

文章编号:1671-6833(2012)02-0048-03

常压下环己烷-环己酮二元体系汽液平衡研究

王训道, 王 卉, 闫炳利, 蒋登高

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 为了计算多元体系的汽液平衡关系, 采用改进的 Rose 汽液平衡釜测定常压(101.3 kPa)下环己烷-环己酮二元体系汽液平衡数据, 并对数据进行热力学一致性检验, 结果表明实验数据符合热力学一致性。以汽相组成的误差平方和作为目标函数, 分别用 Wilson 方程和 NRTL 方程关联实验数据, 得到分子交互作用能量参数, 并对汽液平衡计算值与实验值进行比较, 发现二者偏差较小, 可以满足工程上分离设计的需要。

关键词: 汽液平衡; 环己烷; 环己酮; Wilson 方程; NRTL 方程

中图分类号: TQ231; O642.42 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.02.012

0 引言

环氧环己烷是一种十分重要的化工中间体。多年来, 笔者所在的科研团队一直致力于环己烯催化氧化制备环氧环己烷的研究, 目前含有环己烯、环己烷、环氧环己烷、环己酮、环己醇等的油相反应液的精馏小试工艺已基本确定^[1], 为了方便精馏设计必须获得该多元体系的汽液平衡关系。本实验拟采用改进的 Rose 汽液平衡釜测定常压下环己烷-环己酮二元体系的汽液平衡数据, 以获得该多元体系汽液平衡关系的部分模型参数。

1 实验部分

1.1 实验试剂

环己烷和环己酮, 质量分数 $\geq 99.5\%$, 均为国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 实验装置

改进的 Rose 汽液平衡釜(已通过准确性校验^[2]), 天津大学制造; 系统压力由自制稳压系统控制, 压强精度 ± 100 Pa; $0 \sim 50$ °C、 $50 \sim 100$ °C、 $100 \sim 150$ °C 和 $150 \sim 200$ °C 精密温度计各一支, 使用过程中均已进行零点校正, 刻度校正及露颈校正; 汽液相取样器各一支; GC-910T 气相色谱仪(TCD 检测器, 配有规格为 $\phi 3$ mm $\times 2$ m 的 SE-30 色谱柱), 上海科创色谱仪器有限公司生产。

1.3 实验方法

将一定量配比的环己烷和环己酮溶液加到 Rose 釜中加热, 调节变压器的电压至合适大小, 使回流滴数控制在 $20 \sim 30$ 滴/min, 当温度稳定 $3 \sim 4$ h 后, 可认为汽液两相达到平衡, 用两只取样器分别抽取 0.5 mL 的汽液相溶液至容量瓶中待分析。

1.4 分析方法

经过多次调试确定分析条件如下: 柱温为 75 °C; 汽化室温度为 175 °C; 检测器温度为 170 °C; 载气为氢气, 柱前压 0.04 MPa, 气速为 22 mL/min。

配制一系列已知浓度的环己烷和环己酮溶液, 在上述条件下经色谱分析, 测得标准曲线(见图 1)供样品分析校正使用。

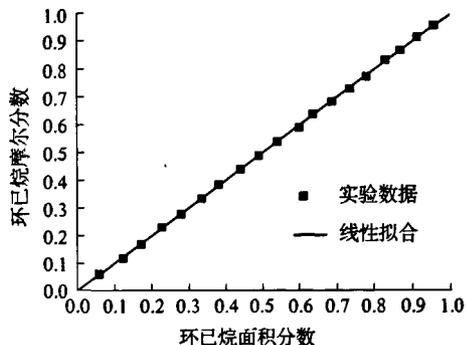


图 1 环己烷(1)-环己酮(2)标准曲线
Fig.1 Standard curve of cyclohexane (1)-cyclohexanone (2)

收稿日期:2011-10-11; 修订日期:2011-12-20

基金项目:河南省杰出人才创新基金项目(0121001900)。

作者简介:王训道(1969-), 男, 湖南洞口人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事分离工程、纳米材料改性和涂料等方面研究, E-mail: wxqiu@zzu.edu.cn.

