

溶碱萃取剂对乙醇—水体系汽液平衡的影响

林军, 顾正桂

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 提出了溶碱萃取精馏制取无水乙醇的方法. 通过恒沸点相对挥发度的测定与全浓度下的汽液平衡测定, 考察了溶碱萃取剂对乙醇—水体系汽液平衡的影响. 采用 LIQUAC 模型与 Wilson 模型相结合的关联计算方法, 进行了汽液平衡数据的预测与萃取精馏工艺条件的模拟. 结果表明, 与传统的溶盐萃取剂相比, 溶碱萃取剂可以更好地提高乙醇—水体系的分离效果.

[关键词] 汽液平衡, 萃取精馏, 关联计算

[中图分类号]TQ028.1⁺3, [文献标识码]B, [文章编号]1672-1292-(2003)04-0011-04

0 引言

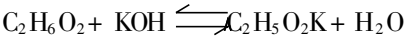
无水乙醇是重要的化工原料. 由于乙醇—水体系存在共沸点, 所以难以通过普通精馏方法制取高纯度乙醇. 目前工业上制取无水乙醇的主要方法为共沸精馏法和萃取精馏法. 共沸精馏法由于采用苯作为共沸溶剂, 存在一定的污染, 已面临淘汰. 萃取精馏已成为主流生产方式. 萃取精馏的关键是选择合适的萃取溶剂, 目前通过该方法制取无水乙醇最常用的萃取溶剂是乙二醇. 而有研究认为^[1~3], 在分离乙醇—水体系的过程中, 将适当的盐类(通常为 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$)溶于乙二醇中形成溶盐萃取剂, 会有效地提高溶剂的选择性, 从而提高该体系的分离效果. 这一结论也在实际生产中得到了验证.

本文作者在实验过程中发现, 对于用萃取精馏方法分离乙醇—水体系的过程, 与溶盐萃取剂相比, 将适当的碱类(如 KOH)溶于乙二醇中形成的溶碱萃取剂, 具有更为明显的分离效果. 对这一发现, 本文作者进行了理论探讨与实验研究.

1 理论探讨

溶盐萃取剂能够比较有效地提高乙醇—水体系的相对挥发度(见表 2), 其原因可解释为盐在乙醇和水中的溶解度不同, 在水中溶解度大, 使水的蒸汽压降低得多, 在乙醇中溶解度小, 使乙醇的蒸汽压下降少, 因此乙醇对水的相对挥发度提高了. 从溶液内部分子间的相互作用来看, 由于盐是强电解质, 在水溶液中离解为离子, 产生电场, 而溶液中水分子和醇分子的极性和介电常数不同, 在盐离子电场的作用下, 极性强、介电常数大的水分子就会较多地聚集在离子周围, 因而水的活度系数减小, 从而提高了乙醇对水的相对挥发度. 而乙二醇与水分子形成氢键的能力又比乙醇分子强, 因此在乙二醇与盐的双重作用下导致乙醇—水体系的相对挥发度提高比较明显.

而对于将适当的碱类(如 KOH)溶于乙二醇中形成的溶碱萃取剂, 除了具备溶盐萃取剂的上述特性外, 更重要的是, 有如下可逆反应存在:



即在萃取精馏过程中, 乙二醇钾可与被分离体系中的水发生反应, 从而使乙醇—水体系得到更有效的分离, 而与之反应的水可在溶剂回收过程中被除去, 并不影响溶剂的循环使用, 相当于乙二醇钾将体

收稿日期: 2003-06-23.

作者简介: 林军, 1971-, 南京工业大学博士研究生, 南京师范大学化学与环境科学学院讲师, 主要从事化工分离的研究.

系中的水不断载出, 而它本身不发生变化, 只起着迁移水分的载体作用.

换言之, 溶盐萃取剂对乙醇—水体系相对挥发度的提高依靠的是物理作用, 而溶碱萃取剂还具有化学反应因素, 显然作用应该更为明显.

