

定标粒子理论在加盐萃取精馏 分离醋酸甲酯-水物系中的应用

杨金苗 李群生*

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用定标粒子理论分析加盐萃取精馏过程的原理;通过醋酸甲酯-水物系的分离实验结果进行验证,结果表明,醋酸甲酯可以达到 99% 以上的高纯度,定标粒子理论对此物系的汽液平衡实验和精馏实验具有指导意义。

关键词: 加盐萃取; 定标粒子理论; 精馏; 分离

中图分类号: TQ028.3

引言

萃取精馏适用于组分的相对挥发度非常接近 1,不宜采用常规蒸馏方法进行分离的混合物,通过加入质量分离剂(或称之萃取剂),其本身挥发性很小,不与混合物形成共沸物,却能显著地增大原混合物组分间的相对挥发度,以便采用精馏方法加以分离。但是萃取精馏本身存在溶剂用量大,能量消耗大等缺点,进而增加了操作成本,抵消了由于加入溶剂提高相对挥发度而使理论塔板数减少的效果。加盐精馏也可以分离有恒沸点的溶液,它将非挥发的盐加入具有恒沸点的溶液中,通过盐效应影响体系的相对挥发度,从而达到分离的目的。这种方法虽然效果显著,但存在着盐的回收、固体物料的输送、加入的盐容易结晶堵塞管道以及闭蚀等问题,限制了它的发展。因此,考虑把萃取精馏与加盐精馏两者结合起来,开发了一种新型分离方法——加盐萃取精馏^[1-2],即把盐加入溶剂而形成新的精馏方法。它一方面利用加入盐提高欲分离组分之间相对挥发度的突出性能,克服纯溶剂效能差、用量大的缺点;另一方面保持液体分离剂容易循环和回收,便于在工业生产上实现,可以将难分离的物系达到分离效果,不失为一种好的途径^[3-4]。但是加盐萃取精馏

在理论上仍然存在研究的难点,盐的作用原理仍然处于摸索阶段。本文通过醋酸甲酯-水物系的分离,应用定标粒子理论分析其作用原理。

1 定标粒子理论原理

为度量盐对汽液平衡的影响,Johnson 与 Furter^[5]曾提出一个类似 Setschenow 方程的盐效应方程:

$$\ln(\gamma_s/\gamma) = Kx_s \quad (1)$$

式中, γ 是双液系组分 1 对 2 的相对挥发度, γ_s 表示含盐体系, x 为液相无盐基摩尔分数,即 $x_i = n_i/(n_1 + n_2)$, ($i = 1, 2$), n 为物质的量, K 为盐效应参数。Furter^[6]曾从理论上证明盐浓度很小时, $\ln \gamma_s$ 与 x_s 间存在线性关系。Burns^[7]用实验验证线性关系存在的区间因电解质的种类而异,但当盐浓度很低时(一般 x_s 小于 0.05),上式可用于各种含盐双液系。在一定温度或压力下 K 只是 x_1 的函数,它不仅包括离子与溶剂的相互作用,而且包括溶剂间(1-1, 2-2, 1-2)的自作用。因而 K 的理论预测不仅对化工蒸馏技术的开发利用具有重要意义,而且有助于考察电解质溶液粒子间相互作用的本质^[8-9]。

定标粒子理论^[4]假设流体从理想气体的质点出发,膨胀成分子大小的硬球,然后对硬球充以位能使之成为软球,模拟实际流体,该过程中溶剂化学势的增量即剩余化学势为

$$\mu_i = G_i^h + G_i^s \quad (2)$$

式中, G_i^h 为硬球作用项的剩余化学势; G_i^s 为软球作用项的剩余化学势; i 表示组分 1, 2; h 表示硬球; s

收稿日期: 2005-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(20476005)

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

表示软球。Masterton-Lee 方程可写为

$$G_i^h / RT = - \ln(1 - \sum_{j=1}^n \frac{3}{2} \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{2}) \quad (3)$$

$$n = \frac{4}{6} \sum_{j=1}^n \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{2} (n=1, 2, 3) \quad (4)$$

式中, V_m 为硬球直径; n 为粒子数密度; n 为溶剂化学势的作用参数 ($n=1, 2, 3$)。

由热力学关系知:

$$\ln \frac{f_1}{f_2} + \ln \left(\frac{f_1}{f_2} \right) = (\mu_1 - \mu_2) / RT \quad (5)$$

