回流以提高分离效率。而液液分层和温度有直接的关系，本实验通过调节塔顶共沸物温度控制回流温度，研究塔顶共沸物的热力学状态对共沸间歇精馏过程的分离效率、传质、传热规律的影响。

3.4.1 原料的配比

本实验按照夹带剂的用量计算出 95%乙醇与正己烷的质量比约为 2:1，根据放入塔釜的原料体积应为其容积的 1/2-2/3 的原则，确定每次进料 670ml，其中 95%的乙醇为 416ml，正己烷为 254ml。

3.4.2 实验的具体步骤

在非均相共沸间歇精馏控制回流操作中，塔顶共沸物回流温度的控制，是这种操作能否达到理想效果的关键，因此要求实验装置作相应的配合，本实验采用外回流立式冷凝器和自制的回流控温器相结合的方法以确保塔顶共沸物回流温度的准确性。

根据现有实验装置的条件，经反复实验和摸索，规定了一套效果较好的操作程序，可以按下述操作步骤进行操作。

- 1、用量筒精确的量取 95%(质量分数)的乙醇(以色谱分析数为准)416ml，按照计算出的夹带剂的理论用量算出需用正己烷 254ml。将配制好的原料加入塔釜(1000ml 的三口烧瓶)中。开启塔顶冷却水及塔釜加热电源。通过调节恒温水浴的温度调节所需的回流温度。
- 2、当塔顶有冷凝液时，注意控制调节塔釜加热功率以便控制压差，确保压差稳定，本实验的压差为 19mmH₂O。为了保证实验过程的稳定，在精馏的开始阶段先进行全回流操作，本实验的全回流时间为 2 小时。
- 3、当非均相共沸精馏过程达到稳定的操作条件时，每隔 10 分钟记录一次塔顶、塔釜温度，每隔 20 分钟，从塔顶取样口取水相样品，用气相色谱仪进行分析，确定其浓度。在本实验过程中采用油相回流，其中油相富含正己烷。
- 4、塔釜温度达到 80℃以上时，没有水相停止实验。先切断塔底加热套的电源，后关闭冷却水，结束实验。将所有的水相，称重并进行分析。实验结果取操作稳定后的几次结果的平均值。

