

二甲基亚砜的回收研究

摘要

二甲基亚砜 (DMSO) 是一种含硫有机化合物, 对于化合物有很强的溶解能力, 被誉为“万能溶剂”, 它是生产共混聚醚砜中空纤维膜的重要反应溶剂。本学位论文开展了共混聚醚砜中空纤维膜凝固浴中的二甲基亚砜的回收研究。

(本文首先利用阿贝折光仪测定二甲基亚砜 (DMSO) 一水 (H_2O) 二元系统折光率一组成数据, 利用多项式拟和求得折光率一组成关系式: $x_{DMSO} = 6.7026n_D^{25} - 8.9319$ 。利用双循环气液平衡釜测定二甲基亚砜-水气液相平衡数据, 可知该溶液无恒沸组成, 而且两组分沸点相差较大, 采用精馏的方法可以达到分离的目的。采用 Herrington 等提出的面积法校验数据的热力学一致性, 实测数据能够符合热力学普遍关联式。利用 Wilson 方程对数据进行了热力学关联, 拟和精度达到 0.0086, 说明 Wilson 方程适合于二甲基亚砜-水二元体系。

在实验室小试分离研究中, 采用间歇精馏的操作方式, 系统地考察了回流比、操作压力、全回流等工艺条件对分离过程的影响, 实验结果表明, 全回馏操作时, $t < 40\text{min}$ 时为无回流充液过程, 塔顶的浓度增加, 塔釜浓度有一定的下降。 $t > 40\text{min}$ 时为全回流操作过程, 塔内迅速重新建立起浓度梯度, 塔顶和塔釜浓度随时间而升高。在操作过程中, 塔釜中的馏份浓度平稳变化, 釜液轻组分浓度随精馏的进行而不断下降, 二甲基亚砜的浓度逐渐增大, 过程分离的效果较好。回流比的操作我们可采用两种操作方法相结合, 即前阶段可用恒顶馏出液组成, 使回流比逐渐跃升进行操作。后半阶段可采用恒定回流比 $R=3$ 操作, 采出中间馏份。既节约能量又缩短了操作时间, 能保证得到较纯的二甲基亚砜。二甲基亚砜回收率随塔釜 x_v 的下降而下降, 通过 R 的变化可以实现分离的要求, 并保证较好的回收率。间歇精馏回收后的二甲基亚砜 IR 与纯二甲基亚砜溶剂的 IR 完全一致, 说明他们的结构相同, 回收后的二甲基亚砜可以达到回用的目的。

结合实际生产中的情况, 我们针对部分工艺参数进行了讨论, 结

果表明二甲基亚砷和水的系统的相对挥发度较大，板数的增加对塔釜浓度的变化并无多大作用，利用麦凯勃-蒂利图解法求得理论板数为四块。150 立升蒸馏釜中 DMSO 核状沸腾时的传热膜系数 $\alpha = 141061 (W/m^2\text{C})$ 。蒸馏釜中加热时间 τ 增加时，温度升温速率将减少。恒回流比间歇精馏操作时，汽化量 V 约为 21.96kmol 。

本文通过研究，建立了回收二甲基亚砷的主要方法。由于二甲基亚砷在纺织生产中用量较大，所以本研究结果为降低生产成本，解决环保问题奠定了一定的基础。

关键词：二甲基亚砷、汽液相平衡、Wilson、间歇精馏、回收

Research on the Recovery of DMSO

Abstract

Dimethylsulfoxide (DMSO) is organic compound with sulfur bond, which has a strong ability of dissolution for many compounds, praised alkahest. It is an important reaction medium in the manufacture of polyether sulfone hollow fiber membrane. In this thesis, the recovery of DMSO in the coagulative bath was studied.

The data of both the refractive index and composition were measured by refractometer. Correlation between the refractive index and composition of the binary solution is reported: $x_{DMSO} = 6.7026n_D^{25} - 8.9319$. Vapor-liquid equilibrium data of DMSO-Water system have been determined by double circle gas-liquid equilibrium kettle. Because there is no constant boiling point and boiling temperature between DMSO and Water is quite different, the target of separation can be obtained by the means of distillation. We adopted the way of area, which was suggested by Herrington, to verify thermodynamics coherence, the results showed that data fit to thermodynamics relation. The Vapor-liquid equilibrium data were correlated by means of the Wilson equation. Values of the Wilson coupling energy parameters were evaluated. The deviation is 0.0086, which showed that Wilson equation could be applied for DMSO-Water system.

The dimethylsulfoxide and water mixture was separated in a laboratory distillation tower, and the effects of several variables such as reflux ratio, pressure, and accumulative batch distillation were investigated. The relationship between distillation quantity and temperature was studied. The recovery condition of DMSO in a distillation tower was also studied. It was found that there is no reflux liquid when $t < 40$ min, and the content of DMSO in the top of distillation tower increases and the content of DMSO in the bottom of distillation

tower decreases. When $t > 40$ min, the content grades were rebuilt and the content of DMSO in the bottom and top of distillation tower increases. During the process of operation, the content of DMSO in the bottom of distillation tower increase smoothly, the effects of separation is good. We adopted a combination of two way regarding reflux ratio. In the first period we kept the content of distillation solution constant and increase the reflux ratio. In the second period we made reflux ratio equal to three and extracted middle distillation solution. In this way, not only economize energy and shorten the time of operation, but also we can gain pure DMSO. The ratio of recovery is decrease with the decrease of the content. So we can change reflux ratio to keep high recovery. The IR of DMSO, which is separated, is the same as the pure DMSO. So their structures are same and it can be reused in the manufacture.

The influence of distillation operation parameter and equipment structure has been studied. The number of board has little effect on the separation and theory number of board is four. The pass heat membrane coefficient equals to $141061 \text{ (W/m}^2\text{°C)}$. When the heating time increases, temperature velocity decrease. The volume of evaporation equals to 21.96 kmol . The obtained results are very useful and can be used for the theoretical and practical discussion in industry utilization.

In this thesis, the way to recovery of DMSO is determined. Since the extensive application of DMSO as solvent and reaction medium has been increased in textile manufacture, the obtained results are very useful both in reducing production cost and in environment protection.

Xu Weihao (Applied Chemistry)

Directed by Prof. Chen Donghui

Associate Prof. Chen Yinsheng

Keywords: dimethylsulfoxide、 gas-liquid phase equilibrium、 Wilson、 batch distillation、 recovery

1. 概论

1.1 二甲基亚砜 (DMSO) 的性质及用途

1.1.1 理化性质^[1]

二甲基亚砜 (DMSO) 是一种含硫有机化合物, 分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$,

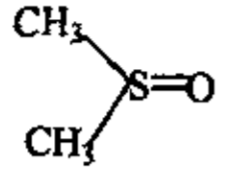
结构式为  , 常温下为无色透明液体. 近于无气味, 微有苦味, 有很强的极性, 并有吸湿性 (在 20℃ 当相对湿度为 60% 时可吸收相当于其本身重量的 70% 的水分)。对于化合物有很强的溶解能力, 能溶解于乙醇、丙醇、苯和氯仿等大多数有机物, 被誉为“万能溶剂”。在一般情况下很稳定, 但在其沸点 (189℃) 长时间回流煮沸时, 则发生分解; 酸可促进此种分解作用, 而碱则能抑制此种分解。在室温下, 二甲基亚砜遇氯能发生猛烈反应。对许多化学反应有催化作用, 能参与氧化、还原、卤化、脱羧、络合等化学反应。

表 1-1 二甲基亚砜 (DMSO) 的性质

比重	熔点 (°C)	沸点 (°C)	折光率	闪点 (°F)	粘度 (厘泊)
1.10	18.45	189	1.4795 (20°C)	203	1.1 (27°C)

1.1.2 用途

● 医疗中的应用

DMSO 对许多药物具有溶解性, 渗透性, 本身具有消炎, 止痛, 促进血液循环和伤口愈合, 并有利尿, 镇痛作用。能增加药物吸收和提高疗效, 因此在国外叫做“万能药”^[2]。

● 医药生产中的应用

DMSO 作为反应溶剂在医药中间体合成中应用很多。如: 用氟化钾与 3, 4-二氯硝基苯在 DMSO 中反应制的氟氯苯胺, 被广泛应用与氟哌酸生产以及三氟硝基甲苯, 氧氟沙星等含氟药物。

● 在农药农肥中的应用

DMSO 是农药、农肥的溶剂、渗透剂和增效剂。国外报道用抗菌剂溶于 DMSO 中治疗果树腐乱病、将杀虫剂溶于 DMSO 中杀灭树木及果实中的食心虫, 用 0.5% 的溶液在大豆开花期喷洒, 增产 10%-15%。

● 在涂料中的应用

DMSO 在涂料中用作溶剂、助溶剂、防冻剂，在水乳胶漆中使用较多。由于 DMSO 对各种树脂溶解性好，因而在某些漆中作为整溶剂。

● 在防冻剂中的应用

纯 DMSO 的冰点是 18.45℃，含水 40% 的 DMSO 在 -60℃ 不冻，而且与水，雪混合时放热。这种性质使它可作为汽车防冻剂。

● 在石油加工中的应用

DMSO 在芳烃抽提中作为萃取剂，最早是法国的 IFP 法，曾在华沙 35 国化工会议上发表。DMSO 的优点是：(1) 对芳烃的选择性高；(2) 常温下对芳烃无限制溶混；(3) 萃取温度低，并且不与烷烃、烯烃、水反应；(4) 无腐蚀、无毒；(5) 萃取工艺简单、设备少、节能；(6) 不溶于烯烃，适合含烯高的油料。比壳牌公司的 Sulfinol 法比环球公司的 Udex 法更优越。DMSO 对烷烃不溶，因此用于食品蜡、适用白油的精制和致癌物的检测中。

● 在合成纤维中的应用

DMSO 在腈纶纺丝中应用，最早是日本东洋人造丝株式会社申请专利，使丙烯腈在 DMSO 中聚合，不用分离，直接在水浴中喷丝，得到蓬松、柔软、容易染色的人造羊毛。其优点是工艺简化、溶解度高、溶剂沸点高、无毒、容易回收、产品性能好、成本低。

● 在有机合成中的应用

DMSO 在化学反应中起到反应溶剂、反应试剂的双重作用^[3]。

(1) 亲核取代：DMSO 为六大烷及磺酸酯亲和离解溶剂，能生成加成物，反应速率比一般非质子溶剂快 10^5 倍，在烷基化反应中占有重要地位。Swarts 反应不易制备芳烃氟化物，但在 DMSO 中氟化钾与氯代芳烃等一起置换反应制得产率很高的氟代芳烃。

(2) 消除反应：苜醇及脂肪族叔醇在 DMSO 中生成烯，磺酸酯基卤代烷在 DMSO 中加热生成烯。

总之，DMSO 在化学制备中开辟了一个新的途径，加快了化学反应的速度，提高了收率，制备出许多新物质，成为化学反应的一种新手

段，在理论上和实践上都有实践意义。

1. 2 分离技术及研究概况

1. 2. 1 分离过程类别

随着世界工业的技术革命和发展，特别是化学工业的发展，物质的分离提纯已经成为获得合格产品的关键。分离和纯化过程几乎渗透到了所有的工业和研究领域，特别是环境保护和资源综合处理利用，升华处理，高纯或超纯材料制备等领域中更具有举足轻重的地位^[4]。表 1-2 按分离过程的基本类别列出了工业领域中分离和纯化过程的应用实例。

表 1-2 分离过程的基本类别

工业领域	分离过程类别				
	从固体基体中溶解	从稀溶液中浓集	纯化	分离	通过分离进行化学分析
生物工艺/药物	从细胞中回收	从稀发酵液中回收产品	人工肾去除有毒物质，例如从青霉素中去除抗原体	从副产品中分离产品	营养素、有毒组分的分析
微电子学		水废物的再循环	从 Si、Ge、As 化合物中去除杂质	从混合氯化硅烷中获取三氯硅烷	为了分析反应物纯度进行预浓缩
塑料		溶剂和未反应单体的去除	单体的制备	聚合物产品的分离	测定单体的纯度
金属	浸出：地下或从尾	从稀溶液中回	矿物杂质的去除	从矿物中获取金属，	选择性萃取剂

	矿浸出	收有价金属		如	
污染控制	煤中脱硫	从排气中回收硫	空气净化	从天然气中去除 H ₂ S	PCBS 的分离
饮水供应			淡化、灌溉回水的净化		是杂质达允许检测水平的预浓度
食品处理	饮料的提取, 如咖啡和茶	果汁的浓度	微量黄曲霉素、棉醇的去除	高果糖玉米	维生素和营养剂的分析
矿物燃料	油回收: 从油页岩和焦油砂中回收油	从煤气洗水中脱酚	从汽油中去除 S、N	将粗油分成不同沸程的馏分	气相和液相色谱
核能	燃料棒的选择性溶液	减小放射性废物的体积	铀 235 的制备	从长寿命放射性废物中分离短寿命废物	探测废物贮存
日用化学制品	催化剂再生	乙二醇回收	无水乙醇的生产	异构体的分离	质量控制

1.2.2 对分离技术的需求

● 环境保护的需求

随着工业的技术发展, 地球环境受到日益严重的污染, 据估计仅来自采矿和磨矿工业的固体废物每年就超过 109t, 水和大气污染则更为严重, 每天就有几千吨的 SO₂ 和 NO₂ 排入大气而导致酸雨, 造成生

态平衡的破坏。

处理各种废物，去除其中的有害物质，或是化害为利，即从废物中回收和再生有用物质，分离过程都是重要的处理手段，特别是由于污染物多是以痕量存在的，因此，检测和去除它们都需要采用精细的分离技术和方法。

● 生物技术的发展

目前生物技术作为高技术领域的重要分支正在得到迅猛的发展，人们预计到 2000 年生物及其派生产品的世界市场将达 400-1000 亿美元/年。众所周知，大部分生物产品是通过发酵过程而后提取纯化的，而他们在发酵液中的含量中一般是很低的。从稀水溶液中提取产品是能量很高的过程，而且产品的浓度越稀，其售价越高。

因此，在生物制品商品化的过程中必须改进提取和分离技术以求大幅度降低其处理费用。

● 制取超纯材料的需求

目前，许多新兴的工业，如电子工业等对材料提出了超纯的要求，为了制备超低耗的光导纤维，就要求材料中的杂质含量达到 1×10^{-9} 级或者更低的水平。又如对食品和药物也要求其中的有害物质达到极低的水平，这就要求研究新的具有高选择性地分离方法。

● 发展替代能源和化工制品原料的需求

到下个世纪世界范围内的石油和天然气的储存将要走向枯竭，因此寻求和开发替代能源和化工材料势在必行。除了发展核能之外，通过生化过程生产气体和液体燃料也将是一重要途径。显然，在开发上述燃料时分离过程亦将起重要作用。

1.2.3 分离科学技术的发展

在分离科学发展的历史上基于不同应用场合建立和发展了精馏、沉淀、结晶、吸收、吸附和萃取、离子交换等分离方法，这些分离方法对于上述几方面的需求仍有一定的实用性，但是也需要进一步改进^[5]。

例如，溶剂萃取具有悠久的历史，首次获得应用是在 20 世纪初在石油工业中的芳烃抽提。随后又用于柴油的提取和青霉素的纯化等。

80年代以来，溶剂萃取用于大规模的生产，利用和膜技术，反微团，反应吸附等其他学科交叉的特点，获得了比较完善的发展。溶剂萃取的优点在于：分离效果好；选择性高；通常在常温下进行能耗低。萃取的应用非常广泛，例如在环保方面，溶剂萃取可以和生物降解结合起来处理环保难题，也可以处理带有固体颗粒油污或腐蚀性的物料，不易产生吸附和膜分离技术常有的将解和堵塞。除此以外，溶剂萃取还可以在以下领域得到应用：在能源和资源利用方面；在生物和医药工程方面；在高新材料的开发。

近年来膜分离技术的发展为人们展示了一个分离技术的新领域，现在膜分离技术已经应用于许多工业领域。膜分离的经济性是其应用研究的一个重要因素。在进行膜分离应用研究的同时仍应进行膜材料的开发研制，并对膜的使用寿命，清洗及其复用性能进行研究^[6]。

1.2.4 分离科学技术的未来

展望未来，分离过程优先研究的应该是以下几个方面。

● 改善分离溶质的选择性

必须研制高选择性地分离剂，其关键在于更好的了解在非理想溶液中溶质和不同萃取剂、吸附剂以及其他选择性试剂间的反应。可逆化学络合反应可使分离过程更为经济的进行。可逆络合键能力的大致范围是8~60kJ/mol，包括氢键键合、酸碱反应、电子给予体—接受体反应、包合和络合反应等。另一改善选择性的途径是藉物理机制分离溶液中的溶质，这类机制包括传递、电和光电激发等物理效应。如采用气体离心、气体扩散和热扩散进行铀同位素的分离机是利用传递机制实现分离成功的例子。进而，将合成化学和传递创造新的物质结合起来将会进一步提高分离过程的选择性。对于带电组分，乳蛋白质和各种离子物质，电场为分离提供了另一个有效地方法，如电泳、电驱动场流分离或极化色谱以及电泳与其它分离方法的结合等。许多生物过程也显示了极高的选择性，例如酶单克隆抗体的应用，或是在亲和色谱中采用表面抗原作为分离剂。另一有前途的方法是利用细胞壁对生物产品的选择性渗透实现产品的分离。生物选择性的第三个应用是

采用微生物作为生物吸附剂，如一些微生物能够从水溶液中优先吸附某些金属，其分配系数可大于 10^4 。母液分离和提纯过程与其它分离方法的结合是实现高选择性分离的一个重要途径，为进一步提高母液超滤的选择性，可以对于分离的料液进行预处理，如进行溶质的选择性沉淀、形成胶束、加进大分子试剂与溶质反应生成大分子络合物或包含物等。

● 研究和控制界面现象

界面现象对于分离过程有着重要的影响，这是由于：首先，在许多分离过程中所采用的物质是具有表面活性的；其次，许多分离过程的速度是受界面传质阻力或推力的影响的。这是由于表面活性化合物的存在改变了界面区的结果或改变了流体的流动性。例如，在萃取或液膜体系中，强极性萃取剂分子极化了界面区的水分子，而会形成阻碍传质的界面结构；相反的，表面活性分子降低了界面张力，从而使液滴破碎成更小的尺寸，如此既增大了传质表面积而会加速传质。在结晶过程中表面活性物质的存在则会改变结晶的晶形和尺寸，进而会改变结晶期内从母液中分离结晶的程度和速度。要研究界面区的结构、探求界面现象对传质的影响，还必须研制研究界面现象的有效仪器和技术。

● 提高分离体系的速度和容量

为了达到这一目的，需研制高容量的分离机和提高分离设备内的传质速度。为此，应加强分离设备内流体动力学的研究，还需研究外场（包括重力场、电、磁场）对分离设备内传质过程的影响。当然在某些情况下可采用完全不同的途径达到提高分离速度和容量的目的。如采用膜体系代替冷冻法从气体混合物中分离氢气。

