

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**
-----***-----

Cao Thị Mai Duyên

**TỐI ƯU HOÁ HỆ THỐNG TÁCH HỖN HỢP NHIỀU
CẤU TỬ ETANOL - NƯỚC VÀ CÁC TẠP CHẤT
NHẬN ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP LÊN MEN**

Chuyên ngành: Quá trình và Thiết bị Công nghệ Hoá học

Mã số: 62.52.77.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SỸ KỸ THUẬT

Hà Nội - 2010

Công trình được hoàn thành tại:

Bộ môn Quá trình - Thiết bị Công nghệ Hoá và TP – Khoa Công
nghệ Hoá học - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học: **PGS. TS Nguyễn Hữu Tùng.**

Phản biện 1: **PGS. TS Nguyễn Thị Diễm Trang**

Phản biện 2: **GS. TSKH Nguyễn Minh Tuyên**

Phản biện 3: **TS. Thái Nguyễn Huy Chí**

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Trường
học tại trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Vào hồi giờ ngày tháng năm 2010

Có thể tham khảo luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Trong thực tế sản xuất thường gặp các hệ dung dịch nhiều cấu tử phức tạp như các hỗn hợp dầu mỏ, các hỗn hợp của các quá trình lên men, các chế phẩm sinh học, các hỗn hợp khí hoá lỏng... Để thu được các sản phẩm có độ tinh khiết cao cần thiết phải phân tách riêng các cấu tử có trong hệ. Phương pháp phổ biến nhất để tách các hệ này chính là phương pháp chưng luyện. Khi áp dụng phương pháp chưng luyện để tách hỗn hợp nhiều cấu tử thường gặp các khó khăn như:

+ Khó tách triệt để các cấu tử, khi độ bay hơi tương đối của các cấu tử nhỏ, hoặc khi trong hệ tạo các hỗn hợp đẳng phí. Để tách các hệ này thường phải kết hợp nhiều phương pháp tách khác nhau.

+ Hệ thống thiết bị phức tạp, cho hệ gồm n cấu tử phải cần ít nhất $(n-1)$ tháp chưng luyện và $2(n-1)$ thiết bị trao đổi nhiệt.

+ Số lộ trình tách lớn, nên việc đưa ra được lộ trình tách hợp lý thường gặp nhiều khó khăn.

+ Tiêu hao năng lượng cho quá trình phân tách lớn.

Vì vậy, việc nghiên cứu tối ưu hoá quá trình phân tách hệ nhiều cấu tử nhằm nâng cao hiệu quả phân tách, giảm kinh phí đầu tư cho hệ thống thiết bị, giảm tiêu hao nguyên vật liệu và năng lượng là vấn đề thiết thực và cấp bách hiện nay.

2. Mục đích của đề tài

1. Xây dựng và kiểm chứng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện dùng để tách hỗn hợp nhiều cấu tử.
2. Ứng dụng mô hình để nghiên cứu các hành vi của các cấu tử trong tháp chưng luyện hỗn hợp nhiều cấu tử.
3. Ứng dụng mô hình để xác định chế độ tách hợp lý của các cấu tử trong tháp chưng luyện.
4. Ứng dụng mô hình để phân tích và tổng hợp các lộ trình tách hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử.

5. Ứng dụng mô hình để tiến hành tối ưu các hệ thống tách hỗn hợp nhiều cấu tử bằng phương pháp chung luyện theo chỉ tiêu năng lượng tiêu tốn.

3. Đối tượng nghiên cứu của đề tài

Quá trình tách hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử trong tháp chung luyện và hệ thống tháp chung luyện.

4. Nội dung chủ yếu của đề tài

1. Nghiên cứu bằng thực nghiệm hành vi của các cấu tử của hệ etanol - nước và các cấu tử tạp chất trong tháp chung luyện.

2. Nghiên cứu cân bằng pha lỏng - hơi của hệ dung dịch nhiều cấu tử. Tiến hành lựa chọn mô hình cân bằng pha lỏng - hơi của hệ nhiều cấu tử và kiểm tra độ tin cậy của mô hình đã chọn.

3. Xây dựng mô hình tổng quát của tháp chung luyện dùng để tách hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử. Kiểm chứng sự phù hợp của mô hình theo phân bố nồng độ của etanol, phân bố nhiệt độ và phân bố nồng độ của một số tạp chất theo chiều cao của tháp chung luyện bằng phương pháp thực nghiệm.

4. Tiến hành chia nhóm các cấu tử theo hành vi của chúng ở trong tháp chung luyện và nghiên cứu chế độ tách hợp lý cho từng nhóm cấu tử.

5. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chung luyện để phân tích sơ đồ cơ bản dùng để tách hỗn hợp nhiều cấu tử gồm ba tháp tách.

6. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chung luyện để tổng hợp sơ đồ tách hỗn hợp lỏng nhiều cấu tử gồm 6 tháp tinh chế làm việc ở áp suất thường.

7. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chung luyện và thuật toán giải hệ lớn để tính toán kiểm tra sơ đồ tinh chế cồn tại Công ty cổ phần mía đường Lam Sơn – Thanh Hoá.

8. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chung luyện và thuật toán giải hệ lớn để tổng hợp sơ đồ tinh chế cồn gồm 6 tháp làm việc tại các áp suất khác nhau và nghiên cứu khả năng kết nối nhiệt giữa các tháp.

5. Những đóng góp mới của đề tài

1. Đã xây dựng và kiểm tra bằng thực nghiệm mô hình tổng quát của tháp chung luyện hỗn hợp nhiều cấu tử.

2. Đã ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chung luyện để khảo sát hành vi của các cấu tử ở trong tháp chung luyện. Các kết quả khảo sát đã cho phép đưa ra nguyên tắc chia nhóm các cấu tử có trong hệ thành các nhóm cấu tử.

3. Đã đề xuất nguyên tắc chung dùng để phân tích và tổng hợp các hệ thống tách các hỗn hợp nhiều cấu tử: nguyên tắc tách theo nhóm. Nguyên tắc này đã cho phép giảm đáng kể số phương tách cần phải khảo sát, vì vậy tạo điều kiện thuận lợi cho việc tìm phương án tách hợp lý.

4. Đã đề xuất thuật toán dùng để phân tích và tổng hợp các hệ thống tinh chế lớn: nguyên tắc chia nhỏ bài toán. Thuật toán này cho phép tăng khả năng hội tụ, giảm khối lượng và thời gian tính toán.

6. Ý nghĩa và giá trị thực tiễn của đề tài

1. Mô hình tổng quát của tháp chung luyện đã cho phép khảo sát chi tiết hệ dung dịch etanol - nước và các cấu tử tạp chất cũng như các hệ thống dùng để tách hỗn hợp này.

2. Do hệ dung dịch etanol - nước và các cấu tử tạp chất nhận được bằng phương pháp lên men là hệ dung dịch điển hình không lý tưởng nên các kết quả nghiên cứu nhận được cho hệ này có thể áp dụng được cho các hệ dung dịch nhiều cấu tử khác.

3. Đã tiến hành tổng hợp các sơ đồ tách hợp lý cho quá trình tinh chế áp dụng cho sản xuất cồn thực phẩm chất lượng cao và giảm được tiêu hao năng lượng tính trên một đơn vị sản phẩm.

4. Nguyên tắc tách hỗn hợp nhiều cấu tử theo nhóm tạo điều kiện thuận lợi cho tính toán, thiết kế và tối ưu hoá các hệ thống tách hỗn hợp nhiều cấu tử.

5. Thuật toán chia nhỏ bài toán khi giải các mô hình của các hệ lớn cho phép giảm được thời gian tính toán và tăng khả năng hội tụ.

CHƯƠNG 1 - TỔNG QUAN

1.1. Hệ dung dịch nhiều cấu tử

Một trong những hỗn hợp nhiều cấu tử thường gặp trong thực tế sản xuất là các dung dịch nhận được bằng các quá trình lên men, như hệ etanol - nước và các cấu tử tạp chất. Đây là dung dịch thực nhiều cấu tử rất điển hình và các cấu tử trong hệ có ảnh hưởng lẫn nhau hết sức phức tạp gây nhiều khó khăn

cho việc phân tách riêng các cấu tử. Hệ dung dịch này có thể bao gồm khoảng hơn 50 cấu tử [3] và gồm chủ yếu là các nhóm cấu tử sau: nhóm anđehyt, nhóm este, nhóm các axit và nhóm các rượu bậc cao. Trong hệ có khả năng tạo thành các hỗn hợp đẳng phí 2 cấu tử, hỗn hợp đẳng phí 3 cấu tử và trong hệ có thể xuất hiện các vùng dị thể 2 pha lỏng.

1.2. Chung luyện hỗn hợp nhiều cấu tử

Để tách các hệ dung dịch gồm n cấu tử, hệ thống thường phải có $(n-1)$ tháp chung luyện và tương ứng là $(n-1)$ thiết bị đun sôi đáy tháp và $(n-1)$ thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp. Khi đó, số lượng thiết bị phải sử dụng trong sơ đồ tách khá lớn và năng lượng tiêu tốn cho quá trình tách cũng sẽ rất lớn.

Tách hỗn hợp nhiều cấu tử bằng chung luyện có thể thực hiện theo nhiều lộ trình tách khác nhau. Đối với hệ dung dịch gồm 3 cấu tử thì sơ đồ tách sẽ có ít nhất là 2 tháp và sẽ có 3 phương án tách. Cho hỗn hợp 4 cấu tử, số lộ trình tách sẽ là 22, cho hỗn hợp 5 cấu tử, số lộ trình tách lên đến 119 [23]. Như vậy, khi hệ có nhiều cấu tử, số lượng các lộ trình tách sẽ rất lớn và quá trình tính toán sẽ rất phức tạp.