改变实验条件，重复以上时操作步骤。

图 3.4~图 3.10 给出了不同回流温度下, 水相中各组分浓度的模拟计算值与实验值的比较。本实验采用用面积校正归一法分析了塔顶水相的含量。

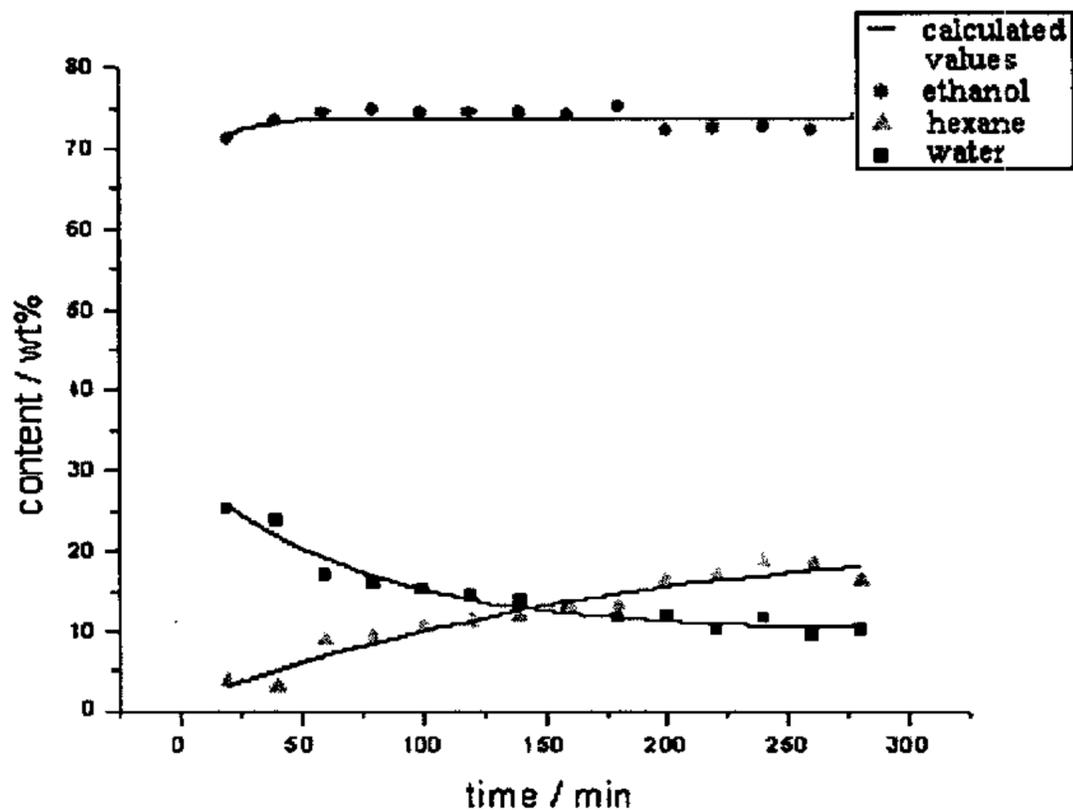


图 3.4 20°C塔顶水相 X-t 关系曲线

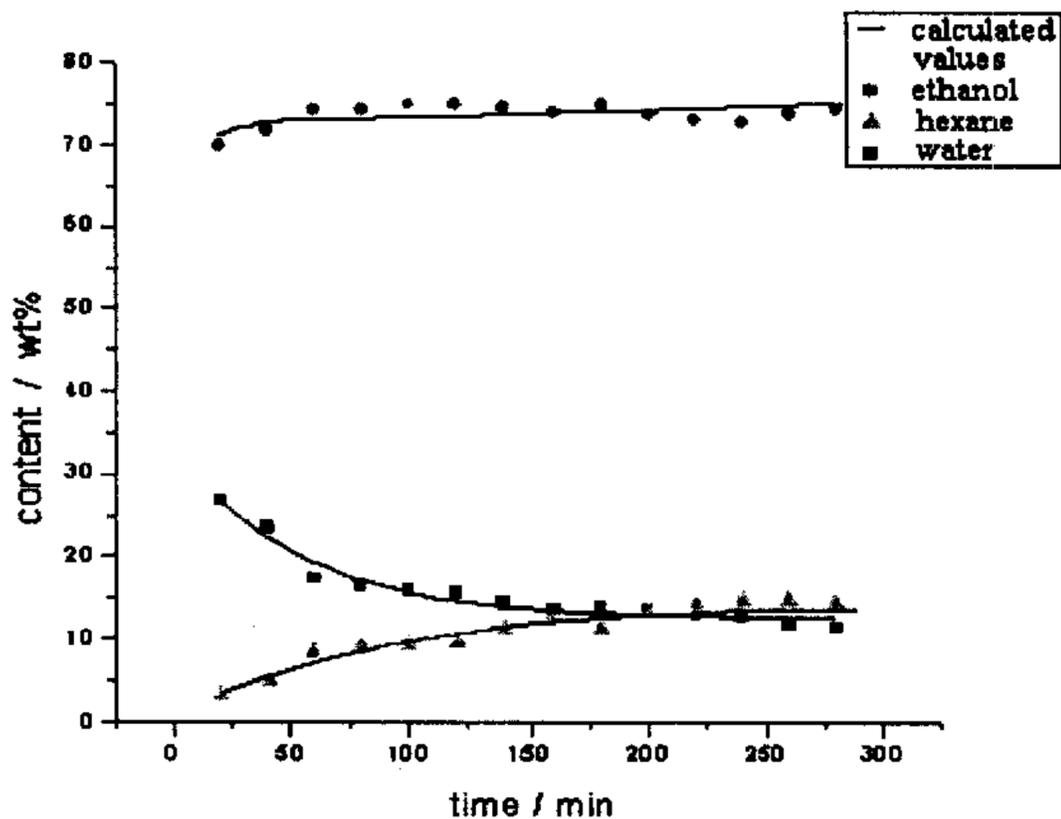


图 3.5 23°C塔顶水相 X-t 关系曲线

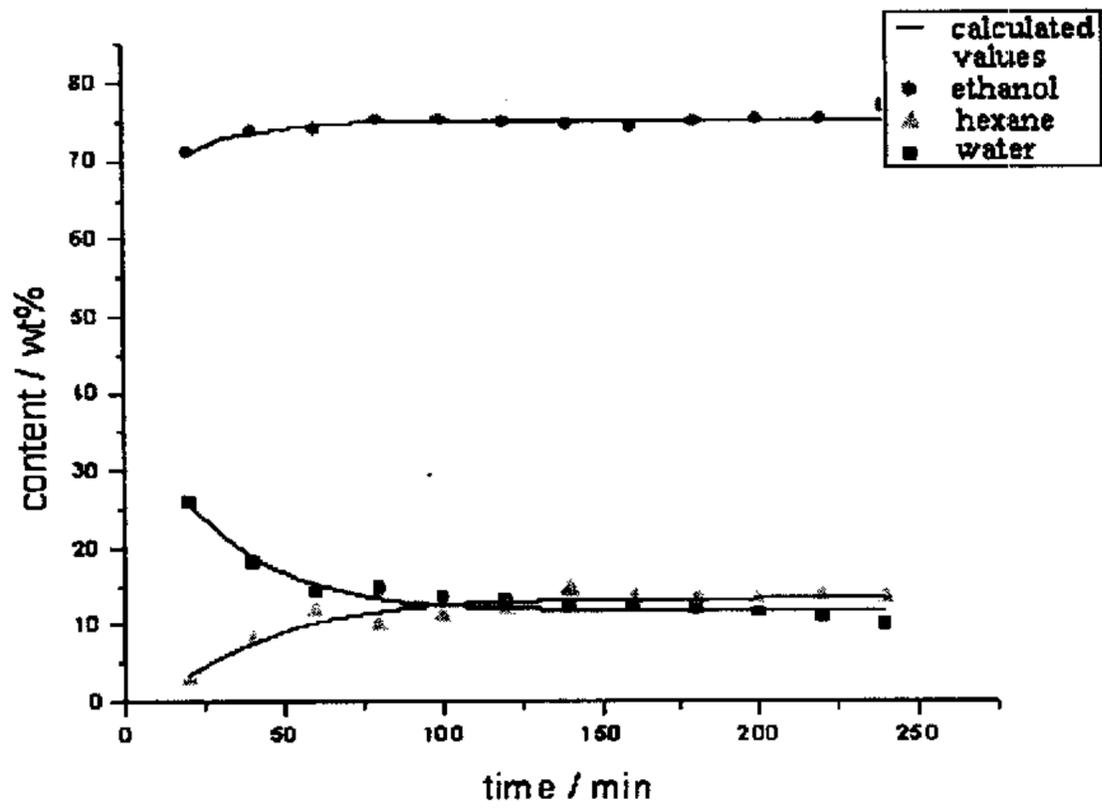


图 3.6 25°C塔顶水相 X-t 关系曲线

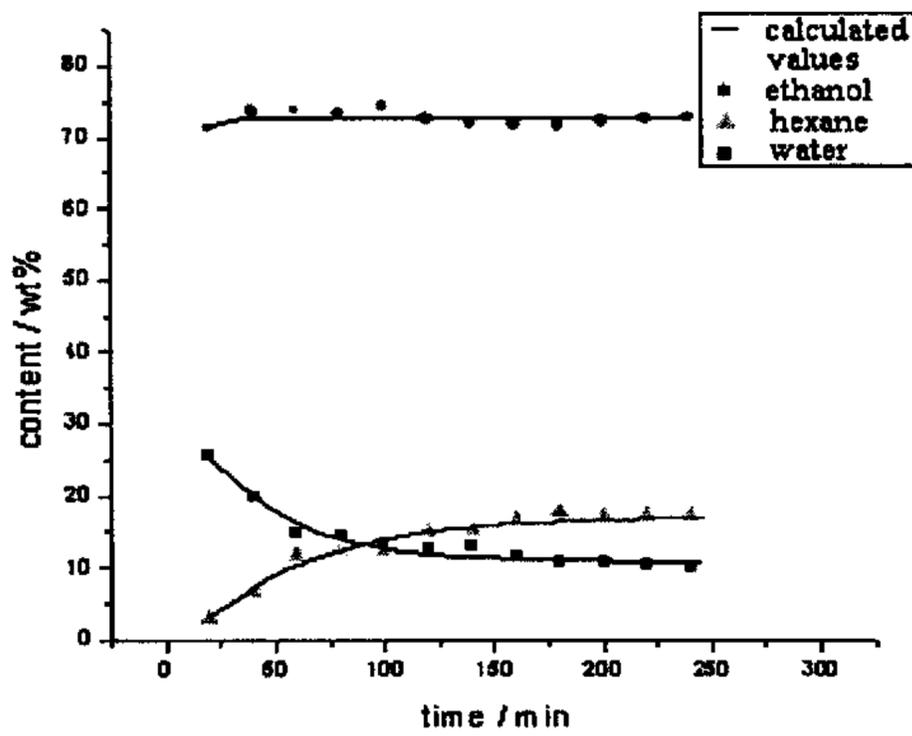