为汽相逸度因数, $R = 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为温度, μ_1 为组分 1 的剩余化学势, μ_2 为组分 2 的剩余化学势, 理论与实验都表明式 (1) 是电解质稀溶液的极限方程, 即

$$K = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_s} \right)_{x_1, x_2, 0} \quad (6)$$

在恒温条件下对式 (5) 求导, 得

$$K = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial}{\partial x_s} (\mu_1 - \mu_2) \right]_{x_1, x_2, 0} \quad (7)$$

计算表明 $\ln(f_1/f_2)$ 随盐浓度变化率与 K 相比其值甚微, 故将式 (7) 予以忽略。将式 (2) 代入式 (7) 后, 令

$$K = K_1 - K_2 = K_p + K_q \quad (8)$$

$$K_1 = K_{p1} + K_{q1}, K_2 = K_{p2} + K_{q2} \quad (9)$$

$$K_p = K_{p1} - K_{p2}, K_q = K_{q1} - K_{q2} \quad (10)$$

$$\text{其中, } K_{pi} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_i^h}{\partial x_s} \right)_{x_1, x_2, 0} \quad (i=1, 2) \quad (11)$$

$$K_{qi} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_i^s}{\partial x_s} \right)_{x_1, x_2, 0} \quad (i=1, 2) \quad (12)$$

K_p 表示硬球的盐效应参数, K_q 表示软球的盐效应参数, 下标 p, q 分别表示硬、软球作用项。

将式 (3)、(4) 依次代入式 (11)、(12), 经过微分运算, 最后得到

$$K_{pi} = \left[3 \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{1 - y_2} \right] A_1 + \left[3 \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{1 - y_3} + 9 \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{(1 - y_3)^2} \right] A_2 + \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{1 - y_3} \left[1 + 3 \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{1 - y_3} + 3 \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{1 - y_3} + 9 \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{(1 - y_3)^2} \right] A_3 \quad (13)$$

$$y_n = \frac{N_0}{6} \cdot \frac{x_1 \frac{n}{1} + x_2 \frac{n}{2}}{V_m}, A_n = \frac{\frac{n}{3} + \frac{n}{4}}{x_1 \frac{n}{1} + x_2 \frac{n}{2}} -$$

$$\frac{1}{V_m} (n=1, 2, 3)$$

$$K_{qi} = - \frac{N_0}{kT} \left\{ 5.140 \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{V_m} \frac{1}{V_m} \frac{1}{V_m} \left[5.140 x_j \frac{V_m}{V_m} \frac{1}{V_m} \frac{1}{V_m} + 2.017 \frac{x_j}{V_m} \right] + \left[\frac{2}{3kT} \mu_j^2 \mu_j^2 + \mu_j^2 + \mu_j^2 \right] + 2.216 \frac{V_m}{D^2 V_m} \left[\frac{1}{2} + \frac{\mu_j^2}{3kT} \right] \right\} \quad (14)$$

式 (13)、(14) 中 V_m 是无盐溶液的摩尔体积, N_0 是电解质的无限稀度偏摩尔体积, k 为 Avogadro 常数, e 为电子电荷, D 为离子附近的局部介电常数, j 为组分, 与 i 为组分的意义相同, 只是为了表示组分间的不同作用而加以区分。 y_1, y_2, y_3 分别为溶剂 1-1 间, 2-2 间, 1-2 间气相无盐基摩尔分数, A_1, A_2, A_3 分别为溶剂 1-1 间, 2-2 间, 1-2 间作用参数。醋酸甲酯与水的大小参数由典型气体 Henry 常数拟合的 $\ln \gamma \sim T$ 关联式得到, 把分子参数代入, 并与式 (10)、(8) 联立即可预测任意液相浓度 x_1 下的盐效应参数 K 。

2 实验部分

为了进一步从实验中验证定标粒子理论在加盐萃取精馏中的应用性, 本文做了热模实验。它是在小型玻璃精馏塔中进行的, 塔内径为 31 mm, 塔高 2 m, 填料高度为 1500 mm, 符合小试实验要求。内装 $\phi 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 压延孔 环填料, 实验装置图如图 1 所示。