1.3. Tối ưu hoá quá trình phân tách hệ nhiều cấu tử

Để giảm kinh phí đầu tư cho hệ thống thiết bị tách cũng như nhằm giảm năng lượng tiêu tốn để thực hiện quá trình tách, cần thiết phải giảm đến mức có thể số lượng tháp chung luyện trong sơ đồ.

Khi tối ưu hoá quá trình cần phải tính đến nhiều chỉ tiêu. Tuy nhiên do biến động của giá năng lượng nên lượng hơi đốt tiêu tốn cho quá trình (tính trên một đơn vị sản phẩm) đã được lựa chọn làm chỉ tiêu tối ưu. Trong quá trình tinh chế, tiêu hao năng lượng chủ yếu là do cấp nhiệt để đun bay hơi dung dịch ở đáy của các tháp. Khi các tháp chung luyện làm việc ở các áp suất khác nhau, có thể sử dụng hơi đi ra trên đỉnh của tháp này làm chất tải nhiệt để cấp nhiệt cho đáy của tháp kia. Như vậy, để đạt được hiệu suất sử dụng nhiệt cao cần phải tổng hợp được các hệ thống tách có kết nối nhiệt hợp lý giữa các tháp.

CHƯƠNG 2 – PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Xây dựng mô hình tổng quát của tháp chung luyện

2.1.1. Xác định cân bằng pha lỏng-hơi của hệ dung dịch nhiều cấu tử

2.1.1.1. Xác định cân bằng pha lỏng – hơi của hệ dung dịch nhiều cấu tử bằng phương pháp thực nghiệm.

Đã tiến hành thiết kế và chế tạo bộ thiết bị thí nghiệm xác định cân bằng pha lỏng - hơi của dung dịch. Tuy nhiên, khi số cấu tử của hệ ≥ 4 , xác định cân bằng pha lỏng – hơi của hệ thường gặp rất nhiều khó khăn và có độ chính xác không cao.

2.1.1.2. Xác định cân bằng pha của hệ dung dịch nhiều cấu tử bằng phương pháp lập mô hình

2.1.1.2.1. Lựa chọn mô hình cân bằng pha lỏng – hơi cho hệ nhiều cấu tử

Các mô hình xác định cân bằng lỏng – hơi đều có nhiệm vụ xác định hệ số hoạt độ của cấu tử i trong pha lỏng γ_i . Trong đó, mô hình UNIFAC tương đối đơn giản, dễ sử dụng, các thông số của mô hình được xác định dựa vào các số liệu cân bằng pha lỏng – hơi của các hệ hai cấu tử và được cập nhật thường xuyên và có thể dùng để dự đoán cân bằng pha của các hệ có phân lớp lỏng – lỏng.

* Mô hình UNIFAC được thể hiện qua các phương trình sau [1]

Theo mô hình cân bằng pha UNIFAC, hệ số hoạt độ bao gồm hai phần: phần tổ hợp và phần dư:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2-5)$$

- Phần tổ hợp trong hệ số hoạt độ của cấu tử i được tính theo công thức:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (2-6)$$

- Phần dư của hệ số hoạt độ của nhóm k được tính theo công thức:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (2-7)$$

+ $\Gamma_k, \Gamma_k^{(i)}$: hệ số hoạt độ trong phần dư của nhóm k trong dung dịch nhiều cấu tử và trong dung dịch chỉ chứa 1 cấu tử i .

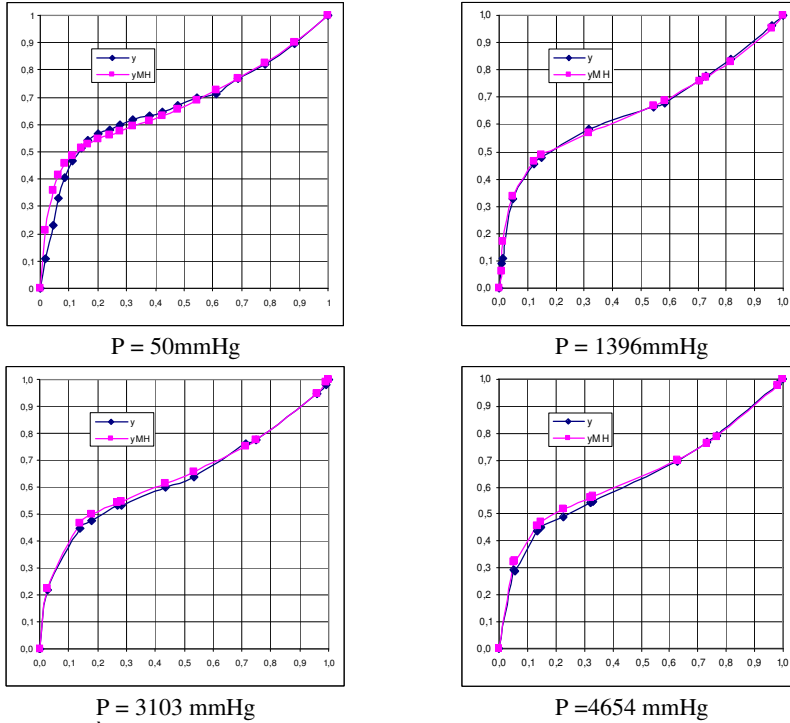
$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{nk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right) \right] \quad (2-8)$$

Ở đây $\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right)$ với a_{nm} : thông số tương tác nhóm (2-9)

Các thông số θ_m và a_{mn} của mô hình UNIFAC được xác định chỉ dựa vào các số liệu cân bằng pha của các hệ hai cấu tử.

2.1.1.2.2. Kiểm chứng mô hình cân bằng pha lỏng – hơi UNIFAC

a). Hệ etanol – nước ở các áp suất khác nhau [57]:



Hình 2-4. Đồ thị so sánh các giá trị cân bằng lỏng - hơi dự đoán bằng mô hình với các giá trị thực nghiệm của hỗn hợp etanol - nước ở các áp suất khác nhau.

b). Hệ 3 cấu tử ở các áp suất khác nhau:

Bảng 2-1. So sánh các giá trị cân bằng lỏng - hơi dự đoán bằng mô hình với các giá trị thực nghiệm của hỗn hợp etanol(1)- nước(2)-dietyl ete(3) ở các áp suất khác nhau.

P (at)	x			yTN			yMH			Sai số %
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	
1,84	0,234	0,008	0,758	0,514	0,074	0,412	0,51	0,07	0,42	1
	0,476	0,017	0,507	0,567	0,116	0,317	0,55	0,13	0,32	3
	0,689	0,06	0,251	0,491	0,345	0,164	0,5	0,35	0,15	2
	0,613	0,074	0,313	0,426	0,424	0,15	0,43	0,42	0,15	1
	0,509	0,039	0,452	0,477	0,216	0,307	0,49	0,24	0,27	3
	0,412	0,03	0,558	0,47	0,27	0,26	0,45	0,26	0,29	4
	0,477	0,27	0,253	0,226	0,693	0,081	0,21	0,71	0,09	7

	0,176	0,013	0,811	0,306	0,38	0,314	0,3	0,39	0,31	2
	0,307	0,023	0,67	0,387	0,388	0,225	0,38	0,39	0,22	2
	0,447	0,368	0,185	0,203	0,733	0,064	0,2	0,74	0,06	1
	0,507	0,32	0,173	0,217	0,702	0,081	0,21	0,71	0,08	3
4,09	0,115	0,004	0,881	0,336	0,111	0,553	0,36	0,11	0,53	7
	0,546	0,028	0,426	0,597	0,124	0,279	0,56	0,16	0,29	6
	0,833	0,027	0,14	0,737	0,122	0,141	0,75	0,12	0,13	2
	0,822	0,04	0,138	0,696	0,178	0,126	0,71	0,18	0,11	2
	0,778	0,084	0,138	0,592	0,337	0,071	0,59	0,33	0,08	0
	0,56	0,062	0,378	0,482	0,311	0,207	0,49	0,28	0,23	2
	0,698	0,063	0,239	0,57	0,245	0,185	0,57	0,26	0,17	0
	0,721	0,074	0,205	0,575	0,272	0,153	0,57	0,29	0,14	1
	0,664	0,087	0,249	0,48	0,306	0,214	0,5	0,33	0,17	4
	0,521	0,009	0,47	0,63	0,032	0,338	0,61	0,05	0,34	3
	0,476	0,01	0,514	0,574	0,054	0,372	0,58	0,06	0,36	1
	0,517	0,069	0,414	0,431	0,338	0,231	0,45	0,31	0,24	4
	0,642	0,13	0,228	0,427	0,386	0,187	0,43	0,42	0,15	1
	0,581	0,015	0,404	0,645	0,063	0,292	0,62	0,07	0,31	4

c). Hệ 3 cấu tử có vùng hai pha lỏng:

Bảng 2-2. So sánh các giá trị cân bằng lỏng - hơi dự đoán bằng mô hình với các giá trị thực nghiệm của hỗn hợp etanol(1) - etyl axetat(2) - nước(3) ở vùng hai pha lỏng.

x			y _{TN}			y _{MH}			Sai số (%)
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(2)
0,22	0,27	0,51	0,21	0,45	0,34	0,2	0,49	0,31	9
0,21	0,21	0,58	0,2	0,47	0,33	0,21	0,48	0,31	2
0,16	0,12	0,72	0,21	0,42	0,37	0,2	0,42	0,38	0
0,19	0,43	0,38	0,16	0,54	0,3	0,16	0,53	0,31	2
0,15	0,32	0,53	0,15	0,5	0,35	0,17	0,53	0,3	6
0,12	0,34	0,54	0,14	0,55	0,31	0,14	0,55	0,31	0
0,18	0,23	0,59	0,2	0,5	0,3	0,2	0,5	0,3	0

d). Hệ 4 cấu tử:

