文章编号　1000-5013(2006)03-0300-04

三元均相恒沸精馏多定态分析

赵　鹏　朱维军　柯清筑　王维德

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要　研究三元均相恒沸精馏多定态现象,进行含有多个精馏区域的三角形相图的多定态分析. 在全回流/具有无限多块塔板(∞/∞)的条件下,分析各个精馏区域存在多定态现象的可能性,得出存在多定态现象的两个条件和进料组成区域. 在一个具有 25 块理论塔板数的填料塔精馏装置中,对丙酮-正庚烷-苯 001 类三元物系,进行连续精馏多定态实验研究,结果表现出一定程度的多定态现象.

关键词　均相, 恒沸精馏, 多定态, 三元物系

中图分类号　TQ 028.3+1　　**文献标识码**　A

多定态(Multiple Steady States)的表述有多种形式,本文是指对同一组输入数据存在多组输出结果的情况. 几十年来,国外在常规精馏、反应精馏、恒沸精馏等方面,对多定态都进行了诸多研究[1~8],国内在这方面的研究少有开展. 恒沸精馏作为一种重要的分离技术,在化学工业中得到广泛应用,恒沸精馏也可能存在多定态. Laroche 等首先开展了三元均相物系恒沸精馏研究;在此基础上,Bekiaris 等[4]分析了三元均相物系恒沸精馏存在多定态的可能性和条件. 文[5~7]对三元非均相物系恒沸精馏存在的多定态,进行了研究和实验证实. 至今,已发现精馏操作多定态有多种根源[1~8]. 三元恒沸精馏多定态是因物系的热力学非理想性所造成[4]. 本文开展均相物系恒沸精馏多定态研究.

1　存在多定态的精馏区域理论分析

Bekiaris 等[4,6]提出了分析三元物系在三角形组成图中是否存在多定态区域的方法——即全回流和具有无限多块塔板(∞/∞法). 在 ∞/∞情况下,精馏塔属于如下 3 种类型之一. (1) 组成分布从塔顶恒沸物开始,沿着某一条精馏曲线变化,在该精馏曲线的某一点结束. (2) 组成分布从三角形组成图内某一点开始,沿着过此始点的精馏曲线在难挥发组分点结束. (3) 组成分布从三角形的边开始,沿边角变化,边角至少含有一个鞍形结. 在此情况下,塔顶和塔底产品组成在三角形的边上变化. 图 1 为一个含有 2 个二元恒沸物,2 个精馏区域的三元物系三角形组成图. 按照文[8]的分类方法,该物系属于 021 类物系. 下面对图 1 所代表的物系的 $HMPN$ 精馏区域是否存在多定态进行理论分析. 给定一个进料组成和进料流量,均用 F 表示. 为了简化分析,假定进料 F 点是落在恒沸物 M 与恒沸物 N 连线上. 字母 $L(I, H)$ 既分别表示最低(中间,最高)沸点纯组分,又分别表示各自进料的流量. 进料、塔顶、塔底产品流量分别以字母 F, D, W 表示, R 代表回流比.

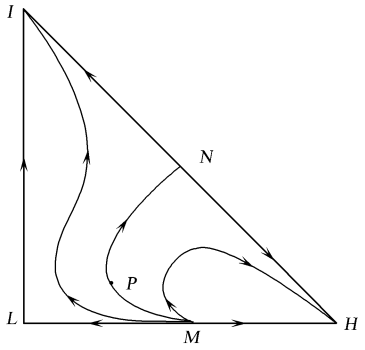

图 1　021 类物系精馏曲线

如果 $D=0$,那么 $W=F$,则塔底产品的组成 W 与进料的组成 F 相一致. 组成分布起始于恒沸物点 M,沿着经过塔底组成点的精馏曲线变化,终止于塔底组成点 W. 这种情况即为上面所描述的类型(1),

收稿日期　2005-11-06

作者简介　赵　鹏(1975-),男,讲师,主要从事传质与分离的研究; 通信作者:王维德(1958-),教授,E-mail:wangwd@hqu.edu.cn.

