

研究论文

萃取精馏溶剂的选择 (II)

模糊综合评判方法

宋海华, 张学岗, 冯国红
(天津大学化学工程研究所, 天津 300072)

摘要: 选择萃取精馏的溶剂要考虑多方面不同的因素, 而且对这些因素的评价常常具有模糊的特点。本文提出一个模糊综合评判模型用于萃取精馏溶剂的选择。首先确定影响萃取精馏溶剂性质的各个因素对于各评判等级的隶属度, 并得到模糊矩阵 R ; 然后确定各目标变量的权重分配集 A ; 最后给出全面考虑各方面因素的综合评判结果, 对候选的萃取精馏溶剂进行优劣排序。通过对两个萃取精馏系统进行溶剂选择的实例证明, 采用模糊综合评判方法进行溶剂筛选的方法是成功的, 具有良好的工业应用前景。

关键词: 萃取精馏溶剂; 模糊综合评判模型; 隶属函数; 权重分配集

中图分类号: TQ 028.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-2016-05

Selection of solvents for extractive distillation (II)

Comprehensive fuzzy evaluation model

SONG Haihua, ZHANG Xuegang, FENG Guohong

(Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In selecting the optimum solvents of extractive distillation, multiple factors should be considered and the evaluation of these factors are often of fuzzy characteristics. In this paper a comprehensive fuzzy evaluation (CFE) model was used for choosing the solvents. At first the membership functions of factors influencing the solvent performance *versus* the judgment grades were determined and the fuzzy evaluation matrix, R , was given. Then the weight-distributed sets, A , were determined by multi-experts-scoring. At last, the comprehensive evaluation results were obtained based on all factors considered, and the candidate solvents were queued in the order of superiority. The CFE method was used to select the solvents of two extractive distillation processes for separating benzene/*n*-heptane and ethyl acetate/ethanol mixtures respectively, and the method proved to be successful with perspective industrial applications.

Key words: extractive distillation solvent; comprehensive fuzzy evaluation model; membership function; weight-distributed set

引 言

利用分子模拟方法选择萃取精馏过程的溶剂首先要建立描述萃取精馏溶剂的分子结构与性质之间

定量关系 (QSPR) 的人工神经网络 (ANN) 模型, 可以较准确地预测各种溶剂的无限稀释活度因子 γ^∞ , 进而可以计算影响溶剂性能的最主要因素, 即选择性 S_s 和溶解性 S_p , 并且初步筛选出一系列

具有潜力的候选溶剂。评价这些候选萃取精馏溶剂的优劣除了依赖于溶剂的 S_S 和 S_P 之外，还需要考虑其他多方面的不同因素，如溶剂的沸点、分子量、毒性、腐蚀性、黏度和比热容等，所以这是一个多目标优化的问题，需要采用综合评判的方法处理。由于对事物的评价常常具有模糊的特点，所以，应用模糊数学方法进行综合评判往往会收到较好的效果。

1 模糊综合评判模型

模糊综合评判就是在综合考虑评判对象的各项技术指标，兼顾评判对象各种特性、各方面因素的基础上将各项指标进行量化，并根据不同的指标对评判对象的影响程度来分配权重系数，从而对各评判对象给出一个定量的综合评判值。利用模糊综合评判方法对候选的萃取精馏溶剂进行综合评判的步骤^[1]如下。

(1) 建立评判对象的因素集 $U = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$ 由于影响溶剂选择的因素很多，综合考虑，确定选择萃取精馏溶剂的因素集为

$$\begin{aligned} U &= \{\text{选择性, 溶解性, 黏度, 比热容,} \\ &\quad \text{毒性, 腐蚀性, 沸点, 分子量}\} \\ &= \{S_S, S_P, \eta, c_p, D, F, BP, MW\} \\ &= \{u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8\} \end{aligned} \quad (1)$$

(2) 建立评判集 $V = \{v_1, v_2, \dots, v_m\}$ 即评判对象等级的集合。为了评价萃取精馏溶剂的效果，将其划分为 4 个等级，即评判集

$$\begin{aligned} V &= \{\text{很好, 好, 一般, 不好}\} \\ &= \{v_1, v_2, v_3, v_4\} \end{aligned} \quad (2)$$

(3) 建立单因素评判 建立从 U 到 V 的模糊映射

$$f: U \rightarrow F(V), \forall u_i \in U \quad (3)$$

$F(V)$ 称为隶属度，表示因素集 U 中的任一因素属于评判集 V 中某一等级的好坏程度所构成的模糊集合，隶属函数取值于区间 $[0, 1]$ 。由 f 可诱导出模糊矩阵 R

$$R = (r_{ij})_{m \times n} \quad (4)$$

R 的元素 r_{ij} 为因素集 U 中元素 u_i 属于评判集 V 中某一等级 v_j 的隶属度，称为单因素评判矩阵。于是 (U, V, R) 构成了一个综合评判模型。