2 实验结果及数据处理

2.1 汽液相平衡数据的测定结果

在常压(101.3 kPa)下测定环己烷(1)-环己酮(2)二元体系汽液平衡数据,测得的环己烷汽、液相摩尔分率结果见表 1。在常压下汽相可以当作理想气体^[3],汽液平衡关系式可以简化为:

$$py_i = x_i \gamma_i p_i^s, \quad i = 1, 2.$$

表 1 常压下环己烷(1)-环己酮(2)二元体系的汽液平衡数据与拟合结果

Tab. 1 The VLE data and fitting results of cyclohexane (1) - cyclohexanone (2) binary system under normal atmospheric pressure

T/K	x_{1exp}	y_{1exp}	γ_1	γ_2	Wilson 方程				NRTL 方程			
					y_{1cal}	y_{2cal}	$ \Delta y_1 $	$ \Delta y_2 $	y_{1cal}	y_{2cal}	$ \Delta y_1 $	$ \Delta y_2 $
355.31	0.933 4	0.981 9	1.008 0	2.971 9	0.985 8	0.016 5	0.003 9	0.001 6	0.983 4	0.016 1	0.001 5	0.002 0
356.50	0.875 6	0.974 8	1.029 7	2.113 2	0.980 6	0.025 7	0.005 8	0.000 5	0.975 6	0.025 9	0.000 8	0.000 6
357.60	0.816 4	0.968 5	1.062 4	1.707 8	0.974 2	0.033 4	0.005 7	0.001 9	0.968 1	0.033 8	0.000 4	0.002 3
358.16	0.787 3	0.963 9	1.078 4	1.654 3	0.971 5	0.036 9	0.007 6	0.000 8	0.965 5	0.037 3	0.001 6	0.001 2
358.28	0.773 0	0.963 3	1.093 8	1.569 9	0.965 6	0.038 3	0.002 3	0.001 6	0.959 8	0.038 7	0.003 5	0.002 0
359.03	0.740 3	0.962 5	1.116 7	1.361 9	0.964 5	0.042 3	0.002 1	0.004 8	0.959 5	0.042 7	0.003 0	0.005 1
360.30	0.693 4	0.957 6	1.143 5	1.239 7	0.966 3	0.048 5	0.008 7	0.006 1	0.962 8	0.048 7	0.005 3	0.006 3
361.34	0.641 8	0.957 5	1.198 6	1.0217	0.954 6	0.055 0	0.002 9	0.012 4	0.953 4	0.055 0	0.004 1	0.012 4
362.89	0.593 2	0.954 6	1.237 4	0.904 6	0.953 4	0.062 7	0.001 2	0.017 3	0.954 4	0.062 5	0.000 2	0.017 1
364.55	0.536 1	0.950 0	1.300 3	0.819 2	0.939 9	0.072 3	0.010 1	0.022 3	0.943 2	0.071 8	0.006 8	0.021 8
365.79	0.506 8	0.940 6	1.315 6	0.873 6	0.938 9	0.078 7	0.001 7	0.019 3	0.943 2	0.078 1	0.002 6	0.018 7
366.77	0.471 3	0.931 7	1.3636	0.902 8	0.920 2	0.085 4	0.011 5	0.017 1	0.925 3	0.084 7	0.006 5	0.016 4
369.77	0.420 8	0.921 8	1.391 6	0.843 6	0.924 2	0.101 5	0.002 4	0.023 4	0.929 8	0.100 7	0.008 0	0.022 5
371.20	0.390 1	0.905 0	1.417 9	0.923 6	0.910 0	0.1110	0.005 0	0.016 0	0.915 4	0.110 1	0.010 4	0.015 1
373.68	0.349 7	0.892 6	1.460 3	0.894 8	0.896 5	0.127 3	0.003 9	0.019 9	0.901 1	0.126 3	0.008 5	0.018 9
379.48	0.262 4	0.839 0	1.572 6	0.962 4	0.831 4	0.172 5	0.007 6	0.011 5	0.832 3	0.171 6	0.006 7	0.010 6
385.18	0.205 4	0.778 5	1.615 0	1.010 4	0.780 6	0.223 1	0.002 1	0.001 6	0.778 2	0.222 4	0.000 3	0.000 9
391.35	0.156 9	0.711 8	1.664 5	1.009 7	0.714 9	0.288 3	0.003 1	0.000 1	0.709 6	0.287 7	0.002 2	0.000 5
407.29	0.069 7	0.482 9	1.767 8	0.998 7	0.482 3	0.518 7	0.000 6	0.001 6	0.474 6	0.518 5	0.008 3	0.001 4
418.39	0.028 3	0.251 7	1.795 5	1.002 9	0.253 5	0.746 4	0.001 8	0.001 9	0.248 5	0.746 3	0.003 2	0.002 0
421.40	0.015 0	0.160 4	2.029 8	1.020 6	0.144 0	0.822 8	0.016 3	0.016 8	0.141 0	0.822 8	0.019 4	0.016 9