图 3.7 27°C塔顶水相 X-t 关系曲线

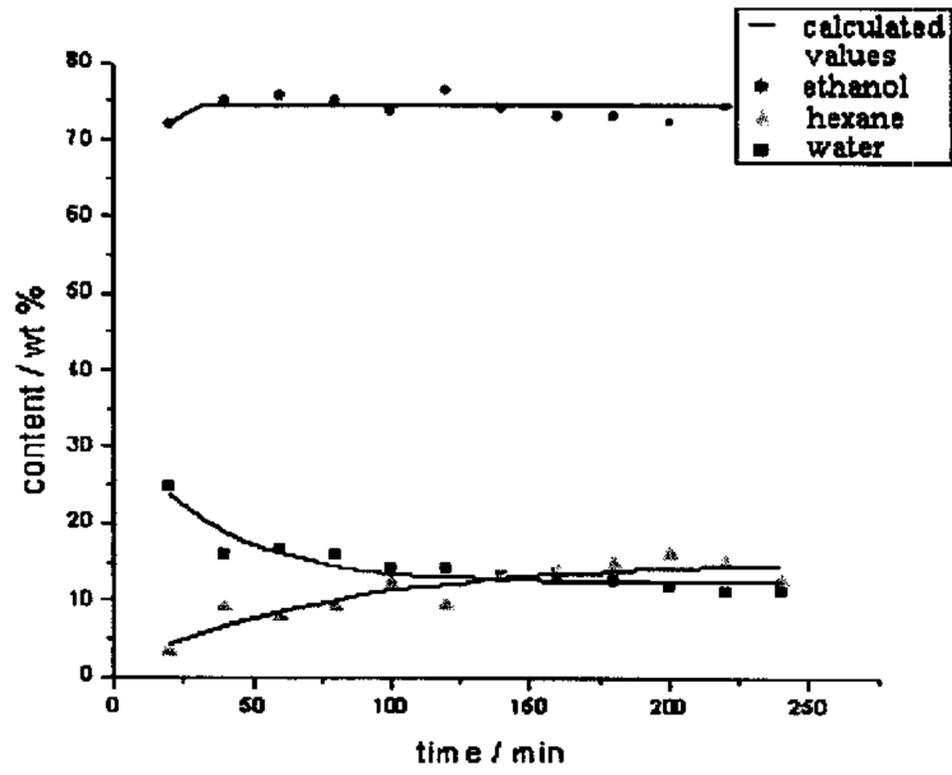


图 3.8 29°C塔顶水相 X-t 关系曲

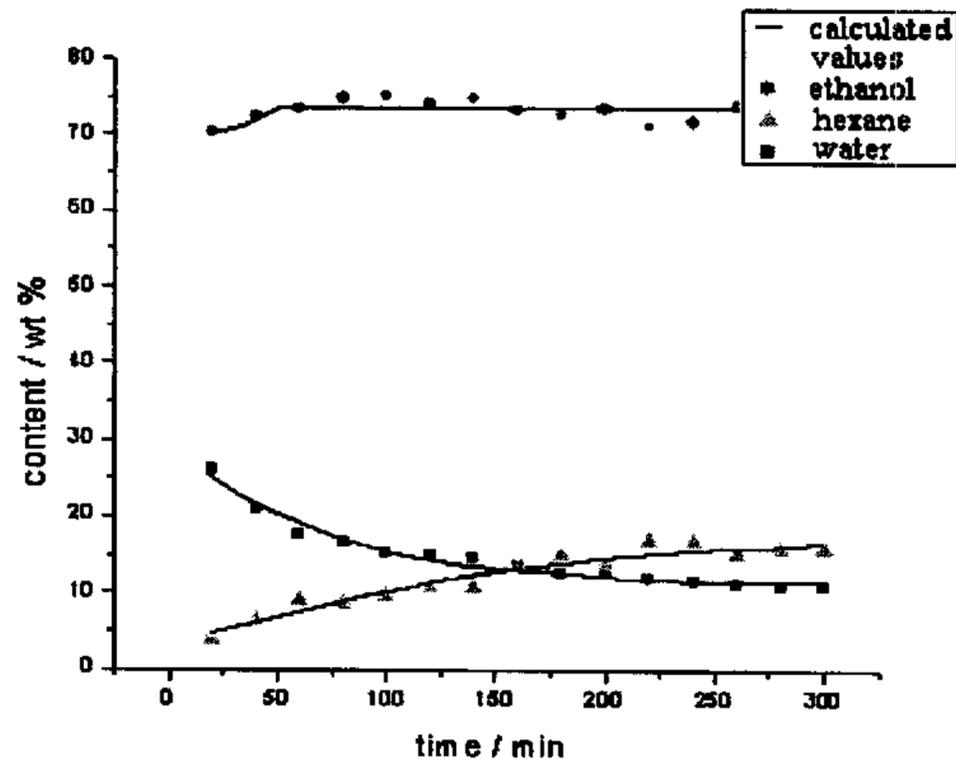


图 3.9 30°C塔顶水相 X-t 关系曲

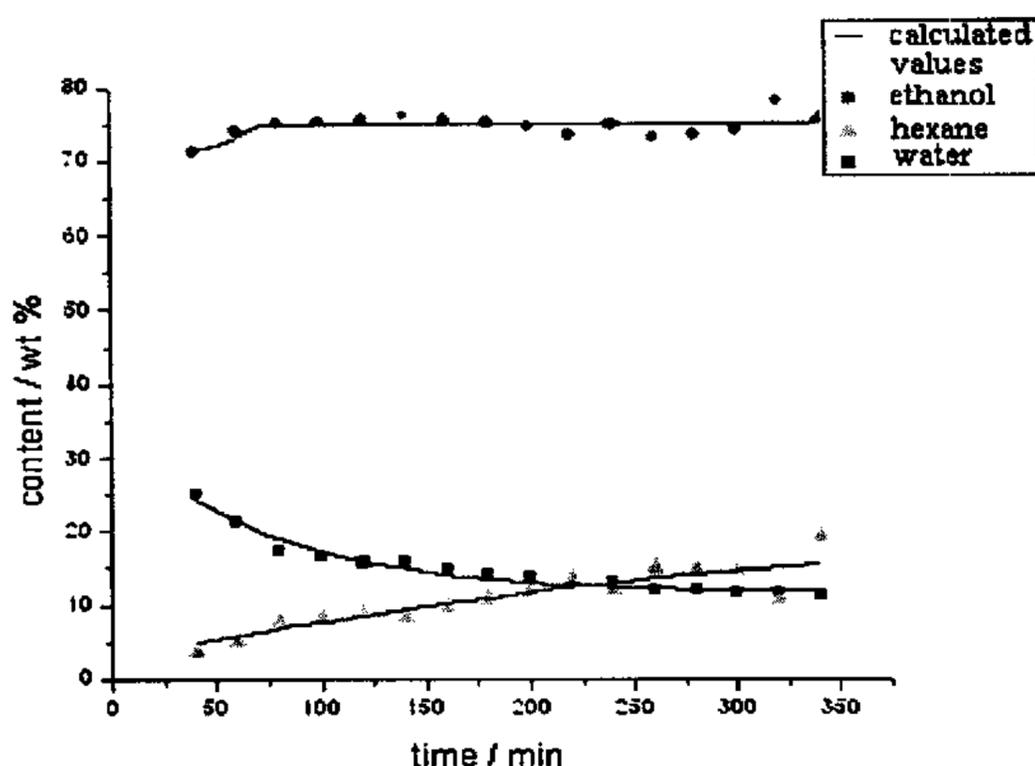


图 3.10 35℃塔顶水相 X-t 关系曲线

从以上图中可以看出：模拟结果与实验结果吻合较好，表明模拟过程的正确性，模拟计算可以反映实际过程。

从上图可以看出：随着精馏的进行，正己烷（夹带剂）将水不断的夹带至塔顶，经冷凝冷却后，水相中水的含量不断减小。

2、各个温度下不同目标函数的比较

本实验通过调节塔顶共沸物的温度控制回流操作。从以下两个目标函数进行研究：

(1) 以操作结束时重相混合物中两组分的含量比值为目标函数

本实验中水相为重相，以操作结束时水相混合物中水的含量 (D_w) 与乙醇的含量 (D_e) 的比值为目标函数进行比较。操作结束时，水相混合溶液中，水的含量越多越好，乙醇和正己烷的含量越少越好。将在各个温度下得到的所有水相混合，以塔顶水相中水的含量 (D_w) 与乙醇的含量 (D_e) 的比值为目标函数进行分析，其中以 D_w/D_e 为纵坐标，温度为横坐标作图，如图 3.10 所示。从图中可知， D_w/D_e 比值随着温度的增加先增大后减小。 D_w/D_e 比值越大，水的相对含量越大，则分离的效果好。从这个目标函数出发，在本实验的研究范围内 27℃ 时分离效果较好。

