

精密精馏的不稳态过程

余国琮 王世昌 杨志才

(天津大学化学工程系)

摘 要

在近代石油化工、试剂工业以及同位素分离等过程中,存在着大量沸点相近的物系需要用精馏的方法进行分离和提纯。

本文对塔顶、塔身和塔釜均有存料的精密精馏塔的不稳态过程,进行了数学分析。经简化处理,求得由参数 R 和 p_1 所构成的指数型解。经电子数字计算机计算及实验研究,证明当相对挥发度接近于 1 时,其解有足够的近似性。本实验采用填料精馏塔,分离物系为正庚烷和甲基环己烷,取得了不稳态过程中塔身浓度变化的数据。

由于近代科学技术的发展,精密精馏的方法受到愈来愈多的重视。精密精馏中分离物系的相对挥发度很接近于 1,因而为了获得足够的分离效果,则需要较多的理论分离级,和较长的不稳态操作过程(即达到稳态所需的时间要长),并要求操作回流比很大,等等。

不稳态精馏过程的研究,仅在三十年代后期才开始。Huffman-Urey^[2] 提出早期的简单公式。实质性研究建立于 Cohen^[3,4] 的工作基础上,他们应用了传质微分方程来求解。以后一些作者^[5-9] 在各种简化的条件下求解微分方程或差分方程。某些作者^[10,11] 应用电子数字计算机及模拟计算机求解。六十年代以来,已将不稳态过程理论应用于研究精馏塔的动态分析和控制。Жаворонков 等^[12] 在假定塔内各点接近平衡的程度始终相等的情况下,导出了相应的公式。

本文对塔顶、塔身和塔釜均有存料的精密精馏塔的不稳态过程,进行了数学分析、数字计算和实验研究。

一、理论分析

取塔身的任一微分高度对难挥发组分作物料衡算,分别对气、液两相流体得出下列方程:

$$L \frac{\partial x}{\partial z} + H_0 \frac{\partial x}{\partial t} = K_{OG} a S (y - y^*), \quad (1)$$

$$G \frac{\partial y}{\partial z} - h_0 \frac{\partial y}{\partial t} = K_{OG} a S (y - y^*), \quad (2)$$

引入液、气相的比分子分数 X 及 Y , 即

$$X = \frac{x}{1-x}, \quad Y = \frac{y}{1-y}. \quad (3)$$

按相对挥发度定义，

$$\alpha = X/Y^*$$

将(3)式代入(1)和(2)式，则得

$$L \frac{\partial X}{\partial z} + H_0 \frac{\partial X}{\partial t} = K f_1 \left(Y - \frac{1}{\alpha} X \right), \tag{4}$$

$$G \frac{\partial Y}{\partial z} - h_0 \frac{\partial Y}{\partial t} = K f_2 \left(Y - \frac{1}{\alpha} X \right), \tag{5}$$

式中

$$K = K_{OG} a S,$$

$$f_1 = \frac{1+X}{1+Y} \cdot \frac{\alpha(1+X)}{\alpha+X}, \quad f_2 = \frac{\alpha(1+X)}{\alpha+X}.$$

对精密精馏来说，由于 α 接近于 1，因此 f_1 及 f_2 实际上等于 1。将(4)、(5)式合并，则得

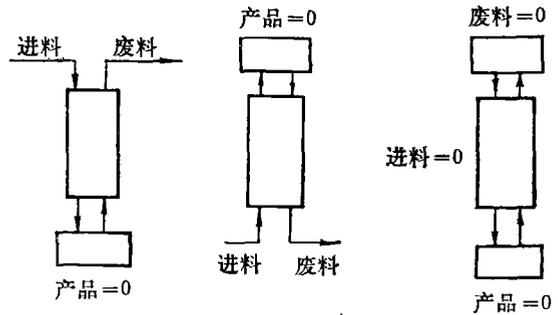
$$\begin{aligned} & \frac{H_0 h_0}{K} \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \left(H_0 + \frac{h_0}{\alpha} \right) \frac{\partial X}{\partial t} - \left(\frac{G H_0}{K} - \frac{L h_0}{K} \right) \frac{\partial^2 X}{\partial t \partial z} \\ & - \frac{L G}{K} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} + \left(L - \frac{G}{\alpha} \right) \frac{\partial X}{\partial z} = 0. \end{aligned} \tag{6}$$