2 实验研究

2.1 相对挥发度的测定

盐、碱、溶剂的性质如表 1 所示.

表 1 盐、碱、溶剂的性质

名称	分子式	分子量	纯度	比重	沸点/℃
95% 乙醇	C ₂ H ₅ OH	46.07	化学纯	0.82	
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	46.07	分析纯	0.79	78
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	62.07	分析纯	1.11	198
醋酸钾	CH ₃ CO ₂ K	98.14	化学纯		
氢氧化钠	NaOH	40.00	化学纯		
氢氧化钾	KOH	55.00	化学纯		

汽液平衡实验采用改进型 Gillispie 双循环式汽液平衡釜^[4]. 为考察实验方法的准确性, 同时作为选择的基准, 首先测定了无溶剂存在时, 乙醇—水在恒沸组成时的相对挥发度, 结果为 $\alpha = 1.01$, 说明实验方法是可靠的.

实验过程中, 先将恒沸组成的乙醇—水溶液加入平衡釜中, 然后加入溶剂与盐(碱), 汽液两相达到平衡后取样分析, 计算相对挥发度:

$$\alpha = (y_1/y_2)/(x_1/x_2)$$

式中, y_1, y_2 为汽相中乙醇和水的物质的量分数; x_1, x_2 为液相中乙醇和水的物质的量分数.

分析设备采用 SP6800 型气相色谱仪; 色谱检测器为热导池; 载气 H₂; 固定液为甘油, 含量 20%; 载气流速为 50~80 mL/min; 桥电流为 150 mA; 汽化室温度为 130℃; 柱温为 70℃.

分别研究了纯溶剂(乙二醇)、溶剂加盐(乙二醇+醋酸钾)、溶剂加碱(乙二醇+氢氧化钠、乙二醇+氢氧化钾)对乙醇—水体系相对挥发度的影响. 测定了不同溶剂比以及不同盐(碱)浓度情况下, 乙醇—水体系的相对挥发度. 实验结果见表 2.

表 2 不同萃取剂对相对挥发度的影响

实验条件		不同萃取剂条件下的相对挥发度			
		乙二醇	乙二醇+醋酸钾	乙二醇+氢氧化钠	乙二醇+氢氧化钾
溶剂比 E:2	盐(碱)浓度为 0.10 g 盐(碱)/mL 溶剂	1.71	2.02	2.44	2.69
	0.15 g 盐(碱)/mL 溶剂		2.06	2.61	2.88
	0.20 g 盐(碱)/mL 溶剂		2.12	2.67	2.99
溶剂比 E:1	0.10 g 盐(碱)/mL 溶剂	1.82	2.11	2.65	2.91
	0.15 g 盐(碱)/mL 溶剂		2.25	2.71	3.02
	0.20 g 盐(碱)/mL 溶剂		2.31	2.78	3.11
溶剂比 E:1	0.10 g 盐(碱)/mL 溶剂	1.87	2.31	2.74	2.98
	0.15 g 盐(碱)/mL 溶剂		2.35	2.81	3.12
	0.20 g 盐(碱)/mL 溶剂		2.39	2.86	3.27

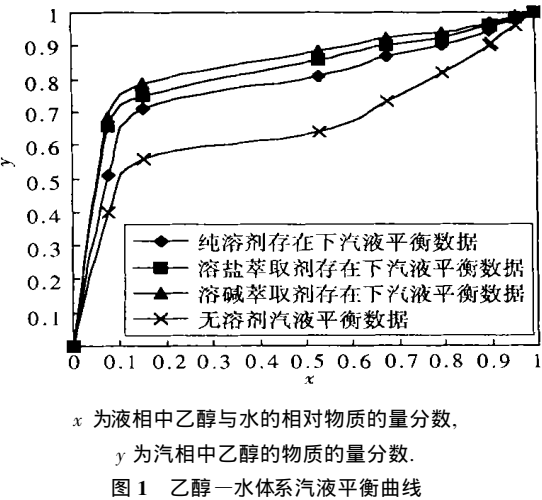
注: 表中数据为相对挥发度, 溶剂比为所加溶剂与原料液的体积比.