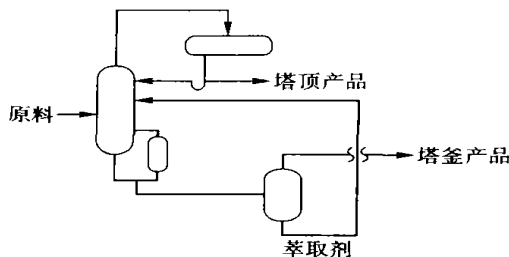


图 1 加盐萃取精馏实验装置流程图

Fig. 1 Experimental diagram for extractive distillation with salt

在实验物系的选择上, 由于醋酸甲酯和水的共沸点浓度大约为 92%~94%, 采用普通精馏得到的这种浓度远远达不到工业上所需的高浓度醋酸甲酯的要求, 这个问题一直是困扰工业生产的难题。因

此,在实验物系的选择上,选用醋酸甲酯-水物系来作为实验物系,以达到分离所要求的实验目的。

为了进一步验证加盐萃取精馏在醋酸甲酯-水这种具有共沸点物系上的应用,也为了比较加盐萃取精馏与普通精馏的特点,选取了不同的实验条件分别对物系进行了对比实验。图 2 为实验作出的在醋酸甲酯-水物系中分别加入萃取剂和盐后的汽液平衡曲线。

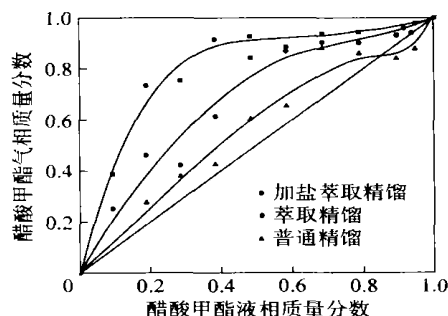


图 2 醋酸甲酯-水汽液平衡曲线

Fig. 2 Vapor-liquid equilibrium curve of the methyl acetate-water system

从图 2 可以看出,加入萃取剂和盐后破坏了醋酸甲酯-水物系的汽液平衡,分析其原因,可认为盐对汽液平衡的影响是因为盐(包括盐分子、阳离子、阴离子)和溶液中组分之间的相互作用。在含水体系中,盐可以通过化学亲和力、氢键力和离子的静电力等作用,与溶液中某种组分发生优先溶剂化反应,形成难挥发的溶剂化化合物。从而减少了该组分与另一组分之间的吸引作用。另外由于盐是强电解质,在水中解离为离子,产生电场。而溶液中水和有机溶剂的极性、介电常数和分子大小不同,在盐离子电场的作用下,极性、分子小的水分子就会较多地聚集在盐离子周围,破坏了原来水溶液中水分子与有机溶剂分子间的相互作用,使水的活度系数减小,从而提高了有机溶剂对水的相对挥发度。由此可见,萃取剂和盐的加入能够破坏醋酸甲酯-水物系的共沸点,提高醋酸甲酯对水的相对挥发度,此结论在热模实验中得到了更好的验证。

在热模实验中,本文做了很多组醋酸甲酯-水物系中加入不同量的萃取剂和盐的实验,但是,综合考虑原料以及能耗等方面的影响,选出了最优的实验条件。其具体操作如下:取体积分数 98 % 的醋酸甲酯 200.00 mL,水 12.99 mL,乙二醇 200 mL,加氯化钙 5.0 g(溶液中醋酸甲酯的体积分数为 92 %,质量

分数为 91.47 %)加入到加盐萃取精馏实验装置中。使用 GC4000 型色谱分析产品组成,使用条件为:柱箱温度 110 ,热导温度 150 ,汽化温度 150 。实验结果如表 1 所示。

表 1 醋酸甲酯-水-乙二醇-盐精馏实验数据

Table 1 Experimental data for distillation with a methyl acetate-water-glycol-salt mixture