为了确定方程(6)的定解条件，必须指明精密精馏塔的开工方式。一般有下列两种开工方式：

1. 无产品开工，
2. 有产品开工。

本文针对前一种开工方式中的不稳态过程进行探讨。在上述无产品开工操作过程中，又可分为下列三种类型：

- (1) 塔顶连续进料操作，如图 1 (I)；
- (2) 塔釜连续进料操作，如图 1 (II)；
- (3) 全回流封闭操作，如图 1 (III)。



(I) 塔顶连续进料 (II) 塔釜连续进料 (III) 全回流封闭操作

图 1 无产品开工的三种类型

表 1 无产品开工的类型

类 型		存 料			实 例
		塔 顶	塔 身	塔 釜	
I	I-1	∞	0	— 定	塔顶进料的膜式精馏塔
	I-2	∞	— 定	0	塔顶进料的膜式釜精馏塔
	I-3	∞	— 定	— 定	塔顶进料的一般精馏塔
II	II-1	0	— 定	∞	塔底蒸气进料及具有膜式冷凝器的精馏塔
	II-2	— 定	— 定	∞	塔底蒸气进料的一般精馏塔
III	III-1	0	— 定	— 定	全回流封闭开工及具有膜式冷凝器的精馏塔
	III-2	— 定	— 定	0	全回流封闭开工及具有膜式釜的精馏塔
	III-3	— 定	— 定	— 定	全回流封闭开工的一般精馏塔

根据上述各类无产品开工过程，不稳态过程边界条件的确定可归纳为表 1 所列的情况。

显然, 类型 I, II 均可视为类型 III 的特例. 本文即对类型 III 的问题进行求解.

由于无产品操作, $G = L$, 并略去微小的气相存料 h_0 , 则(6)式变为:

$$H_0 \frac{\partial^2 X}{\partial t \partial z} + L \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - \frac{KH_0}{L} \frac{\partial X}{\partial t} - \varepsilon K \frac{\partial X}{\partial z} = 0, \quad (7)$$

此方程在塔底的边界条件, 求解如下.

对塔釜进行物料衡算, 引入比分子分数以代替分子分数, 并由于精密精馏过程中, $x_K \approx x_B$, 则整理后可得在塔底 ($z = Z$) 的边界条件为:

$$L \frac{\partial X}{\partial z} + H_0 \frac{\partial X}{\partial t} = K \left(\varepsilon X - \frac{H_K}{L} \frac{\partial X}{\partial t} \right). \quad (8)$$

同样, 在塔顶一端 ($z = 0$) 的边界条件为:

$$L \frac{\partial X}{\partial z} + H_0 \frac{\partial X}{\partial t} = K \left(\varepsilon X + \frac{H_T}{L} \frac{\partial X}{\partial t} \right). \quad (9)$$

此外, 当 $t = 0$ 时,

$$X = X_0. \quad (10)$$

应用 Laplace-Heaviside 变换法, 求得方程式(7)在其定解条件下的解, 以表达塔内浓度变化的关系,

$$\begin{aligned} \frac{X}{X_0} = & e^{\varepsilon n_0 z} \frac{N(\tau_T + \tau_K + \tau)}{\left(\frac{\tau}{\varepsilon} + N\tau_K \right) e^{\varepsilon N} - \left(\frac{\tau}{\varepsilon} - N\tau_T \right)} \\ & + \sum_{i=1,2,\dots} \frac{g_1(Z, p_i) \cdot g_2(z, p_i)}{\frac{d}{dp} [p_i g_3(Z, p_i)]} e^{p_i t}, \end{aligned} \quad (11)$$