● 发展和改善分离设备的结构和组合

分离过程所用的的设备结构的组合是分离过程发展的另一个重要方面，例如，使固定床实现连续化操作大大提高了固定床吸附柱的生产效率，采用离心分馏柱可大大降低精馏柱高度和物料滞留量。又如为了减少轴向混合人们研究了移动床的磁稳定的方法，从而改善了设

备的操作性能。

● 发展就地处理技术或体系

“就地浸出”、“就地提取”技术已经在矿物提取过程中有所应用。在生物技术领域的一个有前途的研究方向是将分离科学、反应器设计和生物技术结合起来。例如研究连续取出发酵过程中产生的抑制生物过程的发酵产物以保持发酵和分离过程均能高效地进行的过程就是一个多学科的有挑战性的研究课题。对此，人们发展了发酵产物的“就地提取”或者发酵、提取的“集合过程”。

● 改善分离系统中的能量利用效率

采用低能耗的分离过程，乳用萃取或吸附过程代替蒸发过程^[7]。采用低能耗的方法再生分离剂，即采用诸如溶剂的分级降压、分部洗涤、分流和多重循环等。采用过程组合，如采用将精馏和共沸精馏或萃取精馏或吸附组合起来的分离过程。

纵观我国分离科学技术的研究已经有了很好的基础和一支雄厚的、具有较高水平的研究队伍，我们应该加快这一领域的开发和工业化步伐，创造更大的经济和社会效益。

1.3 精馏技术进展

精馏是应用最广的传质分离操作，其广泛应用促使技术已相当成熟，但是技术的成熟并不意味着之后不再需要发展而停滞不前^[8]。成熟技术的发展往往要花费更大的精力，但由于其应用的广泛，每一个进步，哪怕是微小的，也会带来巨大的经济效益。正因为如此，蒸馏的研究仍受到广泛的重视，不断取得进展。

近些年来最热门的研究课题可算是填料塔，也是取得硕果累累的领域。规整填料和第三代新型高效填料在六七十年代相继开发成功，随后在工业上取得成功应用，应用范围逐步扩大。填料塔只能用于小塔的概念已经打破，而且在减压和常压精馏场合中呈现出了取代板式塔的趋势，尤其在老塔的扩产改造中^[9]。填料塔的成功应用固然是新型填料开发成功的结果，但与塔中汽液相分布的研究成果和高性能液体分离器的成功开发有重大关系，这些研究成果对大型填料塔能具有

优良性能至关重要。规整填料因其床层中汽液相流道规则有序，床层压区域已能作出较可靠的性能预测。载点以上区域的正确性还较差，有待进一步研究。随着更多实测数据的积累，可靠的预测方法有望得到。散装填料则因其床层中流道复杂，性能预测更加困难。基于对床层中液膜的力分析建立的模型，并结合广泛的实测数据导出经验系数，对压降、液泛和持液量等已建立起较好的关联式，对载点以下区域精度较好。基于实测数据归纳得到的经验估算办法，在一定变量范围内已能估计出比较可靠的压降和泛点汽速。但是对于每种新型填料的开发，均需进行大量实验测定，据以分析得出填料因子等特性参数和系数。对于传质效率，虽然已有一些预测关联，但要能用来进行可靠设计，还有不小距离，还靠预测方法的基础。建立填料塔中汽液相分布及其对传质效率影响的预测模型，已经取得了较大进展，有待进一步考核和完善，这对于大直径填料塔成功地工业应用，对于分析器地设计、制作和安装均有指导意义。

板式塔是目前最主要地精馏塔塔型，对它的研究一直长盛不衰⁽¹¹⁾。筛板塔和浮阀塔成功地取代泡罩塔是效益巨大的成果。板式塔的设计已达较高水平，（尽管包含不少经验关联），设计结果比较可靠。但离得到一个通用而可靠的效率估算模型尚有较大距离，特别是多元系统的效率。所幸的是，经广泛实验研究发现，利用实验室的奥德肖小筛板塔可以比较可靠地测得工业塔中的点效率，可以弥合一些上述的差距，进一步深入进行塔中汽液两相流动状况的研究，对于预测压降、传质效率和塔板的可操作区域，对于认识至今了解甚少的降压管中状况都十分有意义。

提高精馏过程的热力学效率，节省能耗是一贯受到重视的研究领域。分离序列的合成，应用热集成概念和夹点分析方法开发节能的分离流程和优化换热网络，在具体分离过程中合理地应用热泵、多效精馏、中间再沸器和中间冷凝器等实现节能，一直是得到广泛重视的活跃的研究领域。

对于普通精馏难以（或不能）分离的物料，开发萃取精馏和恒沸

精馏的分离工艺，将精馏与反应结合开发反应精馏过程也是个值得重视的研究领域^[12]，这对于拓宽精馏的应用范围，提高经济效益有较大意义。其中反应精馏工艺的出现，彻底改变了长期以来人们对于反应和分离过程的传统认识，它使化学反应过程和精馏分离的物理过程结合在一起，是伴有化学反应的新型特殊精馏。反应精馏概念自 1921 年提出以来，已经经历了从 30 年代到 60 年代特定体系的工艺探索，80 年代反应精馏的计算方法，和现在进行数学模拟和最优化研究的几个发展阶段^[13]。反应精馏的优点在于：选择性高；使可逆反应收率提高；温度容易控制；缩短反应时间，强化设备生产能力；能耗低，操作费用低。反应精馏多用于酯化，异构化等化工过程。例如：乙酸在甲酸酸性阳离子交换树脂的作用下酯化成乙酸甲酯，含丁烯-2 的碳 4 烃在氧化铝负载的氧化钨的作用下异构化生成丁烯-1，甲醇与异丁烯在酸性阳离子交换树脂的作用下醚化生成甲基叔丁基醚，以及乙基叔丁基醚。除此以外，反应精馏技术还可以在以下领域内应用：异丁烷的烷基化；叠合过程；酯转移；氧化脱氢；氧化脱氧等。

为开发更可靠的效率和压降等的模型，当前应强调实验研究积累可靠的实测数据，尤其是工业规模的测试数据，这是建立和验证模型的基础，六七十年代起，美国精馏研究公司等进行了一系列工业规模试验，取得了十分有价值的实测数据，为各种模型的建立和现象认识的深化奠定了重要基础^[14]。

综上所述，精馏的研究工作一直十分活跃，而且不断取得成果。在各种新分离方法得到不断开发和取得工业应用之际，在石油、天然气、石油化工、医药和农产品化学等工业中所起的重要作用不会改变，作为主要分离方法的地位不会动摇^[15]。正如费尔在 1987 年国际精馏会议上指出：“如果混合物可以应用精馏分离，那么经济上可能有吸引力的方法是精馏。”在 1992 年国际精馏和吸收会议上，达顿在闭幕词中认为，这条规则虽然会有例外，但其正确性已被精馏得到广泛应用的事实所证明。随着科学技术和工业生产水平的提高，精馏的应用天地十分广阔，重要的是通过不断努力，使其技术水平得到进一步提高，

使其日趋完善。

1.4 间歇精馏新型操作方式的研究进展

间歇精馏操作是精馏操作中常用的分离方法，其工艺流程简单，特别适应小批量的多元混合物的分离，其主要特点：①能单塔分离多组份混合物；②允许进料组分浓度在很大的范围内变化；③可适用于不同分离要求的物料，如相对挥发的及产品纯度要求不同的物料。此外间歇精馏还比较适用于高沸点、高凝固点和热敏性等物料的分离^[16]。随着精细化工及医药等工业的发展，对间歇精馏技术的要求越来越高，间歇精馏技术也日益受到前所未有的重视。从本世纪 50 年代至今，间歇精馏的研究经历了 3 个阶段：50 年代以模拟计算机为主，60 年代至 80 年代侧重于优化操作及简捷计算，90 年代以来则以一些新型操作方式的研究为主，陆续出现了一些新型塔。这些新型操作方式往往是针对分离任务的特点而设计的，因而其流程和操作方式更符合实际情况，效率更高，更具灵活性，在化工生产中具有很好的应用前景。以下对这些新型操作方式逐一介绍。

1.4.1 塔顶累积全回流操作

塔顶累积全回流操作也叫循环操作，塔顶设置一定容量的累积槽，在一次加料后进行全回流操作，使轻组份在塔顶累积罐内快速浓缩，当累积罐内轻组份达到指定的浓度后，将累积槽内的液体全部放出作为塔顶产品，可明显缩短操作时间。这种循环操作包括：进料、全回流、出料。塔顶累积全回流操作同传统的部分回流操作方式相比具有分离效率高，控制准确，对扰动不敏感，易于操作等优点。

这种操作方式最早是由 Barb 和 Holland 以及 Block^[17]于 1976 年提出的，余国琮（1989）^[18]等相继进行了研究，它们的模拟结果均表明，该方法适用于提取含较少易挥发组份的料液。Prenzler(1997)^[19]对循环操作进行了实验研究，分别对回流罐的持液量和全回流时间进行了优化。结果表明与传统方法相比，全回流可节省 30%的操作时间。白鹏等（1994）^[20]研究了双累积槽交替工作的“动态累积过程”，用于轻组分含量较高的一般分离任务。试验和模拟计算的结果均表明，塔顶累

积全回流操作可比传统的恒回流比操作缩短操作时间 40%。

1.4.2 反向间歇精馏塔操作。

在分批精馏中，当某些重组份是被提取的主要对象，且该组份还有一定的热敏性，经不起长时间的高温煮沸，此种情况下采用反向间歇精馏塔比较合适。这种塔与常规间歇塔的不同之处在于：被处理物料存于塔顶，产品从塔底馏出。

这种它最早是由 Robingson^[21]于 1950 年提出的，对常规间歇精馏塔和反向精馏塔的动态特性及最优操作进行了比较。当进料混合物中轻组分含量较高时，常规间歇塔优于反向间歇塔，操作时间短。而当进料混合物中重组分含量较高时，使用反向间歇塔即显示出明显的优势性。主要原因是当低含量组分从塔内馏出时，为达到比较高的分离纯度，需要很大的回流比或再沸比，为回收进料中的轻组分就需要很高的回流比，而采用反向塔，由于大量重组分从塔底馏出，使得轻组分在塔中和冷凝器中不断累积而增浓，开始时再沸比很低，随着重组分的不断馏出而升高。Sorensen^[22]的研究结果还表明，当轻组分含量低时，使用反向塔比常规塔可节省一半的时间，而且处理量越大，相当挥发度越小，越节省时间。但当分离要求不高时，情况则相反，使用反向塔不会显示出明显的优势。

由以上分析可以看出，当轻组分含量低时，采用反向塔是优越的，不仅操作时间短，而且较易通过测量作为残余相的轻组分的温度来判断操作的终止时间。但是采用反向塔也存在着两个难点：首先，再沸器的持液量会影响操作时间，故应尽量减少再沸器中的持液量，但这是难以实现的；其次，无法直接控制再沸器中的持液量，只能通过冷凝器中的回流液间接控制。

1.4.3 中间罐间歇精馏塔

中间罐间歇精馏塔也叫复合间歇精馏塔，这种塔同连续塔相似之处是具有精馏段和提馏段，可同时得到塔底和塔顶产品，中间罐相当于连续塔中的进料板。

Meski 将这种塔用于 3 组分混合物的分离^[23]，认为这种塔比较适合

于中间组分的提纯，当重组分杂质更易除去时，这种塔即显示出明显的优越性，轻重组分分别从塔顶和塔底馏出，当贮罐中中间组分达到指定浓度后即停止操作。

DAVIDYAN 对于文献中部分优化设计进行了试验验证^[24]，提出了双级控制路线，即同时控制塔顶和塔底组成，他指出，当所有组分都需要回收时，理想的操作策略是同时进行全回流操作和全再沸操作。当有杂质存在时，根据不同情况有两种操作策略，一种是塔顶全回流同时控制塔底馏出率，另一种是控制塔底馏出率以及它的流入和流出物料速率之比。

对于反应间歇精馏，使用这种结构的塔，由于能将产品不断移走，因而可提高产品的转化率。

在中间贮罐间歇精馏塔中，由于易挥发组分在精馏段随时间而减少，难挥发组分在提馏段也随时间而减少。同时采出塔顶和塔底产品，能够有效地缩短操作时间。

1.4.4 多罐间歇精馏塔

Hasebe^[25]和 Skogestad^[26]提出了一种新型塔叫多罐间歇塔。这种塔在构型上可看作是多个塔上下相连而成，中间设置多个贮罐，也叫多效间歇精馏塔。这种塔进行全回流操作，可以使相对挥发度不同的各个组分分别在塔的不同位置的贮罐内浓缩，将浓缩后的产品放出，通过这种操作可获得纯度很高的产品，建立足够多的中间罐即能同时分离多组分混合物，但它的设计不如一般间歇精馏。

多罐间歇塔同传统的间歇精馏塔相比有两个优点。首先，由于能够同时采出多产品，全操作过程无产品切换，因而操作简单。其次，由于该塔本质上的多效性，因而所需能量很低，对于多组分混合物的分离，此塔所需能量同连续精馏塔近似。

Hasebe 于 1985 年提出了多罐间歇精馏塔全回流操作控制策略，他们通过物料衡算预先计算出每个储罐的持液量，然后将确定的原料量加入每个储罐中，保持持液量恒定，直到所有组分达到指定浓度。

Skogestad 和 Wittgens^[27, 28]提出了全回流反馈控制策略，即通过

安装在塔内不同部位的多个温度传感器来调节回流量，由于所控制的温度为各个不同纯组分的沸点，从而可使贮罐中累积的产品达到指定的纯度。

Hasebe 于 1997 年又提出了一种新的优化持液量控制策略^[29]，将原料液一次性加入再沸器中，其余储罐中的出液量逐渐增加到最终持液量，优化结果表明，多罐间歇精馏塔优于传统的间歇精馏塔，可节约 47% 的操作时间，比恒液量操作节约 17% 的操作时间。

多罐间歇塔有两种安装方式，一种是多塔上下连接，这种设计，液体靠重力而自然下流，无需泵输送液体。因此 Hasebe 提出将各段塔水平依次连接，这种安装方式比较灵活，适用于不同进料混合物的分离。

还有一种半间歇精馏塔，即引入进料流，在塔的其他位置采出气流或液流或者安装中间再沸器和冷凝器。

1.4.5 新型操作的优化策略

Diwekar^[30]使用简捷模型对反向间歇精馏塔、中间贮罐间歇精馏塔、多罐间歇精馏塔进行了描述，为设计和优化控制提供了依据。由于使用简捷模型无需解决一系列的刚性微分方程，可大大减少工作量。对于所有间歇精馏塔，简捷模型都是可看作是阶段时间进料的连续精馏塔，因此可将用于连续塔计算的方程用于间歇过程，并通过修正用于不同结构的间歇塔。

对应于常规间歇塔，Diwekar 定义了反向间歇塔的优化操作控制变量：①恒再沸比策略；②恒关键组分塔底组成策略；③优化再沸比策略。

1.5 本课题的意义及主要内容

1.5.1 课题意义

我校材料学院研制的共混聚醚砜中空纤维膜通过使衰竭患者的血液通过“人工肾”排除肌酐、尿素等毒素，保留蛋白质等有益成分，达到了维持病人正常生活的目的。据统计，我国 13 亿人口中，患肾衰竭患者约为 13 万^[31]，在能够得到治疗的患者中，有 90% 以上的病人采

取血液透析疗法，现在透析器产品进口关税为零，属于中国紧缺的医疗设备，所以开发此产品的市场前景十分广泛。它的主要生产流程为溶剂溶解→脱泡→纺丝→脱溶剂→溶剂回收。其中，溶剂的回收是本课题的研究重点。二甲基亚砷（DMSO）是生产共混聚醚砜中空纤维膜的重要反应溶剂，它具有溶解度高、沸点高、产品性能好的特点。虽然二甲基亚砷在石油化工芳烃抽提中的回收已有所研究，但二甲基亚砷在纺织领域的回收报道较少。由于二甲基亚砷在纺织生产中用量较大，而且目前纺织行业中凝固浴中含有二甲基亚砷的废水直接排放，浓度较高会对周边的生态环境造成影响。所以为了降低生产成本，解决环保问题，有必要把对二甲基亚砷进行回收利用的研究进行下去。

1.5.2 主要研究内容

1. 利用阿贝折光仪测定折射率和浓度的关系，绘制标准曲线。
2. 利用双循环系统测定的 DMSO—H₂O 气液相平衡数据，绘制气液相平衡相图。检验数据的热力学一致性。通过数学模型拟合热力学数据。
3. 在实验室小试分离研究二甲基亚砷凝固浴。
4. 确定精馏塔操作的工艺参数。

2. 理论部分

2.1 二元系统气液相平衡原理

根据 J. W. 吉布斯相平衡热力学化学位的概念, 当两相的温度、压力相等, 而且每个组分在两个组分在两相中的化学位也相等时, 则两相处于热力学平衡状态。但由于化学位比较抽象, 在工程中多采用 G. N. 路易斯提出的逸度平衡规则。在相同的温度压力下, 气液两组分的平衡式为: $f_i^V = f_i^L$ 。 (2-1)

而逸度与 x, y, T 和 p 相关联, 这些量均是易规定可获取的量, 假定两相的 T 和 p 相同, 逸度与可测量 x, y, T, p 之间的关系用辅助函数 ϕ 来表达。 ϕ 为逸度系数, 它将气液相逸度与摩尔分数及总压联系起来, 定义为:

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i p} \quad \text{或} \quad \phi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i p} \quad (2-2)$$

如果状态方程对于任何体系气液相均适用的话, 通过上两式可进行有关相平衡计算。然而, 就很多体系而言, 由于液相的非理想性较大, 目前还没有较好的适用各个体系且同时使用于气液相的状态方程, 故对液相往往引入活度系数的概念, 它将液相逸度与摩尔分数及标准

$$\text{态逸度联系起来: } \gamma_i = \frac{f_i^L}{(x_i f_i^{0L})} \quad (2-3)$$

这样, 最常用的相平衡关系式为

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2-4)$$

这是计算多元气液相平衡 (VLE) 的重要方程, 有时也称为气液相平衡模型。

2.2 二元系统活度系数模型——Wilson 模型^[32]

在液体混合液中, 所有的活度系数均直接与摩尔过剩吉布斯函数 g^E 相关, g^E 的定义为: $g^E = RT \sum (x_i \ln \gamma_i)$ (2-5)

只要知道 g^E 与 x_i 的函数关系, 就可以从下列求出 γ_i 模型。

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial (n_i g^E)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (2-6)$$

式中 n_i ——摩尔数, $n_i = \sum n_i$

Wilson 首先提出了局部组分的概念, 这个概念的提出使得活度系数模型的开发得到迅速的发展, 并奠定了以二元数据推测多元数据的基础, 具有划时代的意义。所谓局部组成概念, 简而言之, 认为溶液是不均匀的, 从局部来看是有浓度差异的。如某一等摩尔二元溶液, 宏观上认为 $x_1 = x_2 = 0.5$, 但从局部组成的概念可定义出四个局部级分数:

以分子 1 为中心:

$X_{21} = (\text{中心分子 1 相邻的分子 2 的分子数目}) / (\text{中心分子 1 相邻的总分子数目})$

$X_{11} = (\text{中心分子 1 相邻的分子 1 的分子数目}) / (\text{中心分子 1 相邻的总分子数目})$

以分子 2 为中心:

$X_{12} = (\text{中心分子 2 相邻的分子 1 的分子数目}) / (\text{中心分子 2 相邻的总分子数目})$

$X_{22} = (\text{中心分子 2 相邻的分子 2 的分子数目}) / (\text{中心分子 2 相邻的总分子数目})$

显然有

$$X_{11} + X_{21} = 1$$

$$X_{12} + X_{22} = 1$$

而这些浓度并不等于 0.5, 各有其值。

由于上述四个局部组分数 (X) 是不可测量的, 而能测得的是宏观摩尔分数 (x), 这样 X 与 x 的联系至关重要, Wilson 巧妙地引入一个能量参数 λ_{ij} (表征分子间交互作用能量) 并借用 Boltzman 因子的形式将 X 与 x 联系起来。

$$X_{21} / X_{11} = \frac{x_2 \exp(-\lambda_{21} / RT)}{x_1 \exp(-\lambda_{11} / RT)} \quad (2-7)$$

$$X_{12} / X_{22} = \frac{x_1 \exp(-\lambda_{12} / RT)}{x_2 \exp(-\lambda_{22} / RT)} \quad (2-8)$$

由上两式，可得出局部体积分数 ξ_{ii} 和宏观摩尔分数 x_i 的关系：

$$\xi_{ii} = \frac{x_i V_i^L \exp(-\lambda_{ii}/RT)}{\sum_{j=1}^c x_j V_j^L \exp(-\lambda_{ij}/RT)} \quad (2-9)$$

Wilson 又巧妙地应用 Flory 和 Huggins 对无热溶液提出的 g^E 模型，将其总体平均体积分数 x_{vi} 用局部体积分数 ξ_{ii} 代替。

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln(\xi_{ii}/x_i) \quad (2-10)$$

按式 (2-9) 所示的关系，式 (2-10) 可写成：

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^c x_j \left(\frac{V_j^L}{V_i^L} \right) \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT]} \right] \quad (2-11)$$

$$\Lambda_{ij} = \left(\frac{V_j^L}{V_i^L} \right) \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT]$$

则式 (2-11) 可写成

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^c x_i \ln \left(\sum_{j=1}^c \Lambda_{ij} x_j \right) \quad (2-12)$$

有了 g^E 模型，应用式 (2-6) 求导，便可得出二元及多元体系活度系数模型——Wilson 模型。

二元体系：

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} &= -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \\ \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right] \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right] \\ \Lambda_{12} &= \left(\frac{V_2^L}{V_1^L} \right) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT] \end{aligned} \quad (2-13)$$

$$\Lambda_{21} = \left(\frac{V_1^L}{V_2^L} \right) \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{22})/RT]$$

2.3 精馏基本原理

蒸馏是分离液体混合物的一种单元操作，分离的基本依据是各组分挥发性的差异^[33]。工业上实施蒸馏操作的方法有多种，包括平衡蒸馏，简单蒸馏，分子蒸馏和精馏等。精馏是应用最广的蒸馏操作，借助回流的工程手段，可以得到高纯度的产品。

精馏在精馏装置中进行，它由精馏塔、冷凝器和再沸器等构成。由于再沸器供热，塔底存液部分汽化，蒸汽沿塔逐板上升，使全塔处于沸腾状态。蒸汽在塔顶冷凝器中冷凝，得到馏出液部分作为回流液回入塔中，逐板下流，使塔中各板上保持一定液层。假设料液中仅有两个组分，于中部适当位置处加入精馏塔，其液相部分也逐板下流进入再沸器，气相部分上升流经各板至塔顶冷凝器。精馏塔中料液加入板称为加料板，加料板以上部分称为精馏段，加料板以下部分称为提馏段。

在塔的精馏段，料液中的蒸汽和提馏段的气相一起与塔顶回流液造成的液相发生逆流和传质，液相中的易挥发组分向气相传递，而气相中的难挥发组分则向液相传递。总的结果是，随着气相的上升，其中易挥发组分的含量越来越高，只要两相在塔中得到充分的接触和传质，塔顶所得的气相可以是相当纯净的易挥发物；而液相在其下降的过程中，难挥发组分的含量则越来越高。精馏段流下的液体与料液中的液体合并一起流入塔的提馏段，在其中与来源于再沸器的蒸汽产生逆流接触和传质。只要其中的气液两相接触充分，流入塔底的液相可以是相当纯净的难挥发物。由于塔底部几乎是纯高沸点的组分，其温度最高；顶部回流几乎是纯低沸点液体，其温度最低，整个塔的温度由下向上逐步降低，低沸点组分的浓度则逐步升高。

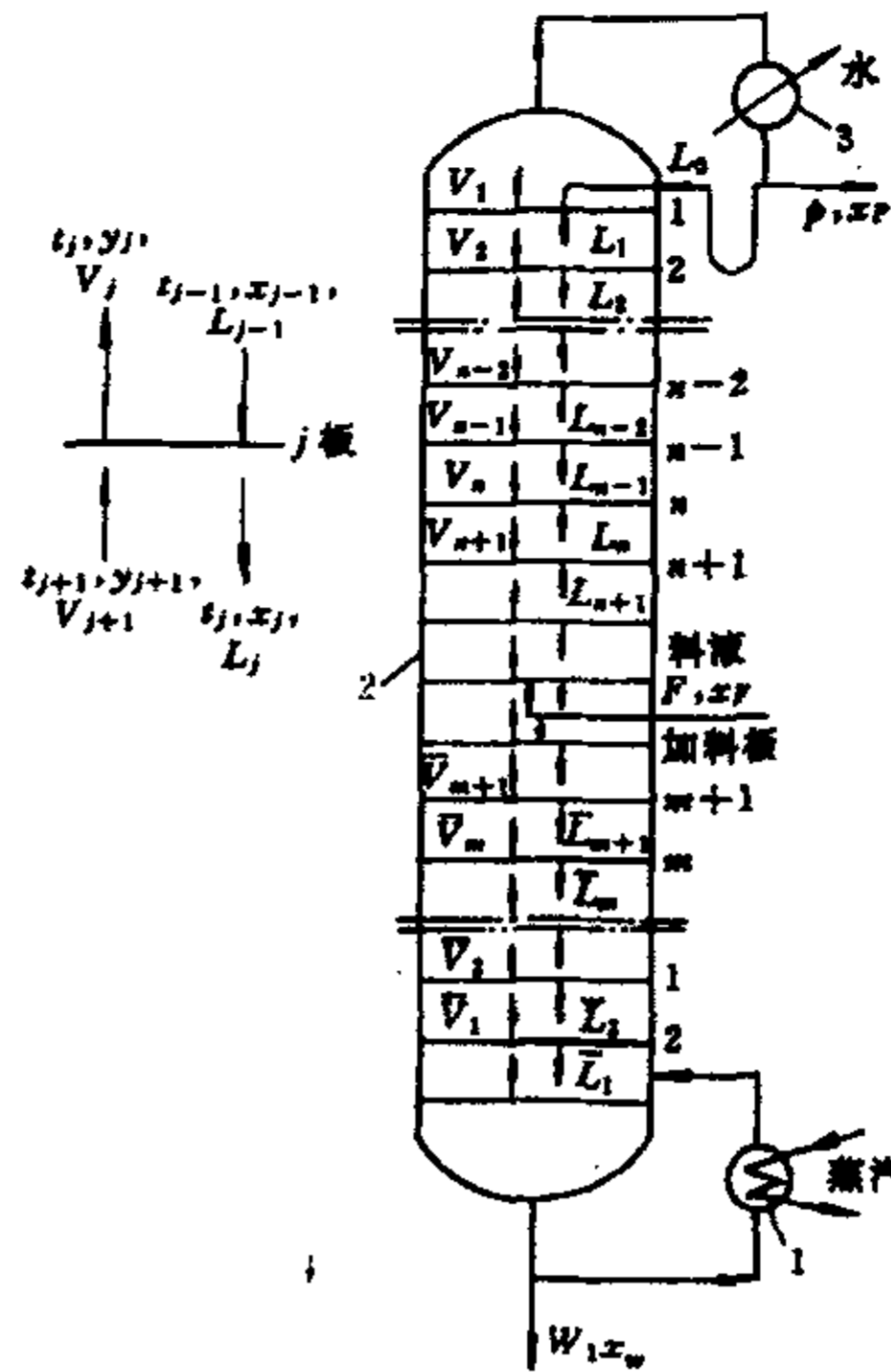


图 2.1 精馏装置物料示意图

为进一步说明塔中的传递过程，取塔中任意一块板 j 为对象，结合相图对其中发生的传递过程作进一步讨论：进入该塔板的气流为 V_{j+1} ，其浓度和温度分别为 y_{j+1} 和 t_{j+1} ；液流为 L_{j-1} ，浓度和温度分别为 x_{j-1} 和 t_{j-1} 。这两股物流不成平衡，气流的温度高于液流 ($t_{j+1} > t_{j-1}$)，液流中易挥发组分浓度 x_{j-1} 大于与 y_{j+1} 成平衡的浓度，当他们进入 j 板紧密接触时，气相 V_{j+1} 将产生部分冷凝，使其中的部分难挥发组分转入液相，冷凝放出的热量传给液相 L_{j-1} ，造成液相部分汽化。这样接触的结果必使易挥发组分在气相中愈益增浓，而在液相中愈益减少。如果板上气液两相的接触十分充分，以至于最终离开 j 板的的气相 V_j 和液相 L_j 在同一温度 t_j 下达到了相平衡，这时 $y_j > y_{j+1}$ ， $x_j < x_{j-1}$ ， j 板则称为理论板。在 j 板上发生的是 V_{j+1} 的部分冷凝和 L_{j-1} 部分汽化的过程，热量由汽相 V_{j+1} 传给液相 L_{j-1} ，同时易挥发组分由液相传递到气相，而难挥发组分则按相反的方向由气相传递到液相。在许多精馏操作中，在 j 板上发生的由液相转移到气相的易挥发组分摩尔数与由气相转移到液相的摩尔数接近相等，所以 j 板上发生的过程是一种热量和质量传递同时发生，且是等摩尔的反方向的传质过程。 j 板上发生传递过程的总结果是，蒸

汽中易挥发组分含量得到了增浓，液体中难挥发组分含量也得到了增浓。由于蒸汽和液体的密度差，蒸汽上升进入 $j-1$ 板，在 $j-1$ 板上又与上面降下来的液体 L_{j-2} 接触，产生热量和质量的传递，气相中易挥发组分又得到一次增浓。蒸汽逐板上升，逐次得到增浓，经过足够多的板数，在塔顶就可以得到纯度较高的易挥发组分。离开 j 板的液相降落到 $j+1$ 板，与 $j+2$ 板上升的不平衡气相接触，产生热量和质量的传递，其中难挥发组分又一次得到增浓。如此逐板下降，逐次得到增浓，经过足够多塔板后，塔底就可以得到比较纯净的难挥发组分。

根据相平衡原理，塔顶要得到易挥发组分纯度很高的产品，就应该有易挥发组分纯度很高的液体引入顶部塔板使之与气相接触。显然，此液体最方便的来源是降塔顶溜出液的一部分引回塔顶，称为回流。回流液不仅提供了塔中各板必需的液流，而且是建立各板正常的浓度分布和维持全塔正常操作所必需的。看起来是失掉了一些产品，但正由于此才能源源不断生产出高纯度的产品。

同样，塔底要得到较纯的难挥发组分产品，就应该有难挥发组分纯度很高的蒸汽进入最低一块板。显然，此蒸汽最方便的来源是将最低一块板下降的液体部分汽化得到。此汽化所需的热量经再沸器供给，汽化的蒸汽为保持全塔各板在沸点状态，并提供必须的气流创造了条件。

塔顶是纯度很高的易挥发产品，塔底是较纯的难挥发组分，塔中各板易挥发组分的浓度由上至下逐渐下降，当某块板上物流的浓度于料液的浓度相等或接近时，料液就从该板引入。料液中的蒸汽于提馏段上升而来的蒸汽汇合，一起经精馏段各板的增浓，最后于塔顶得到很纯的易挥发产品；料液中的液体则与精馏段降落下来的液流汇合，经提馏段各板对其中所含易挥发组分进行提馏作用，最后于塔底得到很纯的难挥发产品。

精馏采用回流的工程手段，使由挥发度不同的组分组成的混合液反复地进行部分汽化和部分冷凝，实现多次的易挥发组分等摩尔反向扩散传质过程，从而使料液分离为高纯度产品。精馏塔提供气液两相

接触传质的场合，是精馏装置的核心，板式塔中的塔板是汽液两相发生接触传质的场所；填料塔中汽液两相的接触传质则发生在湿润的填料表面，因此，塔中的塔板数或填料的湿润表面积是塔的分離能力的主要标志^[34]。塔底再沸器为提供塔底回流蒸汽所必须，而塔顶冷凝器则为提供回流液而设置。

2.4 理论板数的计算

板式精馏塔中的塔板是实施汽相部分冷凝和液相部分汽化的场所，为达到规定的产品纯度需经多少次部分冷凝和部分汽化，也就是需要多少块塔板，这是个必须解决的首要问题。目前在工程计算中，首先引入理论板概念，求出分离需要的理论板数，再引入板效率计及实际板与理论板的差异，将理论板转换成实际板。这样处理精馏问题，实际上是将复杂的精馏问题合理地分解为两个子问题，有利于对问题认识的深化，对于填料塔，引入理论板当量高度 (*HETP*) 来计传质效率，将理论板数转换成填料层高度。

2.4.1 逐板计算基本原理

理论板又称平衡级，是一个理想的进行相际接触的場所，它包含以下三个基本假设：

①进入该板的汽液两相实现完全混合，板上液相组分与离开该板的液流组成相同，各点上升的汽相组成一样；

②离开该板的汽液两相达到相平衡；

③离开该板的汽液两相达到了完全的机械分离，不存在雾沫夹带和泡沫夹带这类级间返混现象。

理论板的假定给离开同一块板的汽液两股物流的浓度建立了关系，即符合相平衡关系，这为理论板的计算提供了基础。

2.4.2 组分物料衡算——操作线关系

① 简化假设

为简化计算和给讨论的精馏塔规定得更清楚，作如下两点假设：精馏塔仅有一股物料，在塔顶和塔底各有一股产物，这种塔常被称为

常规精馏塔；假设塔顶冷凝器是全凝器，蒸汽被全部冷凝成为饱和液体，一部分回流入塔，另一部分（或再冷却）作为塔顶产物，称为馏出液 D 。

② 精馏段物料衡算——精馏段操作线方程

对精馏段的塔顶部分进行易挥发组分的物料衡算，得：

$$V_{n+1}y_{n+1} = L_n x_n + Dx_D \quad (2-14)$$

改写为：

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{D}{V_{n+1}} x_D \quad (2-15)$$

式中 V 和 L 分别代表汽液相的摩尔流率， kmol/h ； y 和 x 分别为汽液相的摩尔分率。两元精馏中均指易挥发组分，所以下标中的组分号省略了，下标 n 为板号，从塔顶向下编号。

式 (2-15) 联系了精馏段中同一塔截面的汽相浓度和液相浓度，常称为精馏段操作线方程。该式中的 V_{n+1} 和 L_n 需通过热量衡算和总物料衡算确定。

$$\text{总物料衡算： } V_{n+1} = L_n + D \quad (2-16)$$

热量衡算（忽略热损失）：

$$V_{n+1}H_{n+1} = L_n h_n + Dh_D + Q_D \quad (2-17)$$

式中 H 和 h 分别为汽液相摩尔焓， kJ/kmol ； Q_D 为冷凝器热负荷，即冷凝取走的热量， kJ/h 。对冷凝器进行热量衡算得（忽略热损失）：

$$Q_D = V_1(H_1 - h_D) = V_1\lambda_1 = (R+1)D\lambda_1 \quad (2-18)$$

式中 λ 为摩尔汽化潜热， kJ/kmol ； R 为回流比

$$R = L_0 / D \quad (2-19)$$

结合式 (2-16) 和 (2-17)，整理得：

$$V_{n+1} = \frac{Q_D + D(h_D - h_n)}{H_{n+1} - h_n} \quad (2-20)$$

③ 提馏段物料衡算——提馏段操作线方程^[35]

对精馏段的塔顶部分进行易挥发组分的物料衡算，得：

$$\bar{V}_m y_m = \bar{L}_{m+1} x_{m+1} - Bx_B \quad (2-21)$$

$$\text{改写为: } y_m = \frac{\bar{L}_{m+1}}{\bar{V}_m} x_{m+1} - \frac{B}{\bar{V}_m} x_B \quad (2-22)$$

式中 B 为塔底产物摩尔流率, kmol/h; \bar{V} 和 \bar{L} 分别为汽液相的摩尔分率 kmol/h; 下标 m 代表提馏段板号, 从塔底向上编号。

式 (2-22) 联系了提馏中同一塔截面的汽液相浓度, 称为提馏段操作线方程。式中的 \bar{V}_m 和 \bar{L}_{m+1} 需通过热量衡算和总物料衡算确定。

$$\text{总物料衡算: } \bar{L}_{m+1} = \bar{V}_m + B \quad (2-23)$$

热量衡算 (忽略热损失):

$$\bar{V}_m H_m = L_{m+1} h_{m+1} + Q_B - B h_B \quad (2-24)$$

式中 h_B 为塔底产物底摩尔焓, kJ/kmol; Q_B 为塔底再沸器热负荷, kJ/h。 Q_B 需由全塔热量衡算得到:

$$Q_B = D h_D + B h_B + Q_D - F h_F \quad (2-25)$$

式中 F 和 h_F 分别为原料的摩尔流率和摩尔焓。

结合式 (2-23) 和 (2-24), 整理得:

$$\bar{V}_m = \frac{Q_B + B(h_{m+1} - h_m)}{H_m - h_{m+1}} \quad (2-26)$$

3. 二甲基亚砜-水二元系统气液相平衡研究

3.1 化学药品与实验仪器

3.1.1 化学药品

二甲基亚砜：分析纯(上海松凯实业有限公司),纯度 99%

水：东华大学化工学院生产的去离子水

3.1.2 实验仪器设备

阿贝折光仪：wzs-1 型,上海光学仪器厂

气液平衡釜：天津大学化工教研室

超级恒温器：501 型,天津大学

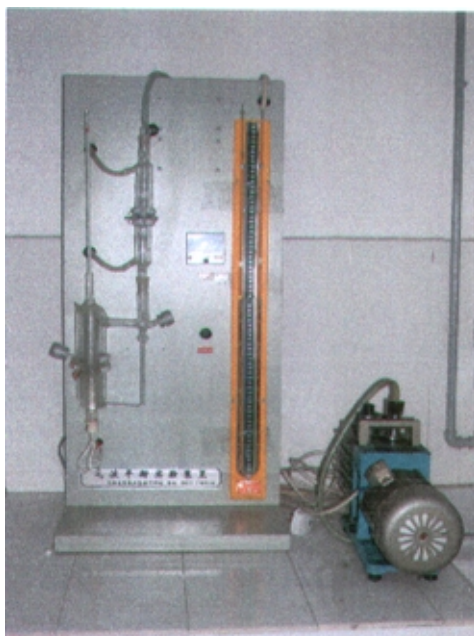


图 3-1 气液平衡釜

3.2 分析方法

将二甲基亚砜(DMSO)用去离子水分别配制 0.1, 0.2, 0.3……0.9 质量分数(%)共 20 个样品,每一份样品分别置于容量瓶中定容。超级恒温器恒温 25℃,分别取少量样品,利用阿贝折光仪分别测定。数据如下:

表 3-1 DMSO--H₂O 二元体系折射率及组成关系

x_{DMSO} (%)	折 射 率 n_D^{25}	x_{DMSO} (%)	折 射 率 n_D^{25}	x_{DMSO} (%)	折 射 率 n_D^{25}	x_{DMSO} (%)	折 射 率 n_D^{25}
1	1.3344	25	1.3684	50	1.4088	75	1.4465
5	1.3395	30	1.3756	55	1.4165	80	1.4539
10	1.3465	35	1.3839	60	1.4232	85	1.4600
15	1.3535	40	1.3920	65	1.4318	90	1.4657
20	1.3605	45	1.4000	70	1.4391	100	1.4783

3.2.1 二甲基亚砷—水二元系统折光率及组成的标准曲线

以上述一系列的折射率为横坐标，相应的质量分数为纵坐标，绘制二甲基亚砷（DMSO）—水（H₂O）二元系统折光率及组成的标准曲线。

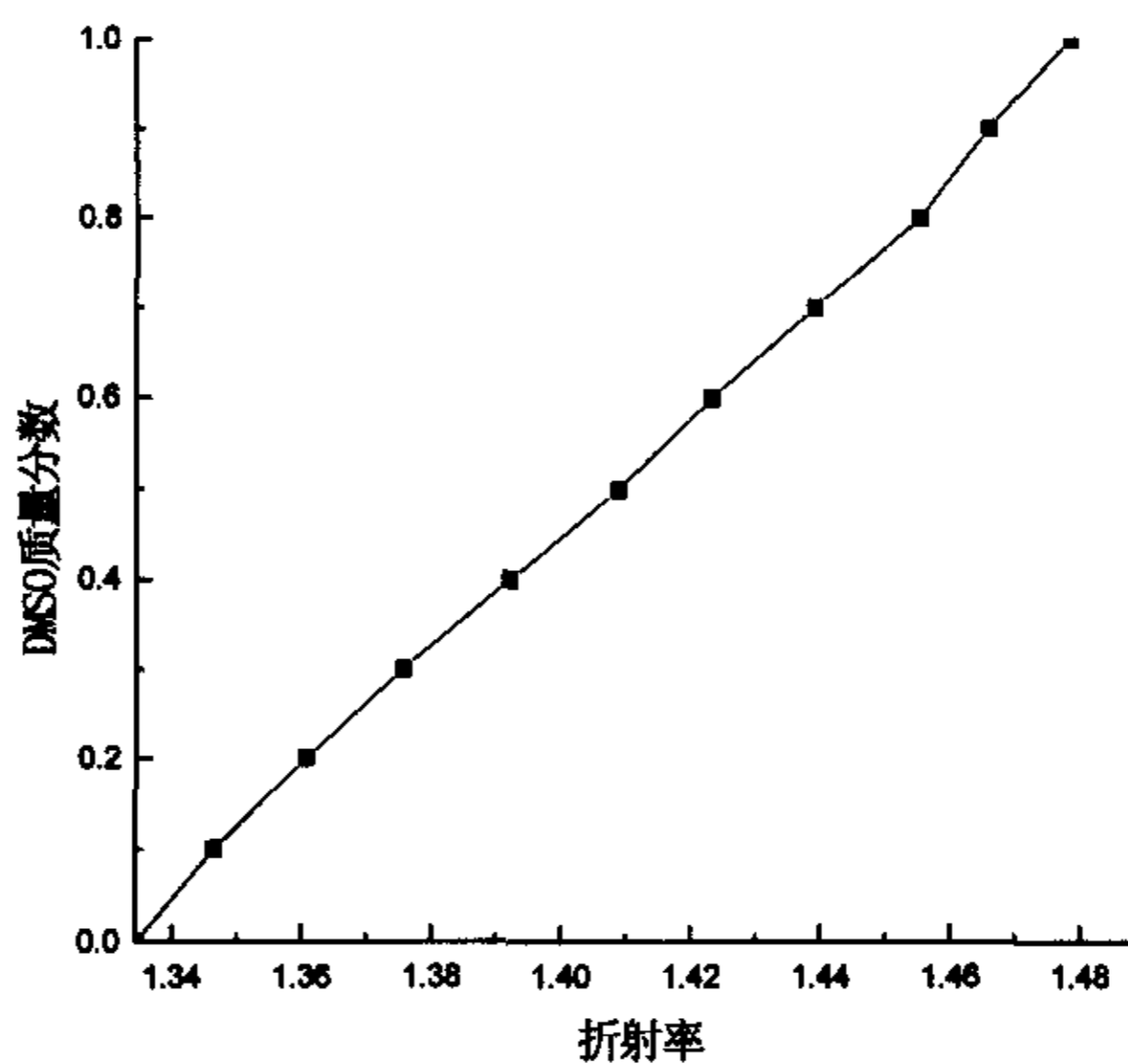


图 3-2 DMSO--H₂O 二元体系折射率及组成标准曲线

3.2.2 最小二乘法拟和折光率—组成关系式

实验测得的二甲基亚砷（DMSO）—水（H₂O）二元系统折光率—组成数据，利用多项式拟和求得折光率—组成关系式：

$$x_{DMSO} = 6.7026n_D^{25} - 8.9319$$

3.3 实验方法

实验采用双循环气液平衡釜^[36]，控制温度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。在干燥的平衡釜中，倒入一定浓度的二甲基亚砷和水的溶液约 30ml。通入冷却水，接通电源。开始时控制电压 50V，5 分钟后调至 100 V，直至温度不再有很大的变化时，调整压差使溶液正好在 300 毫米汞柱条件下沸腾。调节电压为 140~150 V，此时有冷凝液滴下，控制在 2 滴/秒为宜。大约在 15 分钟左右温度不在变化。记下温度计的读数，再吸取气相冷凝液和液相样品进行分析，在 25 $^{\circ}\text{C}$ 温度下利用阿贝折光仪测量其折光率，在标准浓度~折光指数曲线上读取其浓度值。关掉电源，釜液停止沸腾。

3.4 实验结果与讨论

3.4.1 气液相平衡数据及 DMSO—H₂O 二元系统气液相平衡相图

实测的 DMSO—H₂O 二元系统在 300mmHg 下的平衡气、液相组成和平衡温度分别列于表 3-2

表 3-2 300mmHg 下的二甲基亚砷—水体系的 VLE 数据

温度 $t/^{\circ}\text{C}$	DMSO (x_1)	H ₂ O (x_2)	DMSO (y_1)	H ₂ O (y_2)
155	1.000	0.000	1.000	0.000
150.5	0.955	0.045	0.712	0.288
140	0.890	0.110	0.465	0.535
130	0.820	0.180	0.312	0.688
120.5	0.723	0.277	0.197	0.803
110	0.625	0.375	0.125	0.875
100.5	0.504	0.496	0.071	0.929
90	0.370	0.730	0.027	0.973

86.5	0.261	0.739	0.011	0.989
80.5	0.160	0.840	0.005	0.995
78	0.090	0.910	0.002	0.998
76.5	0.000	1.000	0.000	1.000

根据实验数据绘制的 $t-x-y$ 图, $y-x$ 图分别见图 3-2 和图 3-3。

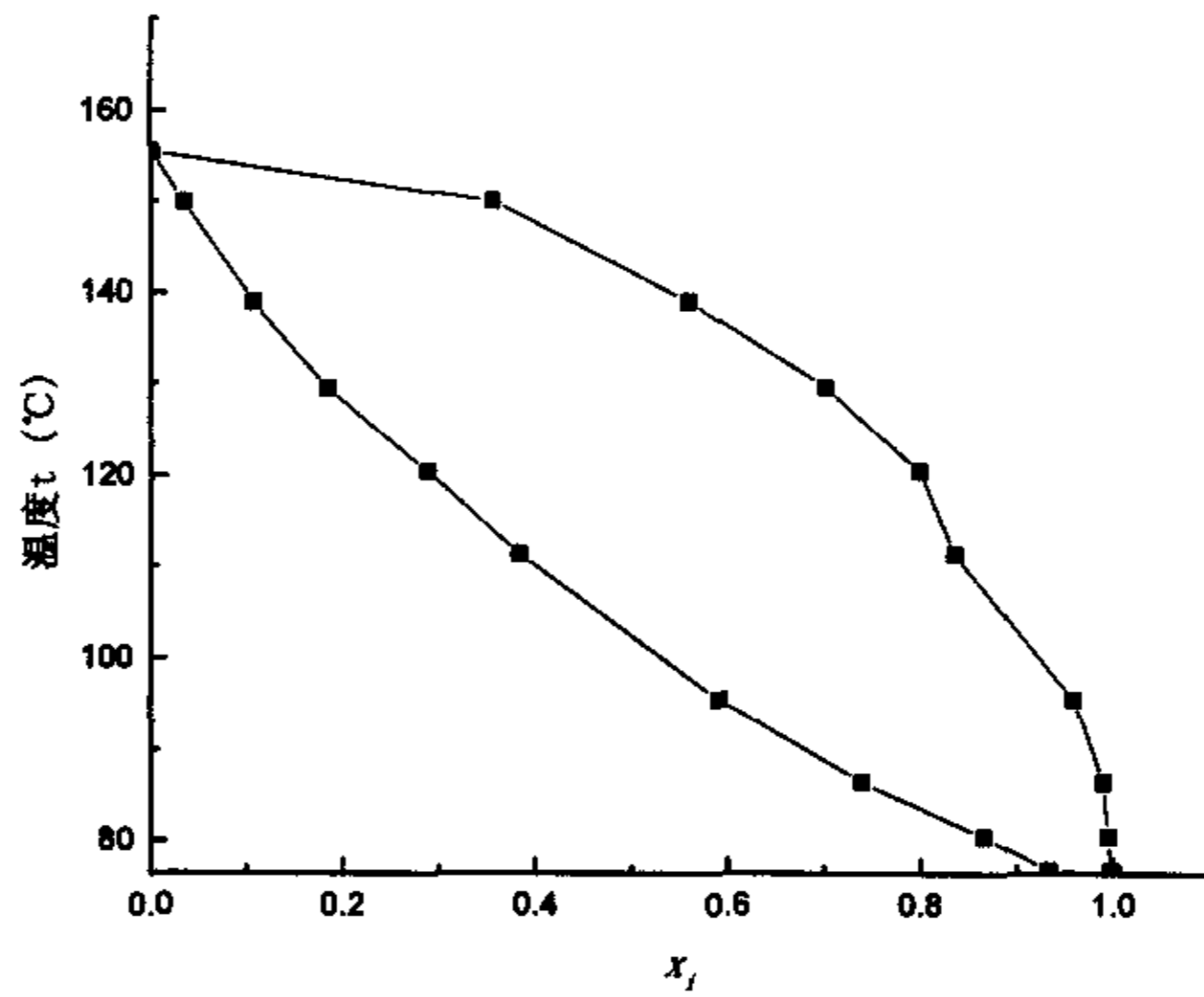


图 3-2 DMSO—H₂O 汽液相平衡 $t-x-y$ 图

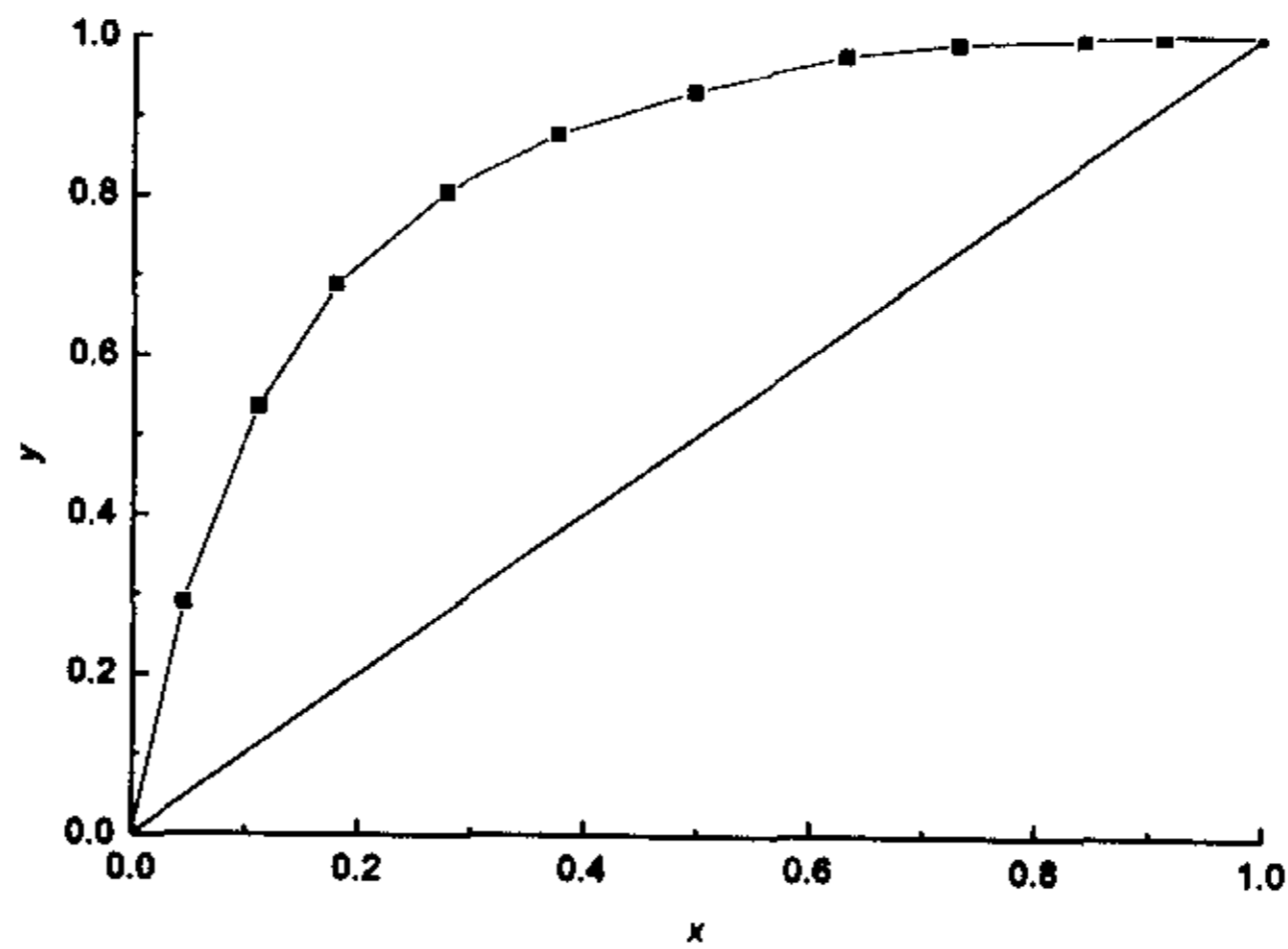


图 3-3 DMSO—H₂O 汽液相平衡 $x-y$ 图

3.4.2 热力学一致性检验

采用 Herrington 等提出的面积法校验热力学一致性^[37]。

$$\text{令 } |I| = \int \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx$$

$$\Sigma = \int |\ln(\gamma_1/\gamma_2)| dx$$

两者区别在于 $|I|$ 是 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x$ 曲线下面积的代数和, Σ 则是总面积。

令 $D = |I| / \Sigma * 100$, $J = 150(\theta) / T_m$, θ 是二元体系最大温度差, T_m 为体系中的最低沸点。如果 $D < J$ 则表示恒压数据是符合热力学一致性的。

(1) 利用实验测定值计算活度系数 γ_i 。

当达到平衡时, 二甲基亚砜和水的各部分的气相和液相的逸度相等, 即 $f_i^V = f_i^L$

$$\text{因为 } f_i^V = \phi_i y_i P, \quad f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0$$

所以可以根据

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \text{ 计算活度系数 } \gamma_i,$$

$$\gamma_i = \frac{\phi_i y_i P}{x_i f_i^0}$$

其中 ϕ_i 根据维里系数计算,

$$f_i^0 \text{ 用下式求得: } f_i^0 = f_i^s P_0$$

公式中的 f_i^s 为 i 组分以纯物质形式存在时在饱和状态下的逸度, P_0 为组分 i 在实验温度下的饱和蒸汽压, 可以利用 Antoine 方程 $\log p_i^0 = a - b/(c+t)$ 计算。

表 3-3 Antoine 常数值

组份	a	b	c
二甲基亚砜	6.6481	1922.320	223.353
水	7.7996	1668.21	228.00

(2) 对 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x$ 进行数学回归, 并利用辛普生积分法求出

$\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x$ 曲线下的面积并计算 D 值。

(3) 计算 J 值，并与 D 值比较。

计算结果如下， $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 的值及其比较见表 3-4 和图 3-4

其中, $D=0.1052/0.4468*100=23.54$

$$J=150*78.5/(76.5+273.15)=33.68$$

$D < J$ ，根据 Herrington 规则，此实验相平衡数据符合热力学一致性。

表 3-4 γ_1 ， γ_2 和 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 的计算值

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\frac{\gamma_1}{\gamma_2})$ 计算值
1			
0.955	0.962	0.530	0.596
0.923	0.946	0.532	0.576
0.890	0.927	0.531	0.557
0.820	0.943	0.566	0.510
0.723	0.954	0.634	0.409
0.625	1.051	0.817	0.252
0.504	0.993	0.964	0.030
0.370	0.895	0.990	-0.101
0.261	0.606	0.819	-0.301
0.148	0.644	0.966	-0.405
0.090	0.478	0.790	-0.502
0			

