微波对乙醇-苯体系汽液平衡和间歇精馏的影响

侯 钧，徐世民，丁 辉，丁志伟

（天津大学化工学院，天津 300072）

摘要：采用自制的微波发生器和 Othmer 汽液平衡釜耦合，建立微波场下的汽液平衡装置，测定了乙醇-苯体系在不同微波功率（0，50，100，200 W）下的汽液平衡数据。实验结果表明，微波对乙醇-苯的汽液平衡没有改变。在微波汽液平衡的基础上，建立微波间歇精馏装置，进行了乙醇-苯体系在微波功率为 150 W 下不同初始组成的间歇精馏实验。实验结果表明，微波对塔顶馏分的组成与常规条件相比，没有明显改变，但能显著提高塔顶馏分的采出速度。塔顶采出相同质量的馏分，微波作用条件下的操作时间几乎是常规加热条件的一半，微波作用于乙醇-苯体系的间歇精馏效率大大提高。

关键词：化学分离工程；微波；汽液平衡；间歇精馏；乙醇-苯体系

中图分类号：TQ028.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1674-2850(2013)07-0684-06

Effect of microwave on vapor-liquid equilibrium and batch distillation for ethanol-benzene system

HOU Jun，XU Shimin，DING Hui，DING Zhiwei

（*School of Chemical Engineering，Tianjin University，Tianjin* 300072，*China*）

Abstract：The microwave vapor-liquid equilibrium（VLE）apparatus was established by coupling the microwave generator and the modified Othmer still，and the microwave VLE data of ethanol-benzene system were determined at different microwave power（0，50，100，200 W）. The experiment results showed that microwave energy did not change the VLE of ethanol-benzene system. The apparatus of microwave batch distillation was also set up based on microwave VLE. Furthermore，the ethanol-benzene batch distillation experiment was performed with different initial mole fraction at the microwave power of 150 W. The experiment results showed that microwave energy did not change the mole fraction of tower distillate compared with the conventional condition，but improved the rate of tower distillate recovery. The operational time at microwave condition was about half of the time at conventional condition for obtaining the same tower distillate. The efficiency of batch distillation for ethanol-benzene system was improved markedly with the microwave.

Key words：chemical separation engineering；microwave；vapor-liquid equilibrium；batch distillation；ethanol-benzene system

0 引言

关于微波加热和微波对化学反应影响的研究已有几十年历史[1]，无论是外在的实验结果还是内在的作用机理，研究人员对微波效应有一个较为系统的了解和认识，但其中存在一些分歧，如微波的热效应和非热效应的争论[2~4]。微波加热最主要的 2 个特点是：体加热和选择性加热[5]。体加热意味着加热更快速、均匀，微波直接作用于受热物体本身，减小了热阻；选择性加热意味着具有不同性质的物质，对微波的吸收能力不同。如果将微波应用于传质分离领域，如精馏操作，不仅可以利用其提供的能量，而且可利用其对物质选择性分离的作用，实现物质更好的分离效果，这将给精

基金项目：高等学校博士学科点专项科研基金（20090032120080）

作者简介：侯钧（1988—），男，硕士研究生，主要研究方向：传质与分离

通信联系人：丁辉，副教授，主要研究方向：传质与分离. E-mail：dinghui@tju.edu.cn

馏带来革命性变化。

微波可改变组分沸点，并对液体沸腾和蒸发产生影响。微波场作用下极性液体组分沸腾时的温度高于大气压下该液体的沸点[6]。微波场作用于蒸馏分离混合物系的研究工作已得到关注[7~9]。研究选择乙醇-苯体系，乙醇和苯沸点接近，且能发生共沸。乙醇是极性物质，吸收微波能力强；苯是非极性物质，几乎不吸收微波。这里对这 2 种组分进行微波场下的汽液平衡和间歇精馏研究，并与常规加热条件对比，探索微波对乙醇-苯传质分离的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及分析仪器

乙醇、苯和正己烷试剂均为分析纯，购置于天津江天化工技术有限公司。

样品采用气相色谱分析，型号为 GC-2020，鲁南分析仪器厂生产。色谱柱为 PC-88 极性柱，测器为火焰离子检测器（flame ionization detector，FID），载气为高纯 N_2，色谱工作站为 N-2000. 色谱检测条件如下：汽化室 453 K，柱温 363 K，检测室 453 K；载气流速约 1 mL/min，分流比约为 30∶1.