Bảng 2-3. So sánh các giá trị cân bằng lỏng - hơi dự đoán bằng mô hình với các giá trị thực nghiệm của hỗn hợp etanol(1) - metanol(2) - propanol(3) - nước(4).

x				y _{TN}				y _{MH}				Sai số (%)
(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(2)
0,062	0,75	0,033	0,155	0,041	0,867	0,015	0,077	0,047	0,862	0,014	0,077	1
0,069	0,708	0,048	0,175	0,055	0,835	0,018	0,092	0,054	0,834	0,021	0,090	0
0,086	0,522	0,102	0,29	0,08	0,733	0,05	0,137	0,079	0,699	0,056	0,166	5
0,131	0,455	0,165	0,249	0,125	0,594	0,083	0,198	0,116	0,633	0,082	0,169	6

0,124	0,43	0,164	0,282	0,123	0,628	0,084	0,165	0,114	0,611	0,086	0,188	3
0,092	0,402	0,184	0,322	0,095	0,597	0,107	0,201	0,089	0,593	0,104	0,215	1
0,093	0,385	0,186	0,336	0,103	0,562	0,089	0,246	0,092	0,577	0,107	0,224	3
0,089	0,376	0,225	0,31	0,095	0,563	0,116	0,226	0,086	0,568	0,124	0,222	1
0,089	0,361	0,155	0,395	0,102	0,604	0,104	0,19	0,095	0,557	0,102	0,246	8
0,124	0,343	0,217	0,316	0,135	0,532	0,127	0,206	0,122	0,528	0,121	0,230	1
0,12	0,323	0,232	0,325	0,13	0,505	0,135	0,23	0,120	0,507	0,132	0,241	0
0,07	0,264	0,243	0,423	0,084	0,443	0,172	0,301	0,079	0,453	0,165	0,304	2
0,061	0,251	0,231	0,457	0,09	0,468	0,18	0,262	0,072	0,441	0,168	0,319	6
0,062	0,238	0,237	0,463	0,081	0,402	0,178	0,339	0,074	0,425	0,174	0,327	5
0,064	0,232	0,236	0,468	0,087	0,401	0,17	0,342	0,077	0,417	0,176	0,331	4
0,101	0,228	0,274	0,397	0,125	0,392	0,185	0,298	0,113	0,400	0,178	0,310	2
0,087	0,19	0,283	0,44	0,118	0,376	0,211	0,295	0,103	0,352	0,199	0,346	7
0,064	0,142	0,301	0,493	0,094	0,294	0,25	0,362	0,083	0,285	0,237	0,396	3
0,076	0,142	0,31	0,472	0,108	0,286	0,243	0,363	0,096	0,282	0,234	0,388	2

Các kết quả khảo sát ở trên cho thấy mô hình cân bằng pha UNIFAC đã chọn có độ tin cậy cao (sai số lớn nhất giữa các kết quả nhận được từ mô hình với các số liệu thực nghiệm là 9%), và có thể được sử dụng để tính toán các quá trình chưng luyện dùng để phân tách hệ nhiều cấu tử.

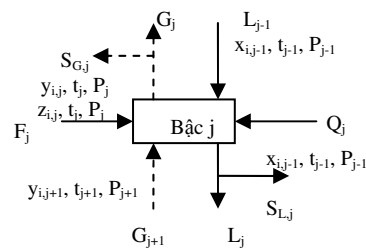
2.1.1.2.3. Dự đoán cân bằng lỏng hơi của hệ nhiều cấu tử: nước(1) - etanol(2) - metanol(3) – isopropanol (4) - iso butanol(5) - iso amyl ancohol(6).

Do không có các số liệu thực nghiệm về cân bằng pha lỏng – hơi của hệ trên nên các số liệu này sẽ được kiểm chứng một cách gián tiếp khi kiểm chứng sự tương thích của mô hình tổng quát của tháp chưng luyện bằng phương pháp thực nghiệm.

2.1.2. Xây dựng mô hình tổng quát tháp chưng luyện nhiều cấu tử

2.1.2.2. Mô hình tổng quát tháp chưng luyện nhiều cấu tử

Sơ đồ nguyên lý các dòng vào và dòng ra của một bậc cân bằng pha (đĩa lý thuyết) được thể hiện trên hình 2-5. Mô hình tổng quát của tháp chưng luyện sẽ gồm N bậc cân bằng pha kết nối với nhau bằng các dòng vật chất và các dòng năng lượng.



Hình 2-5. Sơ đồ nguyên lý của bậc cân bằng pha

Kết quả tính toán trên từng bậc lý thuyết sẽ cho biết phân bố nhiệt độ, phân bố nồng độ các cấu tử trong pha lỏng và pha hơi và các thông số khác của quá trình diễn ra trong tháp. Các phương trình cân bằng vật chất, cân bằng pha và cân bằng nhiệt lượng cho một bậc cân bằng:

a. Các phương trình cân bằng vật chất Cho cấu tử $i = 1 \dots k$ và bậc thứ j :

$$L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + G_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j \cdot z_{i,j} - (L_j + S_{L,j}) \cdot x_{i,j} - (G_j + S_{G,j}) \cdot y_{i,j} = 0 \quad (2-10)$$

b. Các phương trình cân bằng pha Cho cấu tử $i = 1 \dots k$ và bậc thứ j :

$$y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \text{ với } K_{i,j} = f(t_{i,j}, p_j, x_{i,j}, y_{i,j}) \quad (2-11)$$

Ở đây, $K_{i,j}$ - hằng số cân bằng pha của cấu tử i trên bậc thứ j , được xác định theo mô hình cân bằng pha UNIFAC.

Phương trình tổng nồng độ phần mol của các cấu tử trong pha lỏng và pha hơi: Cho cấu tử $i = 1 \dots k$ trên bậc thứ j : $\sum_{i=1}^k x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad \sum_{i=1}^k y_{i,j} - 1.0 = 0$

c. Phương trình cân bằng entalpy

$$L_{j-1} \cdot h_{L,j-1} + G_{j+1} \cdot h_{G,j+1} + F_j \cdot h_{F,j} - (L_j + S_{L,j}) \cdot h_{L,j} - (G_j + S_{G,j}) \cdot h_{G,j} + Q_j = 0 \quad (2-12)$$

$h_{L,j} = f(t_j, p_j, x_{i,j})$ và $h_{G,j} = f(t_j, p_j, y_{i,j})$ là entalpy riêng của pha lỏng và pha hơi tại bậc thứ j . Cho tháp chưng luyện gồm n bậc cân bằng kết nối với nhau, mô hình của tháp sẽ bao gồm $N(2k+3)$ phương trình. Hệ phương trình trên được gọi là hệ phương trình MESH. Trong đại đa số các trường hợp, hệ phương trình MESH là hệ phi tuyến.

2.1.3. Thủ tục giải hệ phương trình MESH

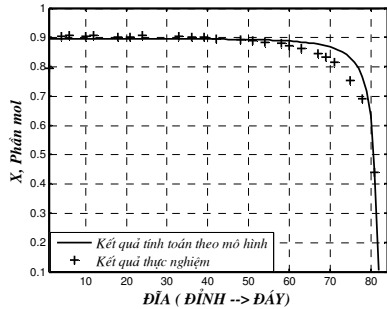
Với sự trợ giúp của máy tính hiện đại, các phương trình của hệ phương trình MESH của tháp chưng luyện có thể được giải đồng thời cho tất cả các đĩa của tháp bằng phương pháp Newton – Raphson.

2.2. Kiểm chứng sự phù hợp của mô hình tháp chưng luyện nhiều cấu tử bằng thực nghiệm. Hệ dung dịch dùng để tiến hành thí nghiệm kiểm chứng là hệ etanol - nước và các tạp chất nhận được bằng phương pháp lên men.

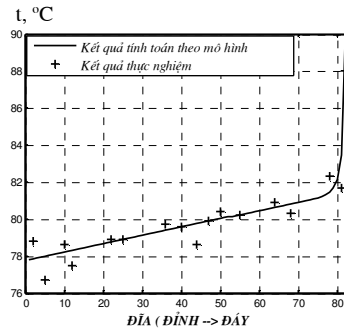
2.2.1. Các phương pháp phân tích. Nồng độ etanol được xác định bằng thiết bị đo tỷ trọng DMA 4500, tại phòng thí nghiệm công nghệ lọc dầu và xúc tác, trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội. Nồng độ các cấu tử có nồng độ thấp được xác định bằng phương pháp sắc ký khí, tại Trung tâm đào tạo và phát triển sắc ký, Trường ĐHBK Hà Nội và Công ty cổ phần cồn - rượu Hà Nội.