通过对这个实验的分析，可以得出：随着塔顶共沸物温度的增加，分离效果先提高后降低。

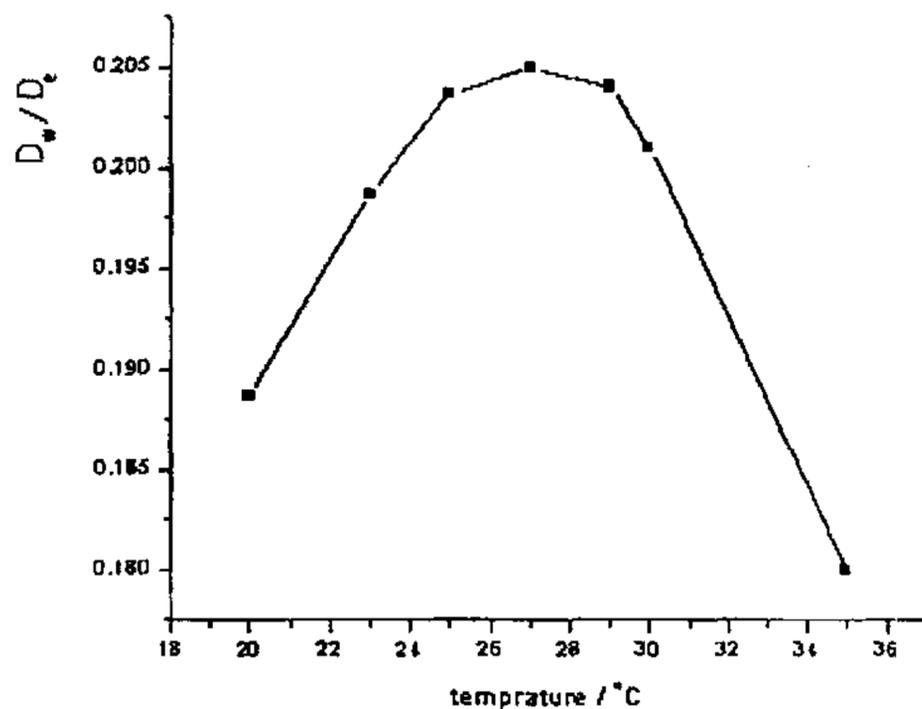
(2) 以操作时间为目标函数：水相结束时，所用的操作时间越短越好。操作时间长则消耗的热量大，增加操作费用。表 3.7 为不同温度下水相结束时所需的操作时间。

从表 3.7 可知：在本实验所研究的范围内，随着回流温度的升高，水相结束的时间先减少后增加。

通过对这个实验的分析，可以得出：随着塔顶共沸物温度的增加，重相结束的时间先减少后增加，即能量消耗先减小后增大。

表 3.7 为不同温度下水相结束时所需的操作时间

温度(°C)	20	23	25	27	29	30	35
结束时间 (min)	280	280	240	240	240	300	340

图 3.11 塔顶水相混合物中 (D_w/D_e) - T 图

综合考虑上述目标函数可以得出:

- (1) 在本实验所研究的范围内, 当回流温度为 27°C 时, 操作结束时水相混合物中水的含量 (D_w) 与乙醇的含量 (D_e) 的比值最大, 且水相结束的操作时间较短, 其分离效果好且能耗小。因此, 回流温度为 27°C 是最佳回流温度。
- (2) 通过调节塔顶共沸物的温度可以有效地控制共沸间歇精馏过程。随着塔顶共沸物温度的增加, 分离效果先提高后降低。

第四章 结 论

本文针对非均相共沸间歇精馏控制回流操作的特点,提出了一种通过调节塔顶共沸物的回流温度控制回流比的新的操作方法,对非均相共沸间歇精馏过程进行模拟和实验验证,得出以下结论:

- 1、 模拟计算采用基团贡献法计算间歇精馏的相平衡问题,拓宽了物系的适用范围,提高了相平衡计算的精确度;提出将牛顿-拉普森法与两点隐含法结合进行模拟计算的模型。
- 2、 本文采用 UNIFAC 模型进行相平衡计算,采用切平面判据法进行液液平衡的稳定性测试,采用牛顿-拉普森法与两点隐含法结合求解整个非均相共沸间歇精馏过程,有效地抑制了模拟计算的发散现象,防止了计算机模拟的失真。
- 3、 非均相共沸间歇精馏的操作模拟计算和实验验证结果表明,实验值与理论计算值吻合较好,进一步证明了数学模型的适用性以及计算方法的可靠性。
- 4、 本文所选的乙醇-水-正己烷物系是具有强非理想性的物系。随着塔顶共沸物温度的增加,操作结束时水相混合物中水的含量(D_w)与乙醇的含量(D_e)的比值先增大后减小,水相结束的时间先减小后增大,综合考虑各种因素,在本实验研究的范围,塔顶回流温度为 27℃时,分离效果较好。
- 5、 通过调节塔顶共沸物的温度可以有效地控制共沸间歇精馏过程。对不同的目标函数进行比较可得:随着塔顶共沸物温度的增加,非均相共沸间歇精馏的分离效果先增大后减小。