1.2 实验装置及方法

1.2.1 微波汽液平衡实验

微波汽液平衡实验装置如图 1 所示。将平衡釜平稳地置于微波腔体正中间，接上冷凝管，实验压力为 101.5 kPa. 配置一定组成的混合样品，从平衡釜的汽相取样口倒入，平衡釜的体积约为 60 mL. 打开微波发生器总电源及加热棒加热电源，随着加热的进行，红外测温仪显示的温度不断上升，直至沸腾回流，这时开启微波功率至一恒定值（0，50，100，200 W）。每隔 5 min 取一次汽相组分进行色谱分析，待前后连续 5 次分析的汽相组成不变时，认为系统达到平衡状态。记录此时红外测温仪显示的温度，同时取液相和汽相，分析其组成。完成取样过程后，将变压器调至 0，同时将微波功率调至 0，30 min 后关闭微波发生器电源、冷凝水和总电源。

温度的测量采用红外测温仪，精度为 0.1℃. 但由于测的是平衡釜外壁的温度，所以温度显示不能作为汽液平衡的平衡温度，当汽液相达到平衡时，红外测温仪的显示温度相对稳定，变化幅度不超过 0.5℃. 汽液相组成采用气相色谱分析，分析的精度为 0.000 1. 所以，采用实验过程中不断分析汽相组成的方法来判断汽液平衡的平衡时间。

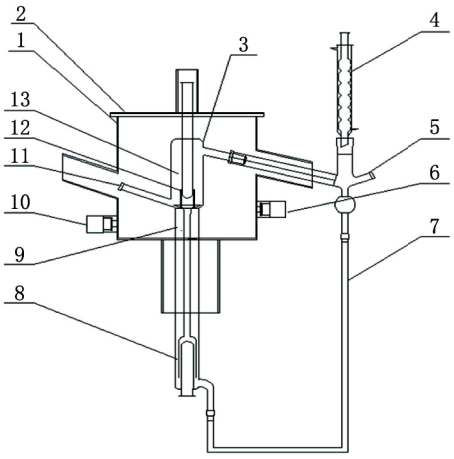
1.2.2 微波间歇精馏实验

微波间歇精馏装置如图 2 所示。装置为 φ35 mm 的玻璃精馏塔竖直平稳地置于微波腔体正中间，内装玻璃弹簧填料（为圆柱形，长度约 10 mm，底面直径约 5 mm），填料层高度为 80 cm，塔釜容积为 500 mL. 初始釜液原料加入量为 250 mL，设置回流比为 4∶1. 配置一定组成的混合液倒入三口烧瓶中。打开冷凝水和加热电源，待塔釜沸腾，塔顶刚有回流液滴时，将加热电压调至 100 V，待塔顶温度、塔身温度和塔釜温度稳定约 30 min，认为达到全回流稳定状态。这时开启微波功率至一定值（常规间歇精馏不需要此步骤），并开启回流比控制器，开始采出，收集一定时间内的馏分进气相色谱分析。随着塔顶馏分的采出，塔釜液体越来越少，直至检测到塔顶馏出物中的重组分含量明显增大，说明塔釜中的轻组分已经很少，塔顶共沸物几乎全部采出，则完成实验。将加热电压调至 0，同时将微波功率调至 0，关闭回流比控制器，30 min 后关闭微波发生器电源、冷凝水和总电源。

