

超临界流体萃取塔传质性能的研究

石冰洁 张泽廷* 于恩平
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 建立了描述连续逆流超临界流体萃取塔传质性能的数学模型。在直径为 25 mm 连续逆流操作的超临界填料塔、筛板塔、喷淋塔中,应用超临界二氧化碳-异丙醇-水、超临界二氧化碳-乙醇-水两种实验体系对传质模型进行了实验验证,计算结果与本文实验数据符合较好。

关键词: 超临界流体;填料塔;喷淋塔;筛板塔;传质性能

中图分类号: TQ 028.32

超临界流体萃取是一种新型的绿色化工分离技术,已经引起人们的广泛注意。为了指导超临界流体萃取塔的设计计算和促进连续式超临界流体萃取的工业应用,笔者在流体力学特性研究的基础上,对超临界萃取塔的传质性能进行了比较深入的研究。

1 数学模型^[1,2]

1.1 分散相(超临界流体相)传质分系数

在超临界萃取塔中,由于超临界流体流滴的直径很小,就可以把流滴与液体之间的流动,看作流滴以一定流速流过液相形成的不可移动的固体壁面。则分散相传质分系数可表示为

$$k_v = C_{01} Re^{C_{11}} Sc^{C_{21}} D_v / d \quad (1)$$

其中: $Re = \rho_v d V / \mu_v$; $Sc = \mu_v / (\rho_v D_v)$; $V = V_v / (V_v + V_s / (1 - \phi))$ 。

1.2 连续相(液相)传质分系数

在超临界萃取塔中,由于超临界流体流滴的直径很小,故假定塔内流动为一维稳态均匀流动,相对分散相流滴来说,连续性介质以速度 V 流动,则连续相传质分系数可表示为

$$k_s = C_{02} \left(\frac{dV_s}{\mu_s} \right)^{C_{12}} \left(\frac{\mu_s}{\rho_s D_s} \right)^{C_{22}} V (1 - \phi)^{C_{32}} \quad (2)$$

其中 $V = V_v / (V_v + V_s / (1 - \phi))$ 。

1.3 液相总体积传质系数

根据双膜理论,液相总体积传质系数与两相传

质分系数之间的关系可表示为

$$K_{OL} a = [1 / k_s a + 1 / k_v a m]^{-1} \quad (3)$$

其中: $a = 6 / d$; $K_{OL} a = K_o$ 。

2 实验模拟计算

本文应用柱塞流模型对超临界流体塔设备进行传质模拟计算。柱塞流模型示于图 1。

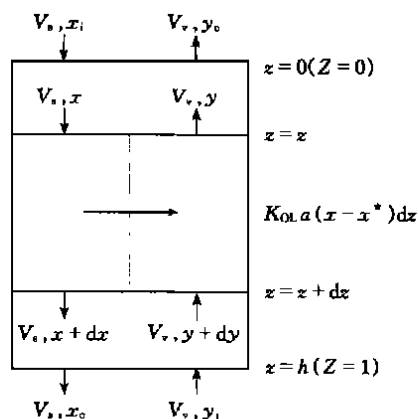


图 1 柱塞流模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of plug-flow model
对图中的 z 到 $z + dz$ 微元段作物料衡算

$$V_s x - V_s (x + dx) = K_{OL} a (x - x^*) dz \quad (4)$$

$$V_v x - V_v (y + dy) = K_{OL} a (x - x^*) dz \quad (5)$$

对上面两式整理得

$$\frac{dx}{dz} = - N_{OL} (x - x^*) \quad (6)$$

$$\frac{dy}{dz} = - N_{OL} (x - x^*) \left(\frac{V_s}{V_v} \right) \quad (7)$$

$$N_{OL} = \frac{hK}{V_s} \quad (8)$$

其中 $Z = z / h$ 。

收稿日期: 2000-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29976001);教育部科学技术研究重点项目(00017)