式中

$$\begin{aligned} g_1(Z, p_i) &= \frac{\varepsilon n_0 X_0}{p_i} \left[\cos(i\mu Z) + (E + n_0 \tau_K p_i) \frac{\sin(i\mu Z)}{i\mu} - e^{EZ} \right], \\ g_2(Z, p_i) &= e^{-\varepsilon z} \left[\cos(i\mu z) + \frac{\varepsilon n_0 - (\tau_0 - n_0 \tau_T) p_i + E}{i\mu} \sin(i\mu z) \right], \\ g_3(Z, p_i) &= \left[p_i \left(\frac{n_0 \tau_0 \tau_K}{2} - \frac{n_0 \tau_0 \tau_T}{2} - n_0^2 \tau_T \tau_K \right) + \frac{\varepsilon n_0^2 \tau_T}{2} - \frac{\varepsilon n_0^2 \tau_K}{2} \right. \\ & \quad \left. - n_0 \tau_0 \right] \frac{\sin(i\mu Z)}{i\mu} - n_0 (\tau_T + \tau_K) \cos(i\mu Z), \\ E &= \frac{1}{2} (\tau_0 p_i - \varepsilon n_0), \\ i\mu Z &= iZ \sqrt{\left(\frac{\tau_0 p_i}{2} - \frac{\varepsilon n_0}{2} \right)^2 + n_0 p_i \tau_0}. \end{aligned}$$

上式中 p_i 为 $g_3(Z, p) = 0$ 的若干个根, 即

$$\tan(i\mu Z) = \frac{(\tau_T + \tau_K)(i\mu Z)}{p \left(\frac{\tau \tau_K}{2} - \frac{\tau \tau_T}{2} - n_0 \tau_K \tau_T \right) + \left(\frac{\varepsilon n_0 \tau_T}{2} - \frac{\varepsilon n_0 \tau_K}{2} - \tau \right)}. \quad (12)$$

只取其绝对值最小的负根 p_1 , 则(11)式变为:

$$\frac{X}{X_0} = R e^{\varepsilon n_0 z} - (R e^{\varepsilon n_0 z} - 1) e^{p_1 t}, \quad (13)$$

式中

$$R = \frac{N(\tau_T + \tau_K + \tau_0)}{\left(\frac{\tau}{\varepsilon} + N\tau_K\right)e^{\varepsilon N} - \left(\frac{\tau}{\varepsilon} - N\tau_T\right)} \quad (14)$$

为了从方程(12)求得 p_1 值, 在 $\mu Z < \frac{\pi}{2}$ (相当于 $\varepsilon N < 3.5$) 时, 将 $\tanh(\mu Z)$ 按连分式法展开, 取其第二渐近项分式, 即

$$\tanh(\mu Z) = \frac{3(\mu Z)}{3 + (\mu Z)^2} \quad (15)$$

代入(12)式, 得

$$p_1 = -\frac{1}{\tau} \left[(2N - \varepsilon N - 3Q_1) - \sqrt{(2N - \varepsilon N - 3Q_1)^2 - [(\varepsilon N)^2 + 12 - 6Q_2]} \right], \quad (16)$$

$$Q_1 = \frac{\left(\frac{\tau_K}{\tau_T} - 1\right) - 2N\frac{\tau_K}{\tau}}{1 + \frac{\tau_K}{\tau_T}}$$

$$Q_2 = \frac{\varepsilon N \left(1 - \frac{\tau_K}{\tau_T}\right) - 2\frac{\tau}{\tau_T}}{1 + \frac{\tau_K}{\tau_T}}$$

为了便于应用, 对于类型 I 的操作情况, 在 εN 数值较宽的范围内, 均可使用图 2 所示的曲线计算 p_1 值。

至此, 方程 (7) 在定解条件 (8) — (10) 式下的解已求出, 即 (13), (14) 和 (16) 式。

对于前面讨论过的其他操作类型, 都可以从上述解式中导出。

当 $\tau_T = \infty$, 此时 $R = 1$, 即相当于图 1 (I) 的情况, (13) 式变为:

$$\frac{X}{X_0} = e^{\varepsilon n} - (e^{\varepsilon n} - 1)e^{p_1 t}, \quad (17)$$