2.2.2. Xác định nồng độ etanol, nhiệt độ, nồng độ của một số cấu tử tạp chất trên các đĩa thực tế của tháp chưng luyện. Tháp dùng để tiến hành thí nghiệm là tháp loại đĩa lỗ có ống chảy truyền, đường kính $D = 300\text{mm}$, chiều cao $H = 21\text{m}$, gồm 82 đĩa thực tế, làm việc ở chế độ hồi lưu hoàn toàn. Theo chiều cao của tháp, có 26 điểm lấy mẫu gồm 24 mẫu dạng lỏng và 2 mẫu dạng hơi. Đoạn luyện có 60 đĩa thực tế, khoảng cách giữa các đĩa 200mm. Có 16 điểm để đo nhiệt độ trên thân tháp bằng cảm ứng nhiệt PT100 với sai số $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

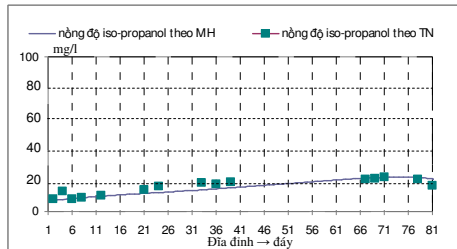
Các kết quả thực nghiệm và tính toán theo mô hình được thể hiện trên các hình 2-8, 2-9, 2-11 và 2-12, cho thấy phân bố của các tạp chất xác định bằng thực nghiệm và tính theo mô hình phù hợp với nhau khá tốt. Sai số lớn nhất là 5,5%.



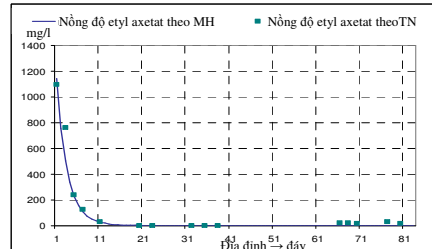
Hình 2-8. Phân bố nồng độ etanol theo chiều cao tháp



Hình 2-9. Phân bố nhiệt độ theo chiều cao tháp



Hình 2-11. Phân bố nồng độ iso-propanol theo chiều cao tháp



Hình 2-12. Phân bố nồng độ etyl axetat theo chiều cao tháp

Các kết quả trên cũng cho thấy mô hình UNIFAC được sử dụng để lập mô hình MESH có độ tin cậy cao. Sự phù hợp của mô hình MESH của tháp chưng luyện nhiều cấu tử cho phép sử dụng mô hình này cho các nghiên cứu tiếp theo.

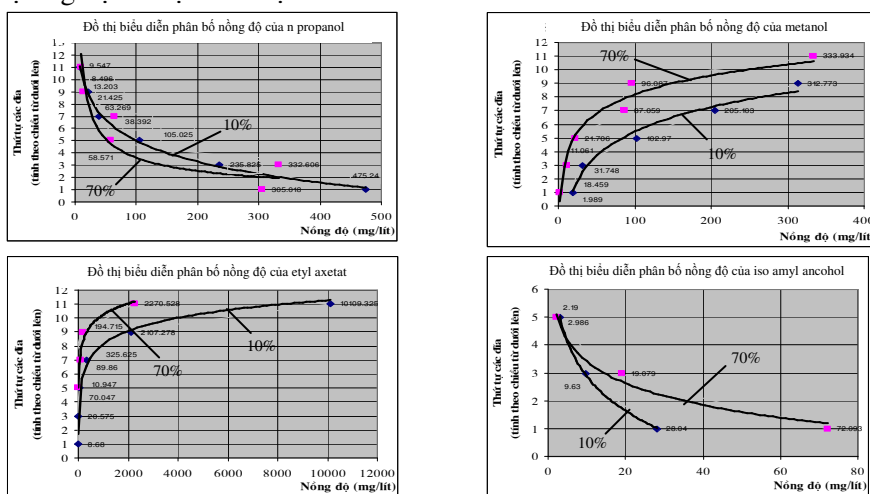
CHƯƠNG 3 - KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Nghiên cứu phân loại các nhóm cấu tử trong hỗn hợp etanol - nước sản xuất bằng phương pháp lên men

3.1.1 – Nghiên cứu bằng phương pháp thực nghiệm. Nghiên cứu hành vi của các cấu tử của hệ bằng thực nghiệm cho hai hệ dung dịch etanol - nước - các tạp chất lên men từ tinh bột và rỉ đường.

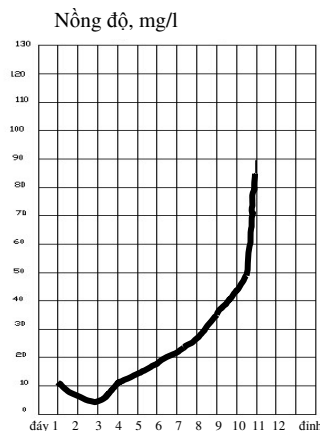
3.1.1.2. Phân bố nồng độ của các tạp chất theo chiều cao của tháp chưng luyện trong quá trình tinh chế

3.1.1.2.1. Phân bố nồng độ của các tạp chất cho hệ dung dịch lên men từ rỉ đường. Tiến hành thí nghiệm trong tháp thí nghiệm loại chóp, đường kính $\Phi = 50$ mm, số đĩa thực tế $N_{TT} = 11$ đĩa. Hỗn hợp etanol-nước có nồng độ đầu 10% và 70% thể tích. Lấy mẫu trên các đĩa 1, 3, 5, 7, 9, 11 (tính từ trên xuống). Nồng độ của các tạp chất metanol, n-propanol, isobutanol, iso amyl ancolol, etyl axetat được xác định bằng phương pháp sắc ký khí. Các kết quả thực nghiệm được thể hiện trên hình 3-3.



Hình 3-3. Các đồ thị biểu diễn phân bố nồng độ của các cấu tử theo chiều cao của tháp. Hỗn hợp đầu có nồng độ etanol 10% và 70%.

Các kết quả thực nghiệm cho thấy hành vi của các tạp chất phụ thuộc vào nồng độ của etanol. Ví dụ, khác với thông thường, nếu chọn chế độ tinh chế không hợp lý, metanol có thể xuất hiện cả ở dưới đáy tháp (hình 3-4). Để có thể mở rộng phạm vi nghiên cứu, phần nghiên cứu tiếp theo về hành vi của các cấu tử sẽ được thực hiện dựa vào mô hình tổng quát của tháp chưng luyện.



Hình 3-4. Đồ thị biểu diễn phân bố nồng độ metanol trong tháp tinh chế cồn.

3.1.2. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện để nghiên cứu hành vi của một số cấu tử trong hệ

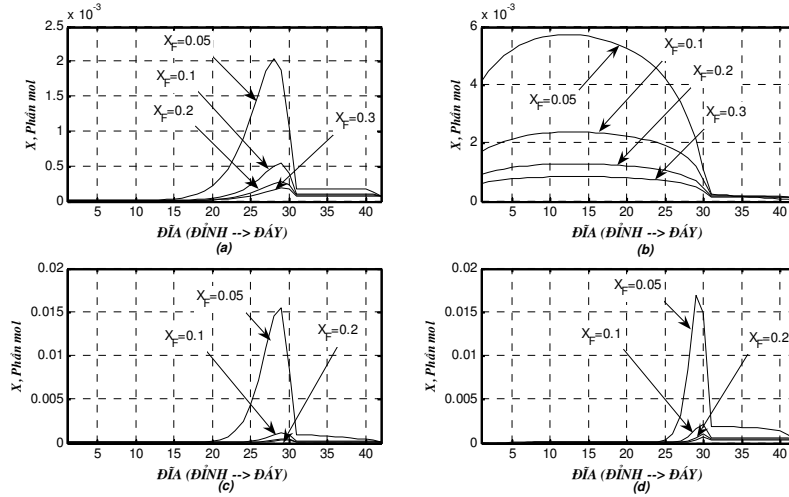
3.1.2.1. Nghiên cứu hành vi và các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của các cấu tử etyl axetat, andehyt axetic. Được thực hiện trong tháp mô hình gồm 40 đĩa lý thuyết, hỗn hợp đầu được đưa vào tháp ở đĩa thứ 31, tháp làm việc ở áp suất khí quyển. Dòng hỗn hợp đầu có nhiệt độ 75°C và áp suất 2 atm. Hỗn hợp đầu có thành phần các cấu tử: etyl axetat: $5 \cdot 10^{-5}$, andehyt axetic: $5 \cdot 10^{-5}$ phần mol và có nồng độ etanol khác nhau.

Các kết quả cho thấy hành vi của các cấu tử trên phụ thuộc vào nồng độ etanol trong hỗn hợp đầu và vào chỉ số hồi lưu. Hành vi của các cấu tử trong hỗn hợp phụ thuộc không nhiều vào vị trí của đĩa tiếp liệu. Các cấu tử trên trong quá trình tinh chế luôn tập trung ở trên đỉnh tháp.

3.1.2.2. Nghiên cứu hành vi và các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của cấu tử axit axetic. Các nghiên cứu cho thấy nồng độ etanol và chỉ số hồi lưu ít ảnh hưởng đến hành vi của cấu tử này. Cấu tử này luôn tập trung ở đáy tháp.

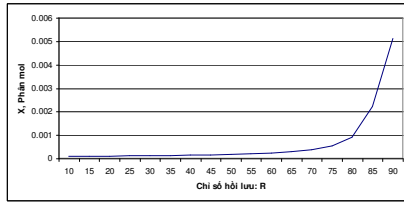
3.1.2.3. Nghiên cứu hành vi và các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của các cấu tử n-propanol, iso-propanol, iso-butanol, iso amyl ancohol (hỗn hợp dầu fusel). Để nghiên cứu hành vi của các cấu tử trên đã sử dụng hỗn hợp đầu vào tháp với lưu lượng $F = 1 \text{ kmol/s}$, nhiệt độ là 65°C . Tháp gồm 40 đĩa lý thuyết. Các kết quả nghiên cứu cho thấy hành vi của các cấu tử có trong hỗn

hợp dầu fusel phụ thuộc nhiều vào của nồng độ etanol và nồng độ của các cấu tử này đạt cực đại tại đĩa thứ 28 tính từ trên xuống (hình 3-16).