2 结果与讨论

2.1 汽液平衡装置可靠性校验

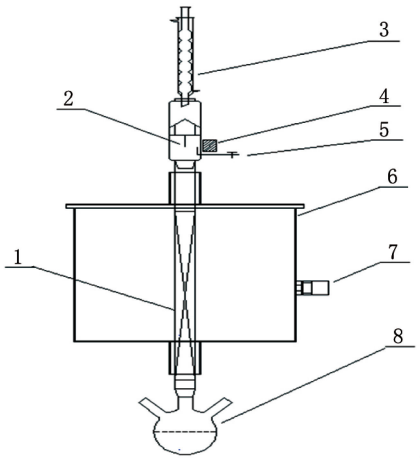
选取乙醇-正己烷体系，测定常压下的汽液平衡，并与化工流程模拟软件（Aspen Plus）中的液相活度系数模型（nonrandom two-liquid，NRTL）值进行比较，结果如图 3 所示。由图 3 可以看出，实验值和模拟软件自带的模型值吻合较好，利用自制的汽液平衡釜能满足汽液平衡数据测定的准确性，



注：1—微波腔主体；2—微波腔上盖；3—汽液平衡釜；4—冷凝器；5—汽相取样口；6—红外测温仪Ⅰ；7—汽相冷凝回流管；8—液相主体；9—液相回流段；10—红外测温仪Ⅱ；11—液相取样口；12—汽提管；13—汽相主体

图 1　微波汽液平衡测定装置示意图

Fig. 1　Schematic setup for microwave VLE measurement



注：1—玻璃弹簧填料；2—磁头；3—冷凝管；4—回流比控制器；5—塔顶取样口；6—微波腔体；7—红外测温仪；8—三口烧瓶

图 2　微波间歇精馏装置示意图

Fig. 2　Schematic setup for microwave batch distillation apparatus

说明该装置稳定可靠。

2.2　乙醇–苯微波汽液平衡

实验测定了常压下，微波功率分别为 0，50，100，200 W 时，乙醇–苯体系的汽液平衡数据。乙醇和苯沸点接近，且能发生共沸。乙醇是极性物质，苯是非极性物质。根据测得的汽液平衡数据，对乙醇–苯二元体系在常规情况和不同微波功率下作 y_1-x_1 图，如图 4 所示。