基金项目　国务院侨务办公室科研基金资助项目(01QZR06)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

其塔组成分布如图 2(a)所示. 用 x_{DL} 表示塔顶馏出物轻组分 L 的组成,有 $x_{DL} = x_{ML}$,即馏出物组成等于 M 点的恒沸物组成. 接下来,塔顶流量从 0 开始增加,据 $W = F - D$,W 开始减少,W 点沿着 MN 线向 N 点移动. W 点落在进料 F 点与恒沸物 N 点连线上的某一个点,组成分布同样起始于恒沸物点 M,沿着经过塔底组成点的的精馏曲线变化,终止于塔底组成点 W,如图 2(b)所示. 当 W 沿着 FN 线从 F 点移向 N 点时,WF 线逐渐变长,根据杠杆规则,W 流量减少,D 增加. 图 2(c)是塔底组成落在恒沸物 N 处,塔顶组成落在恒沸物 M 处的情况. 此时,MFN 连结线上 FN 达到最长,W 流量达到最小,D 流量达到最大. 这种情况与前面描述的类型(3)一致. 在这种类型中,D 和 W 落在精馏边界上. 下面塔底组成点的变化存在两种路线. 当塔底组成沿着 NP 边界移动时,根据物料平衡塔顶组成 D 是沿着恒沸物 M 到纯重组分 H 之间这条线移动的. 但这是不允许的,因为这种情况下不存在连接 D 与 W 的精馏曲线. 另外一条路线是沿着 NH 边界移动,在此情况下,D 将沿着恒沸物 M 到假鞍点 P 变化,相应的 W 会落在