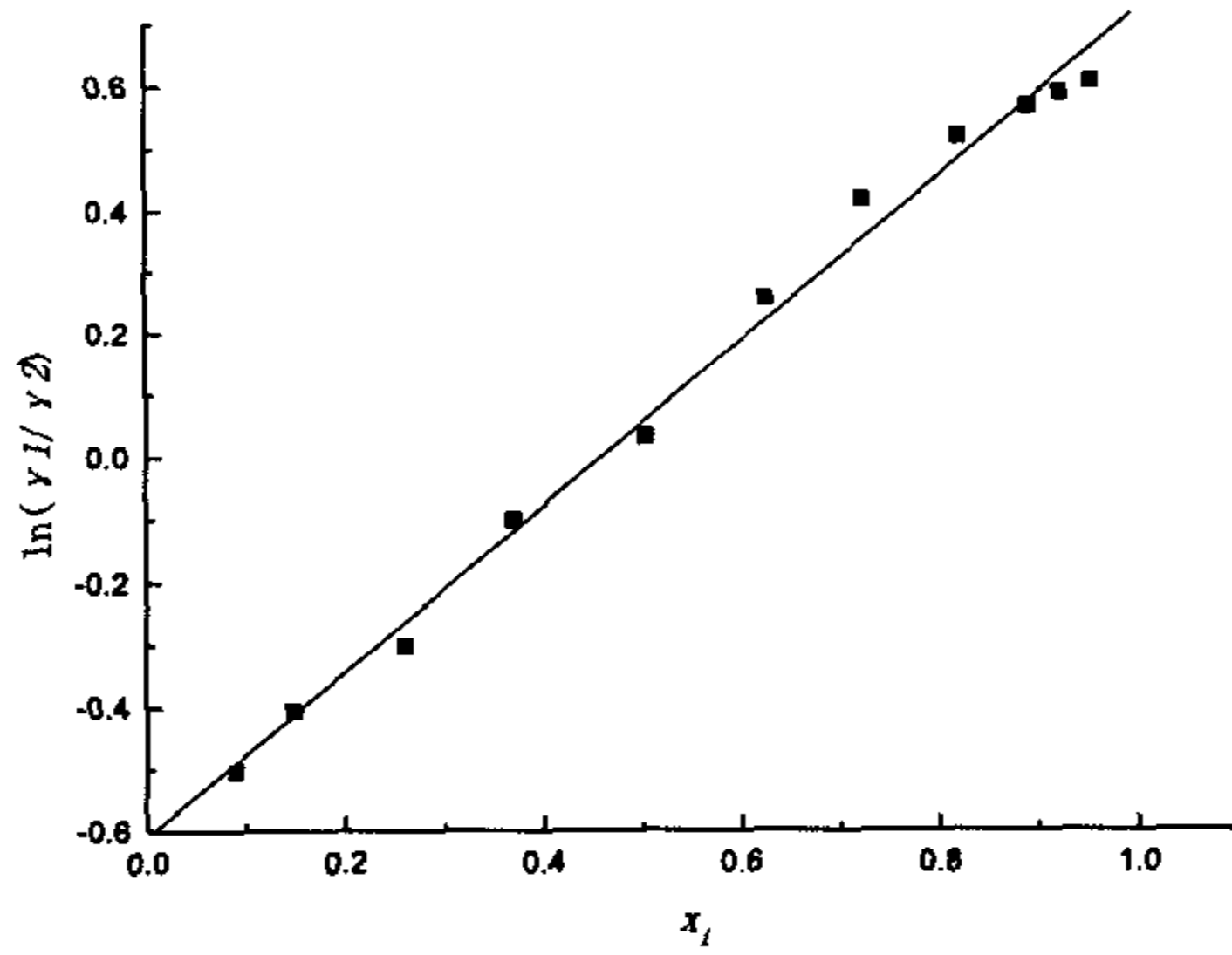


图 3-4 $x-\ln(\gamma_1/\gamma_2)$

3.4.3 实验数据的关联

对于实测的气-液平衡数据，用威尔逊 (Wilson) 方程进行关联。

对于二元体系威尔逊活度系数方程为：

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right]$$

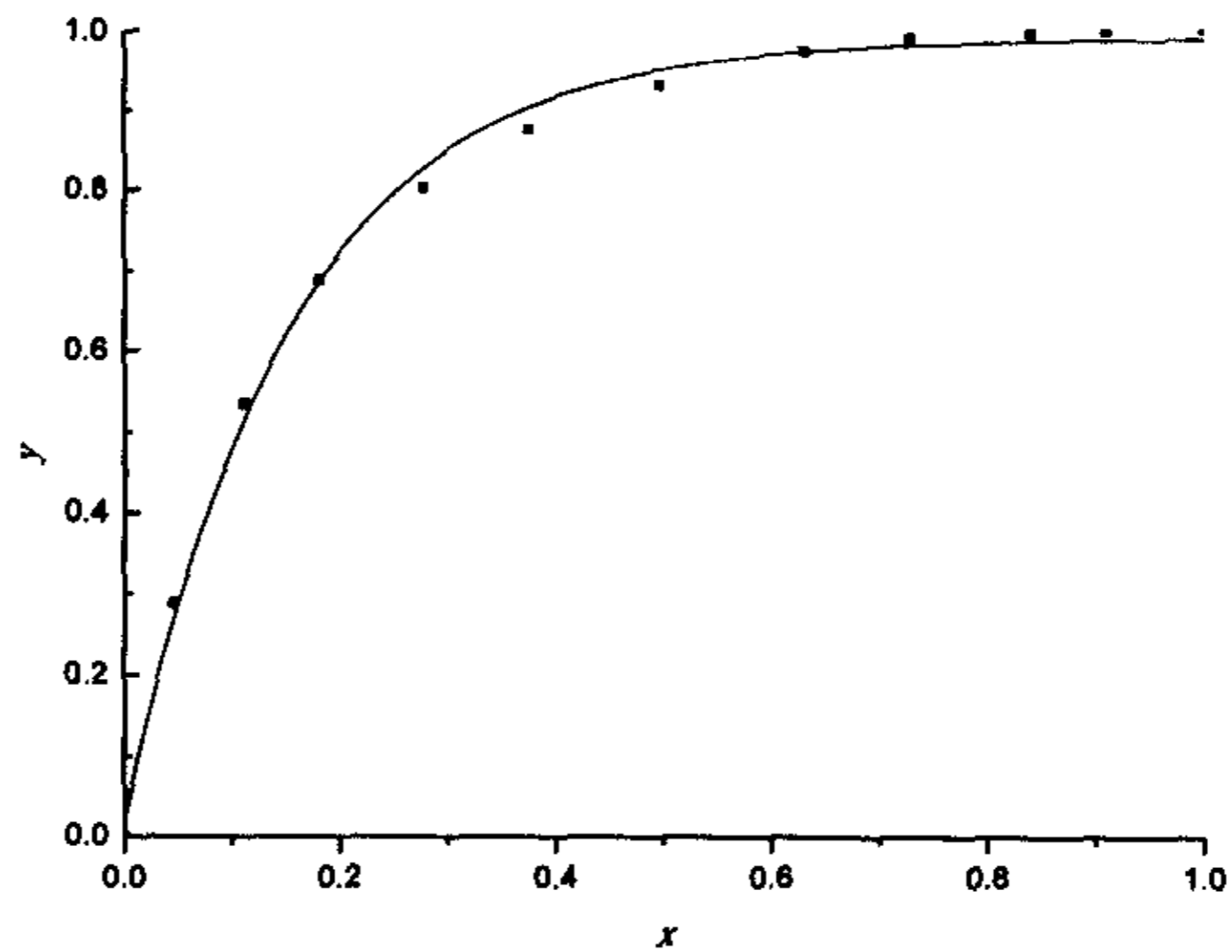


图 3-5 实验值和计算值

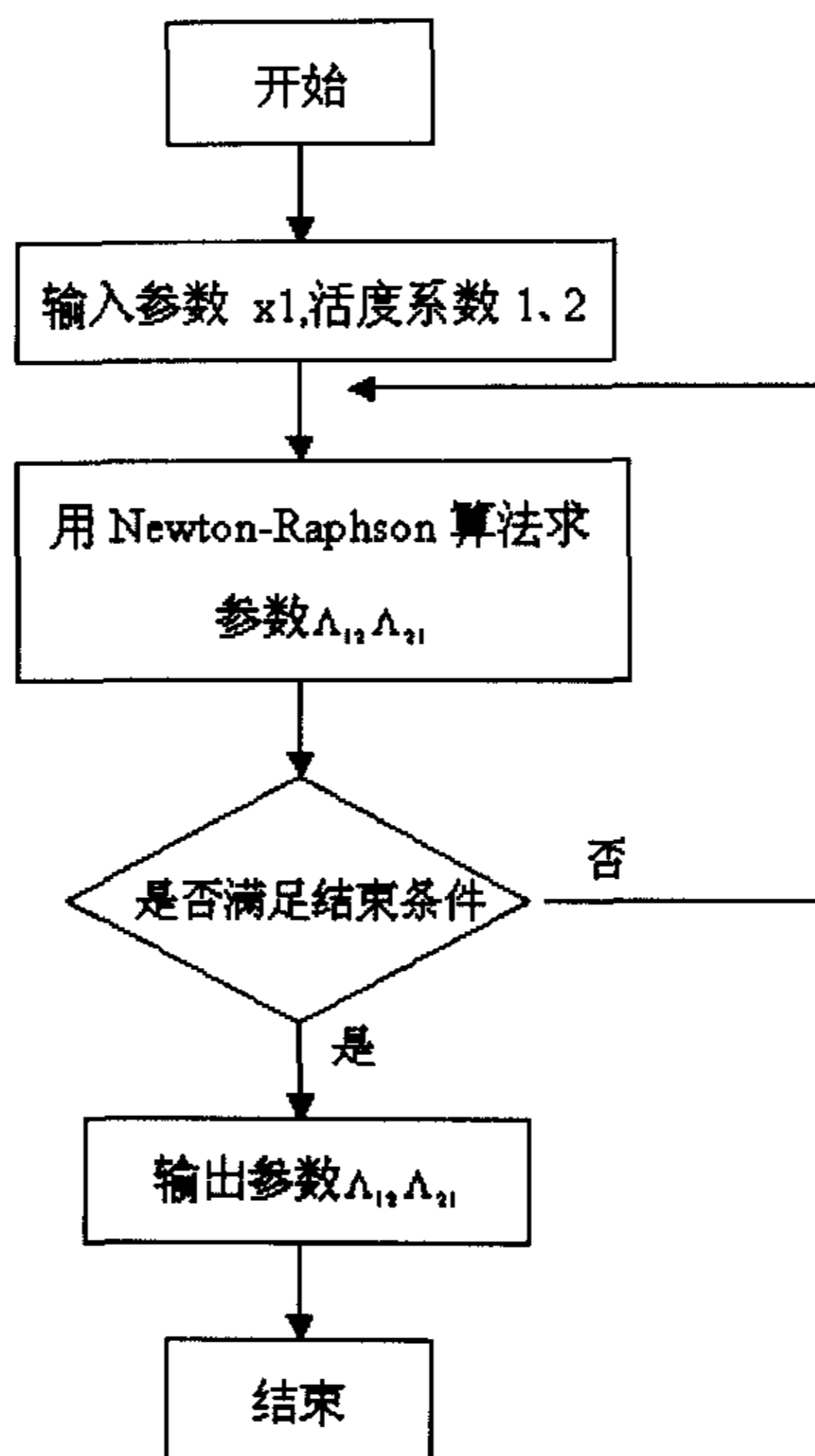


图 3-7 计算机程序框图

利用表中的 VLE 数据，在计算机上回归得到参数 $\Lambda_{12}=0.532, \Lambda_{21}=1.267$ 。其中实验值和计算值的均偏差为 0.0086，拟合度较好。wilson 方程是适用于二甲基亚砷---水二元体系。

3.5 本章小结

1. 利用阿贝折光仪测定二甲基亚砷 (DMSO) 一水 (H₂O) 二元系统折光率一组成数据，利用多项式拟和求得折光率一组成关系式：

$$x_{DMSO} = 6.7026n_D^{25} - 8.9319$$
2. 利用双循环气液平衡釜测定二甲基亚砷-水气液相平衡数据，制作相图，由相图可知该溶液无恒沸组成，而且两组分沸点相差较大，采用精馏的方法可以达到分离的目的。
3. 采用 Herrington 等提出的面积法校验数据的热力学一致性，实测数据能够符合热力学普遍关联式，故本数据是符合热力学一致

性的。

4. 利用 wilson 方程对数据进行了热力学关联，拟合精度较好，说明 wilson 方程适合于二甲基亚砷-水二元体系。

4. 二甲基亚砜—水混合物的实验室小试分离研究

间歇精馏是常用的化工分离方法，其工艺简单，特别适用于二元混合物的分离。这里采用间歇精馏的操作方式，在小型精馏塔中系统地考察了回流比、操作压力、全回流等工艺条件对分离过程的影响，目的是为工业应用提供理论和实践基础。

4.1 化学药品与实验仪器

4.1.1 化学药品

测试所用的 DMSO 是共混聚醚砜中空纤维膜的反应溶剂，质量分数约为 30~40%，

4.1.2 实验仪器设备

4.1.2.1 精馏塔设备情况

本实验使用的精馏塔是天津大学化工学院生产的夹套玻璃填料塔，内径 $\Phi 30\text{mm}$ ，高 2m，塔釜为容积 1.0L 的三口蒸馏瓶。玻璃夹套内缠绕了电热丝。通过外界的调压变压器调节加热电压，以便对塔身进行保温与控制，精馏塔顶为玻璃蛇型冷凝器，回流比由 DH48S 型时间程序控制器设置、控制和调节。实验装置如图 4-1 所示。



图 4-1 填料塔

4.1.2.2 填料的选用

填料的理论当量高度与压降是关系到满足特定分离要求的精馏塔设计与操作中的重要参数。在小试实验中采用 θ 网环填料，它具有较

大的表面积、较高的持液量有利于气液相间的相际传质，且填料具有压降小和较大的气液相负荷性能，有利于从分离操作。丝网波纹填料比 θ 网环填料具有更好的性能，可用于工业上二甲基亚砷与水的分离。

4.1.2.3 精馏装置的附属设备

溶剂回收处于真空精馏的条件下时，利用 2XZ-4 型旋片真空泵，功率为 0.55Kw。

4.2 实验方法

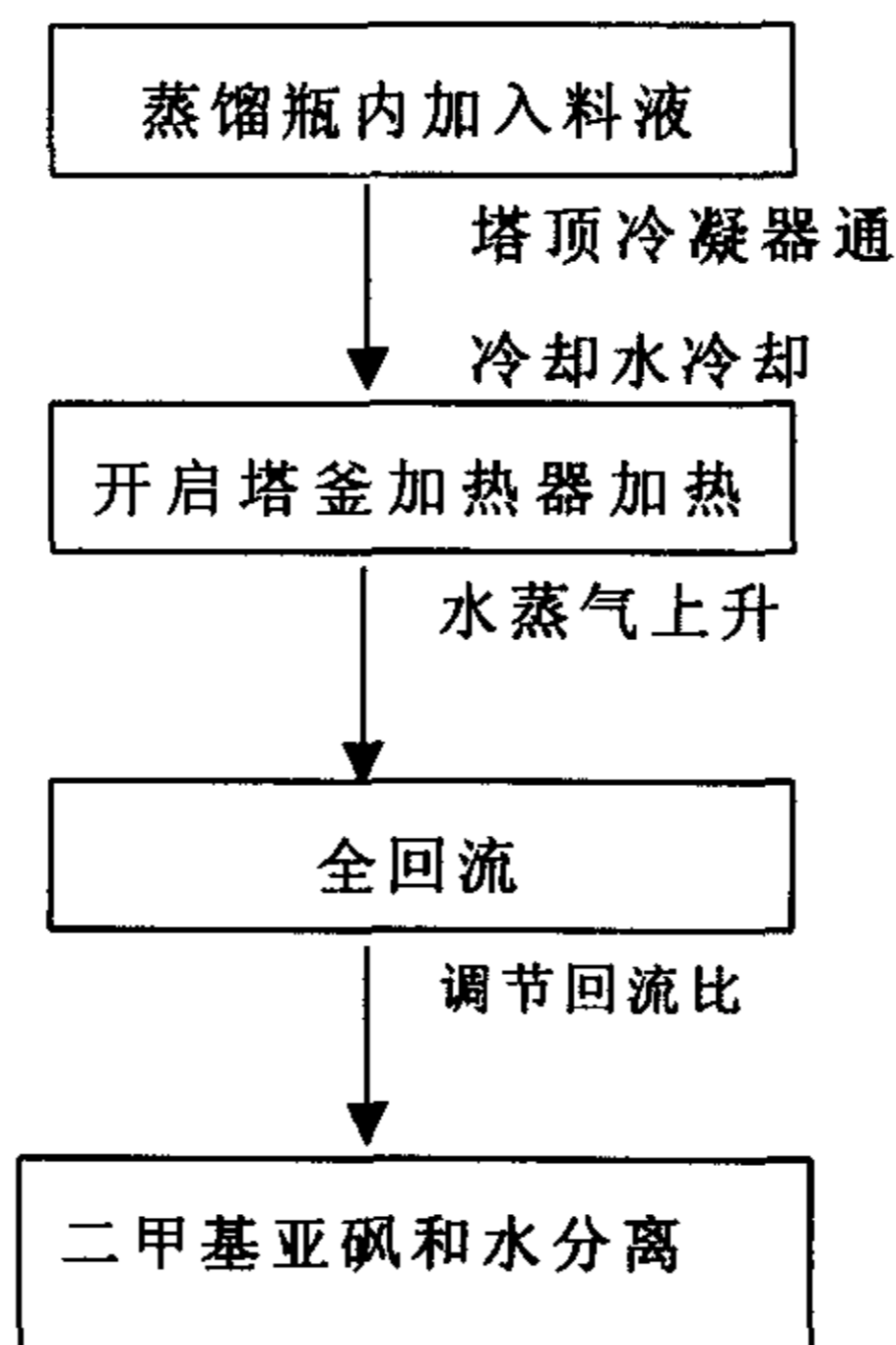


图 4-2 实验流程图

实验时先在蒸馏瓶加入约 0.8L 的料液，二甲基亚砷质量分数 (%) $X_w=0.3$ ，塔顶冷凝冷却器通冷却水冷却；开启塔釜电加热器加热电源，并通过 PI 调节器控制塔釜的加热量与釜温，塔体的保温电压由变压器调节与控制。当水蒸气到达塔顶冷凝时，使之全回流，同时观察到塔顶温度的变化，稳定后调节回流比的大小，使二甲基亚砷和水在塔内得以分离。