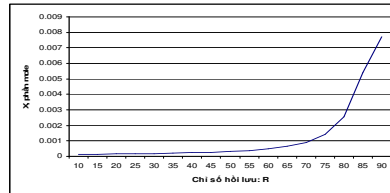


Hình 3-16. Ảnh hưởng của nồng độ etanol trong hỗn hợp dầu, $R=4$.
(a). *n*-propanol; (b). *iso*-propanol; (c). *iso*-butanol; (d). *iso* amyl ancohol

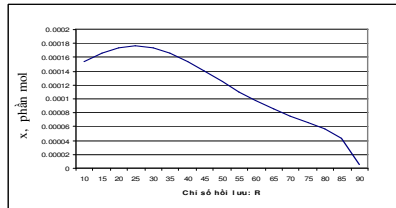
Nghiên cứu ảnh hưởng của chỉ số hồi lưu cho thấy chỉ số hồi lưu hợp lý là $R = 25$ (hình 3-19, 3-20, 3-21, 3-22).



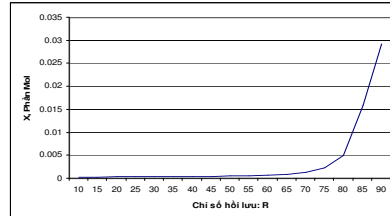
Hình 3-19. Ảnh hưởng của chỉ số hồi lưu tới phân bố nồng độ *n*-propanol trong dầu fusel



Hình 3-20. Ảnh hưởng của của chỉ số hồi lưu tới phân bố nồng độ của *iso*-butanol trong dầu fusel

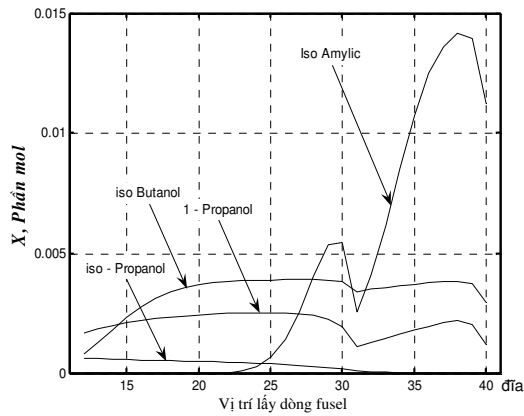


Hình 3-21. Ảnh hưởng của chỉ số hồi lưu tới phân bố nồng độ *iso*-propanol trong dầu fusel.



Hình 3-22. Ảnh hưởng của chỉ số hồi lưu tới phân bố nồng độ *iso* amyl ancohol trong dầu fusel

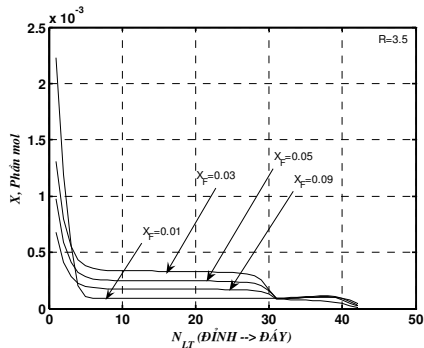
Kết quả nghiên cứu (hình 3-23) cho thấy hỗn hợp dầu fusel thường tập trung tại giữa tháp khoảng gần vị trí đĩa tiếp liệu.



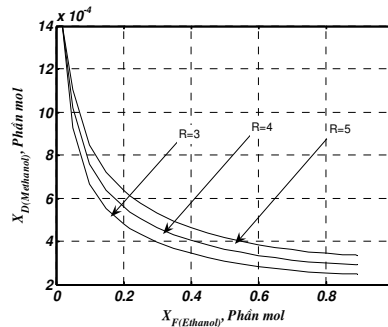
Hình 3-23. Ảnh hưởng của vị trí lấy dầu Fusel tới nồng độ các tạp chất trong hỗn hợp dầu fusel.

3.1.2.4. Nghiên cứu hành vi và các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của cấu tử metanol. Nghiên cứu được thực hiện trong tháp mô hình gồm 40 đĩa lý thuyết (đoạn chưng: 10 đĩa), $P = 1$ bar, hỗn hợp đầu $F = 1$ (kmol/s), 60°C , $x_{F(\text{metanol})} = 7.10^{-5}$ phần mol, chỉ số hồi lưu $R = 3,5$. Các kết quả cho thấy:

- Metanol luôn tập trung tại khu vực có nồng độ ethanol lớn trên đỉnh (hình 3-26, 3-27). Như vậy để đảm bảo chất lượng cao của sản phẩm, có thể tiến hành chưng luyện ở nồng độ ethanol gần điểm đẳng phí của nó với nước, $X_F=96\%V$ ($X_F=0,89$ phần mol) và lấy sản phẩm ở đáy tháp (vùng nồng độ metanol thấp).

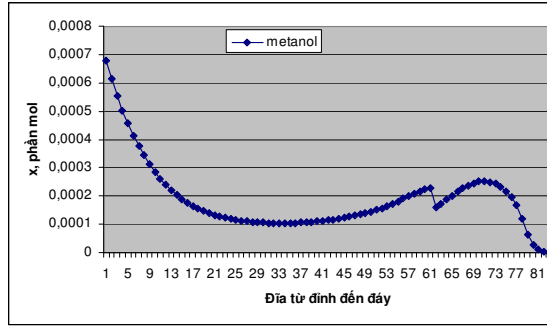


Hình 3-26. Phân bố nồng độ metanol tại $R = 3,5$, $x_{F(\text{Metanol})} = 7.10^{-5}$, các nồng độ $x_{F(\text{etanol})}$ khác nhau



Hình 3-27. Quan hệ giữa nồng độ metanol ở đỉnh tháp và nồng độ ethanol trong hỗn hợp đầu. Tại tỷ lệ $D/F=5\%$; $x_{F(\text{Metanol})} = 7.10^{-5}$

- Ở một số điều kiện nhất định, ($x_{\text{etanol}} = 0,12$ phần mol, tháp gồm 83 đĩa, 11 đĩa đoạn chung, tỷ số $D/F = 0,4105$, cấu tử metanol có thể xuất hiện cả ở trên đỉnh và dưới đáy tháp (hình 3-27b).



Hình 3-27b. Phân bố nồng độ của tạp metanol trong tháp tinh chế.

Từ các kết quả nghiên cứu về hành vi của các cấu tử trong hệ etanol - nước và tạp chất, có thể phân loại các cấu tử trong hệ thành các nhóm sau đây:

a. *Nhóm tạp chất đầu*: có hệ số bay hơi K lớn hơn so với hệ số bay hơi của etanol tại mọi nồng độ của etanol. Các cấu tử của nhóm này luôn tập trung tại đỉnh của tháp chưng luyện. Các cấu tử điển hình của nhóm này là: andehyt axetic, etyl axetat...

b. *Nhóm tạp chất cuối*: có độ bay hơi thường xuyên nhỏ hơn độ bay hơi của etanol tại mọi nồng độ của etanol. Các cấu tử của nhóm này luôn tập trung ở đáy của tháp chưng luyện. Các cấu tử điển hình của nhóm này là axit axetic, fufurol...

c. *Nhóm tạp trung gian*: độ bay hơi của các cấu tử của nhóm này phụ thuộc vào nồng độ etanol. Khi nồng độ etanol cao, độ bay hơi của các cấu tử của nhóm này nhỏ hơn độ bay hơi của etanol. Ngược lại, khi nồng độ etanol nhỏ, độ bay hơi của các cấu tử này lại lớn hơn độ bay hơi của etanol. Vì vậy, các cấu tử của nhóm này sẽ tập trung tại vùng giữa tháp chưng luyện. Các cấu tử điển hình của nhóm này là iso amyl ancohol, iso butanol (có trong hỗn hợp dầu fusel).

d. *Nhóm các tạp vòng quanh*: có độ bay hơi thay đổi theo nồng độ của etanol nhưng theo chiều ngược lại với nhóm tạp trung gian. Khi nồng độ etanol cao, độ bay hơi của các cấu tử của nhóm này cao hơn độ bay hơi của etanol. Khi nồng độ etanol nhỏ, độ bay hơi của các cấu tử này lại nhỏ hơn độ bay hơi của etanol. Vì vậy, các cấu tử của nhóm này có thể tập trung ở trên đỉnh hoặc ở dưới đáy của tháp chưng luyện tùy theo nồng độ etanol trong hỗn hợp.

Các kết quả nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của các nhóm cấu tử đã cho phép đề xuất chế độ tách từng nhóm cấu tử như sau:

- *Nhóm tạp chất đầu*: Tháp gồm 25-30 đĩa, cấp liệu ở đĩa 12 -15. Nồng độ etanol vào tháp từ 0,2 – 0,25 phần mol. Chỉ số hồi lưu $R = 20-25$.

- *Nhóm tạp chất cuối*: Tháp có 40-50 đĩa. Chỉ số hồi lưu $R=3,5$. Nồng độ etanol trong dòng hỗn hợp đầu $< 0,1$ phần mol.

- *Nhóm tạp trung gian*: Tháp có 40 đĩa lý thuyết, dòng hỗn hợp đầu vào tháp ở đĩa thứ 30, dòng hỗn hợp đỉnh lấy ra ở đĩa thứ 1, dòng hỗn hợp đáy lấy ra ở đĩa thứ 40, dòng sản phẩm lấy ở đĩa thứ 5, dòng dầu fusel lấy ra ở đĩa thứ 36, ở dạng lỏng với lưu lượng khoảng 0,04 - 0,045 kmol/s, chỉ số hồi lưu $R = 25$.

- *Nhóm các tạp vòng quanh*: Tháp có 40 đĩa lý thuyết, đoạn chung gồm 10 đĩa, nồng độ etanol trong hỗn hợp đầu khoảng 96%V, $R = 35 \div 40$.