第一作者: 女,1972 年生,讲师,硕士生

* 通讯联系人

式(6,7,8)的边界条件

$$x|_{z=0} = x_i; x|_{z=1} = x_o; y|_{z=0} = y_o; y|_{z=1} = y_i$$

又据液相总传质单元数的定义式

$$N_{OL} = \frac{x_i}{x_o} \frac{dx}{x - x^*} \quad (9)$$

实验主要装置为超临界萃取塔,塔耐压 20 MPa,耐温 100 ,塔内径 25 mm,塔高 1 500 mm,塔身两侧对称地装有 6 对圆形和 2 对长条形石英玻璃视镜,实验压力为 8~14 MPa,实验温度为 35 。实验对超临界萃取塔的 3 种填充方式——填料塔、筛板塔和喷淋塔进行了传质实验。填料塔所用的填料为金属丝网环,其特性参数见表 1;筛板塔所用筛板的结构参数见表 2。

表 1 实验填料特性参数

Table 1 Packing characteristics in experiment

h_T/mm	d_T/mm	$a_T/(\text{m}^{-1})$	$\tau/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
6.4	6.4	1 000	0.95

表 2 筛板塔结构参数

Table 2 Structural characteristics of sieve tray column

d_S/mm	$N_S/\text{个}$	$N/\text{块}$	T_S/mm	h_S/mm
3	5	6	160	88

实验物系的相平衡关系取自文献[3]。由传质实验测得 x_i, x_o 值,并对式(9)进行数值计算可求液相总传质单元数 N_{OL} 值,并可以通过式(8)计算液相总体积传质系数 K 值,此值即为液相总体积传质系数 K 的实验值。

3 对数学模型的讨论

为了估算模型中的参数,以模型的计算值和本文实验值的残差的平方和为目标函数,应用约束非线性规划的最优化方法估算本实验条件下的参数,得

(1) 填料萃取塔 ($\tau = 0.95$)

$$C_{01} = 0.014\ 6, C_{11} = 0.597, C_{21} = 0.383;$$

$$C_{02} = 0.012\ 8, C_{12} = 0.368, C_{22} = 0.536;$$

$$C_{32} = 0.964。$$

(2) 筛板萃取塔

$$C_{01} = 0.010\ 7, C_{11} = 0.479, C_{21} = 0.305;$$

$$C_{02} = 0.010\ 5, C_{12} = 0.327, C_{22} = 0.247;$$

$$C_{32} = 1.033。$$

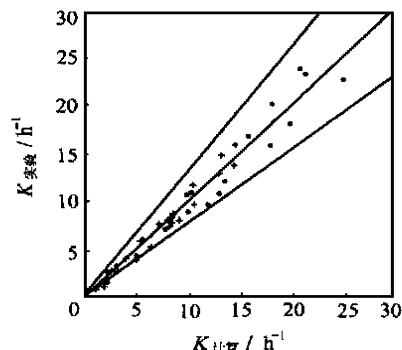
(3) 喷淋萃取塔

$$C_{01} = 0.007\ 9, C_{11} = 0.214, C_{21} = 0.237;$$

$$C_{02} = 0.009\ 3, C_{12} = 0.195, C_{22} = 0.306;$$

$$C_{32} = 0.895。$$

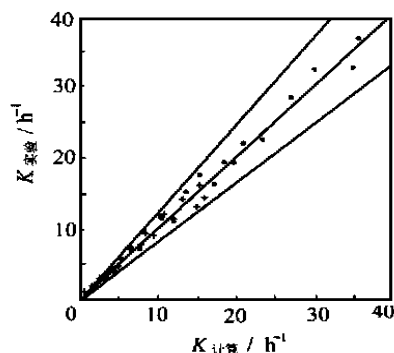
液相总体积传质系数的实验值由传质实验模拟计算得到,而模型计算值由式(3)计算得到,两者之间的比较示于图 2~4。如图所示,计算值与实验值之间的相对误差在 $\pm 15\%$ 以内。