取样	回流 体积比	塔顶温度 /	塔釜温度 /	气相质量分数	
				醋酸甲酯	水
1	1	55.3	62.0	0.9918	0.0082

从实验结果可以看出,塔顶醋酸甲酯可以达到 99 %,分离效果较好,达到了实验要求,说明方案可行。

从实验数据出发,取汽液平衡数据计算醋酸甲酯对水在普通精馏和加盐萃取精馏中的相对挥发度,以 $x_i = 0.7888$, $x_j = 0.2112$ 为例来验证说明,相应的 $y_i = 0.8575$, $y_j = 0.1425$,而加入萃取剂和盐后,气相质量分数变为 $y_i(s) = 0.9429$, $y_j(s) = 0.05707$,根据 $\gamma_i = \frac{y_i}{x_i}$ 以及 $K = y_i / x_i$ 得出普通精馏的 $\gamma_i = 1.6114$, $K = 1.087$,加盐萃取精馏的 $\gamma_i(s) = 4.4237$, $K = 1.195$ 。用定标粒子理论来预测盐效应系数 K ,得到 K 值为 1.2806,相对误差约为 7.16 %,说明了定标粒子理论在醋酸甲酯-水物系的加盐萃取精馏过程中的适用性。

3 结论

本文通过对醋酸甲酯-水这种具有共沸点的物系进行分析,用加盐萃取精馏的方法来分离,提出了用定标粒子理论来分析盐在加盐萃取精馏中的影响。萃取剂和盐的加入显著提高了醋酸甲酯对水的相对挥发度。在热模实验过程中,精馏塔顶醋酸甲酯的浓度可以达到 99 % 以上,达到了工业化标准的要求。

参 考 文 献

- [1] 张清奎,钱万成,蒋维钧,等. 汽液平衡中的盐效应[J]. 石油化工,1984,13:16-19.
- [2] 段占庭,雷良恒,周荣琪,等. 加盐萃取精馏的研究(一)[J]. 石油化工,1980,9(6):35-37.
- [3] 雷志刚,王洪有. 萃取精馏的研究进展[J]. 化工进展,2001,9:6-9.
- [4] 孙仁义,张庆芝. 定标粒子理论预测乙醇-水体系汽液

- 平衡盐效应. 高等学校化学学报, 1996, 17, 601 - 606.
- [5] Johnson A I, Furter W F. A comparison of thermodynamic models for VLE data in electrolyte systems[J]. AICHE Journal, 1989, 35(6): 1044 - 1048.
- [6] Furter W F. Salt effect in distillation literature review [J]. Can J Chem Eng, 1977, 55(3): 229 - 239.
- [7] Burns J A, Furter W F. Correlation and prediction of salt effect in VLE[J]. Adv Chem Ser, 1976, 155: 26 - 35.
- [8] 任洪东, 崔现宝. 盐效分离作用理论预测[J]. 化学工程, 2004, 4: 6 - 9.
- [9] 曹亚光, 周荣琪, 段占庭. 盐-水-乙醇-乙二醇体系汽液平衡的预测. 计算机与应用化学, 2002, 19(5): 617 - 621.

Application of scaled particle theory to extractive distillation with added salt in the separation of the methyl acetate-water system

YANG Jin-miao LI Qun-sheng

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

Abstract: In this article, scaled particle theory is used to analyze the process of extractive distillation with added salt. In the case of the methyl acetate-water system, it is shown that high purity methyl acetate (99 %) can be obtained. It is suggested that scaled particle theory is a useful method for the analysis of liquid-vapor equilibrium and distillation experiments.

Key words: extractive distillation with added salt; scaled particle theory; distillation; separation

(上接第 8 页)

Heat transfer performance of paraffin as a phase change material (PCM) in a concentric annulus

ZHANG Yue-lian ZHENG Dan-xing

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

Abstract: In order to investigate heat transfer enhancement in paraffin side, a heat transfer experimental setup was constructed. Heat transfer performance of thermal storage processes of paraffin PCM was studied using a constant temperature heat source as the heating medium. The relationships between Stefan number, thermal storage time, paraffin temperature and radial distance were also investigated. The result shows that heat transfer effect with a finned tube under conditions of heat conduction is better than that under conditions of convection. With heating medium temperatures of 65, 70 and 75, when comparing the finned tube with the plain tube, thermal storage times are shortened by 77.5 %, 69.2 % and 56.3 % respectively, demonstrating the beneficial effect of the fins on the heat transfer enhancement in the paraffin. In addition, the thermal storage time and the lapse rate of phase interface vary monotonically with Stefan number.

Key words: paraffin; phase change material; finned tube; heat transfer enhancement