(4) 综合评判 在评判对象因素集 U 中，各种因素 u_i ($i=1, 2, \dots, n$) 对萃取精馏溶剂综合性能的贡献不同，需要对各个因素赋予不同的权

重，可表示为 U 上的模糊子集 $A = (a_1, a_2, \dots, a_n)$ ，并且规定 $\sum_{i=1}^n a_i = 1$ 。则综合评判为

$$B = A \circ R = (a_1, \dots, a_n) \circ \begin{pmatrix} r_{11} & \dots & r_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{m1} & \dots & r_{mn} \end{pmatrix} = (b_1, \dots, b_m) \quad (5)$$

式中“ \circ ”为 max-min 运算； B 是 V 上的一个模糊子集，其元素为

$$b_j = \bigvee_{i=1}^n (a_i \wedge r_{ij}), j = 1, 2, \dots, m \quad (6)$$

若 $b = \sum_{j=1}^m b_j \neq 1$ ，应归一化

$$B^0 = (b_1/b, b_2/b, \dots, b_m/b) \quad (7)$$

以上 4 个步骤中，建立单因素评判矩阵 R 和确定权重分配集 A ，是两项关键性的工作，没有统一的格式可以遵循，一般采用统计检验或专家评分等方法求出。

2 隶属函数的确定

模糊综合评判的关键是确定隶属函数。隶属函数确定得合理与否对综合评判的结果影响很大。常用的确定隶属函数的方法主要有隶属函数图表法^[2]、中值法^[3]等，其中以图表法应用较广。本文根据统计实验或经验分析绘制影响萃取精馏溶剂性能的各因素的隶属函数图，并确定隶属函数关系式。虽然对同一问题可能定出不同的隶属函数，但利用 Fuzzy 统计实验可以证明，隶属函数是有稳定性的。

2.1 选择性 S_S 的隶属函数 R_1

选择性 S_S 是评价溶剂优劣的最重要指标，一般情况下 $S_S > 15$ 时视为很好，而 $S_S < 2$ 时视为不好，根据经验可以得到 S_S 的隶属函数关系如图 1 和式 (8) 所示。

$$R_1 = \begin{cases} 1 & u_1 \geq 15 & \text{很好} \\ \frac{u_1 - 15}{50} + 0.85 & 5 < u_1 < 15 & \text{好} \\ \frac{4(u_1 - 2)}{15} & 2 < u_1 \leq 5 & \text{一般} \\ 0 & 0 \leq u_1 < 2 & \text{不好} \end{cases} \quad (8)$$

2.2 溶解性 S_P 的隶属函数 R_2

研究发现当 $S_P > 0.2$ 时可定义为很好，当 $S_P < 0.135$ 时开始出现液相分层，而当 $S_P < 0.02$ 时分层现象比较严重，可定义为不好。经过进一步分析，可以得到 S_P 的隶属函数关系如图 2 和

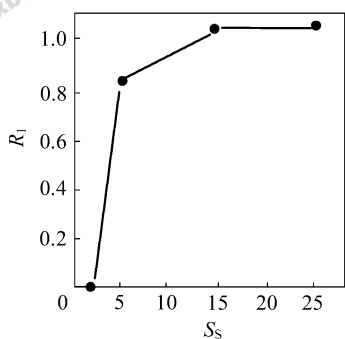


图 1 选择性的隶属函数

Fig. 1 Membership function of selectivity

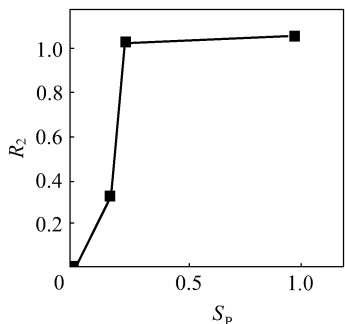


图 2 溶解性的隶属函数

Fig. 2 Membership function of solubility

式 (9)所示。

$$R_2 = \begin{cases} 1 & u_2 \geq 0.2 & \text{很好} \\ \frac{0.7(u_2 - 0.135)}{0.065} + 0.3 & 0.135 < u_2 < 0.2 & \text{好} \\ \frac{0.3(u_2 - 0.02)}{0.115} & 0.02 < u_2 \leq 0.135 & \text{一般} \\ 0 & 0 \leq u_2 < 0.02 & \text{不好} \end{cases} \quad (9)$$