利用 501 型超级恒温器恒温 25℃，采用上海光学仪器厂生产的 WZS-1 型阿贝折光仪测量其折光率，在标准浓度~折光指数曲线上读取其浓度值。

4.3 结果与讨论

4.3.1 全回馏操作过程的影响

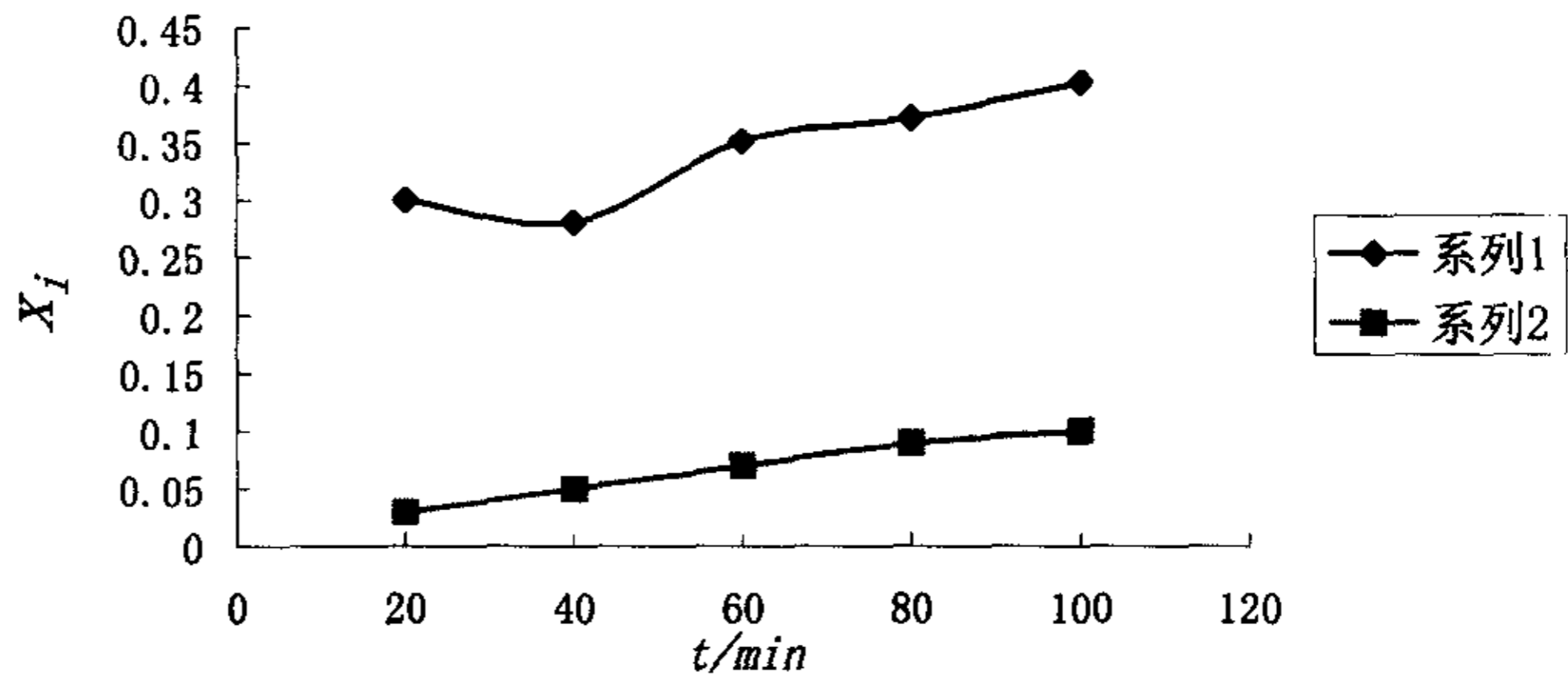


图 4-3 塔顶和塔釜中浓度随时间的变化

系列 1 塔釜浓度，系列 2 塔顶浓度

图 4-3 中给出的是全回馏操作时，塔顶和塔釜中浓度随时间的变化情况。由图中可以看出， $t < 40\text{min}$ 时为无回流充液过程， $t > 40\text{min}$ 时为全回流操作过程。在无回流充液过程中，轻组分上移至塔顶，使塔顶溶液的浓度在此过程中增加。由于填料层浓度的下降，从而使塔釜浓度在此过程中有一定的下降。随后的全回流操作，又使塔内迅速重新建立起浓度梯度，塔顶逐级充液，为下一次循环提供了有利条件，因此塔顶和塔釜浓度随时间而升高，这与间歇精馏全回馏操作的规律是一致的，有利于精馏的分离。

4.3.2 塔釜浓度随时间的变化

间歇精馏是典型的非稳态传质过程，釜中溶液组成及相关参数随时间变化。因为间歇精馏塔只有精馏段，在操作过程中，釜液轻组分浓度随精馏的进行而不断下降，这种过渡是逐渐完成的，过程分离的效果较好。图 4-4 中给出的是 $R=3$ 时，精馏过程中塔顶与相应釜液的浓度变化。由图中可以看出，在全部精馏过程中，塔釜中的馏份的浓度平稳变化，没出现拐点、突变，也没发现恒沸点，这说明二甲基亚

砒和水的混合溶液为理想溶液。

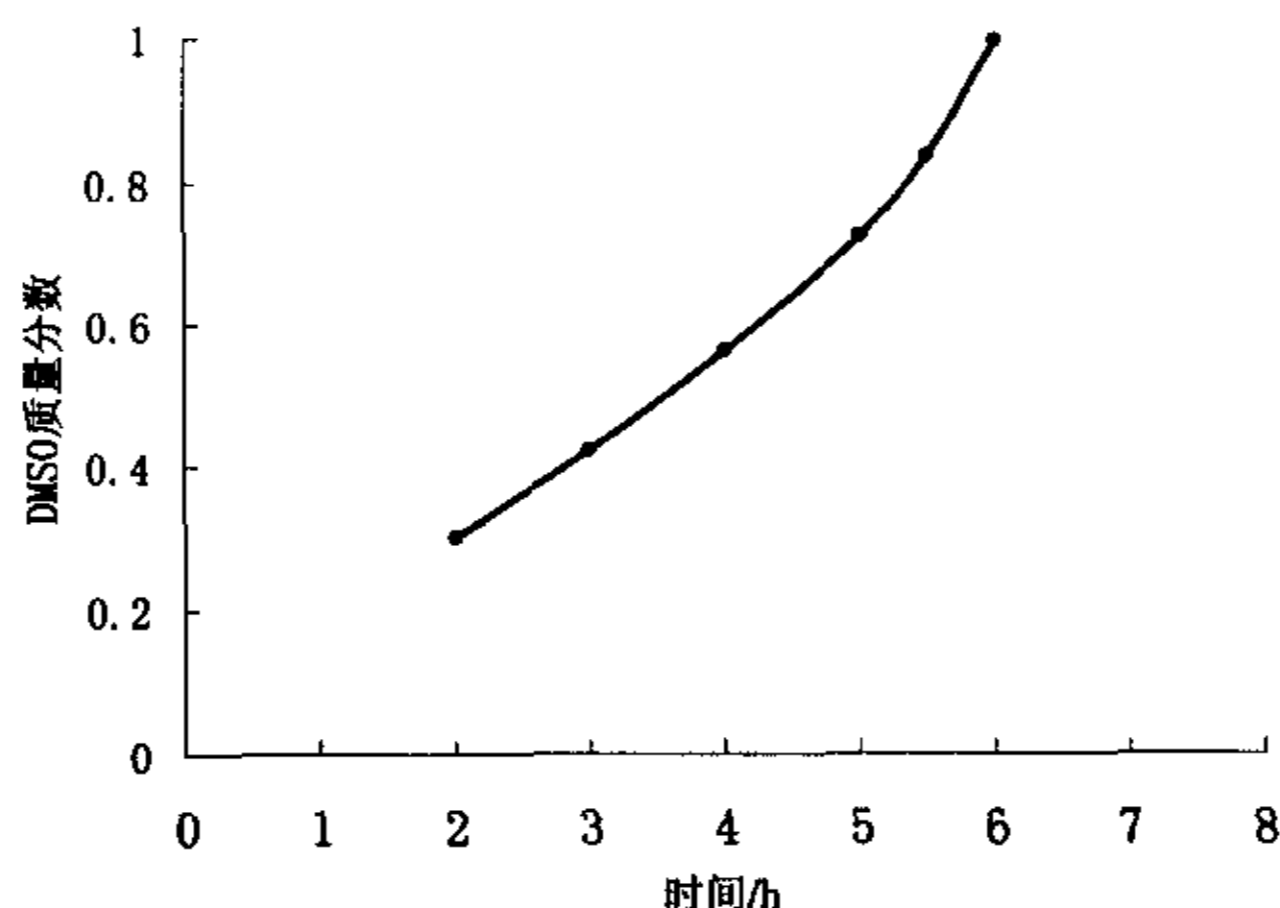


图4-4 釜液浓度的变化

4.3.3 回流比的影响

对于精馏过程来说，无论普通精馏，还是特殊精馏，回流比都是影响分离过程的重要因素。增大回流比，固然有利于提高产品的纯度，但回流比的增大是以能耗的增加为代价的，从经济的角度来说并不合理，因此必须结合工艺要求与能耗指标的具体情况来选择适宜的回流比的大小。

4.3.3.1 最小回流比 R_{min}

若两组分的平衡线与精馏段操作线相交在 X 轴的位置为 x_k ，则

$$\frac{ax_k}{1+(a-1)x_k} = mx_k + b$$

$$\text{式中 } m = \frac{R}{R+1} \quad b = \frac{x_D}{R+1} \quad \text{或 } m(a-1)x_k^2 + [m+b(a-1)-a]x_k + b = 0,$$

由此式可解出

$$m = \frac{-b(a-1)x_k + ax_k - b}{(a-1)x_k^2 + x_k} = \frac{R}{R+1}$$

$$R+1 = \frac{R(a-1)x_k^2 + Rx_k}{-b(a-1)x_k + ax_k - b} = \frac{R(a-1)x_k^2 + Rx_k}{-\frac{x_D}{R+1}(a-1)x_k + ax_k - \frac{x_D}{R+1}}$$

$$= \frac{-x_k^2 + \left(1 - \frac{a}{a-1}\right)x_k + x_D x_k + \frac{x_D}{a-1}}{x_k - x_k^2}$$

若以工艺要求的釜液最终浓度 X_k 代替 x_k ，则求出的回流比就是操作终了时的最小回流比 R_{min} 。在计算中 $X_0=0.99$ 。因为 DMSO-水双组分体系与 Raoult 定律偏差不大，因此相对挥发度 a 可按理想溶液计算则

$$a = \frac{P_A^0}{P_B^0}, \text{ 即可以得到的 } R_{min}。$$

表 4-1 X_k 与回流比 R_{min} 的关系

X_k 质量分数	0.01	0.03	0.11	0.27	0.49
R_{min}	9.8	2.9	1.1	0.32	0.14

从表 4-1 及图 4-5 可以看到当低于 0.03 时，回流比急剧上升，若增加回流比不但热量消耗大而且蒸馏时间过长，不利于实际的生产。为此采取“中间馏份”即维持釜液浓度组成 0.03 时的回流比不变，蒸出中间馏份，而塔顶的中间馏份可混合在下一批料液一起重新蒸馏。

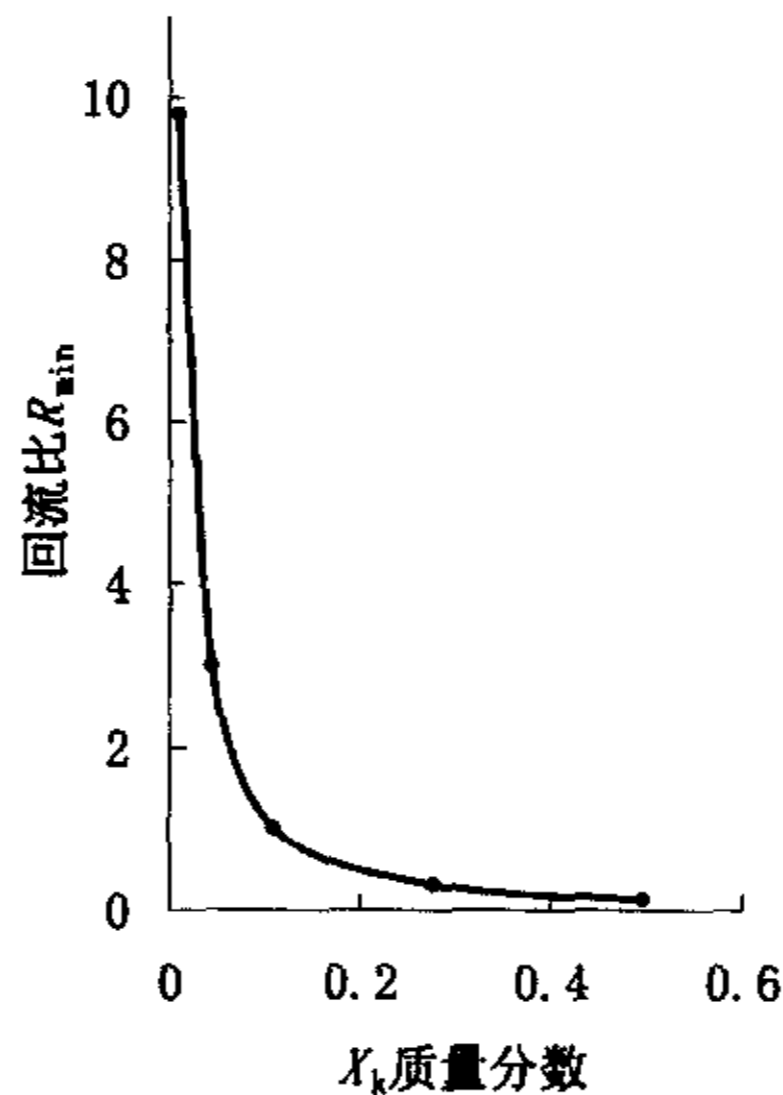


图4-5 X_k 与回流比 R_{min} 之间关系

4.3.3.2 操作回流比

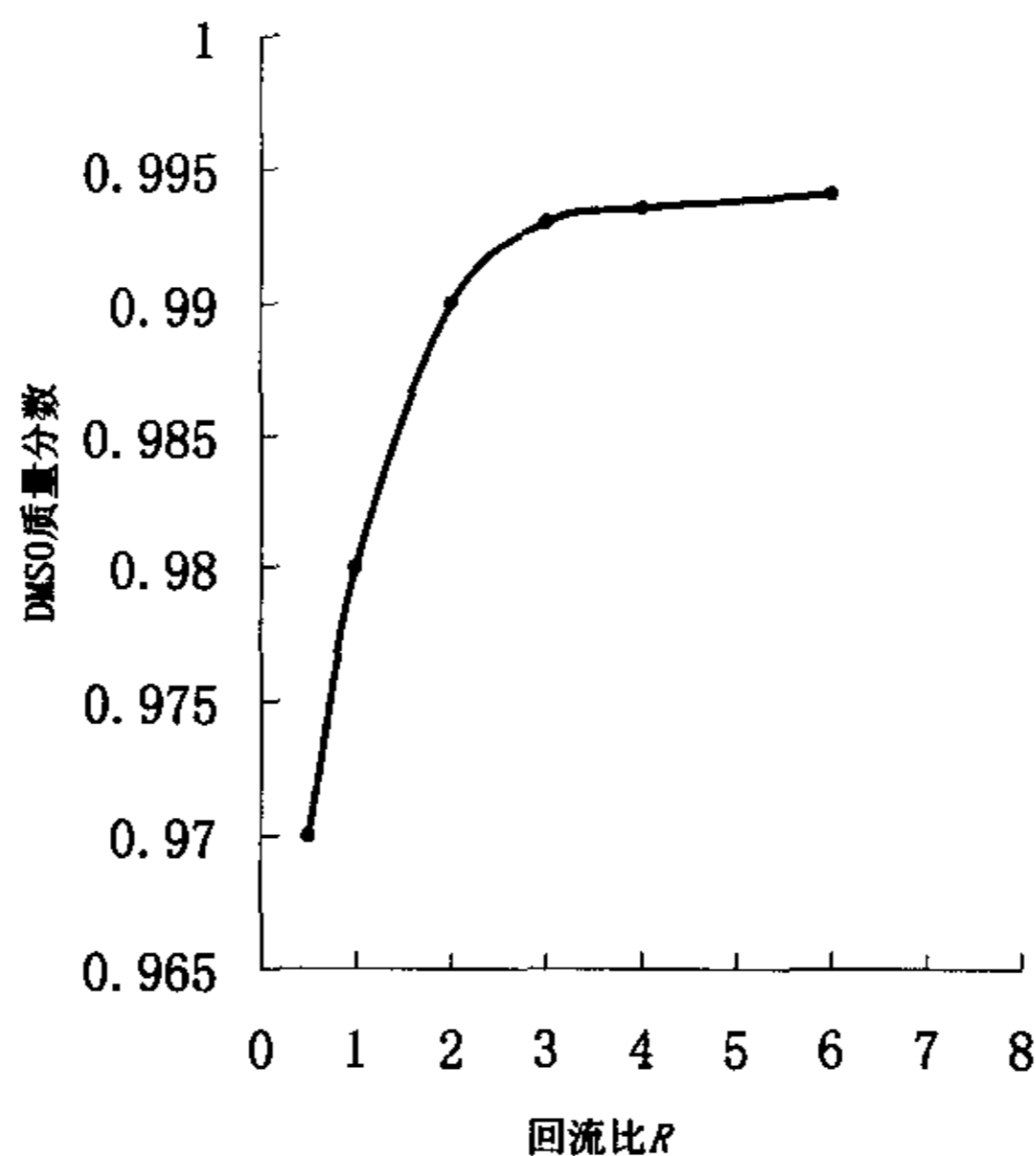


图4-6 回流比对纯度的影响

在实验室分离时我们对不同回流比的情况下，回收二甲基亚砷的纯度进行了测定。从图 4-6 的结果我们可以看到，随着回流比的增加，塔顶的二甲基亚砷的纯度有所增加，但二甲基亚砷纯度较高时，回流比的增加对二甲基亚砷的纯度影响不太明显，因此，后阶段我们可以采用稳定回流比的方法进行操作。

4.3.3.3 回流比对回收时间的影响

因为回流比是间歇精馏中可以独立改变的操作参数，它对产品的质量、产量和操作成本有着至关重要的作用。为此我们考察了回流比对回收时间的影响。从图 4-7 中我们可以看到当回流比增大时，获得较高纯度的产品的同时，所需的时间加长，消耗的能量增多。因此，需要综合考虑产品的纯度和能耗的关系，选择合适的回流比。