式中的 p_1 值, 可将 $\tau_T = \infty$ 及 $N = N_r$ 代入 (16) 式求得。

同样, 当 $\tau_K = \infty$, 此时 $R = e^{-\varepsilon N_s}$, 即相当于图 1 (II) 的情况, (13) 式变为:

$$\frac{X}{X_0} = e^{-\varepsilon(N_s - n)} - [e^{-\varepsilon(N_s - n)} - 1]e^{p_1 t}, \quad (18)$$

式中的 p_1 值, 可将 $\tau_K = \infty$ 及 $N = N_s$

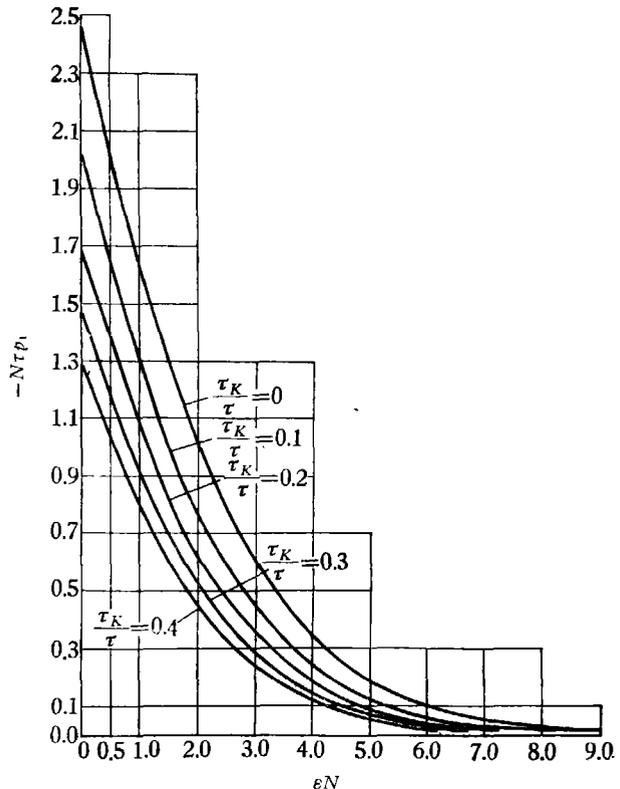


图 2 p_1 值计算图

代入(16)式求得。

分析以上所得的结果可以看出： p_1 在一定意义上具有动力学因数的性质。很明显， p_1 的绝对值愈大，则不稳态过程进行得愈快。分离级数 N ， ϵN 以及各部位存料 H ， H_T 和 H_K 是直接影响 p_1 值的。根据这些参数的关系来分析和设计精密精馏塔是具有实际意义的。例如对于类型 I 的操作方式，塔身存料 H 和塔釜存料 H_K 愈大， ϵN 愈大，则 p_1 愈小，因而达到稳态所需要的时间愈长；反之，对于给定的存料和 ϵN 值，增加液体流速，将增大 p_1 值，因而有利于缩短开工时间。

R 是一个区别塔的操作方式的参数。当以类型 I 的方式操作时， R 值恒等于 1。当以类型 III 的方式操作时， R 值恒小于 1。换句话说，当其他条件已定后，类型 I 所能达到的塔底浓度最高。

根据(13)式可以看出，在全回流封闭操作的开工过程中，塔内必有一截面的浓度不变，维持在原始浓度 x_0 ，可称之为恒浓度点。当塔底或塔顶达到某一预期浓度时，可在此截面上连续进料，同时提取产品。由于恒浓度点的存在，封闭操作的精馏塔可以分作两段来计算（如图 3 所示）。在恒浓度点以下的浓缩段可按(17)式计算，在恒浓度点以上的剥淡段可以看作浓缩段的倒置。为便于计算，仍可应用(17)式，但浓度是指易挥发组分， τ_K 改为 τ_T 。