对其他因素进行类似的处理，得到单因素综合评判矩阵为 $R = (R_1, R_2, \dots, R_8)^T$ 。

3 权重系数矩阵的确定

选择溶剂时，不同的情况对各因素的侧重点不

同，所以对每一个因素要有一个相应的权重系数。确定权重系数主要有两类方法：利用单因素评判矩阵中的隶属度值计算权重系数^[4]和专家打分法^[5]。利用隶属度值计算权重系数的方法主要有熵值法和相关度法，而专家打分法又可分为单专家打分法和多专家打分法。为增加模糊数学预测的可靠性，本文采用多专家打分法。分别咨询 3 组专家，给出 3 组权重分配集

$$A_1 = (0.4, 0.2, 0.1, 0.1, 0.05, 0.02, 0.08, 0.05)$$

$$A_2 = (0.5, 0.1, 0.1, 0.08, 0.04, 0.04, 0.04, 0.1)$$

$$A_3 = (0.4, 0.3, 0.05, 0.05, 0.05, 0.05, 0.05, 0.05)$$

4 应用示例

4.1 苯与庚烷的分离

我国煤炭资源丰富，焦化苯占重要地位，由于其中含有少量正庚烷，常常达不到质量标准。正庚烷与苯的沸点差为 18.3 K，但随着正庚烷浓度降低，其相对挥发度趋近于 1，显然无法应用常规精馏技术进行分离。这时可以采用萃取精馏方法分离苯/正庚烷混合物，关键在于选择合适的萃取精馏溶剂。经过初步筛选可以得到 6 种候选溶剂，它们的有关物理性质和利用 ANN 模型预测无限稀释活度因子 γ^∞ ，及计算的溶剂选择性 S_s 与溶解性 S_p 等都列在表 3 中。

利用表 3 所列出的数据，对于分离苯/正庚烷系统的各候选溶剂计算各种因素的隶属函数 R_1, \dots, R_8 ，并得到单因素评判矩阵 R 。然后分别对于 3 组权重分配集 A_1, A_2, A_3 ，进行模糊综合评判，给出 3 类评判结果。6 个候选溶剂的 3 类评判结果示于表 4。

有人曾提出二甲基甲酰胺 (DMF) 为苯/正庚烷系统的萃取精馏溶剂^[6]，但从表 4 所列出的评判结果来看，综合考虑各种因素，可以认为糠醛和乙酸为最佳溶剂。

表 3 分离苯/正庚烷的候选溶剂性质

Table 3 Properties of candidate solvents for separating benzene/heptane

Solvent	S_s	S_p	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$c_p/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	D	F	BP/K	MW/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
DMSO	9.666	0.045	0.21	1.95	slight	low	462.15	78.15
furfural	7.210	0.087	1.15	1.64	slight	none	435.15	96.00
DMF	4.33	0.143	0.478	2.14	slight	none	426.15	73.10
ethandiol	49.89	0.041	3.043	2.35	slight	none	469.72	62.08
acetic acid	8.225	0.028	1.020	2.42	low	none	437.20	60.10
formic acid	6.587	0.033	1.000	2.15	moderate	moderate	432.50	46.10

Note: DMSO—dimethyl sulfoxide; DMF—dimethyl formamide.

表 4 分离苯/正庚烷溶剂的评判结果

Table 4 Judgment on solvents for separating benzene/heptane

	Result	DMSO	Furfural	DMF	Ethandiol	Acetic acid	Formic acid
A ₁	evaluation result	0.1570	0.1781	0.1719	0.1637	0.1682	0.1612
	order of superiority	6	1	2	4	3	2
A ₂	evaluation result	0.1583	0.1731	0.1587	0.1734	0.1733	0.1632
	order of superiority	6	3	5	1	2	4
A ₃	evaluation result	0.1581	0.1747	0.1669	0.1742	0.1758	0.1503
	order of superiority	5	2	4	3	1	6

表 5 分离乙酸乙酯/乙醇的候选溶剂性质

Table 5 Properties of candidate solvents for separating ethyl acetate/ethanol

Solvent	S _s	S _p	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$c_p/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	D	F	BP/K	MW/g $\cdot\text{mol}^{-1}$
n-decane	18.060	0.053	0.454	2.24	low	none	428.4	142.32
dichlorobenzene	7.028	0.129	0.595	1.13	high	low	443.4	147.08
ethylbenzene	3.125	0.141	0.353	1.21	moderate	none	409.3	106.18
xylene	3.112	0.155	0.336	1.25	moderate	none	414.3	106.18
cumene	4.068	0.137	0.430	1.26	moderate	none	431.8	120.21
methylcumene	4.177	0.124	0.489	1.23	moderate	none	459.6	134.24