Như vậy, hỗn hợp nhiều cấu tử có thể tách được trong hệ thống tinh chế theo các nhóm các cấu tử có hành vi tương tự nhau. Có thể đề xuất nguyên tắc tách hỗn hợp nhiều cấu tử theo nhóm sau đây:

3.2. Nguyên tắc tách hỗn hợp nhiều cấu tử theo nhóm

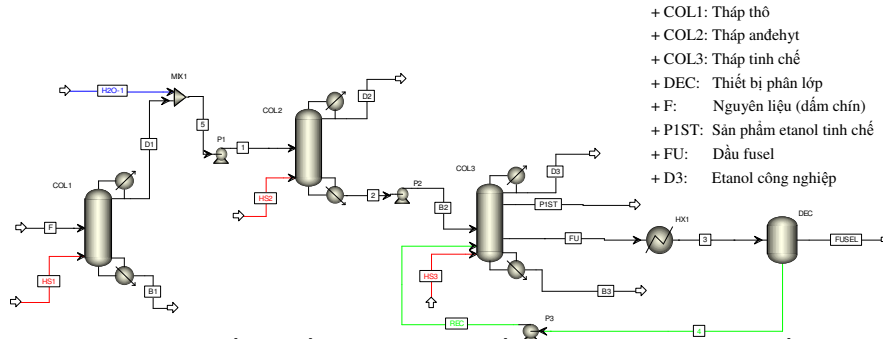
Theo nguyên tắc này, để đưa ra được sơ đồ tách hỗn hợp nhiều cấu tử cần thực hiện các bước sau đây:

1. Chọn cấu tử chính.
2. Nghiên cứu hành vi của các cấu tử trong hệ, từ đó phân loại các cấu tử trong hệ thành các nhóm cấu tử.
3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của từng nhóm cấu tử trong tháp chung luyện. Đề xuất chế độ tách hợp lý cho các nhóm cấu tử.

3.3. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chung luyện

3.3.1. Phân tích sơ đồ tách cơ sở gồm 3 tháp

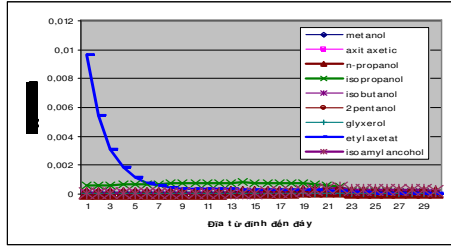
Đây là sơ đồ tinh chế đang được sử dụng tại Công ty Cổ phần cồn rượu Hà Nội (hình 3-33).



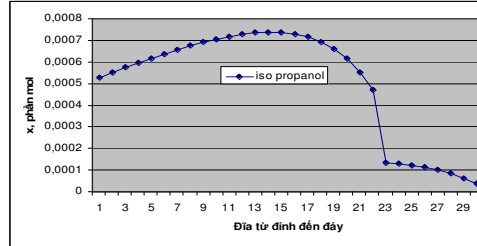
- + COL1: Tháp thô
- + COL2: Tháp andehyt
- + COL3: Tháp tinh chế
- + DEC: Thiết bị phân lớp
- + F: Nguyên liệu (dầm chín)
- + P1ST: Sản phẩm etanol tinh chế
- + FU: Dầu fusel
- + D3: Etanol công nghiệp

Hình 3-33. Sơ đồ hệ thống chưng luyện gồm 3 tháp làm việc ở áp suất thường

Các kết quả xác định phân bố nồng độ của các cấu tử trong các tháp được thể hiện trên các đồ thị hình 3-37, 3-38, 3-40.

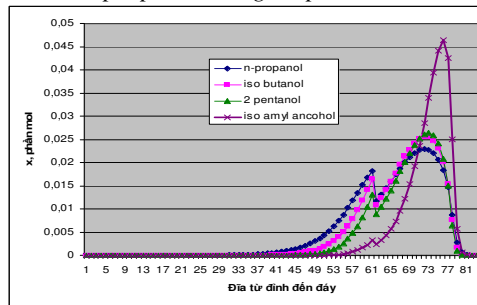


Hình 3-37. Phân bố nồng độ của các cấu tử trong tháp COL2.



Hình 3-38. Phân bố nồng độ của cấu tử iso propanol trong tháp COL2

Như vậy, trong tháp COL2 nhóm tạp chất đầu luôn tập trung trên đỉnh tháp và được tách ra (hình 3-37) tại đây. Hỗn hợp dầu fusel tập trung tại khu vực giữa tháp, gần đĩa tiếp liệu (hình 3-40). Tạp chất iso propanol chưa được tách triệt để trong tháp này (hình 3-38).



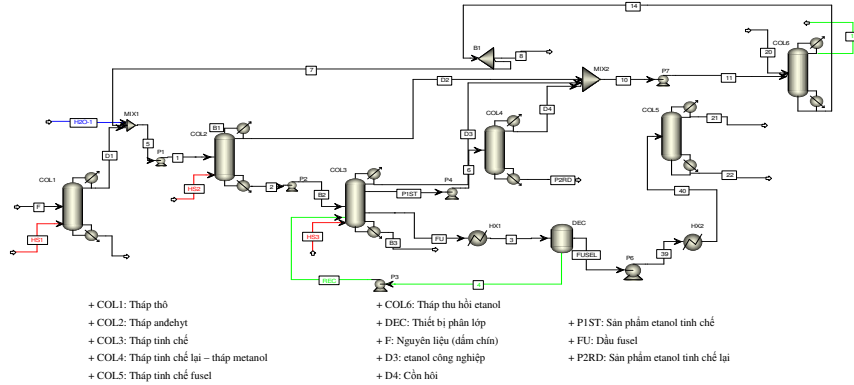
Hình 3-40. Phân bố nồng độ của các cấu tử chính trong hỗn hợp dầu fusel trong tháp tinh chế COL3

3.3.2. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện để tổng hợp các sơ đồ tinh chế gồm 4, 5, 6 tháp chưng luyện. Trong các sơ đồ này, tháp COL4 có nhiệm vụ tách tạp chất vòng quanh metanol. Khi năng suất của hệ lớn, dòng FUSEL sẽ được đưa đi tách tiếp để lấy sản phẩm phụ là hỗn hợp dầu fusel. Tinh chế hỗn hợp dầu fusel được tiến hành trong tháp fusel COL5. Tháp

COL6 thu hồi cồn từ hỗn hợp cồn đầu được sử dụng khi năng suất của hệ thống lớn.

3.3.3. Tổng hợp sơ đồ tinh chế gồm 6 tháp có dòng tuần hoàn (hình 3-44)

Dòng cồn thu hồi được cho quay tháp COL2 để tinh chế. Sơ đồ 6 tháp này đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về chất lượng của dòng sản phẩm phụ là dầu fusel và nâng cao hiệu suất thu hồi cồn từ hỗn hợp cồn đầu khi công suất lớn.



Hình 3-44. Sơ đồ tinh chế gồm 6 tháp có dòng tuần hoàn

Bảng 3-12. Thành phần các dòng vật liệu chính trong sơ đồ tinh chế gồm 6 tháp, làm việc ở áp suất thường, có kết nối dòng tuần hoàn.

Dòng Cấu tử (phần mol)	(F)	Sản phẩm (P1RD)	dầu fusel (22)	Sản phẩm (P2RD)
etanol	0,0637	0,8809	0,8793	0,8804
nước	0,936	0,1184	0,1203	0,11924
metanol	4,43E-02	2,87E-02	1,00E-05	1,00E-05
axit axetic	1,03E-02	1,95E-13	2,62E-15	2,13E-15
n-propanol	2,80E-02	9,60E-07	1,71E-06	1,11E-06
iso-propanol	2,81E-02	3,95E-04	4,05E-04	4,06E-04
iso-butanol	2,50E-05	1,26E-06	2,59E-08	1,51E-08
iso amyl ancohol	9,73E-02	2,62E-12	4,78E-12	3,06E-12
2-pentanol	2,46E-02	3,63E-10	8,19E-10	4,44E-10
glyxerol	3,15E-02	0	0	0
etyl axetat	5,00E-05	2,97E-07	2,68E-23	2,71E-23
Lưu lượng, kmol/s	0,5	0,02999	0,0292	0,0293
Nhiệt độ, °C	65	79,21	131,3	86,4

3.4. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện để tổng hợp sơ đồ tách có kết nối dòng nhiệt nhằm giảm năng lượng tiêu hao

3.4.1. Nguyên tắc tổng hợp sơ đồ tách có kết nối dòng nhiệt

Để giảm lượng hơi đốt tiêu tốn cần tiến hành khảo sát chế độ làm việc của các tháp ở các áp suất làm việc khác nhau, và tiến hành lựa chọn áp suất làm việc hợp lý cho từng tháp cũng như kết nối các tháp trong sơ đồ tinh chế bằng các dòng liên kết vật liệu và liên kết nhiệt. Để giải mô hình của hệ thống có liên kết nhiệt cần phải có thuật toán thích hợp cho các hệ lớn.

3.4.2. Ứng dụng thuật toán giải hệ lớn để nghiên cứu tổng hợp các sơ đồ tinh chế có kết nối nhiệt giữa các tháp

3.4.2.1. Thuật toán giải hệ lớn (hình 3-45):

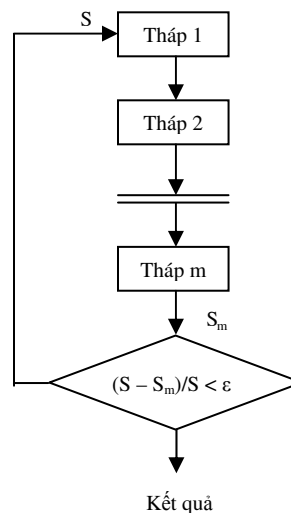
Bước 1: Ngắt các dòng vật liệu liên kết giữa các tháp.