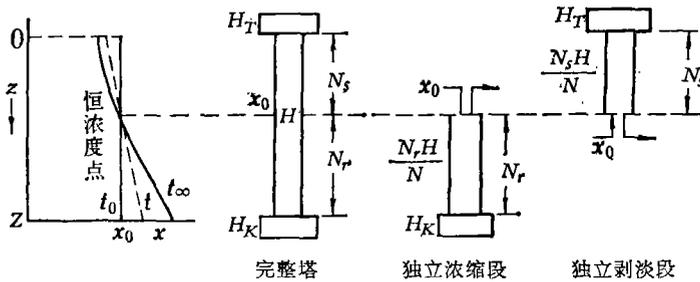


图 3 封闭操作的精馏塔

二、数字计算

应用电子数字计算机，对方程(1),(2)及相应的定解条件，在 $\alpha = 1.031, 1.05, 1.07$ 及 1.10 等情况下进行计算。计算时，从方程(1),(2)出发，略去微小的气相存料，方程式及定解条件均以分子分数表示如下：

$$\left. \begin{aligned}
 L \frac{\partial x}{\partial z} + H_0 \frac{\partial x}{\partial t} &= K(y - y^*), \\
 G \frac{\partial y}{\partial z} &= K(y - y^*), \\
 \frac{H_K}{L} \frac{\partial x}{\partial t} \Big|_{z=Z} &= x - y, \\
 \frac{H_T}{L} \frac{\partial x}{\partial t} \Big|_{z=0} &= y - x, \\
 x \Big|_{t=0} &= x_0.
 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