表 6 分离乙酸乙酯/乙醇溶剂的评判结果

Table 6 Judgment on solvents for separating ethyl acetate/ethanol

	Result	n-Decane	Dichlorobenzene	Ethylbenzene	Xylene	Cumene	Methylcumene
A ₁	evaluation result	0.1102	0.1107	0.0874	0.0917	0.1002	0.0981
	order of superiority	2	1	6	5	3	4
A ₂	evaluation result	0.1225	0.1136	0.0874	0.0864	0.1029	0.1025
	order of superiority	1	2	5	6	3	4
A ₃	evaluation result	0.1096	0.1050	0.0834	0.0910	0.0974	0.0949
	order of superiority	1	2	6	5	3	4

4.2 乙酸乙酯与乙醇的分离

乙酸乙酯与乙醇沸点相当接近，并且形成最低共沸物，用普通精馏不能将其分离，可以采用萃取精馏方法分离乙酸乙酯/乙醇混合物，关键在于选择合适的萃取精馏溶剂。经过初步筛选可以得到 6 种候选溶剂，它们的有关物理性质和利用 ANN 模型预测无限稀释活度因子 γ^∞ ，及计算出的溶剂选择性 S_s 与溶解性 S_p 等都列在表 5 中。

利用表 5 所列出的数据，对于分离乙酸乙酯/乙醇系统的各候选溶剂计算各种因素的隶属函数 R_1, \dots, R_8 ，并得到单因素评判矩阵 \mathbf{R} 。然后分别对于 3 组权重分配集 A_1, A_2, A_3 ，进行模糊综合评判，给出 3 类评判结果。6 个候选溶剂的 3 类评判结果示于表 6。

有人曾提出可用芳香烃作为乙酸乙酯/乙醇系统的萃取精馏溶剂^[7]，但从表 6 所列出的评判结果来看，综合考虑各种因素，可以认为正癸烷和二氯苯为最佳溶剂，但是二氯苯毒性较大，尽管综合指

标较高，也应谨慎选取。

5 结 论

在选择萃取精馏溶剂时需要同时满足多方面不同的目标，所以是一个多目标优化的问题。由于对各个目标的评价常常具有模糊的特点，无法采用常规的多目标数学规划方法处理。本文提出应用模糊综合评判方法解决了这一问题。首先通过统计实验或经验分析确定影响萃取精馏溶剂性质的各个因素，即选择溶剂所依据的诸目标变量，对于各评判等级的隶属度，得到模糊矩阵 \mathbf{R} 。然后根据统计分析和专家意见确定各目标变量的权重分配集 A 。最后给出全面考虑各方面因素的综合评判结果，对候选的萃取精馏溶剂进行优劣排序。通过对苯/正庚烷和乙酸乙酯/乙醇两个萃取精馏系统进行溶剂选择的实例证明，采用本文提出的方法进行溶剂筛选的方法是成功的，具有良好的工业应用前景。

符 号 说 明

- BP——沸点, K
 c_p ——比热容, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 D ——毒性参数
 F ——腐蚀性参数
 MW——分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 S_p ——溶剂溶解性
 S_s ——溶剂选择性
 η ——黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$

References

- [1] Feng Baocheng (冯保成), Wang Peizhuang (汪培庄). Collection of Applications of Fuzzy Mathematics (模糊数学实用集粹). Beijing: China Building Press, 1991
- [2] Wu Bingjian (吴秉坚). Fuzzy Mathematics and Its Economic Analysis (模糊数学及其经济分析). Beijing: China Standard Press, 1994: 130-138
- [3] Bai Ruilin (白瑞林), Xiao Jin (肖津). The computer-aided design for membership function in fuzzy control. *Automation and Instrumentation* (自动化仪表), 1995, **10** (2): 34-37
- [4] Wang Zongjun (王宗军). The integrated multi-objective weights assigning method. *Systems Engineering—Theory & Practice* (系统工程理论与实践), 1996, **16** (8): 12-19
- [5] Ma baoping (马宝萍), Si Fengqi (司凤琪), Xu Zhigao (徐治皋). Genetic-based fuzzy bed temperature control system of circulating fluidized bed boiler. *Proceedings of the CSEE* (中国电机工程学报), 2001, **21** (11): 69-73
- [6] Zheng Ying'e (郑瑛娥), Jiang Hua (姜华), Zhao Weipeng (赵维彭). Calculation of distillation tower for separating microimpurity of *n*-heptane from coaling-benzene by extractive distillation method. *Chemical Engineering* (化学工程), 1995, **23** (2): 49-54
- [7] Ma Yanling (马燕玲). Study on computer-aided molecular design of solvents of extractive distillation [D]. Tianjin: Tianjin University, 1997