说明: $\Delta y_1 = y_{1cal} - y_{1exp}$; $\Delta y_2 = y_{2cal} - y_{2exp}$.

2.2 实验数据的热力学一致性检验

采用 Herrington 等面积检验法^[3]对所得的数据,进行热力学一致性检验.以 $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ 对 x_1 做图,如图 2 所示.令

$$D = \frac{\left| \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 \right|}{\int_0^1 |\ln(\gamma_1/\gamma_2)| dx_1} \times 100; \quad J = \frac{150\theta}{T_m}$$

式中: T_m 为体系的最低沸点;150 为经验常数,是 Herrington 分析典型有机溶液混合热数据后得出的; θ 为两组分的沸点差.

汽液平衡数据的热力学一致性检验结果见

式中: p_i^s 为环己烷饱和蒸汽压,其值由安托因方程计算^[4]: $p_1^s = 10^{6.032 45 - 1 244.124/(T-44.911)}$ kPa; p_2^s 为环己酮饱和蒸汽压,其值由安托因方程计算^[4]: $p_2^s = 10^{6.552 5 - 1 777.7/(T-37.03)}$ kPa; T 为系统温度, K; x 为汽相摩尔分数; y 为液相摩尔分数; γ 为活度系数; i 为组分.

根据上式可计算出相应的液相活度系数,其结果见表 1.

表 2.

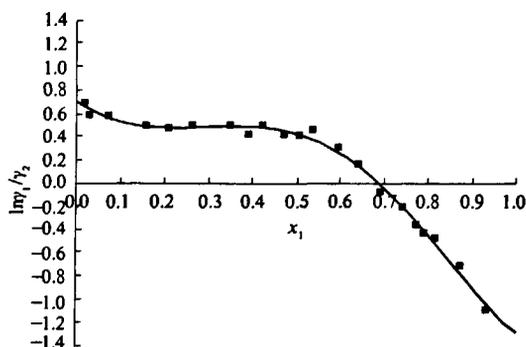


图 2 $x_1 - \ln \gamma_1/\gamma_2$ 曲线图

Fig. 2 Diagram of $x_1 - \ln(\gamma_1/\gamma_2)$

表2 平衡数据热力学一致性检验

Tab. 2 Thermodynamic consistency test of the VLE data

T_1/K	T_2/K	θ/K	T_m/K	I	Σ	D	J
353.89	428.80	74.91	353.89	0.097	10.500	5	19.40

由表2可知, $D < J$, 说明该二元体系汽液平衡实验数据符合热力学一致性^[3].

2.3 实验数据的关联

$$\text{选定目标函数为: } F = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^n (y_{ical} - y_{iexp})_j^2,$$

其中下标 cal 代表关联值, exp 代表实验值. 分别用 Wilson 方程^[5] 和 NRTL 方程^[6] 对所测得的环己烷 - 环己酮二元体系汽液平衡数据进行关联, 经非线性回归拟合, 得到 Wilson 方程交互作用能量参数: $\lambda_{12} - \lambda_{11} = -528.64 \text{ J/mol}$, $\lambda_{21} - \lambda_{22} = 4579.63 \text{ J/mol}$; 得到 NRTL 方程交互作用能量参数: $g_{12} - g_{22} = 6668.29 \text{ J/mol}$, $g_{21} - g_{11} = -2498.95 \text{ J/mol}$, $\alpha = 0.2$.