从实验结果可以看出, 相比于纯溶剂, 溶盐萃取剂可有效地提高乙醇—水体系的相对挥发度, 而溶碱萃取剂效果更明显好于溶盐萃取剂. 同为溶碱萃取剂, 乙二醇+氢氧化钾效果好于乙二醇+氢氧化钠. 这与前面的理论分析是一致的. 随着溶剂比和盐(碱)浓度的增加, 相对挥发度有一定提高. 下面的实验对乙二醇+氢氧化钾组成的溶碱萃取剂进行了进一步的研究.

2.2 全浓度汽液平衡数据的测定

我们对乙醇—水体系进行了全浓度下的汽液平衡测定, 实验点与文献值^[5]基本一致, 平均相对偏差小于 1%, 说明平衡数据是可靠的. 然后, 分别测定了纯溶剂(乙醇)、溶盐萃取剂(乙二醇+ 醋酸钾)、溶碱萃取剂(乙醇+ 氢氧化钾)存在下(溶剂比均为 1: 1、盐(碱)浓度为 0. 10 g 盐(碱)/mL 溶剂), 乙醇—水体系的全浓度汽液平衡数据, 结果见图 1.

图 1 表明, 在全浓度范围内, 萃取溶剂的存在使得乙醇—水体系相对挥发度有显著提高. 而与纯溶剂及溶盐萃取剂相比, 溶碱萃取剂的效果更为明显.



3 汽液平衡数据的关联及工艺条件的模拟

3.1 汽液平衡模型的选择

选择一个精确度较高的汽液平衡模型对萃取精馏过程的工业设计十分重要. 溶碱萃取剂存在下, 乙醇—水体系的汽液平衡实际上属于电解质溶液的汽液平衡. 既要考虑溶液中非电解质部分: 乙醇—乙二醇—水三元体系之间的相互作用, 还要考虑离子的盐效应和化学效应. 近年来, 由 UNIFAC 基团贡献模型发展而来的 LIQUAC 模型^[6], 以其预测能力强、计算精度较好的特点, 在电解质溶液汽液平衡领域得到广泛的关注. 本文作者根据该模型, 采用基团贡献法计算盐效应和化学效应, 采用 Wilson 活度系数模型计算非电解质部分的相互作用, 取得了较好的效果.

关联计算过程中, 各种溶剂基团、电解质离子的 LIQUAC 模型普适参数采用文献^[6]提供的数据, 乙醇—乙二醇—水三元体系的 Wilson 模型参数根据 Eokert 提出的单参数法^[7]确定.

3.2 关联计算结果

应用上述关联方法, 计算了溶碱萃取剂(乙醇+ 氢氧化钾)存在下(溶剂比为 1: 1、碱浓度为 0. 10 g 碱/mL 溶剂), 乙醇—水体系的全浓度汽液平衡数据, 并与实验数据进行了比较, 结果如表 3 所示.

表 3 汽液平衡实验值与计算值的比较

x	y_{exp}	y_{cal}	$ y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}} $	$ (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})/y_{\text{exp}} $
0. 075	0. 681	0. 627	0. 054	7. 92%
0. 150	0. 785	0. 746	0. 039	4. 97%
0. 530	0. 884	0. 848	0. 036	4. 07%
0. 680	0. 922	0. 901	0. 021	2. 28%
0. 810	0. 941	0. 919	0. 022	2. 34%
0. 895	0. 964	0. 941	0. 023	2. 39%
0. 908	0. 969	0. 945	0. 024	2. 48%
0. 960	0. 990	0. 979	0. 011	1. 11%

(x 为液相中乙醇与水的相对物质的量分数, y 为汽相中乙醇的物质的量分数)

由表 3 可知, 采用 LIQUAC 模型与 Wilson 模型相结合得到的关联计算结果与实测值相比, 平均绝对偏差与相对偏差分别为: 0. 026、3. 06%, 最大绝对偏差与相对偏差分别为: 0. 054、7. 92%, 可满足工程计算的要求.