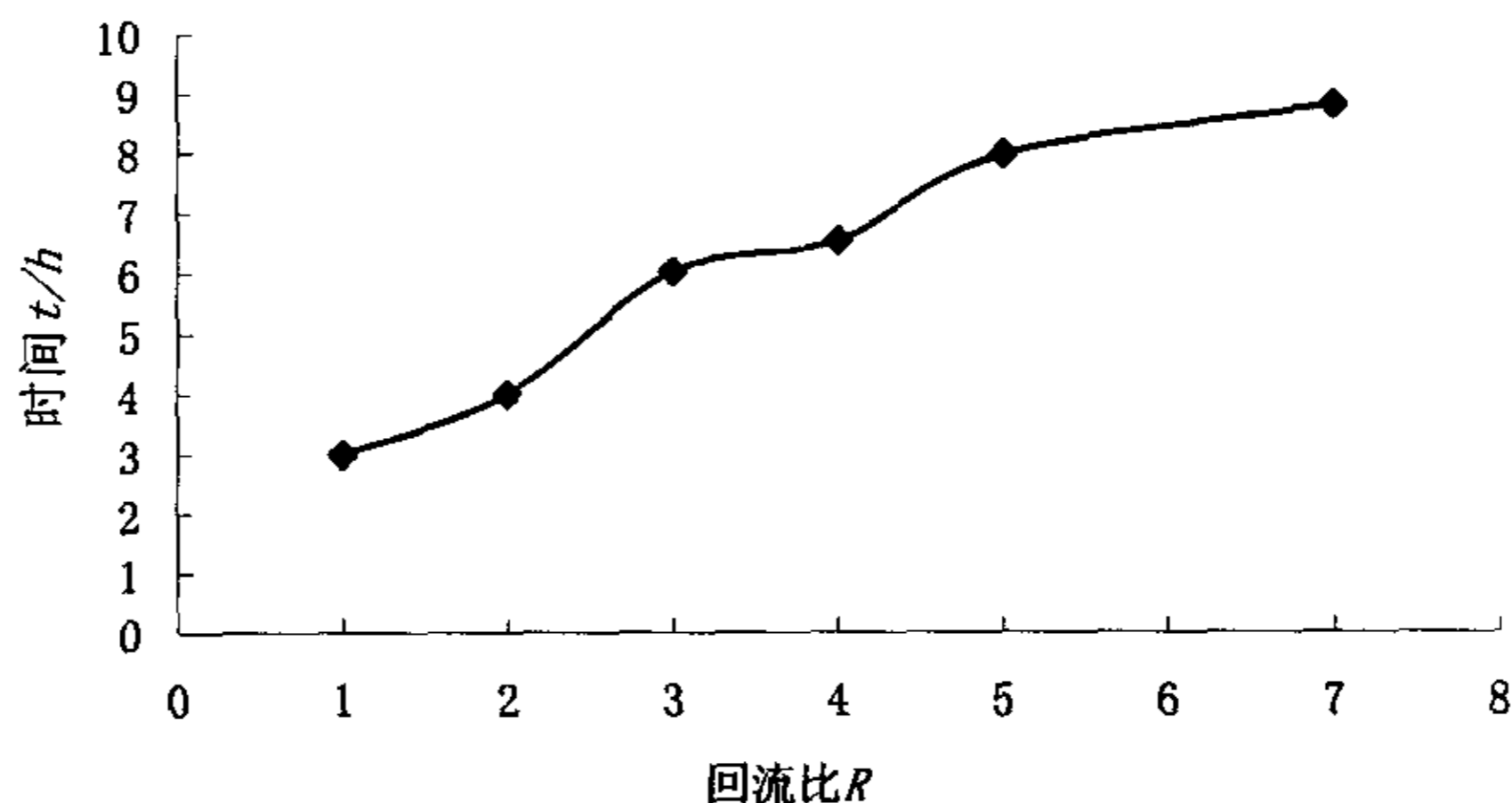


图4-7 回流比对时间的影响

4.3.4 压力的影响

系统的压力是影响蒸馏操作获得理想分离效果的重要因素。通常是希望系统的压力是越低越好，但由于混合物的分离，系统的压力越低，组分间的相对挥发度差越小，彼此间的分离就越困难。从表 4-2 中我们可以看到在常压的情况下，精馏分离已经达到了较好的效果，压力只影响塔顶与塔釜的温度，对二甲基亚砷的纯度影响不大。

表 4-2 在 $R=3$ 的情况下分离二甲基亚砷实验结果

系统压力 (kPa)	塔顶温度 ($^{\circ}\text{C}$)	塔釜温度 ($^{\circ}\text{C}$)	DMSO 质量分数	精馏时间 (h)
101.325	97.5	165.3	0.993	6
87.99	93.5	159.6	0.987	5.8
61.33	85.5	153.8	0.983	5.5

4.3.5 回收率的计算

对于 DMSO—水系的精馏，在主要任务是回收 DMSO，并要求回收浓度达到 99%以上。DMSO 在此混合物中是重组分。以 X_0 表示轻组分在釜中的浓度，间歇精馏开始时，全部料液 W_0 置于釜底，其中 DMSO 的含量为 $W_0(1-X_0)$ 。当精馏结束时，绝大部分水已经被蒸馏出来，此时釜内的 DMSO 的含量为 $W(1-X_1)$ ，是我们获得的产品。因此定义重组分 DMSO 的回收率为 Φ ，

$$\phi = \frac{W(1 - X_w)}{W_0(1 - X_{w_0})} \times 100\%$$

由物料衡算可得：

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx_w}{x_D - x_w}$$

$$\frac{dW}{dt} = -D = -\frac{V}{R+1}$$

若釜内加热量恒定，在恒摩尔假设下，则汽流量 V 为常量，恒回流比操作式为：

$$W = W_0 - Dt$$

并且，

$$\frac{dx_w}{dt} = -\frac{D}{W}(x_D - x_w)$$

当 $N = \infty$ 时，

$$\frac{dx_w}{dt} = -\frac{D(R+1)(k-1)(1-x_w)x_w}{W[1+(k-1)x_w]}$$

积分得到

$$\frac{x_w}{x_{w_0}} \left(\frac{1-x_{w_0}}{1-x_w} \right)^k = \left(\frac{W_0 - Dt}{W_0} \right)^{(R+1)(k-1)} = \left(\frac{W}{W_0} \right)^{(R+1)(k-1)}$$

当 $x_w > x_{w_0}$ 时，令 $x_0 = 1$ ，直接得到

$$\frac{1-x_w}{1-x_{w_0}} = \frac{W_0}{W_0 - Dt} = \frac{W_0}{W}$$

整个精馏过程中， x_w 和 ϕ 的关系的计算结果列于表 4-3

表 4-3 塔釜浓度和 DMSO 的回收率的关系

R=0.5~4、系统压力/kPa 101.325、 $X_{w_0}=0.7$					
X_w	0.01	0.04	0.10	0.20	0.30
W/W ₀	0.25	0.28	0.31	0.61	0.82
ϕ	82.5	89.6	93.0	100	100

重组分回收率随 x_w 的下降而下降，这表明在达到极低的预定 x_w 值

以前，大量的釜液已经蒸发殆尽，最后达到 x_n 的要求，质量符合，具有较好的回收率。我们需要找一个两全之策，兼顾质量和产量，即通过 R 的连续变化来实现塔釜从某个初始状态 (W_0, x_{v0}) 变为所要求的最终状态 x_{v1} ，并保证预定的回收率。

4.3.6 回用 DMSO 的红外谱图

为了对回收 DMSO 结构进行分析，我们对 DMSO 进行了红外谱图分析，分别测定了标准样品的谱图和分离后 DMSO 的红外谱图。

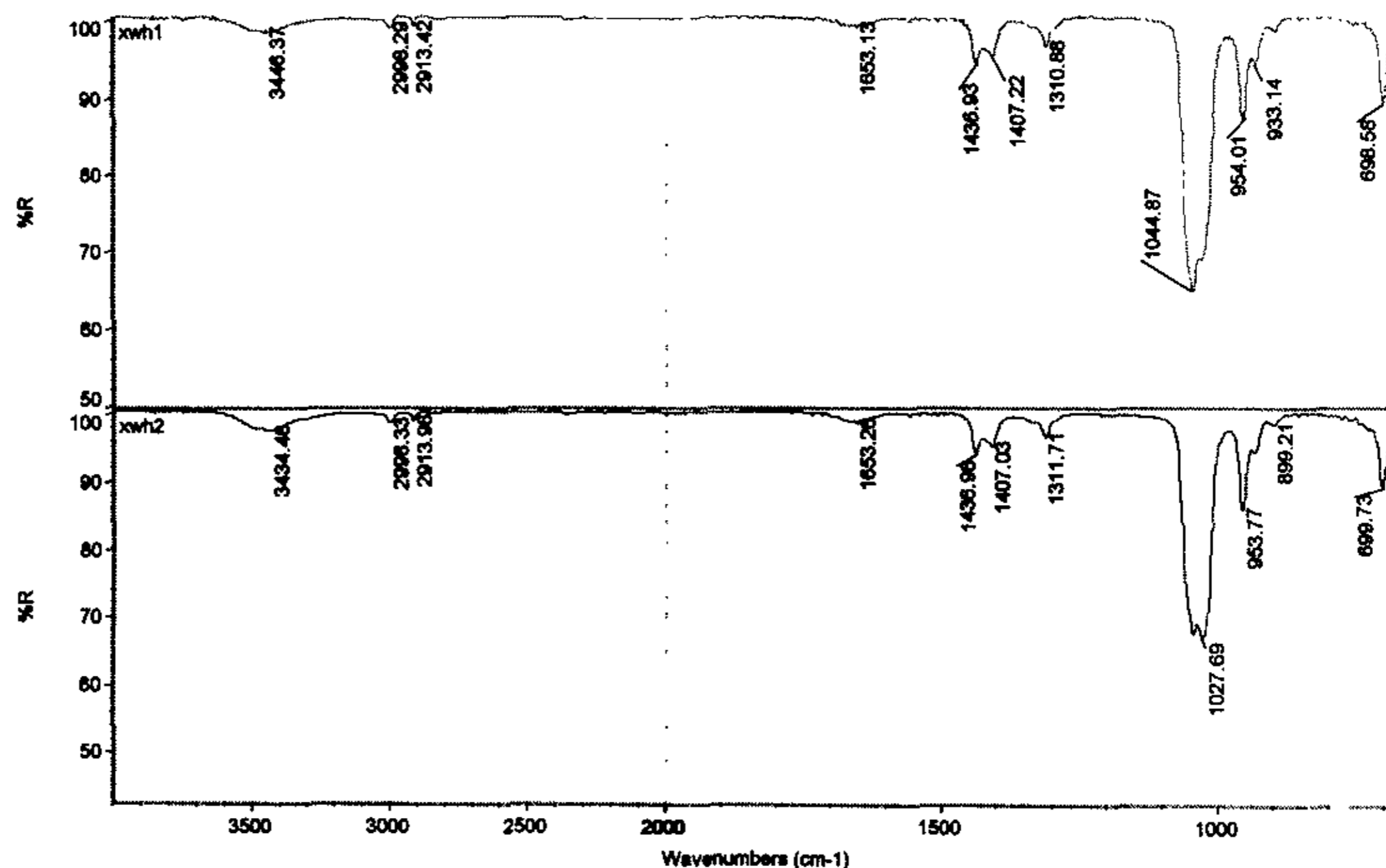


图 4-8 DMSO 红外谱图

- S=O 1048.87cm^{-1} 伸缩振动，强峰
- S-(CH₃) 2998cm^{-1} 伸缩振动，弱峰
- C-H $933.14\text{-}954.01$ 不对称弯曲振动，弱峰
- $1407.22\text{-}1436.93\text{cm}^{-1}$ 对称弯曲振动，弱峰
- OH 3434.48cm^{-1} 伸缩振动，强峰

回收溶剂制得的二甲基亚砷 IR 与纯二甲基亚砷溶剂的 IR 完全一致，说明他们的结构相同，没有其他杂质峰，精馏过程中二甲基亚砷没有发生化学反应，所以回收后的二甲基亚砷可以达到回用的目的，提高经济效益。

4.4 本章小结

1. 全回馏操作时, $t < 40\text{min}$ 时为无回流充液过程, 塔顶浓度的浓度增加, 塔釜浓度有一定的下降。 $t > 40\text{min}$ 时为全回流操作过程塔内迅速重新建立起浓度梯度, 塔顶和塔釜浓度随时间而升高。
2. 间歇精馏塔只有精馏段, 在操作过程中, 塔釜中的馏份浓度平稳变化, 釜液轻组分浓度随精馏的进行而不断下降, 二甲基亚砷的浓度逐渐增大, 过程分离的效果较好。
3. 通过对最小回流比、操作回流比对二甲基亚砷的纯度以及回流比对回收时间的影响分析, 我们可采用两种操作方法相结合, 即前阶段可用恒顶馏出液组成, 使回流比逐渐跃升进行操作。后半阶段可采用恒定回流比 $R=3$ 操作, 采出中间馏份。既节约能量又缩短了操作时间, 能保证得到较纯的二甲基亚砷。
4. 系统的压力是影响蒸馏操作的因素, 压力对对二甲基亚砷回收的纯度影响不大, 只影响了塔顶与塔釜的温度, 在常压的情况下, 精馏分离已经达到了较好的效果。
5. 二甲基亚砷回收率随 x_n 的下降而下降, 通过 R 的变化可以实现分离的要求, 并保证较好的回收率。
6. 间歇精馏回收后的二甲基亚砷 IR 与纯二甲基亚砷溶剂的 IR 完全一致, 说明他们的结构相同, 回收后的二甲基亚砷可以达到回用的目的。

5. 二甲基亚砜—水分离系统的若干工艺参数探讨

关于蒸馏塔的设计，主要集中于连续精馏方面，对于间歇精馏研究较少。但在回收溶剂时，一般采用间歇精馏，因为间歇精馏塔结构简单，其工艺条件和操作都易于调整。但间歇精馏在数学描述上是一个非稳态过程。这是它和连续精馏（稳态过程）的一个基本不同点。进行分析必须把逐板计算法和物料衡算结合起来。原料液每批投料量为 150 升，约为 6.0 kmol，组成为 0.3，馏出液组成为 0.95，釜液组成达到 0.05 时，停止操作，回流比为 3，采用恒回流比操作。

5.1 实际操作线和无穷板操作线

间歇精馏塔只有精馏段。在操作过程中，釜液经轻组分浓度随精馏的进行而不断降低。对应某一塔底浓度 x_w ，当回流比 R 给定时，则塔板数 N 愈大，塔顶浓度 x_D 也愈大。若 $N \rightarrow \infty$ ， x_D 则趋于无穷塔板下的塔顶浓度 x'_D 。这时有 $N = \infty$ 的操作线方程：

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x'_D}{R+1}$$

它在 x_w 处与平衡线相交，满足 $N = \infty$ 的条件，故有

$$y'_w = \frac{R}{R+1}x_w + \frac{x'_D}{R+1}$$

设平衡关系符合

$$y = \frac{kx}{1+(k-1)x}$$

则有

$$y'_w = \frac{kx_w}{1+(k-1)x_w}$$

通过方程联立，消去 y' ，可得

$$x'_D = \frac{(R+1)kx_w}{1+(k-1)x_w} - Rx_w$$

这就是对于回流比 R 和塔底浓度 x_w ，塔顶所能达到的极限浓度 x_D ($N = \infty$)。但是这组公式只适用于 x_w 低于某临界 $x_{w,c}$ 的情况。如果 $x_w < x_{w,c}$ ，

代表正常情况。这时塔顶组分已达到 $x_D=1$ 。而当 $x_w > x_{rc}$, $x_D > 1$, 不能存在, 说明基于恒摩尔假定的 $N=\infty$ 操作线方程已不能应用。但不妨认为 x_D 的极限近乎为 1。

当 R 恒定, 对于某给定小于 x_{w0} 的 x_w , N 从无穷大变为某有限值时, x_D 的变化极为有限。在一定范围内, x_D 对 N 的变化很不敏感, 因为二甲基亚砷和水的系统的相对挥发度较大, 实际 x_D 和 x'_D 十分接近, 板数的增加对 x_D 的变化并无多大作用。

5.2 间歇精馏的理论塔板数

二甲基亚砷和水的混合溶液为理想溶液。由此我们可以对间歇精馏的理论板数进行计算。我们采用麦凯勃-蒂利图解法。图解法依据的原理就是逐板计算, 计算中应用平衡线由 y 求 x , 图解法中即是应用平衡线上的梯级顶点; 计算中应用操作线关系算 y 或 x , 在图解法中即是应用梯级垂线与平衡线的交点。作图时, 首先是 $y-x$ 相平衡曲线和辅助对角线, 其次是精馏段操作线。

操作线的做法如下:

$$\text{其中操作线方程为 } y = \frac{R}{R+1} x_k + \frac{x_D}{R+1},$$

由此可见, 精馏段操作线是一条直线, 斜率为 $R/R+1$, 截距为 $\frac{x_D}{R+1}$,

它与对角线的交点的坐标为 (x_D, x_D) 。

在操作线与平衡线间从 (x_D, x_D) 点开始作梯级直至最末梯级垂线超过或达到 x_w , 所作的梯级数就是精馏装置需具有的理论板数。图示的理论板数为四块。所以, 利用间歇精馏的方法利用较少的理论板数较易达到分离二甲基亚砷的工艺要求。