分别用上述 Wilson 方程参数和 NRTL 方程参数计算环己烷和环己酮的活度系数, 进而求出相应温度下的汽相组成, 其计算结果及偏差见表1.

由表1可知, 用 Wilson 方程关联时, 环己烷在汽相中摩尔分数关联值与实验值相比较, 21 组数据中, 最大绝对误差为 0.016 3, 平均为 0.005 1; 环己酮在汽相中摩尔分数关联值与实验值相比较, 21 组数据中最大绝对误差为 0.023 4, 平均为 0.009 4. 用 NRTL 方程关联时, 环己烷在汽相中摩尔分数关联值与实验值相比较, 21 组数据中, 最大绝对误差为 0.019 4, 平均为 0.004 9; 环己酮在汽相中摩尔分数关联值与实验值相比较, 21 组数据中最大绝对误差为 0.022 5, 平均为 0.009 3.

由关联结果可知, Wilson 方程与 NRTL 方程关联的偏差均不大, 均可以用于常压下环己烷(1) - 环己酮(2)的二元体系汽液平衡数据的关联, 其结果可以满足工程上分离设计的要求.

2.4 汽液平衡相图

常压下环己烷 - 环己酮二元体系温度组成图绘于图3, 汽液平衡相图见图4.

3 结论

(1) 实验测定了环己烷 - 环己酮二元体系常压下的汽液相平衡数据, 丰富了化工数据, 同时用 Herington 面积法校验了汽液相平衡数据的热力学一致性, 结果说明实验数据满足热力学一致性要求.

(2) 以汽相组成的误差平方和作为目标函数, 分别采用 Wilson 方程和 NRTL 方程关联所测汽液相平衡数据, 并得到了 2 个 Wilson 方程和 3 个 NRTL 方程交互作用能量参数. 环己烷 - 环己

酮二元体系平衡汽液相摩尔分数的实测值与模型计算值的最大偏差为 0.023 4, 平均偏差不超过 0.009 4, 可应用于工程领域的设计计算.

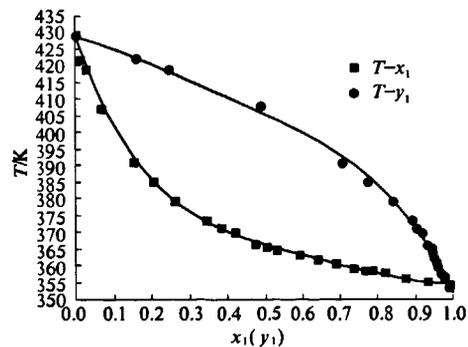


图3 环己烷(1) - 环己酮(2)二元体系的 $T-x_1-y_1$ 图
Fig. 3 $T-x_1-y_1$ diagram of the cyclohexane (1) - cyclohexanone (2) binary system

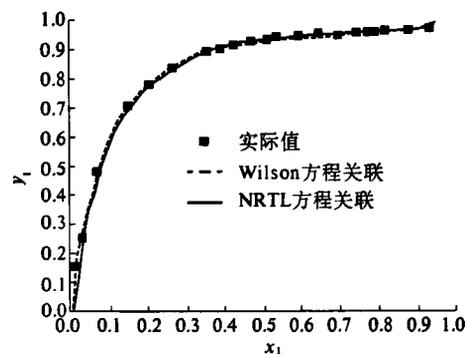


图4 环己烷(1) - 环己酮(2)二元体系的 y_1-x_1 图
Fig. 4 y_1-x_1 diagram of the cyclohexane (1) - cyclohexanone (2) binary system

参考文献:

- [1] 王训道, 庄新亮, 秦雪英, 等. 1,2-环氧环己烷的精馏工艺研究. 郑州大学学报: 工学版, 2011, 32(2): 23 - 25.
- [2] WANG Xun-qiu, ZHUANG Xin-liang, YUN Sha-sha, et al. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibrium for a cyclohexene-cyclohexanol binary system at 101.3 kPa [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(3): 484 - 488.
- [3] 陈钟秀, 顾飞燕, 胡望明. 化工热力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 164, 177 - 179.
- [4] 化学工程师手册编辑委员会. 化学工程师手册 (第1篇): 化工基础数据 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 177.
- [5] WILSON G M. Vapor-liquid equilibrium XI: A new expression for the excess energy of mixing [J]. J Am Chem Soc, 1964, 86(2): 127 - 130.
- [6] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures [J]. AIChE J, 1968, 14(1): 135 - 144.