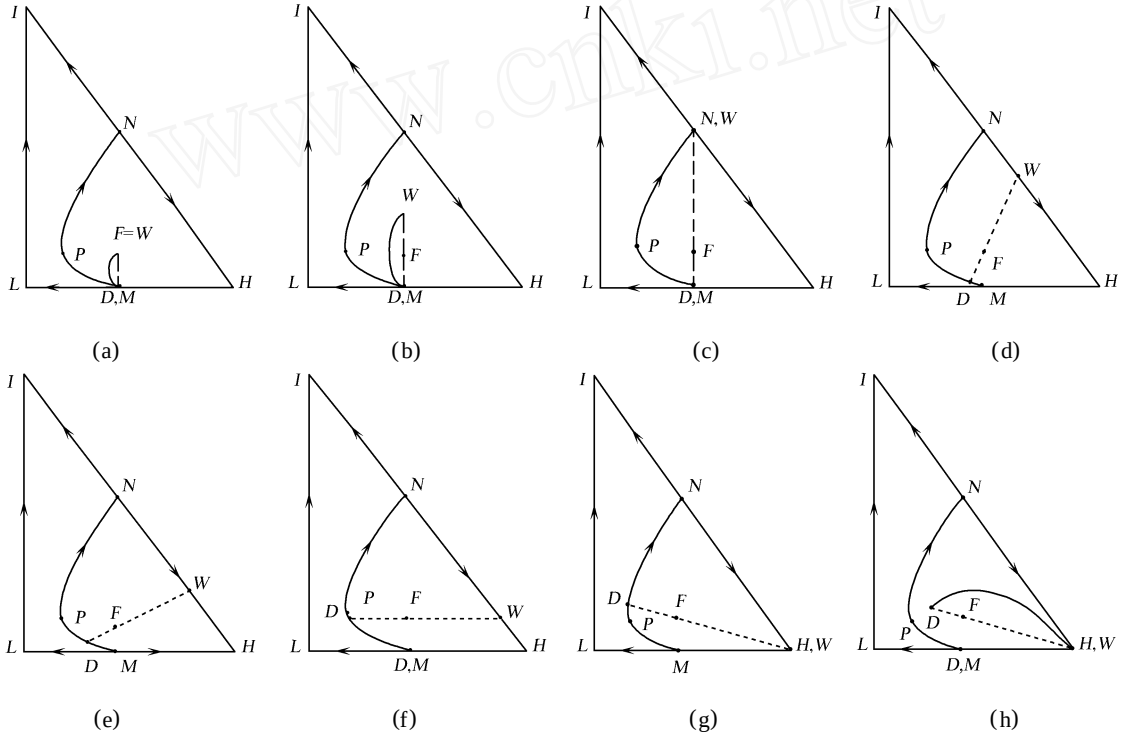

图 2　存在多定态的精馏区域理论分析

NH 边界上. 这种情况下存在连接 W 与 D 的精馏曲线. 由图 2(d)可知,在 D 向 P 移动过程中,塔顶馏出物重组分 H,x_{DL} 增加,在点 P 处轻组分 L 的含量增加至最大值. 图 2(e)是 D 达到点 P 的情况. 过了 P 点后,D 沿着 PN 边界移动,相应地 W 沿 NH 边界移向 H. 在此过程中,D 沿着靠近 NH 的方向移动,其流量在增大,而 x_{DL} 则在减小,如图 2(f)所示. 图 2(g)是塔底组成 W 落在重组分 H 处的情况. 此时,D 继续增加,x_{DL} 继续减小. W 到达 H 处后,将不会继续沿着 HN 边界移动,因为其精馏曲线不存在. 最后,还有一种属于类型(2)的组成分布情况,这种类型的塔底组成为纯重组分. 因此,物料平衡线落在进料 F 与重组分 H 的连线上. 塔顶组成 D 是在进料 F 到 MPN 边界之间这段线段上的某一点. 当 D 移向 F 时,D 的位置离开边界线向点 F 移动,DF 的长度变短,D 的流量在增加,W 的流量在减少. 此时,塔内的组成分布为从 H 点开始,沿着某一条精馏曲线结束于精馏区域内部的 D 点处,如图 2(h)所示. 当 D 移动到与 F 点重合时,$D = F$,而 $W = 0$,此为组成和流量变化的另一个极限. 将图 2 的各种状态绘制成图 3,图中的 a, b, c, d, e, f, g, h 点分别对应于图 2(a),(b),(c),(d),(e),(f),(g)和(h)的状态. 由图 3 可看出,当 D 在 e 到 c 之间这段阴影区域内,对应每个 D 值,存在 3 个状态点. 点①为类型(1)的组成分布情况,如图 2(b)所示. 点②为类型(3)组成分布情况,塔顶组成落在恒沸物 M 到假鞍点 P 之间的线段上,如图 2(d)所示. 点③有两种情况. (1) 如果塔底组成为纯重组分,对应于类型(2)的组成分布情况,如图 2(h)所示. (2) 如果塔底组成不是纯重组分,该点为类型(3)分布情况,塔顶组成在 PN 边界上,如图 2(f)所示.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

上述分析假定进料 F 点是落在恒沸物 M 与恒沸物 N 连线上,其分析结论可以推广到进料组成落在如图 4 所示的三角形阴影区域内的情况. 在 ∞, ∞条件下,当 D 沿着 MP 移动而相应地 W 沿着 NH 移动过程中,D 的流量在减少,将导致多定态现象产生.