计算时采用差分方法^[1]，计算结果见图 4。我们看到，在整个不稳态精馏过程中，塔内有恒

浓度的截面存在。图 4 中的公式计算曲线是按前面所讲的: 将塔自恒浓度点分为两段, 而将剥蚀段倒置进行计算的。

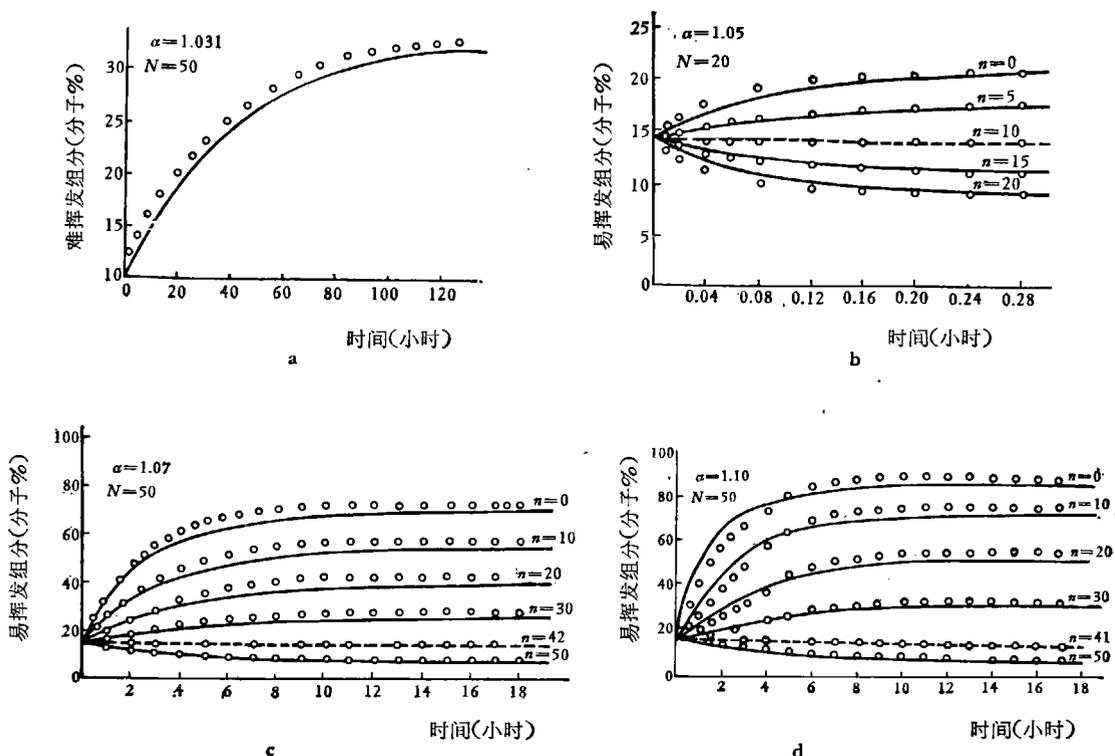


图 4 塔中浓度计算机计算结果与公式值的比较
(○ 为计算机结果, — 为公式值)

三、实 验

实验是在内径为 44 毫米的不锈钢制成的填料塔中进行的。填料为 2.2×2.2 毫米铜丝多角螺旋, 填充高度为 1020 毫米。分离物系为正庚烷-甲基环己烷, 操作压力为常压, 此时 $\alpha = 1.07$ 。

本实验的目的是通过塔身取样, 以取得沿塔高度的浓度变化。除塔顶及塔底外, 塔身有三个取样口。塔的结构如图 5 所示。塔身妥为保温。在一定的操作条件下, 塔顶存料为 59 毫升, 塔身存料为 238 毫升, 塔釜存料为 1530 毫升, 理论分离级数为 54。开始操作时的原料浓度为 14% 正庚烷, 操作 12 小时以后, 塔内已接近稳态, 此时塔顶的浓度为 77%, 塔釜中浓度为 8%。

由于实验之初, 从填料预液泛到流体力学稳定之前, 塔内已发生了浓缩作用, 使实验在初始状态时不能得到可靠的数据。为了得到理想的初始状态 (填料层润湿良好, 流量达到稳定, 塔内没有浓度差), 采用了下述实验步骤。在全塔预液泛后, 立即自塔顶提取馏出物, 导入塔釜, 进行部分回流操作, 并使回流比小于最小回流比, 以抑制塔内的浓缩作用。当塔内流体力学状态稳定后, 即停止塔馏出, 转为全回流操作, 以此时刻为 $t = 0$ 。