(下转第 54 页)

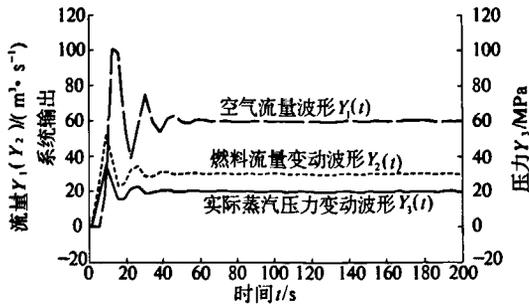


图7 燃烧过程控制系统仿真结果

Fig. 7 Simulation results of combustion process control system

参考文献:

- [1] 姚若玉. 基于模糊控制理论的锅炉燃烧系统控制 [D]. 西安: 西安建筑科技大学机电工程学院, 2003.
- [2] 杨长亮. 基于模糊 PID 控制的燃气热水锅炉燃烧控

- 制系统研究 [D]. 成都: 电子科技大学自动化工程学院, 2010.
- [3] 薛福珍, 刘涛, 尹君, 等. 电厂锅炉燃烧过程改进方案及实现 [J]. 控制工程, 2008, 15(2): 124 - 126.
- [4] 吕剑虹, 王建武, 杨榕, 等. 电厂锅炉燃烧控制系统优化 [J]. 中国电力, 2001, 34(10): 34 - 38.
- [5] 吴明永. 工业锅炉控制策略研究与控制系统设计 [D]. 兰州: 兰州理工大学电气工程与信息工程学院, 2009.
- [6] 王正林, 王胜开. MATLAB/Simulink 与控制系统仿真 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2008.
- [7] 夏玮, 李朝晖. MATLAB 控制系统与实例详解 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 2008.
- [8] 郭阳宽, 王正林. 过程控制工程及仿真——基于 MATLAB/Simulink [M]. 北京: 电子工业出版社, 2009.
- [9] 王毅, 张早校. 过程装备控制技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

Simulation of Combustion Process Control System Based on Matlab/Simulink

ZHOU Jun-jie, FANG Quan-guo, WANG Ding-biao

(School of Chemical Engineering & Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Through simulation software Matlab/Simulink, this paper gets the PID controller parameters of fuel flow, steam pressure and air flow control system by using the method of Ziegler-Nichols, establishes the simulation model of combustion process control system. Simulation results show that if the fuel flow and air flow are disturbed by chip signal, steam pressure maximum overshoot is 0.36%, and the response time is 46.5 s, stability and response speed of control system are quite good. MATLAB/Simulink software provides an effective way for the analysis and evaluation study of combustion process control system.

Key words: combustion process control system; Matlab/Simulink; system simulation

(上接第 50 页)

Study on the Vapor-Liquid Equilibrium for Cyclohexane-Cyclohexanone Binary System under Normal Atmospheric Pressure

WANG Xun-qiu, WANG Hui, YAN Bing-li, JIANG Deng-gao

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to calculate the vapor-liquid equilibrium (VLE) data of the multicomponent system, the VLE data of cyclohexane-cyclohexanone system were determined under normal atmospheric pressure (101.3 kPa) by using an improved Rose vapor-liquid equilibrium still, and the thermodynamic consistencies of the obtained data were examined. The results show that the experimental data satisfy the examination of the thermodynamic consistencies. Then the VLE data obtained were correlated with Wilson equation and NRTL equation respectively, and the model parameters of interaction energies between the molecules were determined by using the error sum squares of vapor phase composition as target function. The comparison of the experimental VLE data with those calculated with Wilson equation and NRTL equation shows that the deviations are little, which indicates that the models are suitable to be used for the engineering separation design.

Key words: vapor-liquid equilibrium; cyclohexane; cyclohexanone; Wilson equation; NRTL equation