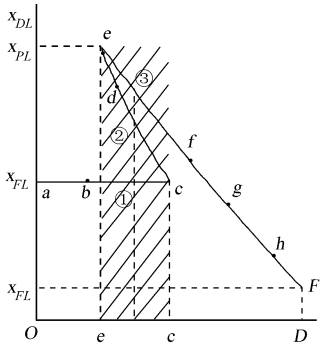

图 3 多定态的范围

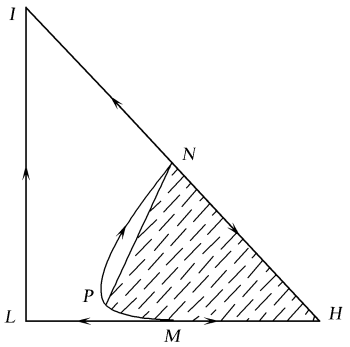

图 4 存在多定态的进料区域

2 实验研究

2.1 装置与流程

实验选用丙酮-苯-正庚烷物系,按照 Matsuyama 等[5]分类方法,该物系为 001 类物系. 在 ∞, ∞条件下,按照含有多个精馏区域的三角形相图的理论分析,该物系在所有进料组成区域都可能存在多定态. 实验装置如图 5 所示,包括实验塔、循环槽、仪表控制柜等. 所用的实验塔为填料塔,内径 25 mm,塔高 1 400 mm,内装 ∅2.5 mm ×2.5 mm 的不锈钢丝网θ环填料,在正常操作条件下,其理论塔板数为 25 块. 塔身采用半导体透明膜加热保温,塔釜,塔顶及各块塔板温度用铂电阻传感器,以高精度数字显示仪表显示温度,塔釜加热采用导电加热膜加热. 回流比、塔釜温度和加热量、保温膜加热量等参数由仪表柜调节控制.

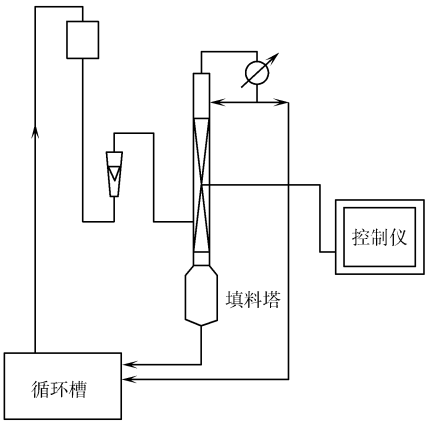

图 5 填料塔实验装置

实验开始前先配制一定组成的料液装入原料槽,料液的量远大于实验时填料塔的滞液量,以保证实验开始后物料组成在整个循环中保持不变,有利于精馏操作趋于稳定. 实验中采用固定进料组成和进料流量,以及再沸器的加热电流(相当于固定再沸器的汽化量)和保温电流,在一定的回流比下进行连续精馏的方式. 控制塔顶和塔底流量,使两者之和等于进料流量. 塔顶和塔底产品被引入循环槽混合后,用循环泵(蠕动泵)打到高位进料槽,使物料在塔的外部构成一个循环. 原料液自高位槽连续向精馏塔进料. 实验过程中,由温度变化情况定性判断组成的变化和操作是否趋于稳定,当温度变化趋于稳定时,意味着操作趋于稳定,此时取样,利用气相色谱法分析塔顶和塔底产品的组成. 分析条件:固定相为 SE-30,柱长为 3 m,氢气流量为 80 mL ·min^{-1},进样器温度为 180 ℃,柱室温度为 170 ℃,检测器温度为 170 ℃. 多定态区域的搜索方法,采用将回流比从大到小和从小到大两个相反方向进行改变的措施.

2.2 结果与讨论

实验结果如图 6 所示. 由图可以看出,当 D 在 0.04～0.06 mol ·min^{-1}区间时,每一个 D 对应两个 x_D,对应于图 4 中 ①, ③两个稳定的定态(图 3 中状态 ②为不稳定的定态,不易测得),该范围即为多定态区域. 在多定态区域的组成曲线中有两个分支,下一个分支所含的易挥发组分浓度较低,其组成接近于最小二元恒沸物组成;而上一个分支所含的易挥发组分浓度较高. 由于实际的精馏塔理论塔板数不是无穷多,所以得到的多定态区域范围较小.