参考文献

- [1]刘家祺. 分离过程与技术 [M]. 天津大学出版社. 2001:1
- [2]尹波. 动态累积分批精馏方法的研究 [M]. 天津大学. 1999:4
- [3]Converse A. O., Gross G. O. I&EC Fundamental[J]. 1963, 12(2):217
- [4]Converse A. O., Huber C. I&EC Fundamental[J]. 1965, 4(4):475
- [5]Keith F.M., Brunet J. Can. J. Chem. Eng[J]. 1971, 49(2):291
- [6]Coward I., Chem. Eng. Sci[J]. 1967, 22:503
- [7]Mayur D.N. Jackson R., Chem. Eng[J]. 1971, 2(3):150
- [8]杨志才、白鹏、余国琮, 石油化工[J]. 1987, 3:213
- [9]Kerkof L. H. J., Vissers H. J. M. Chem. Eng. Sci[J]. 1978, 33:961
- [10]余国琮、王宇新. 化工学报[J]. 1996, 1:30
- [11]杨志才、莫志民、余国琮. 石油化工[J]. 1987, 4:201
- [12]杨志才、莫志民、余国琮. 石油化工[J]. 1987, 7:186
- [13]邵百详. 天津大学研究生毕业论文[M]. 1988:13
- [14]李文秀. 多组元间歇精馏塔的设计与控制持液量操作方法的研 [M]. 天津大学. 1989:4
- [15]Luyben W. L. Ind. Eng. Chem. Process. Des Develop [J]. 1971, 10(1): 54
- [16]Robinson C. S., Gilliland E R. Elements of Fractional Distillation. 4th ed. McGraw Hill:New York, NY, 1950
- [17]Sørensen, E, Skogestad S. Porc. SYMP . PSE 94, Kyongju,
- [18]Hasebe s, Kurooka T, Hashimoto I. J. Chem. Eng. Jan[J]. 1996, 35:4612
- [19]Diwekar U, Farchman C. A. Ind. Eng. Chem. Res[J]. 1998, 37:89
- [20]刘芙蓉, 金鑫丽, 王黎等. 分离过程及系统模拟[M]. 科学工业出版社, 2001:118
- [21]贾绍义, 李锡源. 二元非均相共沸物分离过程模拟计算 [J]. 化学工程, 1994, 22(5):13~19
- [22]刘光永. 化工开发实验技术 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1994:232~235
- [23]廖永忠, 鲍坚斌. 共沸点的测定 [J]. 石油化工, 1991, 20(3):171~175
- [24]廖永忠, 韩世钧. 三元系共沸点的测定及预测 [J]. 石油化工. 1991, 20(7):473~476
- [25]隋振英, 邹东雷. 共沸精馏中共沸剂的选择. 化学工程师[M]. 1996, 54, 3: 27
- [26]霍俊丽. 乙酸-水体系非均相共沸精馏过程的研究. 河北工业大学. 2003, 4
- [27]许恩赐. 化工过程分析与计算机模拟. 天津大学出版社[M]. 1982, 6
- [28]Holland C D, K S McMahon. Comparison of Vaporization efficiencies with Murphree-type efficiencies in distillation J. Chem Eng Sci[J]. 1970, 25(3):431~436
- [29]高军, 丁惠华, 胡仰栋. 用物料衡算校正温度的逐板算法. 高校化学工程学报 [J]. 1995, 9(4): 328~345
- [30]文伟, 陈敏恒. 精馏过程的新逐板算法: (III) 共沸精馏过程的操作型计算. 化学学报[J]. 1984, 1:1~9