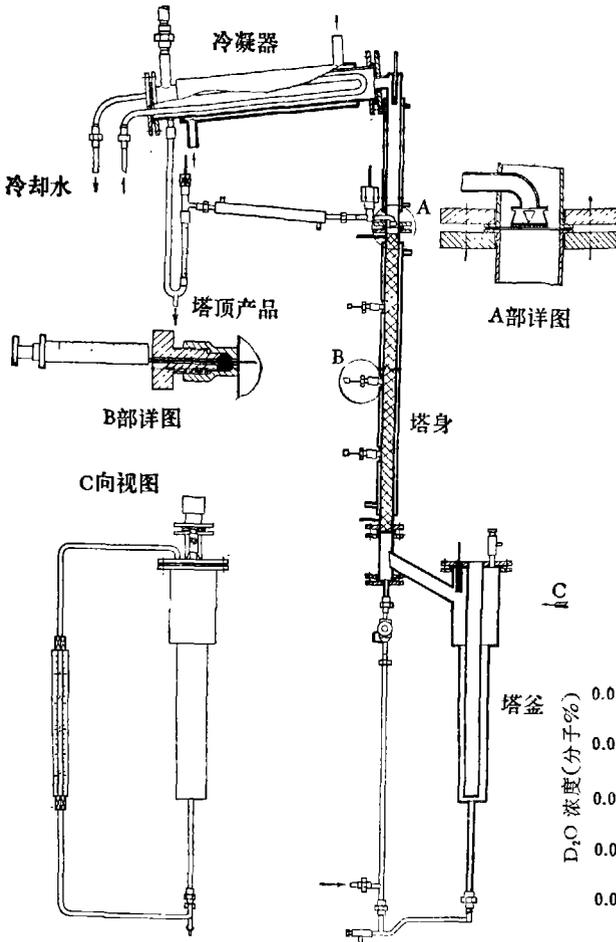


图5 实验塔

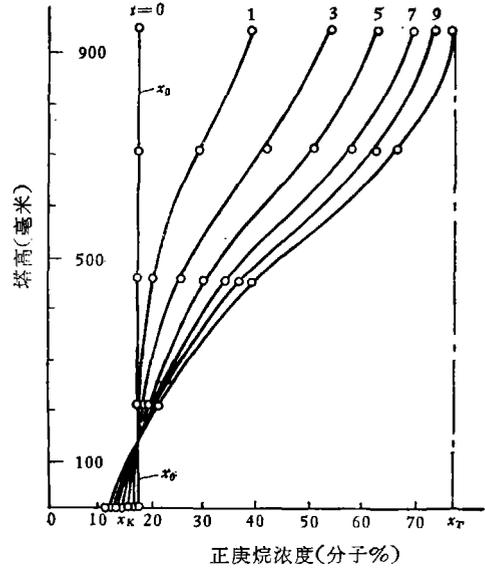


图7 浓度沿塔高变化的实验结果
[O为实验数据 ($\alpha = 1.07$)]

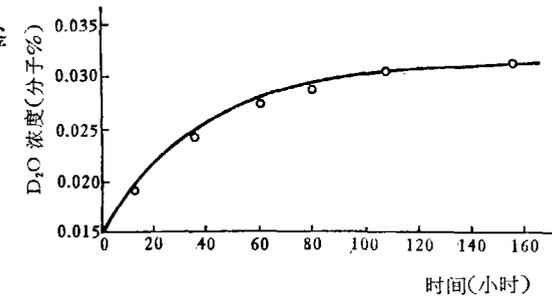


图8 本文公式计算与资料[13]实验数据的比较
(O 为资料[13]实验数据, —为公式值)

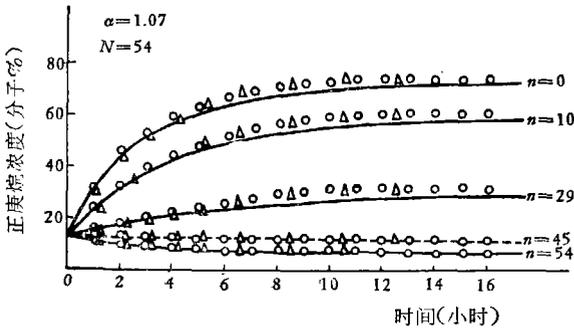


图6 实验数据、计算机计算结果与公式值的比较
(Δ 为实验数据, O 为计算机结果, —为公式值)

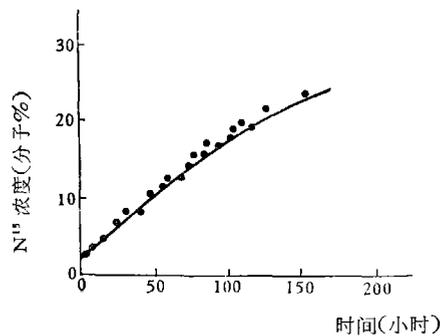


图9 本文公式计算与资料[14]分离 N^{15} 实验数据的比较
(● 为资料[14]实验数据, —为公式值)

塔顶、塔身三个取样点和塔釜的浓度随时间变化的一组曲线,以及与数字计算结果和本文

公式计算的比较, 见于图 6. 沿塔高的五个截面上的理论级数分别为 0, 10, 29, 45 及 54 (从塔顶算起). 浓度与塔高关系及对于恒浓度点的实验验证表示于图 7.

除了上述实验研究外, 还将本文公式与有关资料中的数据进行比较. 与资料 [13] 低浓重水浓缩实验数据的比较, 见图 8; 与资料 [14] 所发表的浓缩 N^{15} 同位素的化学交换过程数据的比较, 见图 9.

根据上述分析计算, 由实验结果与电子数字计算机计算结果均表明, 本文的解具有良好的近似性.