Bước 2: Tính lần lượt từng tháp chưng luyện bằng các thuật toán đã chọn để giải mô hình MESH và lấy các thông số đầu ra của tháp trước làm các thông số đầu vào cho tháp sau.

Bước 3: Kiểm tra sự hội tụ của thuật toán theo chỉ tiêu:

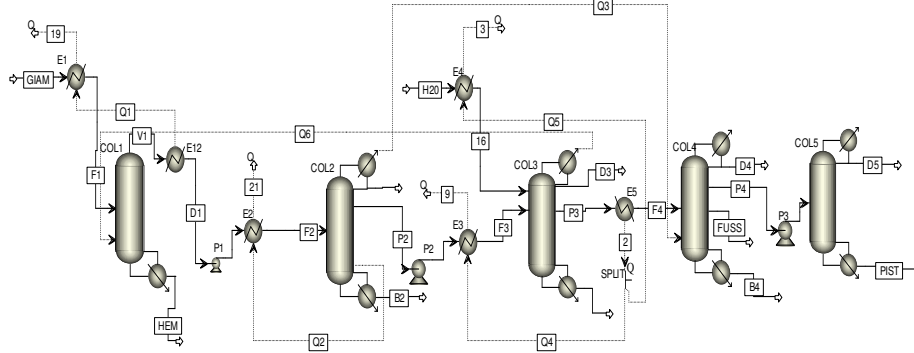
$$|S_{yеucau} - S_{tinhtoan}| \leq \varepsilon .$$

Ở đây thông số S là dòng ra của tháp cuối cùng được cho tuần hoàn về sơ đồ theo yêu cầu công nghệ.

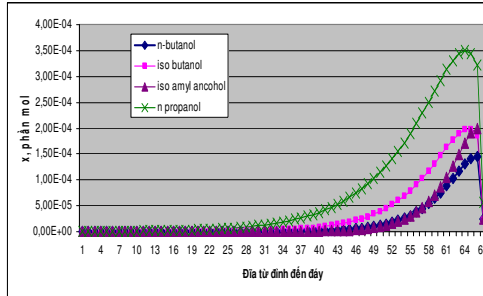


Hình 3-45. Sơ đồ khối của thuật toán giải hệ lớn

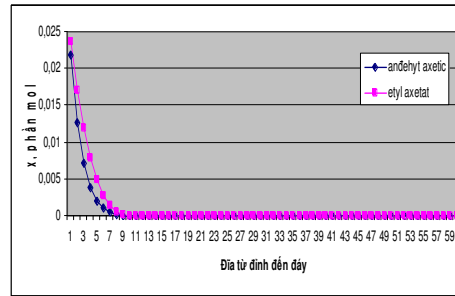
3.4.2.2. Tính toán kiểm tra sơ đồ tinh chế còn có kết nối nhiệt tại Công ty cổ phần mía đường Lam Sơn. Các tháp của sơ đồ này làm việc ở các áp suất khác nhau (hình 3-46). Các kết quả tính toán được thể hiện trên các hình 3-50, 3-53, 3-56, 3-57, 3-60. Các kết quả cho thấy nhiệt độ đỉnh và đáy của tháp T533, là tháp nâng cao nồng độ và tách một phần hỗn hợp dầu fusel, phù hợp với thực tế sản xuất. Phân bố nồng độ của các tạp chất và kết quả tính toán thành phần của các dòng vật liệu cũng cho thấy lấy tạp chất propanol tại đĩa 47-55 và fusel tại đĩa 37-45 khá hợp lý. Dòng sản phẩm đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về nồng độ của các tạp chất trung gian.



Hình 3-46. Mô hình sơ đồ tinh chế 5 tháp sơ đồ của Công ty cổ phần mía đường Lam Sơn Thanh Hoá



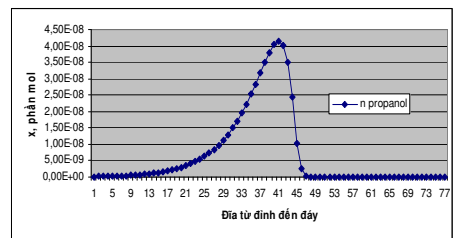
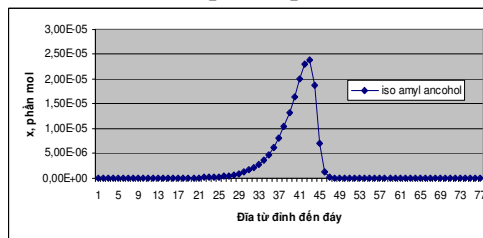
Hình 3-50. Phân bố nồng độ n-butanol, iso butanol, iso amyl alcohol, n-propanol trong tháp nâng cao nồng độ T533 theo mô hình.



Hình 3-53. Phân bố nồng độ andehyt axetic, etyl axetat trong tháp pha loãng T552 theo mô hình.

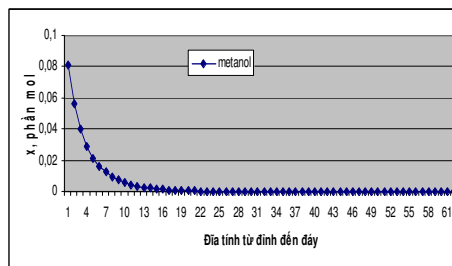
Trong tháp pha loãng T552, các tạp chất đầu andehyt axetic, etyl axetat tập trung trên đỉnh tháp (hình 3-53) và được tách ra khỏi hỗn hợp ở trên đỉnh tháp. Kết quả nhận được từ mô hình phù hợp với thực tế sản xuất.

Phân bố nồng độ n-propanol, iso amyl alcohol trong tháp tinh chế T557 (hình 3-56, 3-57) cho thấy việc lấy dòng n propanol tại đĩa 32-42, dầu fusel tại đĩa 57-47 khá phù hợp với thực tế.



Hình 3-56, 3-57. Phân bố nồng độ của iso amyl alcohol, n-propanol trong tháp tinh chế T557

Theo phân bố nồng độ (hình 3-60), trong tháp tách metanol T566, metanol tập trung trên đỉnh tháp nên dòng metanol tách ra ở đỉnh tháp là hợp lý.



Hình 3-60. Phân bố metanol trong tháp metanol T566

Các kết quả tính toán theo mô hình cho thấy chế độ làm việc thực tế của từng tháp hoàn toàn phù hợp với quy trình tách tạp chất theo nhóm. Như vậy có thể khẳng định áp dụng nguyên tắc tách theo nhóm đã tạo điều kiện thuận lợi cho việc tiến hành phân tích các sơ đồ tách hỗn hợp nhiều cấu tử phức tạp.

3.4.2.3. Tổng hợp một số sơ đồ tách với hiệu suất sử dụng năng lượng cao Nguyên tắc lựa chọn áp suất làm việc của các tháp tinh chế

Tháp thô COL1 luôn sử dụng hơi đốt trực tiếp và làm việc ở áp suất chân không để tránh đóng cặn trên các đĩa. Tháp anđehyt COL2 nên để làm việc ở áp suất dư do dòng hơi ở trên đỉnh lớn và lượng lỏng hồi lưu nhỏ. Tháp tinh chế COL3 nên để làm việc ở áp suất chân không để đảm bảo hương và vị của cồn thực phẩm. Tháp COL4 nên để làm việc ở áp suất dư do có năng suất hơi ở trên đỉnh lớn. Tháp COL5 cũng nên làm việc ở áp suất dư do nhiệt độ của hỗn hợp đầu fusel nhận được ở sơ đồ tách gồm 6 tháp làm việc ở áp suất thường khá cao (131°C). Tháp COL6 nên làm việc ở áp suất chân không do đã được bổ sung dòng nước nóng 90°C. Từ các nhận xét trên, sẽ tiến hành nghiên cứu thay đổi áp suất làm việc của từng tháp, lựa chọn áp suất làm việc hợp lý và kết nối nhiệt giữa các tháp (bảng 3-31, 3-32).

a. Phương án kết nối nhiệt 1: chỉ kết nối nhiệt cho các tháp COL4 và COL3

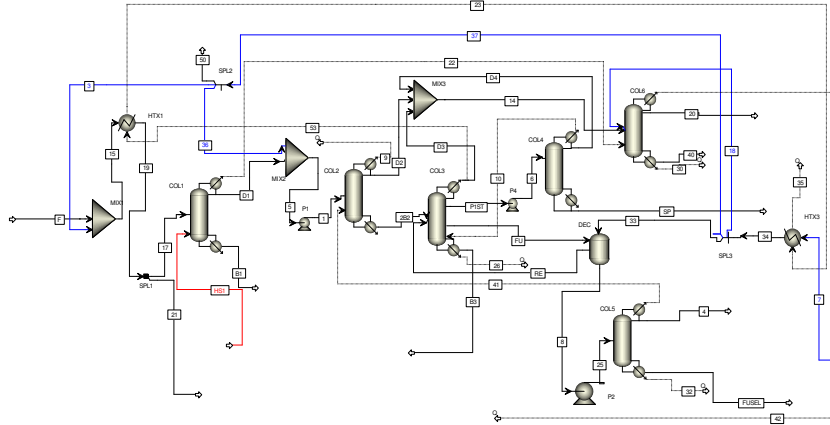
Bảng 3-31. Các thông số làm việc của các tháp theo các áp suất làm việc đã chọn trong phương án 1.