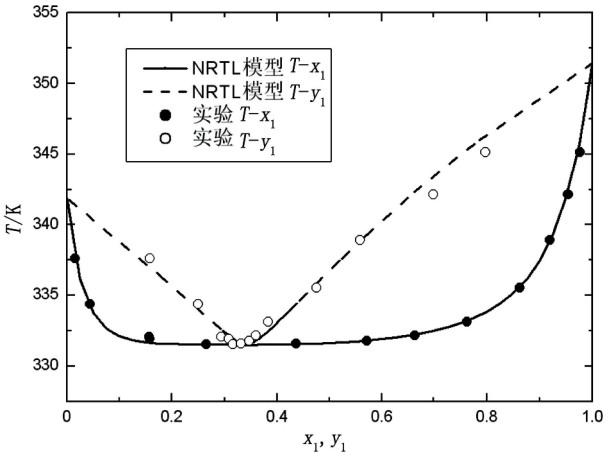


图 3　常压下乙醇(1)-正己烷(2)汽液平衡

Fig. 3　VLE of ethanol(1)-hexane(2) at atmospheric pressure

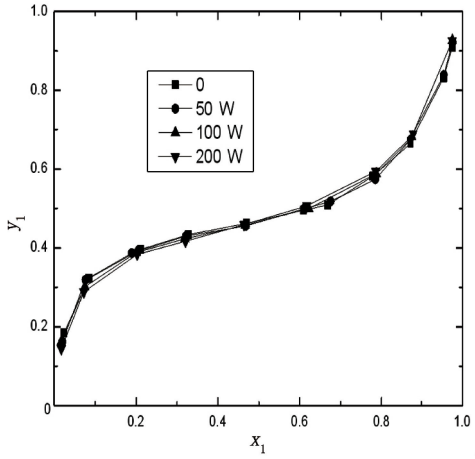


图 4　常压乙醇(1)-苯(2)体系 y_1-x_1 图

Fig. 4　y_1-x_1 diagram for ethanol(1)-benzene(2) system at atmospheric pressure

由乙醇–苯的汽液平衡相图可以看出，微波辐射对汽液平衡组成并没有显著改变，宏观改变的是：随着微波功率的增加，汽相冷凝量加大，红外检测的温度有所升高，说明微波对汽液混合物起到加热作用，但分离作用不明显。原因可能是微波辐射的范围太小，汽液界面吸收的微波能量很小，不足以改变轻重组分的相对挥发度；也可能是液体在受加热棒加热后已获得足够能量，尽管极性组分吸收较多的微波能量，但由于剧烈的热运动，微波作用下的分子仍保持其碰撞的随机性，从而削弱了微波对极性分子选择性加热分离的作用。

2.3 乙醇-苯微波间歇精馏

配置乙醇-苯的混合溶液 250 mL，乙醇的摩尔分数分别为 0.9，0.8，0.7，0.6，0.5，0.4，0.3 和 0.1，分别进行常规和微波间歇精馏。加热电压为 100 V，微波功率为 150 W，每隔一段时间收集塔顶馏出液，称量质量，分析组成。塔顶乙醇摩尔分数与塔顶馏分总质量关系如图 5 所示。