® 二氧化碳-异丙醇-水 + 二氧化碳-乙醇-水

图 2 超临界喷淋塔液相总体积传质系数的实验值与计算值的比较

Fig. 2 Comparison of experimental values with calculated values of K in spray column



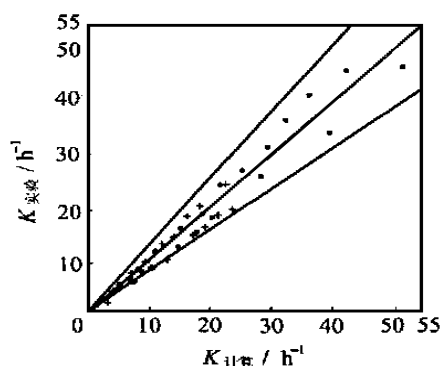
® 二氧化碳-异丙醇-水 + 二氧化碳-乙醇-水

图 3 超临界筛板塔液相总体积传质系数的实验值与计算值的比较

Fig. 3 Comparison of experimental values with calculated values of K in sieve tray column

4 三种萃取塔的液相总体积传质系数的比较

在相同的操作压力和温度条件下,对于相同的连续相流率和分散相流率,填料塔的液相总体积传质系数最大,喷淋塔最小,在此仅以图 5、图 6 来表示。在大量实验的基础上说明对于超临界二氧化碳-



⑧ 二氧化碳-异丙醇-水 ⑨ 二氧化碳-乙醇-水

图4 超临界填料塔液相总体积传质系数的实验值与计算值的比较

Fig. 4 Comparison of experimental values with calculated values of K in packed column

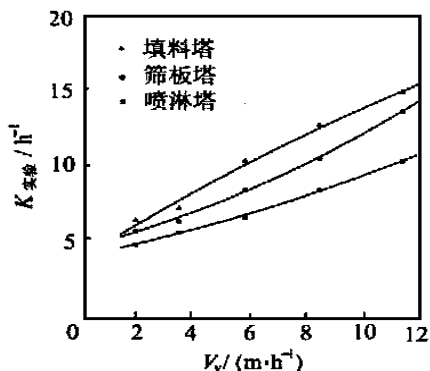


图5 三种萃取塔的液相总体积传质系数的比较
(超临界二氧化碳-乙醇-水体系)

Fig. 5 Comparison of volumetric transfer coefficients K for three columns (supercritical carbon dioxide-ethanol-water system)

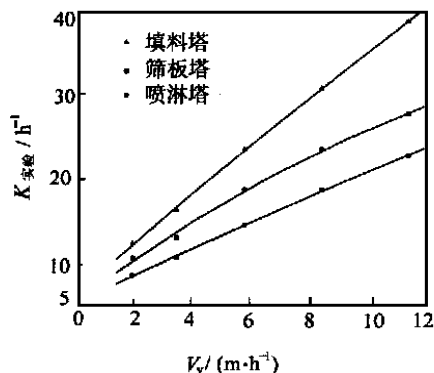


图6 三种萃取塔的液相总体积传质系数的比较
(超临界二氧化碳-异丙醇-水体系)

Fig. 6 Comparison of volumetric transfer coefficients K for three columns (supercritical carbon dioxide-isopropanol-water system)

乙醇-水和超临界二氧化碳-异丙醇-水系统, 填料塔传质效果最好, 筛板塔次之, 喷淋塔较差。

5 结 论

本文根据双膜理论, 建立了描述超临界流体萃取塔传质性能的数学模型, 模型计算结果和实验结果的偏差在 $\pm 15\%$ 以内, 这表明本文所建立的数学模型能较好地描述超临界塔设备的传质性能。