- [31]王闻天. 蒸馏塔的简化逐板算法. 化学工程[J]. 1986, 5:31
- [32] Friday J R, Smith B D. An Analysis of the Equilibrium Stage Separations Problem-Formulation and Convergence. AICHE[J]. 1964, 10, 5:698
- [33]Wang. J. c., and G. E. Henke. Tridiagonal matrix for distillation. Hydrocarbon Processing[J]. 1966, 45(8):155~163
- [34]Burningham, D. W., and F. D. Otto. Which Computer Design for Absorvds. Hydrocarbon Processing[J]. 1967, 46(10):163~170
- [35]Billingsly D S. On the Numerical Solution Of Problems in Mlticomponent Distillation at the Steady State II. ACIHE[J]. 1970, 16(3):441
- [36]Boston J F, S L Sullivan .A New Class of Solution Methods for Multi-component, Multi-stage Separation Processes. Can J Chem Eng[J]. 1974, 52(1):52~63
- [37]Lo C T. A Method of Temperature Estimation in the Bubble Point Method of Itreative Distillation calculations. AICHE[J]. 1975, 21(6):1223
- [38]曾健和胡文励. 一种新的泡点计算方法. 天然气化工[J]. 1995, 20(1): 52~57
- [39]史贤林、丁惠华, 王纯, et al .用函数转换法求解分离过程问题. 化学工程. 1989, 17(5): 23~27
- [40]Naphtali M. Leonard, Sandholm Donald p. Multi-component Separation Calculations by Linearization. AICHE[J]. 1975, 21(6):1223
- [41]Balljelinek, Hlavacek, Kubicek. Process- II multicomponet multistage separation by relation procedure. Chem. Eng. Sci [J] 1973, 28:1825~1832
- [42]Ketchum R G. A combined relaxation-Newton Method As separation processes . Chem Eng Sci [J]. 1979, 34:387~395
- [43]王纯等. 新松弛法用于非理想物系精馏计算. 山东化工学院学报 [J]. 1984, 16(4): 36
- [44]Block U. and B. Hegener. Development and Application of A Simulation Model for There -Phase Distillation. AICHE[J]. 1976, 22:582
- [45]Kovach and Seider J. W. III, and W. d. Seider, Herergeneous Azeotropic Distillation :Experimental and Simulation Results. AICHE[J]. 1987a, 33(8):1300
- [46]Magnussen. Feadible Specification in azeotropic distillation. AICHE[J]. 1983, 29 (1) :49
- [47]吴俊生. 共沸精馏模拟计算. 化学工程[J]. 1992, 20(5):16
- [48]Widagdo, S., W. D. Seider, and D. H. Sebastian. Bifurcation Analysis in Heterogeneous Azeotropic Distillation. AIChE[J]. 1989, 38(9):1457
- [49]Van Winkle, M., Distillation [M], McGraw-Hill, New York:1967
- [50]Laroche. L. N. Bekiaris. H. W. Andersen, and M Morari. Homogeneous Azeotropic Distillation. Separability and Flowsheet Synthesis. Ind. Eng. Chem. Res [J]. 1992, 31:2190,
- [51]Magnussen. T. M. L. Michelsen, and A. Fredenslund. Azeotropic Distillation Using UNIFAC. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 56 Intl. Symp. on Distillation Rugby [J], England, 1979
- [52]Prokopakis, G. J., and W. D Seider. Feasible Specifications in Azeotropic Distillation. AIChE[J]. 1983, 29(1):49
- [53]杨志才. 化工生产中的间歇过程—原理、工艺、及设备 [M]. 化学工业出版社

社. 2001:390

[54]Britt P, Cairns; Ian A. Furzer. Multicomponent three-phase azeotropic distillation. 2. phase-stability and phase-splitting algorithms[J]. 1364~1382

[55]Ohanomah, M. O. ;Thompson, D. W. Computation of Multicomponent Phase Equilibria. PII: Liquid-Liquid and Solid-Liquid. Equilibria[J]. Comput. Chem. Eng. 1984, 8:157~162

[56]Swak, D. J.;Mullins, J. C. Evaluation of Methods for Calculation Liquid-Liquid Phase-splitting. Fluid Phase Equilibria[J]. 1986, 30:101~110

[57]BrilZh. A. ;Mozzhukhin, A. S. ;Petlyuk, F. B. ;Serafimov, L. A. Computer Modelling of Liquid-Liquid-Vapor Equilibria in Multicomponent Mixtures. Part IV: Calculations on the Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibrium[J]. Russ. J. Phys. Chem. 1973, 47(11), 1558

[58]Guffey, C. G. ; Wehe, A. H. Calculation of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium With Renon' sand Black' s and Black' s Activity Equations. AIChE [J] . 1972, 18(5):913

[59]Dluzniewski, J. H. ;Asler, S. B. Calculation of Complex Reaction and Phase Equilibria Problems. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser[J]. 172, 5(4):21

[60]Heidemann, R. A. ;Maudhane, J. M. Ternary Liquid-Liquid Equilibria. The Van Laar Equation. Chem. Eng. Sci[J]. 1975, 30:425

[61]Gautam, R. ;Seider, W. D. Computation of Phase and Chemical Equilibria. Part I: Local and Constrain Minima in Gibbs Energy. Part II: Phase Splitting. AIChE[J]. 1979, 2(56):991

[62]Soared, M. E. ;Meoina , A. G. ;Mcdermott, C. ;Ashton, N, Three Phase Flash Calculation Using Free Energy Minimisation[J]. Chem. Eng. Sci. 1982, 37(4):521

[63]Murray, W. Methods for Unconstrained Optimisation; Academic Press: New York, 1972.

[64]Dennis, J. E. ; More, J. J. Quasi-Newton Methods, Motivation and Theore[J]. SIAM Rev, 1977, 19:46

[65]Nelson, P. A. Rapid Phase Determination in Multiple-Phase Flash Calculations. Comput. Chem. Eng[J]. 1987, 11(6):581

[66]Baker, L. E. ; Pierce, A. C. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. SPE/DOE Second Joint Symposium on Enhanced Oil Recovery [M] Tulsa, OK, 1981:72

[67]Michelson, M. L. The Isothermal Flash problem. Part I :Stability. Fluid Phase Equilibria. 1982a, 9(1):21

[68]Michelson, M. L. The Isothermal Flash problem. Part II :Stability. Fluid Phase Equilibria. 1982a, 9(1):23

[69]张东浩. 醋酸甲酯—甲酸萃取精馏工艺过程的模拟. 河北工业大学. 2003:19

[70]Wang J. C. , Henke G. E. , Hydrocarbon Process[J], 1966, 45(8):155

[71]Lapidus L. , Digital Computation for Chemical Engineers [M] McGrawHill book Co. , New York, 1962:254