Phương án 1	COL1	COL2	COL3	COL4	COL5	COL6
P, bar	0,7	2,4	0,5	1,5	3	1
Nhiệt độ đỉnh, °C	70,702	101,552	61,081	88,1898	115,64	60,1362
Nhiệt ngưng tụ, MW	-3,3054	-0,2006	-6,6436	-7,65	-0,0237	-0,6298
Nhiệt độ đáy, °C	89,593	110,893	81,017	94,7909	128,03	63,5054

Hơi đốt, kmol/s	0,1					
Nhiệt đun sôi đáy tháp, MW		0,954	5,7	7,7858	0,0246	0,604

Phương án này cho thấy chỉ có thể sử dụng hơi đỉnh thấp của tháp COL4 để gia nhiệt cho đáy tháp COL3, lượng nhiệt tiết kiệm được chưa nhiều vì vậy, sẽ tiến hành tổng hợp sơ đồ theo phương án thứ 2.

b. Phương án kết nối nhiệt 2:



Hình 3-66. Sơ đồ 6 tháp làm việc ở các áp suất khác nhau và có kết nối nhiệt giữa các tháp theo phương án kết nối nhiệt 2

Bảng 3-32. Các thông số làm việc của các tháp trong sơ đồ hình 3-67 theo các áp suất làm việc đã chọn trong phương án 2.

Phương án 2	COL1	COL2	COL3	COL4	COL5	COL6
P, bar	0,7	1,5	0,6	1,5	3	0,5
Nhiệt độ đỉnh, °C	70,7	88,2	65,2	88,2	113,1	60,6
Nhiệt ngưng tụ, MW	-3,3047	-0,257	-6,6436	-6,2502	-0,6109	-0,6314
Nhiệt độ đáy, °C	89,6	97,1	85,5	88,3	123,9	63
Hơi đốt, kmol/s	0,1					
Nhiệt đun sôi đáy tháp, MW		0,6109	6,2502	6,3424	0,6113	0,604

Theo các kết quả nghiên cứu ở trên, phương án 2 sẽ được lựa chọn. Ở phương án này, lượng nhiệt tiêu tốn sẽ chỉ dùng cấp nhiệt cho đáy tháp COL1, COL4, COL5. Lượng hơi đốt tiêu tốn của phương án 2 là: 2,76 kg hơi/kg sản phẩm còn 96%V chất lượng cao.

Bảng 3-33. Chất lượng của các dòng sản phẩm xác định được theo sơ đồ trên hình 3-66

Dòng	SP	40	FUSEL
		Cồn thu hồi	Dầu fusel
etanol	0,8776	0,5018	2,42E-05
nước	0,122	0,4973	0,4791

metanol	1,22E-05	6,69E-04	1,19E-06
axit axetic	1,78E-14	2,90E-10	2,35E-06
n propanol	4,12E-06	4,49E-05	0,0013
iso propanol	4,10E-04	1,97E-04	5,81E-10
iso butanol	1,44E-07	3,01E-05	0,0399
iso amyl ancohol	1,04E-11	1,11E-06	0,2820
2 pentanol	1,19E-08	1,31E-05	0,1976
glyxerol	0	0	2,82E-11
etyl axetat	2,01E-20	3,44E-06	0
Lưu lượng, kmol/s	0,028	0,0116	4,34E-05
Nhiệt độ, °C	88,3	63	124

KẾT LUẬN

1. Đã lựa chọn và kiểm tra được mô hình cân bằng pha lỏng-hơi UNIFAC cho hệ hai và nhiều cấu tử. Mô hình này đã được kiểm tra theo các số liệu thực nghiệm của các hệ dung dịch hai cấu tử, ba cấu tử ở các áp suất khác nhau, các hệ có hai pha lỏng và các hệ bốn cấu tử. Các kết quả kiểm tra cho thấy mô hình có độ tin cậy cao.
2. Trên cơ sở mô hình cân bằng pha UNIFAC, đã tiến hành xây dựng được mô hình tổng quát của tháp chưng luyện nhiều cấu tử. Đã tiến hành kiểm tra sự tương thích của mô hình tổng quát của tháp chưng luyện bằng thực nghiệm trên hệ etanol - nước và các cấu tử tạp chất sản xuất bằng phương pháp lên men. Các kết quả cho thấy mô hình phù hợp rất tốt với thực nghiệm, vì vậy có thể sử dụng mô hình này cho các nghiên cứu cho các hệ khác nhau.
3. Đã tiến hành nghiên cứu hành vi của các tạp chất trong hệ etanol - nước - các cấu tử tạp chất bằng phương pháp thực nghiệm. Các kết quả cho thấy trong dung dịch thực nhiều cấu tử, các cấu tử có hành vi rất phức tạp và rất khó dự đoán trước được bằng các phương pháp lý thuyết. Do có các hạn chế và khó khăn về điều kiện thực nghiệm cho hệ dung dịch phức tạp nên các nghiên cứu tiếp theo sẽ được tiến hành bằng phương pháp sử dụng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện đã được kiểm chứng.
4. Đã tiến hành nghiên cứu hành vi của các tạp chất trong hệ etanol - nước và các cấu tử tạp chất dựa vào mô hình tổng quát của tháp chưng luyện. Các kết quả nghiên cứu cho phép chia các cấu tử của hệ etanol - nước và các cấu tử tạp

chất thành 4 nhóm cấu tử: nhóm tạp chất đầu, nhóm tạp chất cuối, nhóm tạp chất trung gian và nhóm tạp chất vòng quanh. Nguyên tắc chia nhóm các cấu tử của hệ nhiều cấu tử là một đóng góp mới của luận án.

5. Đã tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hành vi của các nhóm cấu tử. Các kết quả nghiên cứu cho phép đưa ra nguyên tắc tách hỗn hợp nhiều cấu tử theo nhóm. Kết quả này là một đóng góp mới của luận án, cho phép giảm đáng kể số phương án tách cần khảo sát, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tìm phương án tách hợp lý.

6. Sử dụng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện nhiều cấu tử và áp dụng nguyên tắc tách theo nhóm, đã tiến hành phân tích sơ đồ tách cơ bản gồm 3 tháp. Khi có các yêu cầu về lấy sản phẩm phụ, thu hồi cấu tử chính trong các dòng sản phẩm phụ và khi có yêu cầu về năng suất của hệ thống lớn đã tiến hành tổng hợp các sơ đồ tách gồm 4, 5 và 6 tháp làm việc ở áp suất thường.

7. Áp dụng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện và bằng thuật toán đã đề xuất để giải hệ lớn để phân tích sơ đồ sản xuất cồn của công ty cổ phần mía đường Lam Sơn Thanh Hoá gồm 6 tháp làm việc ở các áp suất khác nhau, cho thấy nguyên tắc tách theo nhóm rất hiệu quả trong khảo sát các hệ thống tách phức tạp. Thuật toán giải hệ lớn là một đóng góp mới của luận án, đã cho phép tăng khả năng hội tụ, giảm khối lượng và thời gian tính toán.

8. Ứng dụng mô hình tổng quát của tháp chưng luyện và sử dụng nguyên tắc tách theo nhóm đã tiến hành tổng hợp được hệ thống tinh chế hỗn hợp etanol-nước-các tạp chất gồm 6 tháp làm việc ở các áp suất khác nhau nhằm mục đích kết nối nhiệt giữa các tháp. Hệ thống tách này cho phép giảm năng lượng tiêu tốn của quá trình tách hỗn hợp từ 8,1 kg hơi đốt 5at/ 1kg cồn sản phẩm (tại Công ty cổ phần cồn-rượu Hà Nội) xuống còn 2,76 kg hơi đốt 5at/1kg cồn sản phẩm chất lượng cao.

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. *Cao Thị Mai Duyên, Phạm Công Vương, Nguyễn Văn Quyết, Nguyễn Hữu Tùng.* 2004. Mô hình cân bằng pha lỏng - hơi hệ thực nhiều cấu tử. Tạp chí Khoa học & Công nghệ Các trường đại học kỹ thuật. Số 46+47.
2. *Cao Thị Mai Duyên, Nguyễn Đắc Kiên, Nguyễn Hữu Tùng.* 2006. Phân loại các tạp chất có trong dung dịch rượu etylic - nước sản xuất bằng phương pháp lên men và nghiên cứu phân bố nồng độ của chúng theo chiều cao của tháp chưng luyện. Kỹ yếu hội nghị khoa học lần thứ 20 Trường ĐHBK Hà Nội.
3. *Nguyễn Hữu Tùng, Cao Thị Mai Duyên.* 2007. Phân tích và tổng hợp hệ thống chưng luyện hỗn hợp nhiều cấu tử tiết kiệm năng lượng. Tạp chí Khoa học & Công nghệ. Tập 45 - Số 1B.
4. *Nguyễn Hữu Tùng, Cao Thị Mai Duyên, Nguyễn Xuân Hiếu.* 2008. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phân bố nồng độ methanol trong tháp tinh chế cồn. Tạp chí Khoa học & Công nghệ Các trường đại học kỹ thuật. Số 65.
5. *Nguyễn Hữu Tùng, Cao Thị Mai Duyên, Nguyễn Xuân Hiếu.* 2008. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phân bố nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp dầu fusel ở trong tháp chưng luyện hỗn hợp ethanol - nước và các tạp chất. Tạp chí Hoá học. Tập 46 - Số 5A.
6. *Nguyễn Hữu Tùng, Phạm Văn Thiêm, Cao Thị Mai Duyên, Nguyễn Đắc Kiên.* 2007. Bằng độc quyền sáng chế : “Quy trình thu hồi cồn từ hỗn hợp cồn đầu”. Số: 6600.