

# UNIFAC的工业模拟

郑双福

(教考处)

## 摘 要

本文主要介绍用UNIFAC方法模拟工业分离(主要是蒸馏和萃取)及开发UNIFAC数据库的COPENE软件。

## 一、前 言

功能团对化合物所起的特异功能作用,早已为人们所了解。1925年Langmuir首先提出用功能团估算液体混合物的热力学性质,1952年Guggenheim提出溶液的似化学理论,后来Dree提出用功能团关联混合热,Wilson提出分解法估算活度系数。1975年A.Fredenslund在同年出现的UVIQUAC模型的基础上,导出了UNIFAC模型。实际上,UNIFAC模型出现之后,Langmuir的设想才受到重视。

UNIFAC模型提出之后便得到迅速发展。1977年Fredenslund等三人在“Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC”专著一书中,较完整地提出了一套计算活度系数、汽液平衡预测方程、基团参数及其计算子程序。后来,Jgensen等人对汽液平衡预测UNIFAC参数作了补充和修订。近年来,UNIFAC法又有了相当大的发展。不仅扩大了汽液平衡的预测范围,提高了预测的准确性,而且可用于液液平衡、汽液平衡、超额焓及纯组分蒸汽压的测定等等。目前,UNIFAC法仍在迅速发展,并且在向工业应用方向发展。

UNIFAC方法具有强大生命力的关键在于它能以少量的基团及其参数去预测化工中大量液体溶液的参数。然而UNIFAC模型也有其固有的缺陷。例如,不能区分相似物或同分异构物的细节,也不能很好的反映参数对温度的依赖关系等等。

由于用UNIFAC预测的参数是近似的,因此,向工业应用发展必须经工业实践的检验和考察。用计算机作工业规模的模拟和改进,是UNIFAC方法向工业应用发展的有效途径。这方面公开报道的文章尚不多见,本文将介绍COPENE的经验。

## 二、工业模拟情况概述

工业过程的模拟按工厂生产通常的要求进行。即降低能耗,预测进料组成的变化情况,提高装置的处理能力,改善产品的质量以及解决操作中的一些问题。为了模拟结果与工厂操

本文1988年5月30日收到。

作数据进行比较,工业过程的模拟及工厂操作都需要严格。工厂操作的物料组成及其含量必须严格测定,以便给模拟提供确切的依据及对重要的相互影响提供指南;工厂操作中所涉及到主要化合物的性质,在文献中均可查到,且一般次要组分都为主要组分的同系物。

实验仪器经标定之后,工厂操作仍然常常出现物料不平衡的现象,为了发现测量中的误差,必须严格地采用物料平衡的调整技术。工厂操作中的产品通常是很纯的(有时达ppm级),因此模拟时准确地表达稀释和浓缩两种极端情况是很重要的。可靠的模拟结果要求极为迅速取得,不可能有测定平衡数据那样从容不迫的时间。首次模拟的物料平衡是用计算取得的。模拟时所需要的性质(为临界常数、汽及液焓等)是文献中查得,或用估算方法计算。

用UNIFAC方法模拟成功的装置有:丁二烯回收的萃取蒸馏,溶剂萃取回收芳香烃,环己烷提纯,二甲基甲酰胺(DMF)净化及甲基丁基醚(MTBE)精馏等等。

### 三、UNIFAC参数的确定

模拟所用参数的索取文献及估算方法不赘述。这里仅介绍经模拟建立的数据库及模拟所使用的计算方法。

#### 1. UNIFAC参数的温度关系

固有的UNIFAC模型,其参数与温度几乎无关。但从所考察的非理想体系中(如 $C_4$ 烃-MDF、醇-MTBE及烃-MTBE),将UNIFAC模型分别与同一个二元体系作不同等温数据的拟合,其结果表明,UNIFAC参数对温度有很强的依赖关系。由此可见,引入参数的温度影响将能改善UNIFAC模型。为此,采用了多种不同的表达式将实验数据与模型拟合,找到了UNIFAC四个参数与温度关系的表达式,使模型的计算结果与工厂数据比较,获得满意的结果。

#### 2. UNIFAC模型新的基团贡献

工业过程模拟时,为了改善UNIFAC模型预测的准确性,必须采用文献中尚未报导过的新的结构基团。使用新的结构基团模拟,有助于区分相似物或同分异构物在溶剂中的选择性。工业过程模拟时,曾采用了以下几种新的结构基团:(1)顺——( $-HC=CH-$ );(2)反——( $-HC=CH-$ );(3)( $H_2C=C=CH-$ );(4)甲基乙炔——( $HC\equiv C-$ );(5)乙基乙炔——( $HC\equiv C-$ );(6)乙烯基乙炔——( $HC\equiv C-$ );(7)( $CH_2$ )—环己烷—用于液液萃取;(8)MTBE。

#### 3. 热力学一致性检验和UNIFAC参数估计

由于原始数据是从文献中索取,所以在UNIFAC参数确定之前,对原始数据作了准确性和一致性检验后,再用于实验运行。热力学一致性检验所用的方法和计算机程序见文<sup>[1]</sup>。UNIFAC参数估算所采用的方法,是以Nelder-Meed扩展的单纯形最小化技术或最小二乘法为基础,其目标函数按最大似然原理确定,采用Marguadt算法收敛。最小二乘法可以单独或综合使用二元或三元汽-液平衡(VLE)数据。由三元液液平衡数据计算二元液液平衡数据时,所用的程序也是根据最小二乘法原理,以等活度和等浓度作为目标函数,也用Marguadt算法收敛。