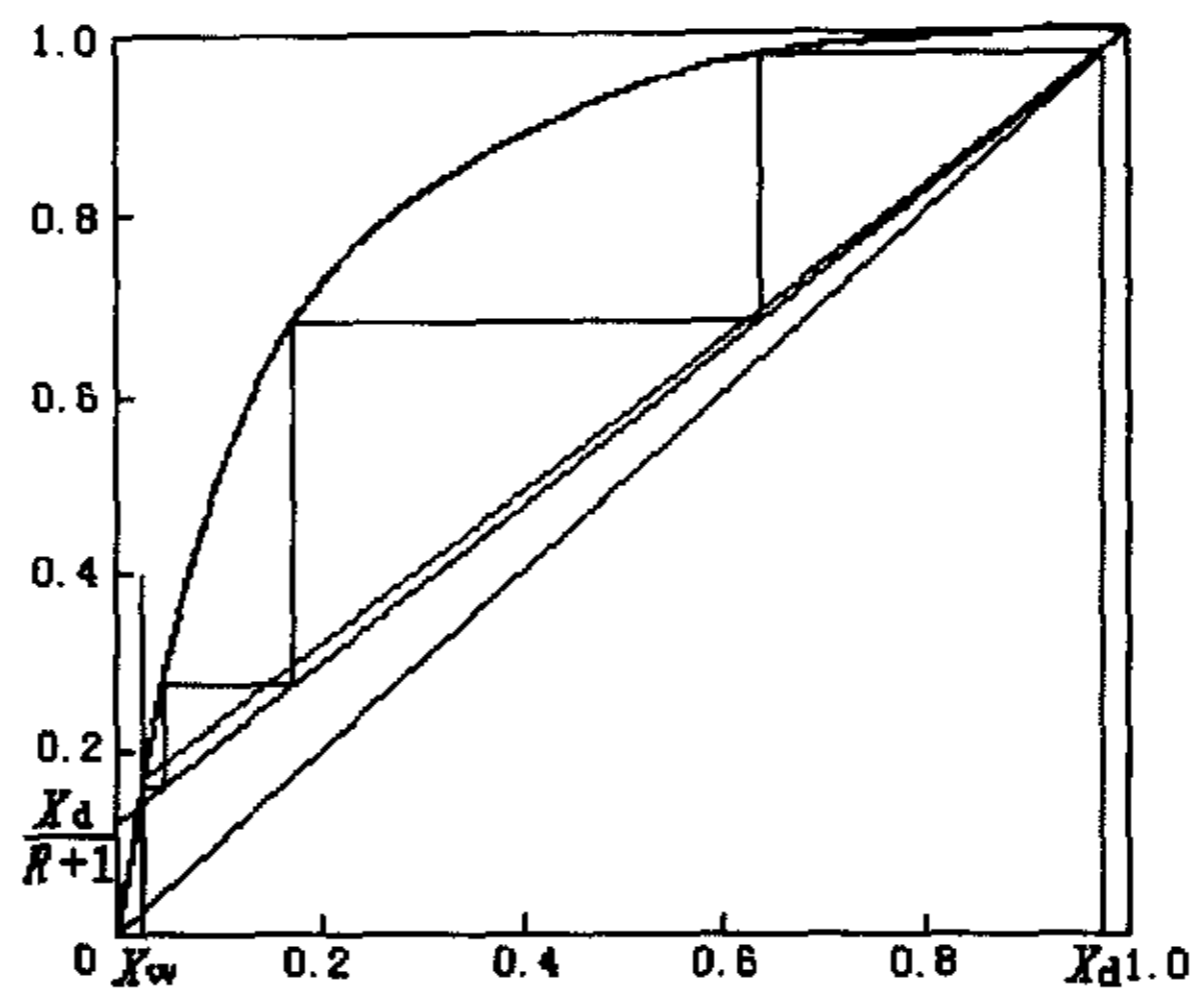


图 5-1 间歇精理论板数的计算

5.3 蒸馏釜中沸腾传热膜系数 α

蒸馏釜中液体沸腾是属于大容积沸腾，典型大容积沸腾有六个不同区域：自然对流、分离气泡、气泡栓、不稳定液膜、有辐射作用液膜。液体沸腾情况与其过热度 Δt 有很大关系。（液体在沸腾时，处于过热状态，即沸腾液体的平均温度 t_s 略高于饱和温度 t_s ，温度差 $t_s - t_s$ 称为过渡热，以 Δt 表示之。）沸腾随着 Δt 增加，其状态由自然对流、核状沸腾、到膜状沸腾。工业上，希望维持在核状沸腾区操作。现以工业上常用的计算式来求解 150 立升蒸馏釜中 DMSO 核状沸腾时的传热系数。

$$Nu = 3.25 \times 10^{-4} Pe^{0.6} Ga^{0.125} Kp^{0.7}$$

$$\text{则 } \frac{\alpha d_b}{\lambda} = 3.25 \times 10^{-4} \left(\frac{q d_b}{r \rho_v \alpha'} \right)^{0.6} \left(\frac{g d_b^3 \rho_L}{\mu^2} \right)^{0.125} \left(\frac{P d_b}{\sigma} \right)^{0.7}$$

式中 $d_b = 0.02\theta \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho_1 - \rho_v)g}}$ ， θ 为壁面和自由液面之间的接触角。对

水 $\theta = 50^\circ$ $\alpha' = \frac{\lambda}{C_p P_L}$ 称为导温系数。

DMSO 在 760mmHg 时其沸点是 189.0℃，并且反应开始时溶液较稀，因此比热，汽化热，密度根据 DMSO 来确定，其他物性参数以水为基准。过热度 $\Delta t = 189 - 100$ ，将参数代入上式可得蒸馏釜中沸腾传热膜系数

$$\alpha = 141061 (\text{W}/\text{m}^2\text{C})。$$

表 5-1 物性参数

λ 液体导热系数 (w/m*k)	g 重力加速度 m/s ²	r 蒸发潜热 (KJ/kg)	σ 表面张力 (N/m)
0.6821	9.81	1803.8	0.05884

5.4 蒸馏釜中加热时间以及加热温度

150 立升蒸馏釜是夹套式换热器，所以其中 DMSO 液体的温度是随时间而变化，此属于非稳态换热。

$$\text{则 } \int_0^{\tau} \frac{dt}{T_s - t} = \frac{KF}{MC_p} \int_0^{\tau} d\tau$$

$$\tau = \frac{MC_p}{KF} \ln \frac{T_s - t_0}{T_s - t}$$

$$\text{或 } \frac{T_s - t}{T_s - t_0} = \exp \left[- \left(\frac{KF}{MC_p} \right) \tau \right]$$

式中各符号含义见表 5-2

以 150 立升釜的设备参数（表 5-2）代入上式，即得到温度随时间变化的情况，见表 5-3 和图 5-2。

表 5-2 150 立升蒸馏釜设备参数

加热蒸汽 T _s [°C]	传热面 F [m ²]	传热系数 K [w/m ² . °C]
130	1.2	814.1
釜内溶液质量 M [kg]	比热 C _p [kJ/kg. °C]	溶液初始温度 t ₀ [°C]
155	3.78	25

注：假定在温度变化范围不大条件下物料的物理性能及传热系数均取平均值。

表 5-3 蒸馏釜中加热时间与温度的关系

加热温度 t ($^{\circ}\text{C}$)	25	35	45	55	65	75	85	95	105
加热时间 τ (秒)	0	50	106	169	240	324	425	552	721

由上式可知釜中液体温度的变化速率为

$$\frac{dt}{d\tau} = (T_s - t_0) \left(\frac{KF}{MC_p} \right) \exp\left[-\left(\frac{KF}{MC_p}\right)\tau\right]$$

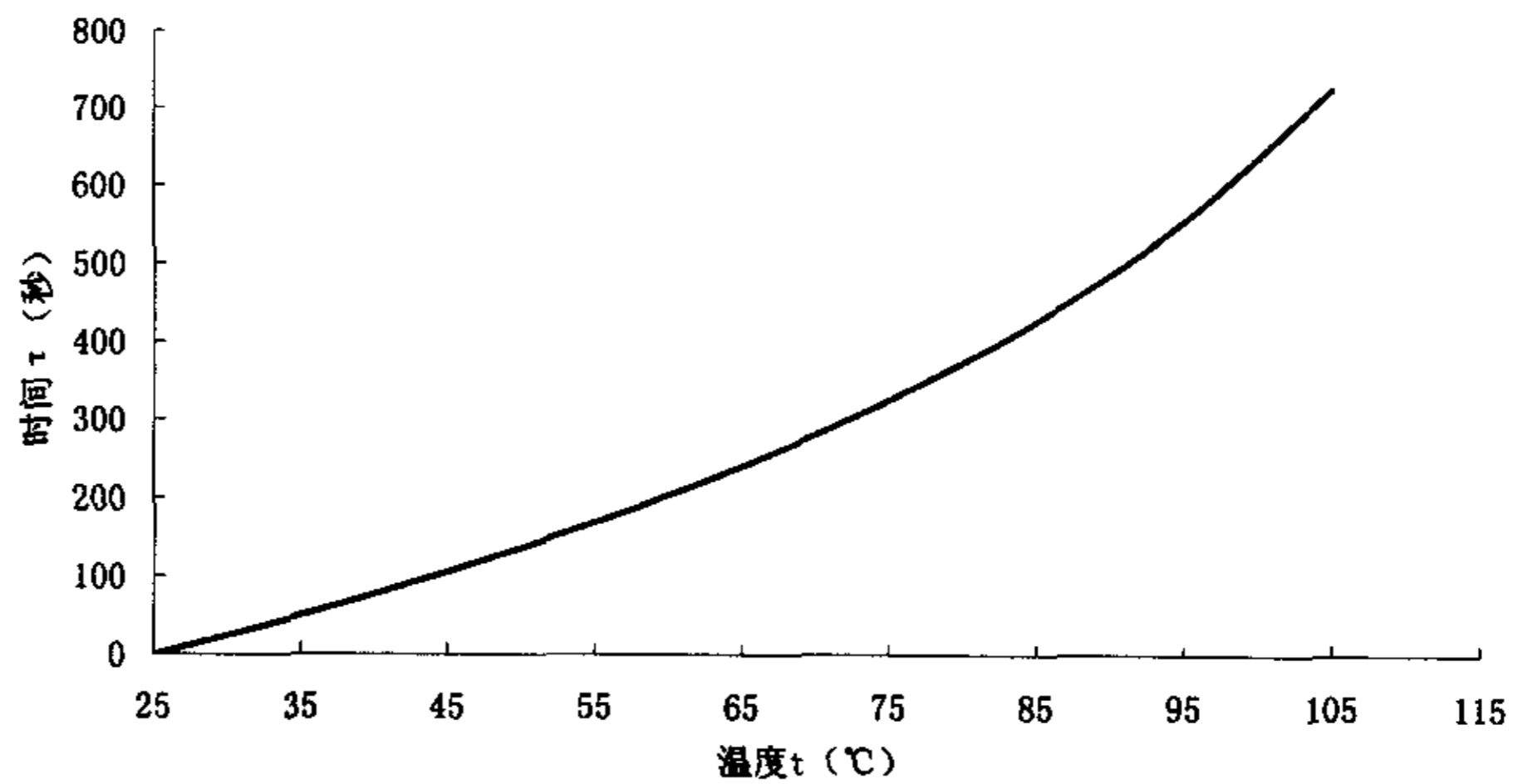


图 5-2 蒸馏釜中 t 和 τ 的关系

这说明当时间 τ 增加，温度升温速率将减少，这是因为若 F 、 K 及液体的各项物理性能不随温度变化时，则传热过程的推动力在逐渐变小（在此忽略热损失及换热器金属壁的热容器温度变化）。

5.5 汽化总量

恒回流比间歇精馏时， x_D 与 W 、 D 间的关系应通过微分物料衡算得到，即：

$$\ln \frac{F}{W_e} = \int_{x_w}^{x_D} \frac{dx_w}{x_D - x_w}$$

式中 W_e —与釜液组成 x_w 相对应的釜液量。右边积分项可以采用下面的方法求得：

$$\ln \frac{F}{W_e} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_F}{x_{we}} + \alpha \ln \frac{1 - x_{we}}{1 - x_F} \right],$$

可求得, $D = F - W_e = 5.49$

汽化量 $V = (R + 1) D = 21.96 \text{ kmol}$

5.6 本章小结

1. 二甲基亚砷和水的系统的相对挥发度较大, 实际 x_D 和 x'_D 十分接近, 板数的增加对 x_D 的变化并无多大作用。利用麦凯勃-蒂利图解法求得的理论板数为四块。所以, 利用间歇精馏的方法利用较少的理论板数较易达到分离二甲基亚砷的工艺要求。

2. 150 立升蒸馏釜中 DMSO 核状沸腾时的传热膜系数 $\alpha = 141061 \text{ (W/m}^2\text{°C)}$ 。蒸馏釜中加热时间 τ 增加时, 温度升温速率将减少。恒回流比间歇精馏操作时, 汽化量 V 为 21.96 kmol 。

6. 研究结论

1. 利用阿贝折光仪测定二甲基亚砷 (DMSO) — 水 (H₂O) 二元系统折光率—组成数据, 利用多项式拟和求得折光率—组成关系式:

$x_{DMSO} = 6.7026n_D^{25} - 8.9319$ 。利用双循环气液平衡釜测定二甲基亚砷-水气液相平衡数据, 可知该溶液无恒沸组成, 而且两组分沸点相差较大, 采用精馏的方法可以达到分离的目的。

2. 采用 Herrington 等提出的面积法校验数据的热力学一致性, 实测数据能够符合热力学普遍关联式, 故本数据是符合热力学一致性的。利用 Wilson 方程对数据进行了热力学关联, 拟合精度较好, 说明 Wilson 方程适合于二甲基亚砷-水二元体系。

3. 全回馏操作时, $t < 40\text{min}$ 时为无回流充液过程, 塔顶浓度的浓度增加, 塔釜浓度有一定的下降。 $t > 40\text{min}$ 时为全回流操作过程塔内迅速重新建立起浓度梯度, 塔顶和塔釜浓度随时间而升高。间歇精馏塔只有精馏段, 在操作过程中, 塔釜中的馏份浓度平稳变化, 釜液轻组分浓度随精馏的进行而不断下降, 二甲基亚砷的浓度逐渐增大, 过程分离的效果较好。

4. 通过对最小回流比、操作回流比对二甲基亚砷的纯度以及回流比对回收时间的影响分析, 我们可采用两种操作方法相结合, 即前阶段可用恒顶馏出液组成, 使回流比逐渐跃升进行操作。后半阶段可采用恒定回流比操作, 采出中间馏份。既节约能量又缩短了操作时间, 能保证得到较纯的二甲基亚砷。

5. 二甲基亚砷回收率随 x_n 的下降而下降, 通过 R 的变化可以实现分离的要求, 并保证较好的回收率。间歇精馏回收后的二甲基亚砷 IR 与纯二甲基亚砷溶剂的 IR 完全一致, 说明他们的结构相同, 回收后的二甲基亚砷可以达到回用的目的。

6. 二甲基亚砷和水的系统的相对挥发度较大, 实际 x_D 和 x'_D 十分接近, 板数的增加对 x_D 的变化并无多大作用。利用麦凯勃—蒂利图解法求得的理论板数为四块。所以, 利用间歇精馏的方法利用较少的理论板数较易达到分离二甲基亚砷的工艺要求。150 立升蒸馏釜中 DMSO

核状沸腾时的传热膜系数 $\alpha = 141061 \text{ (W/m}^2\text{°C)}$ 。蒸馏釜中加热时间 τ 增加时，温度升温速率将减少。恒回流比间歇精馏操作时，汽化量 V 为 21.96 kmol 。

参考文献

- [1]中国医药公司, 试剂手册, 上海科学技术出版社, 1980
- [2]陈秀仁, 二甲亚砜的应用开发前景, 化工进展, 2000, 1, 53—56
- [3]刑其毅, 基础有机化学, 高等教育出版社, 1992
- [4]King C J, Separation & Purification, Critical Needs and opportunities, National Academy Press, Washington D C, 1987
- [5] 费维扬, 面向 21 世纪的萃取技术, 化工进展, 2000, 1, 11—15
- [6]International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology, Frankfurt, 9-15, June, 1991
- [7]Fourth World Congress of Chemical Engineering, Karlsruhe, 16-21 June 1991, Preprints IV, Session 10
- [8]Fair J R, I Chem. Symp., 1987, 104, A613
- [9]Kunesh J G, CEP, 1995, 10, 43
- [10]Ghelli I, I Chem. E Symp., 1992, 128, 103
- [11]余国琮, 石油化工设计, 1993, 10 (1), 1
- [12]Fell C J D, I Chem E Symp, 1987, 104, A371
- [13]Humphrey J I, CEP, 1995, 10, 31
- [14]Kister H Z, Distillation Operation, Megraw-Hill, 1990
- [15]Darton R C, I Chem E Symp, 1992, 128, A385
- [16]汤恩旗, 间歇精馏的操作分析及设计, 天津纺织工学院学报, 1996, 15 (4), 76—80
- [17] BLOCK B, Control of Batch Distillation [J], Chem. Eng Jan, 1967, 147—150
- [18] 余国宗等, 分批蒸馏优化策略与微机控制的研究[J], 化工学报, 1989 (3), 271—276
- [19] S₀RENSEN E, PRENZLER M., A Cyclic Operating Policy for Batch Distillation-theory and Practice [J], Comp Chem Eng, 1997, S21, S1215-S1220

- [20] 白鹏等, 动态累积分批精馏过程研究[J], 化学工程, 194, 22(6), 15—16
- [21] ROBINSON C S and GILLILAND E R, Elements of Fractional Distillation [M], 4th ed., New York, McGraw-Hill, 1950
- [22] Sørensen E, Skogestad S, Optimal Operating Policies of Batch Distillation with Emphasis on the Cyclic Operation Policy[A], Proceeding Process Systems Engineering[A], 1994, 449-456
- [23] MESKI G E and MORARI M, Design and Operation of a Batch Distillation Column with a Middle Vessel [J], Comp. Chem. Eng., 1995, S19, S597-S599
- [24] DAVIDYAN A G and KIVA V N, Separation of Binary Mixtures in Two-section Column with Central Reservoir [J], Theor. Found Chem. Eng., 1992, 25, 393-400
- [25] HASEBE S and KUROOKA T, Comparison of the Separation Performances of a Multi-effect Batch Distillation System and a Continuous Distillation System [A], Proceeding of IFAC-Symposium DYC'D' 95 [C], Denmark, Pergamon Press, 1995, 249-255
- [26] SKOGESTAD S and WITTEGENS B, Multivessel Batch Distillation-experimental Verification [A], Proceeding Distillation and Absorption 1997 [C], Maastricht, The Netherlands, Icheme Symposium Series, 1997, 142, 239-248
- [27] SKOGESTAD S, Multivessel Batch Distillation [J], Aiche J, 1997, 43, 971-979
- [28] WITTEGENS B, Total Reflux of Multivessel Batch Distillation [J], Comp. Chem. Eng., 1996, S20, S1041-S1046
- [29] HASEBE S, Optimal Operation Policy for Multi-effect Batch Distillation System [J], Comp. Chem. Eng., 1997, S21, S1221-S1226
- [30] DIWEKAR U, Shortcut Models and Feasibility Considerations for Emerging Batch Distillation Columns [J], Ind. Eng. Chem. Res.,

1997, 36, 760-770

[31]陈允峰等, 中华肾脏病研究, 1999, 10

[32]斯坦利 M, 韩世忠等译, 化工相平衡, 中国石化出版社, 1991

[33]姚玉英, 化工原理, 天津科学技术出版社, 1992

[34]邓秀等, 化工分离工程, 科学出版社, 2000

[35]L. M. 罗斯, 许正宇等译, 实用精馏设计, 化学工业出版社, 1993

[36]郭天民等, 多元气液平衡和精馏, 化学工业出版社, 1977

[37]Herrington, E. F. G., J. Inst. Petrol., 37, 457, 1951

致 谢

本论文是在陈东辉教授、陈寅生副教授悉心指导下完成的。在论文选题、资料收集、实验方案的制定以及论文的写作等方面，陈东辉老师、陈寅生老师都给予了热情、细心的指导，使我对分离技术、化工以及纺织方面的知识都有了进一步的认识。他们严谨的科研态度、精益求精的作风、以及分析问题解决问题的能力都给我留下了深刻的印象，并激励我进一步前进。

在实验过程中，我还得到了陈亮、刘建奇老师的帮助和指导。他们细致而且详尽的讲解，使我对计算机模拟和环境保护都有深刻的认识和理解。

我的好友鲍文斌、许明力、董建海在我的学习和生活等方面都给予我极大的帮助，使我不断克服困难，顺利完成毕业论文。

同时也对所有曾经给予我帮助的老师 and 同学，特别是辅导员王炜老师和应化 00 研的全体同学，表示深深的谢意。

另外，在我攻读硕士学位期间，我的父母和其他家人都给予我最大的支持和鼓励，他们的关心和支持是我顺利完成学业的前提和保证，在此，我对他们也表示衷心的感谢！

在读期间发表论文情况

1. 二甲基亚砷的回收和利用基础研究，化学世界，2002 增刊，第一作者
2. 二甲基亚砷的回收研究，东华大学学报，接收，第一作者
3. 富硒鸡蛋含硒量的研制与测定，辽宁畜牧杂志，2000，6，第三作者