符 号 说 明

- a —— 传质比表面积, m^{-1}
- a_T —— 填料的比表面积, m^{-1}
- $C_{01} \sim C_{21}, C_{02} \sim C_{32}$ —— 待定参数
- d —— 球形颗粒的平均直径, m
- d_T —— 填料的直径, mm
- d_S —— 筛板的筛孔孔径, mm
- D —— 扩散系数, m^2/s
- D_s —— 连续相的扩散系数, m^2/s
- D_v —— 分散相的扩散系数, m^2/s
- h —— 填料总高度, m
- h_T —— 填料的高度, mm
- h_S —— 筛板的降液管高度, mm
- k —— 传质分系数, m/h
- k_v —— 分散相传质分系数, m/h
- k_s —— 连续相传质分系数, m/h
- K —— 液相总体积传质系数, h^{-1}
- m —— 平衡分配系数
- N —— 筛板的塔板块数, 块
- N_S —— 筛板的筛孔孔数, 个
- T_S —— 筛板的塔板间距, mm
- V —— 速度, m/h
- V_v —— 分散相的流速, m/h
- V_s —— 连续相的流速, m/h
- x —— 液相浓度, mol/L
- x_i —— 入口液相浓度, mol/L
- x_o —— 出口液相浓度, mol/L
- ρ —— 密度, kg/m^3
- ρ_v —— 分散相的密度, kg/m^3
- ρ_s —— 连续相的密度, kg/m^3
- y —— 超临界流体相浓度, mol/L
- y_i —— 入口超临界流体相浓度, mol/L
- y_o —— 出口超临界流体相浓度, mol/L
- x^* —— 与超临界流体相平衡的液相浓度, mol/L
- Z —— 轴向无因次高度

z ——轴向坐标, m
——填料空隙率
 T ——填料的堆积密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
——分散相滞留分数
 μ ——粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
 μ_s ——连续相的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
 μ_v ——分散相的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
 N_{OL} ——液相总传质单元数
无因次准数
 Re ——雷诺数
 Sc ——施密特数
下角标
 s ——连续相
 v ——超临界流体相
 i ——入口

o ——出口
 T ——填料
 S ——筛板

参 考 文 献

- [1] Yan G X, Zhu Z Q, Guan Y X. Measurement of mass transfer coefficients and their modeling of continuous counter-current aqueous two-phase system in a packed extraction column. Chinese J of Chem Eng, 1999, 7(3): 196 ~ 204
- [2] 张泽廷, 尹国玉, 费维扬. 板波填料萃取塔的实验研究 () : 传质性能. 化工学报, 1991, 42(3): 295 ~ 301
- [3] 张泽廷, 张春虎, 朱美文. 超临界流体填料萃取塔流体力学和传质性能 () : 传质模型. 化工学报, 1994, 45(1): 24 ~ 31

Mass transfer performance of supercritical fluid extraction columns

SHI Bing-jie ZHANG Ze-ting YU En-ping

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new model for describing mass transfer performance in the supercritical fluid extraction columns by continuous counter current flow was derived. The model was tested by the experimented data in a supercritical fluid extraction packed column, sieve tray column and spray column of 25mm in diameter respectively for the systems of supercritical carbon dioxide-isopropanol-water and supercritical carbon dioxide-ethanol-water by continuous counter current flow. It showed that the results predicted by the model agreed well with the experimental data.

Key words: supercritical fluid extraction; packed column; sieve tray column; spray column; mass transfer

我校教授入选“长江学者奖励计划”

我校化学工程学院教授谭天伟博士、材料科学与工程学院教授杨万泰博士获得 2001 年“长江学者奖励计划”。我校现有 3 个学科获准设置“长江学者奖励计划”特聘教授岗位,分别为(1)化学工程研究方向 包括非传统反应及分离工程中的基础科学;环境、新材料、生物中化学工程科学;化学工程中的相关学科前沿。(2)材料学研究方向 包括反应加工一体化过程中的理论和技术;高分子材料改性及复合的理论及新技术;高分子功能材料制备与成型。(3)应用化学研究方向 包括无机功能材料制备化学;新型催化材料及环境友好催化;精细化学品合成化学。