3.3 工艺条件的模拟

采用 LIQUAC 模型与 Wilson 模型相结合的关联方程, 根据文献^[8]提供的程序框图, 通过微机模拟计算, 分析了溶碱萃取精馏制取无水乙醇的工艺条件, 结果见表 4.

表 4 微机模拟计算结果

参数	理论板数					
	30					
原料进料位置	15					
溶剂进料位置	5					
回流比	1	1	1	1.5	1.5	1.5
溶剂与原料进料物质的量比	0.8	1	1.2	0.8	1	1.2
塔顶乙醇物质的量分数	0.9957	0.9966	0.9974	0.9968	0.9978	0.9985

表中原料为物质的量浓度为 88% (恒沸组成) 的工业乙醇, 溶剂为溶碱萃取剂(乙二醇+ 氢氧化钾), 浓度为 0.10g 碱/ mL 溶剂. 由模拟结果可知, 当回流比为 1.5、溶剂比为 1、理论板数为 30 时, 即可获得乙醇物质的量分数大于 0.997 的塔顶产品.

4 结论

本文提出了溶碱萃取精馏制取无水乙醇的方法, 通过恒沸点相对挥发度的测定与全浓度下的汽液平衡测定, 考察了溶碱萃取剂对乙醇-水体系汽液平衡的影响. 结果表明, 与传统的溶盐萃取剂相比, 溶碱萃取剂可以更好地提高分离效果. 采用 LIQUAC 模型与 Wilson 模型相结合的关联计算方法, 进行了汽液平衡数据的预测与萃取精馏工艺条件的模拟, 预测的平均绝对偏差与相对偏差分别为: 0.026、3.06%, 可满足工程计算的要求. 萃取精馏工艺条件的模拟结果表明, 采用溶碱萃取剂(乙二醇+ 氢氧化钾), 当回流比为 1.5、溶剂比为 1、理论板数为 30 时, 即可获得乙醇物质的量分数大于 0.997 的塔顶产品.

[参考文献]

[1] 段占庭, 雷良恒, 周荣琪. 加盐萃取精馏的研究(I) [J]. 石油化工, 1980, 9(6): 350.
[2] 雷良恒, 段占庭, 徐永福. 加盐萃取精馏的研究(II) [J]. 石油化工, 1982, 11(6): 404.
[3] 顾正桂, 章高健. 萃取法回收水溶液中乙醇的模拟及实验 [J]. 化学工程, 1995, 23(5): 66.
[4] 林军. 改进型 Gillispie 平衡釜在汽液平衡测定中的应用 [J]. 南京动力高等专科学校学报, 1999, (4): 31.
[5] Gmehling J. Vapor-Liquid equilibrium data collection [J]. Chemistry data series, 1977, (1): 128.
[6] Yan Weidong, Tan T C. Prediction of vapor-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept [J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 162: 97.
[7] Eokert C A. A modified equation of state for phase equilibrium calculations [J]. Ind Eng Chem Process, 1971, 10(4): 57.
[8] 顾正桂, 赵维彭. 苯中回收微量噻吩的研究 [J]. 化学工程, 1992, 20(1): 25.

Effect of Alkali Extraction Solvent on Vapor-Liquid Equilibrium of Ethanol-Water System

Lin Jun, Gu Zhenggui

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: An extractive rectification with alkali for absolute ethanol production was suggested. The effect of alkali extraction solvent on vapor-liquid equilibrium of ethanol-water system was studied by determinations of relative volatility at azeotropic point and vapor-liquid equilibrium under total concentration. Prediction on vapor-liquid equilibrium and simulation of process parameters for extraction-rectification were made using interactive calculation method by combination of LIQUAC and Wilson Models. The results shows that the separation of ethanol-water system is better by extraction agent with alkali than by traditional extractive rectification with salt solvent.
Key words: extractive rectification, VLE ethanol, interactive calculation

[责任编辑: 刘健]