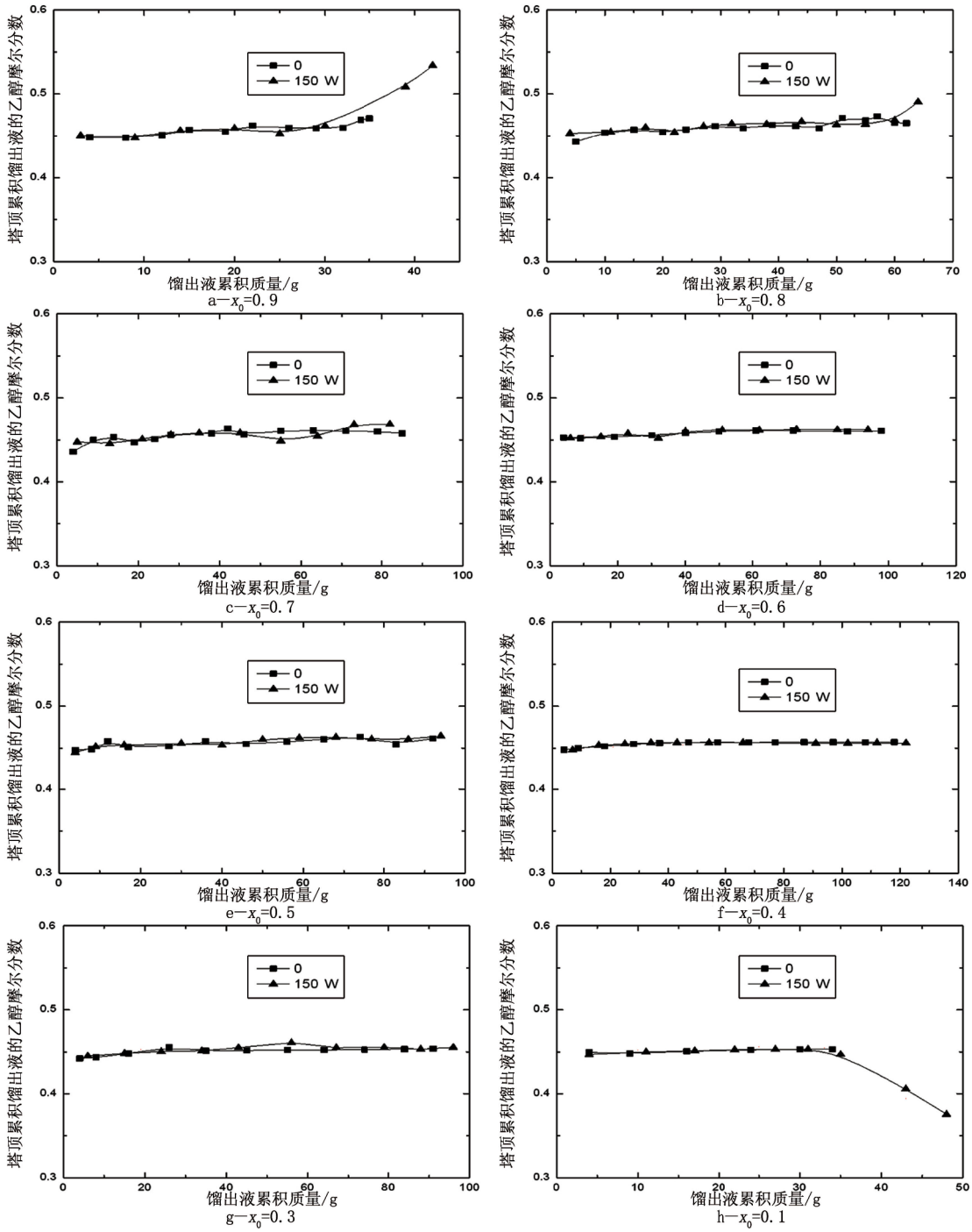


图 5 塔顶累积馏出液的乙醇摩尔分数随馏出液累积质量的变化曲线

Fig. 5 Curves of tower ethanol mole fraction varying with the mass of distillate

塔顶馏分总质量与时间的变化关系如表 1 所示。

表 1　塔顶馏出液的累积质量随时间的变化

Tab. 1　Tower distillate mass varying with the time

乙醇初始摩尔分数	常规加热		微波辅助加热		乙醇初始摩尔分数	常规加热		微波辅助加热	
	t/min	M/g	t/min	M/g		t/min	M/g	t/min	M/g
x_0=0.9	5	4	3	3	x_0=0.5	5	4	4	4
	10	8	6	9		10	8	8	9
	15	12	9	14		15	12	12	16
	20	15	12	20		20	17	20	30
	25	19	15	25		30	27	25	40
	30	22	18	30		40	36	30	50
	35	26	24	39		50	46	35	59
	40	29	27	42		60	56	40	68
	45	32				70	65	45	77
	50	34				80	74	50	86
	60	35				90	83	55	94
						100	92		
x_0=0.8	5	5	3	4	x_0=0.4	5	4	4	7
	10	10	6	11		10	9	8	16
	15	15	9	17		20	18	12	25
	20	20	12	22		30	28	16	34
	25	24	15	27		40	37	20	43
	30	29	18	32		50	47	25	54
	35	34	21	38		60	57	30	66
	40	39	24	44		70	68	42	91
	45	43	27	50		80	77	47	102
	50	47	30	55		90	87	52	112
	55	51	33	60		100	97	57	122
	60	55	36	64		110	108		
	65	57	39	68		120	118		
	70	60							
	80	62							
x_0=0.7	5	4	4	5	x_0=0.3	5	4	4	6
	10	9	8	13		10	8	8	15
	15	14	12	21		20	16	12	24
	20	19	16	28		30	26	16	34
	25	24	20	35		40	35	20	43
	30	28	25	45		50	45	25	56
	40	38	30	55		60	55	30	67
	45	42	35	64		70	64	35	79
	50	46	40	73		80	74	40	88
	60	55	45	82		90	84	45	96
	70	63	50	91		100	91		
	80	71							
	90	79							
	100	85							
x_0=0.6	5	4	4	6	x_0=0.1	5	4	3	4
	10	9	8	15		10	9	6	11
	20	19	12	23		18	16	9	17
	30	30	16	32		26	24	12	22
	40	40	20	40		34	30	15	27
	50	50	25	51		42	34	18	31
	60	61	30	62				21	35
	70	72	35	73				24	43
	85	88	40	85				27	48
	95	98	45	94					