[72]傅吉全. 特殊体系的相平衡和精馏模拟计算. 中国石化出版社, 2002

[73]郭天民. 多元汽—液相平衡和精馏. 化学工业出版社, 1983

- [74] 普老斯尼茨 J.M. 用计算机计算多元汽-液和液-液平衡. 陈川美, 盛若瑜等译. 北京: 化学工业出版社, 1987: 121~124
- [75] 房鼎业, 乐清华, 李福清. 化学工程与工艺专业实验 [M]. 化学工业出版社, 2002:173
- [76] 汪正范. 色谱定性定量 [M]. 化学工业出版社. 2000:148

符号说明

字母:

B—夹带剂的理论用量, mol
 C_p—气体等压热容
 e—气化率
 D—塔顶流出物的量, mol/h
 G_{ij}—(1.5.9)式定义变量
 G_{ji}—(1.5.10)式定义变量
 H_L—气相摩尔焓, J/mol
 H_V—液相摩尔焓, J/mol
 HD—塔顶馏出物的摩尔焓, J/mol
 i—组分序号
 j—塔板数
 K—相平衡常数
 K_B—泡点温度下的 K 值
 K_D—露点温度下的 K 值
 L—液相摩尔流率, mol/h
 f—逸度, bars
 I—UNIQUAC 方程的面积分数
 P—压力, bars
 p—(2.2.13) 式定义变量
 q—(2.2.14) 式定义变量
 Q_C—冷凝器的热负荷, J/mol
 Q_H—再沸器的热负荷, J/mol
 R—NRTL 方程和 UNIQUAC 方程中的气体常数
 T—温度, °C
 t—时间,
 U—持液量, mol/h
 V—气体摩尔流率
 X—液相摩尔分数
 Y—汽相摩尔分数
 Z—UNIQUAC 方程的配位数
 z—(2.2.3) 式定义变量
 μ—化学势, cal/mol
 α—活度, bars
 γ—活度系数
 τ_{ij}—(1.5.7) 式定义变量

τ_{ji}—(1.5.8) 式定义变量

q—UNIQUAC 方程中的分子结构参数

q'—UNIQUAC 方程中的分子结构参数

γ—UNIQUAC 方程中的分子结构参数

Φ—UNIQUAC 方程中的平均体积分数

θ—UNIQUAC 方程中的表面积分数

θ'—UNIQUAC 方程中的表面积分数

φ—差分格式

G_j—(2.2.1) 式定义变量

β—分层率

ΔH—偏摩尔焓

Γ—(2.2.23) 式定义变量

上标:

I—第一液相

II—第二液相

0—基准态

I—理想态

下标:

F—原料

D—塔顶馏出物

附录 A

Antoine 常数

表 a1 乙醇-水-正己烷体系 Antoine 常数

	A	B	C
乙醇	18.9119	3803.98	-41.68
水	18.3036	3816.44	-46.13
正己烷	15.8366	2697.55	-48.78

附录 B

UNIFAC 模型参数

表 b1 乙醇-水-正己烷体系汽液平衡时 UNIFAC 模型的二元交互作用参数 α_{mn}

	CH ₂	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH
CH ₂	0	1318	737.5
H ₂ O	580.6	0	-148.5
CH ₃ CH ₂ OH	-87.93	285.4	0

表 b2 官能团体积和表面积参数

		R _K	Q _K
CH ₃	CH ₂	0.9011	0.848
CH ₂	CH ₂	0.6744	0.54
CH ₃ CH ₂ OH	———	2.1055	1.972
H ₂ O	———	0.92	1.40

表 b3 乙醇-水-正己烷体系液液平衡时 UNIFAC 模型的二元交互作用参数 α_{mn}

	CH ₃	CH ₂	OH	H ₂ O
CH ₃	———	———	644.6	1300.0
CH ₂	———	———	644.6	1300.
OH	328.2	328.2	0	28.73
H ₂ O	342.4	342.4	-122.4	———

表 b4 官能团体积和表面积参数

		R_K	Q_K
CH ₃	CH ₂	0.9011	0.848
CH ₂	CH ₂	0.6744	0.54
OH	——	1.000	1.200
H ₂ O	——	0.92	1.40

附录 C

纯液体标准逸度的常数

$$\ln f_i^{(p_0)} = c_{1i} + c_{2i} T^{-1} + c_{3i} T + c_{4i} \ln T + c_{5i} T^2$$

c1 纯液体标准逸度的常数

	乙醇	水	正己烷
C1	2.77e+02	5.7042e+01	-3.5052e+02
C2	-1.1339e+04	-7.0048e+03	3.3183e+03
C3	1.2358e-01	3.5888e-03	-2.0259e-01
C4	-4.8126e+01	-6.5689e	6.8498e+01
C5	-5.8807e-05	-8.5054e-07	8.8924e-05

攻读学位期间所得的相关科研成果

- 1、张英，李文秀，非均相共沸间歇精馏的模拟，已被辽宁化工录用。

致 谢

本文是在导师李文秀教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。导师严谨的治学态度、渊博的知识、活跃的学术思想使本人受益匪浅，在此表示衷心的感谢。在学期间李教授对本人学习和生活等方面给予了很大关心在此表示诚挚的谢意。

在实验过程中，得到了吴静、于三三、申延明老师的指导和帮助，在实验分析方面，得到了高峰老师的大力帮助，对本实验的完成起到了重要作用。实验室李栋林老师提供了很大方便，同时栾长民、张宏伟等同学参加了论文的部分实验工作，在此表示感谢。

此外，感谢我的家人和一切关心、支持我的老师、同学。

最后，向热心评审本文和参加答辩的各位专家、教授及老师们致以诚挚的谢意。