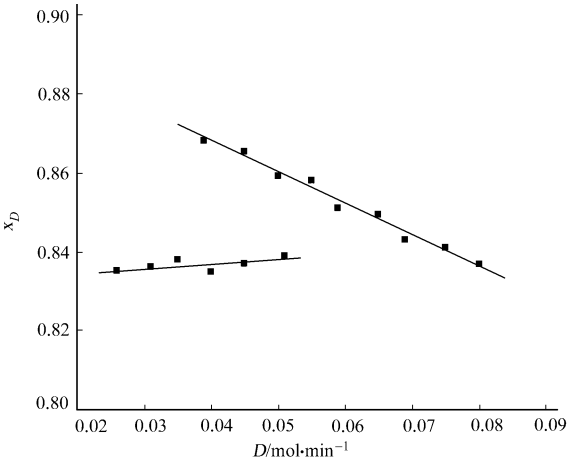

图 6 塔顶丙酮含量随馏出液流量的变化

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

三元恒沸精馏多定态是因物系的热力学非理想性所造成的,理论分析表明并不是所有的三元物系都能产生多定态现象. 多定态现象的产生必须满足如下 2 个条件. (1) 塔顶 D 组成点沿精馏边界到达塔底 W 的过程中,至少要经过两个相邻的鞍点. (2) 在精馏的某一个阶段,随着塔顶 D 组成点和塔底 W 组成点的移动, D 的轻组分含量增加,而 D 的流量减少. 因为要满足塔顶 D 组成点沿精馏边界到达塔底 W 的过程中,至少要经过两个相邻的鞍点的条件. 产生多定态现象的三元物系必然最少要有一个恒沸物,而恒沸物的产生是由于物系的热力学非理想性所造成. 此外,即使是可能产生多定态现象的物系,也不是在所有的范围内都产生,而只是在一个局部范围内产生.

3　结束语

(1) 由于热力学的非理想性,某些三元均相物系的恒沸精馏存在多定态现象. 通过理论分析,在 ∞/∞ 条件下,可以证明某些精馏区域存在多定态有两个条件. (2) 在 ∞/∞ 条件下,理论上可以证明,001 类物系存在多定态. 在一个具有 25 块理论塔板数的填料塔精馏装置中,进行丙酮-正庚烷-苯 001 类三元均相物系的连续精馏多定态实验研究. 结果表明,该物系的确存在多定态现象. 但是,由于本实验中填料层高度有限,所得多定态区域范围较小.

参　考　文　献

1 Petlyuk F B, Avetyan V S. Investigation of three component distillation at infinite reflux[J]. Theor Found Chem Eng, 1971, 5(4): 499～506

2 Magnussen T, Michelsen M L, Fredenslund A. Azeotropic distillation using UNIFAC[J]. Inst Chem Eng Symp Ser, 1979, 56: 1～19

3 Jacobsen E W, Skogestad S. Multiple steady states in ideal two-product distillation. [J]. AIChE, 1991, 37: 499～511

4 Bekiaris N, Meski G A, Radu C M, et al. Multiple steady states in homogeneous continuous distillation[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32: 2 023～2 038

5 Guttinger T E, Dorn C, Morari M. Experimental study of multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 794～802

6 Bekiaris N, Thomas E, Morari M. Multiple steady states in distillation: Effect of *VL (L) E* inaccuracies[J]. AIChE J, 2000, 46: 955～979

7 Muller D, Marquardt W. Experimental verification of multiple steady states in hetergeneous azeotropic distillation[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 5 410～5 418

8 Matsuyama H, Nishimura H. Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-liquid equilibria[J]. J Chem Eng Jpn, 1977, 10(3): 181～187

Multiple Steady States in Ternary Homogeneous Azeotropic Distillation

Zhao Peng　Zhu Weijun　Ke Qingzhu　Wang Weide

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract　In this article, multiple steady states in ternary homogeneous azeotropic distillation have been studied. First, we develop theoretical analysis in some distillation region of the triangle diagram. In ∞/∞ case, the possibility of multiple steady states exist in each distillation region has been analyzed, the two condition and the feed composition region that leads to multiple steady states have been predicted. In the packed column with 25 plates, experimental investigation of distillation is carried out for ternary system of acetone-normal heptane-benzene which belongs to 001 type, the result shows that there existed multiple steady states in a certain extent.

Keywords　homogeneous, azeotropic distillation, multiple steady states, ternary mixture

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net