### 四、工业模拟与工厂操作数据的比较

下面将通过三个工业塔的实例,说明采用新开发的UNIFAC模型数据的应用结果。这三

个实例是丁二烯回收的萃取精馏塔, 甲基-乙基醚精馏和芳香烃回收的溶剂萃取。

### 1. 丁二烯回收的萃取精馏

分离塔的塔顶是丁烷、丁烯及难溶于溶剂的轻烃作为萃余液; 塔底萃取液是由易溶组分、1,3-丁二烯及溶剂组成。工业模拟与操作数据比较见表1。由表1看出, 工业模拟与工厂操作数据比较很吻合。对工厂的其它塔作了类似的模拟, 其结果显示同样的吻合。

表1 萃取精馏模拟结果与操作数据比较表

组 分	塔顶产品(kmol/h)		塔底产品(kmol/h)	
	工 厂	模 拟	工 厂	模 拟
顺-2-丁烯	11.23	11.29	4.15	4.09
1,3-丁二烯	0.10	0.11	172.12	172.11
反-2-丁烯	15.63	15.64	0.05	0.04
乙烯基2-炔	0.00	0.00	6.11	6.11
正-丁烷	8.35	8.35	0.00	0.00
戊 烯	0.00	0.00	2.76	2.76
甲基乙炔	0.27	0.28	0.77	0.76
DMF	0.00	0.00	1421.48	1421.48
水	0.00	0.00	0.32	0.32
异丁烯	134.18	134.18	0.00	0.00

### 2. 甲基-丁基醚(MTBE)精馏

该塔是以MTBE产品为目的的脱丁烷塔, 模拟结果与操作数据很吻合(表2)。MTBE应在工厂的塔顶产品中出现, 然而由于实验室分析困难, 未对此组分作检验。模拟时, 由于含有MTBE的外部洗涤回流液进入塔顶, 故MTBE在塔顶出现。

表2 脱丁烷塔操作数据与工厂模拟结果比较表

组 分	塔顶产品(kmol/h)		塔底产品(kmol/h)	
	工 厂	模 拟	工 厂	模 拟
MTBE	0.00	0.65	87.33	87.30
TBA	0.00	0.00	0.20	0.22
甲醇	7.71	8.29		
异丁烯	11.32	11.69		
异丁烷	10.55	10.74		
正丁烷	22.22	22.40		
1-丁烯	151.39	148.83		
反-2-丁烯	20.43	21.53		
正-2-丁烯	42.44	42.82		
合 计	266.06	265.95	87.53	87.52

### 3. 溶剂萃取回收芳香烃

该塔以环丁砜作溶剂, 萃取裂汽油中芳香烃的萃取塔。分离是在萃取塔和汽提塔所组成的回路中进行。在萃取塔中, 主要进料与萃取溶剂逆流操作。从萃取塔底出来的溶剂和芳香烃进入汽提塔, 经汽提后含有少量芳香烃的顶部产品循环地进入萃取塔。实际上所有非芳香烃都作萃余液从萃取塔的顶部离开。模拟结果与工厂的操作数据见表3。表3中所有流率都以脱溶剂为基准。有一点必须说明, 模拟结果应比操作数据更符合实际。因随萃余物离开的非芳香烃比工厂数据更接近进料数值。显然, 上述情况应检查实验分析问题和物料不平衡的原因。应该相信, 如采用恰当的物料调整技术, 将能改善工厂的结果, 使得对所讨论的体系得出更好的结论。

表3 芳香烃萃取的模拟结果与操作数据比较表

组 分	进料(kmol/h)	萃取产品(kmol/h)		萃余产品(kmol/h)	
		模 拟	工 厂	模 拟	工 厂
苯	34.44	43.50	43.50	0.04	0.04
甲苯	98.30	105.10	105.67	0.57	0.02
二甲苯	40.74	41.29	40.87	1.07	1.48
己烷	101.60	31.13	44.58	96.59	83.14
庚烷	76.16	16.34	29.62	75.73	62.46
环戊烷	3.40	3.25	2.84	2.33	2.75
环己烷	10.52	6.58	7.01	8.53	8.10
环庚烷	4.86	2.19	2.96	4.54	3.77

## 五、结 论

尽管UNIFAC模型是简单的, 且有一定的局限性。但经验表明, 采用适当的数据库, 它能完成工业场合的实践研究。例如, 排除故障, 最优化操作, 甚至用于新装置的设计。

由临界常数、汽体和液体焓、汽液平衡和液液平衡所组成的数据库, 是靠文献查得或用估算方法算得数据建立起来的。在UNIFAC模型的参数中引进温度影响, 并增添新的结构基团, 对于正确预测溶剂对相似组分或同分异构物选择性的影响是极为重要的。通过将模拟结果与现存工厂的操作数据作比较, 能够证实计算参数的正确有效。

## 参 考 文 献

- [1] Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P., Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC a Group-Contribution Method, (1977).
- [2] 赵传钧UNIFAC法的新发展, 化学工程, 2 (1984), 1.
- [3] 富嘉文, 用UNIFAC模型计算石油馏分汽液平衡, 化学工程, 6 (1985), 56.
- [4] Fredenslund, A., Gmehling, T. and Michelsen, M. L., I&EC Process Design Develop., 16, 4 (1977), 450.

## Industrial Simulation by UNIFAC

Zheng Shuangfu

### Abstract

This paper presents UNIFAC method as a suitable method for simulating industrial separation, principally distillation and extraction.

It presents also COPENE'S experience in developing UNIFAC database.