符 号 说 明

- G ——塔中气相流量。(克分子/小时)
- H ——塔身液相存料。(克分子)
- H_0 ——单位塔高的塔身液相存料。(克分子/米)
- H_K ——塔釜液相存料。(克分子)
- H_T ——塔顶及冷凝器液相存料。(克分子)
- h_0 ——单位塔高气相存料。(克分子/米)
- K ——等于 $K_{0G}aS$.
- $K_{0G}a$ ——气相体积传质系数。(克分子/米³·时)
- L ——塔中液相流量。(克分子/小时)
- N ——全塔传质单元数。
- N_c ——浓缩段(对难挥发组分)传质单元数。
- N_d ——剥淡段传质单元数。
- n ——在截面 z 处的传质单元数。(从塔顶为零算起)
- n_0 ——单位塔高的传质单元数。 $n_0 = K/L$ (1/米)
- S ——塔截面积。(米²)
- t, t_0, t_∞ ——时间(小时)(下角 0 表示时间为 0, 下角 ∞ 表示稳态)
- X ——液相比分子分数。(难挥发组分, 下同)
- X_0 ——原料液的比分子分数。
- $x, x_0, x_B, x_K, x_T, x_\infty$ ——液相分子分数(难挥发组分)。(下角 0 表示原料液, 下角 B 表示塔底, 下角 K 表示塔釜, 下角 T 表示塔顶, 下角 ∞ 表示稳态)。
- Y ——气相比分子分数。(难挥发组分, 下同)
- y ——气相分子分数。
- y_K ——塔底气相分子分数。
- y^* ——平衡状态的气相分子分数。
- Z ——全塔高度。(米)
- z ——自塔顶算起的塔高。(米)
- α ——相对挥发度。
- ϵ ——等于 $(\alpha - 1)/\alpha$ 。
- $\tau = \frac{H_0 Z}{L}$ ——液相流量置换全塔存料所需时间。(小时)
- $\tau_0 = \frac{H_0}{L}$ ——液相流量置换单位高度存料所需的时间。(小时)
- $\tau_K = \frac{H_K}{L}$ ——液相流量置换釜中存料所需时间。(小时)
- $\tau_T = \frac{H_T}{L}$ ——液相流量置换塔顶及冷凝器存料所需的时间。(小时)

参 考 资 料

- [1] 朱瑞香, 孙 澈, 南开大学学报(自然科学), 6 (1965), 3, 69.
- [2] Huffman, J. R. & Urey, H. C., *Ind. Eng. Chem.*, 29 (1937), 531.
- [3] Cohen, K., *J. Chem. Phys.*, 8 (1940), 588.
- [4] Cohen, K., *The Theory of Isotope Separation*, McGraw-Hill, 1951.
- [5] Marshall, W. R. & Pigford, R. L., *The Application of Differential Equation to Chemical Engineering Problems*, Univ. of Del., 1947.
- [6] Berg, C. & James, I. J., *Chem. Eng. Prog.*, 44 (1948), 307.
- [7] Розен, А. М., *Докл. Акад. Наук СССР*, 107 (1956), 295.
- [8] Holland, C. D., *Unsteady Processes with Applications in Multi-component Distillation*, Prentice-Hall, 1966.
- [9] Dieter, K. und Wahl, B., *Forsch. Ingenieur.*, 33 (1967), 2, 37.
- [10] Jackson, F. R. & Pigford, R. L., *Ind. Eng. Chem.*, 48 (1956), 1020.
- [11] Baker, P. E., Jenson, V. G. & Rustin, A., *J. Inst. Pet.*, 49 (1963), 478, 316.
- [12] Бабков С. И. и Жаворонков Н. М., *Докл. Акад. Наук СССР.*, 106 (1956), 887.
- [13] 浦口勇三, 冈田金吾, 化学工学, 26 (1962), 7, 807.
- [14] Babkov, S. I., Zavoronkov, N. M., Cernych, G. N. und Streleov, L. V., *Kernenergie*, 5 (1962), 219.