注：M为塔顶馏出液的累积质量

由图 5 可以看出，塔顶出来的馏分组成已是共沸组成（色谱检测共沸组成的乙醇摩尔分数为 0.455±0.005）。有无微波作用精馏柱对塔顶馏分的组成没有改变，这主要体现在塔顶所测温度没有变化，色谱检测的组成也没有变化。所以，乙醇-苯体系经过精馏分离后，塔顶得到共沸组成的混合物；

将微波作用于精馏柱，没有改变塔顶混合物的共沸组成，但显著提高了塔顶馏分的采出速度。由表1可以看出，塔顶采出相同质量的馏分，微波作用条件下的操作时间几乎是常规加热条件下的一半，亦即，相同时间内微波作用条件下塔顶产品的收率是常规加热条件下的2倍（如 $x_0=0.7$，间歇精馏50 min，常规和微波条件下塔顶馏分的累积质量分别为46 g和91 g），操作时间大大缩短，微波作用于精馏的效率也大大提高。

由设计的微波汽液平衡实验和微波间歇精馏实验结果可知，微波对乙醇-苯体系的汽液平衡没有影响，没有打破共沸点，对共沸物的分离没有作用；但微波对乙醇的热效应使得对塔内的混合物加热更快、更直接，相比于常规条件的精馏操作，微波对节省操作时间起了显著作用。

3 结论

对常规的Othmer平衡釜进行改造，以适应微波腔体的设计，从而建立微波下的汽液平衡装置，并对该装置进行了可靠性校验。选择乙醇-苯体系进行了微波下的汽液平衡测定实验，并与常规的汽液平衡对比，结果显示微波对汽液平衡没有显著影响。选择乙醇-苯体系进行微波作用下的间歇精馏实验，并与常规间歇精馏结果对比，结果显示微波对塔顶馏分的共沸组成没有影响，但能显著提高塔顶馏分的采出速度，节省精馏时间。

该研究仅对乙醇-苯混合体系进行了微波场下的汽液传质研究，鉴于微波汽液平衡装置设计的合理性、红外测温的局限性、物系的选择等方面因素，微波对汽液平衡以及汽液传质的影响还需要进一步探索。另外，微波对精馏的节能效果也是今后研究的重点。

[参考文献] (References)

[1] GEDYE R, SMITH F, WESTAWAY K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis[J]. Tetrahedron Letters, 1986, 27(3): 279-282.

[2] PIPUS G, PLAZL I, KOLOINI T. Esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol in a microwave stirred-tank reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(5): 1129-1134.

[3] de la HOZ A, DIAZ-ORTIZ A, MORENO A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects[J]. Chemical Society Reviews, 2005, 34(2): 164-178.

[4] 黄卡玛，杨晓庆. 微波加快化学反应中非热效应研究的新进展[J]. 自然科学进展，2006，16 (3)：273-279.
HUANG K M, YANG X Q. The new progress of the non-thermal effects in microwave accelerating chemical reaction[J]. Progress in Natural Science, 2006, 16(3): 273-279. (in Chinese)

[5] 金钦汉，戴树珊，黄卡玛. 微波化学[M]. 北京：科学出版社，1999.
JIN Q H, DAI S S, HUANG K M. Microwave chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)

[6] CHEMAT F, ESVELD E. Microwave super-heated boiling of organic liquids: origin, effect and application[J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(7): 735-744.

[7] 罗立新，姚国军，阳卉. 微波减压蒸馏分离效果研究[DB/OL]. 中国科技论文在线，[2009-05-31]. http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200905-814.
LUO L X, YAO G J, YANG H. Effect of microwave vacuum distillation in separation[DB/OL]. Sciencepaper Online, [2009-05-31]. http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200905-814. (in Chinese)

[8] 高鑫. 微波强化催化反应精馏过程研究[D]. 天津：天津大学，2011.
GAO X. Study on catalytic reactive distillation process intensified by microwave irradiation[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011. (in Chinese)

[9] ALTMAN E, STEFANIDIS G D, van GERVEN T, et al. Process intensification of reactive distillation for the synthesis of n-propyl propionate: the effects of microwave radiation on molecular separation and esterification reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(21): 10287-10296.