

分段蒸发与冷凝对分子蒸馏过程的影响*

邵平 姜绍通 潘丽军 孙培龙

【摘要】 在对分子蒸馏液膜表面流体流动和传质传热分析的基础上,建立了二维分子蒸馏模型。通过二组分物系模拟仿真,研究了分段蒸发与冷凝对蒸馏量、目标组分质量分数和液膜表面温度的影响。研究表明:通过分子蒸馏分段冷凝可以减少实际蒸馏过程中由于脱气不完全造成的“喷溅”现象、冷凝面分子返蒸发效应和得到质量分数梯度较大的目标组分,并可以增大蒸馏量。分子蒸馏的分段梯度升温蒸发,导致蒸发液膜表面温度的阶跃式上升,可以在一次分子蒸馏过程中分离蒸汽压相差较大的多组分物料并得到所需质量分数要求的目标组分。

关键词: 分段蒸发 分段冷凝 分子蒸馏 过程强化

中图分类号: TQ028.3⁺¹ **文献标识码:** A

Effects of Segmented Condensation and Evaporation on a Molecular Distillation Process

Shao Ping¹ Jiang Shaotong¹ Pan Lijun¹ Sun Peilong²

(1. Hefei University of Technology 2. Zhejiang University of Technology)

Abstract

In this study, balance equations of a binary mixture for molecular distillation were derived on the basis of the relation of heat and mass transfer in liquid films on both the evaporation and condensation surfaces. The effects of segmented condenser and evaporators on degree of evaporation, composition of condensate, surface temperature of evaporating and condensing film were studied. Results showed that influence of splashing on desired substance caused by insufficient removal of gases and re-evaporation were minimized by the segmented condenser. The component with larger mass concentration gradient of desired substance and increasement of evaporation degree were obtained. The temperature of evaporating film surface was increased through the rising temperature evaporation in segmented evaporator. The separation of mixtures with obvious different vapor pressures could be fulfilled and desired mass concentration of component could be obtained by the segmentwd evaporator.

Key words Segmented evaporation, Segmented condensation, Molecular distillation, Process intensification

引言

分子蒸馏是指在高真空下,液体分子受热从液面逸出,利用不同分子具有不同的平均自由程而达到分离的方法,适用于分离高沸点、高粘度和热敏性

的天然产物。目前,国内外对于分子蒸馏理论作了较为深入的探讨^[1~11]。但这些研究中建立的模型仅适合于一级分子蒸馏操作,未考虑单元操作中多级蒸馏的影响,冷凝温度也不可调节,冷凝液膜上分子返蒸发现象较为严重。在实际蒸馏过程中,由于分离物

收稿日期:2006-07-25

* 安徽省自然科学基金资助项目(项目编号:03041302)和合肥工业大学学生创新基金项目(项目编号:XS05020)

邵平 合肥工业大学生物与食品工程学院 博士生,230009 合肥市

姜绍通 合肥工业大学生物与食品工程学院 教授 博士生导师

潘丽军 合肥工业大学生物与食品工程学院 教授

孙培龙 浙江工业大学生物与环境工程学院 教授,310032 杭州市

系往往是多种成分,每次蒸馏完后需重新加到进料器中或者采取分子蒸馏串联形式多次蒸馏,导致分离效率较低,只能得到纯度单一的目标成分。实际生产中由于物料脱气不完全,在进料温度与蒸馏温度相差较大时,会产生“喷溅”现象,由于只能得到一种组分质量分数,因此会严重地降低目标成分的质量。

为了强化分子蒸馏过程,本文采取将蒸发面分段梯度加热蒸发和调节相应分段冷凝面的温度,较轻分子逐级冷凝,尽量减少冷凝面上分子的返蒸发现象,由此可以得到不同的蒸馏产物和不同质量分数梯度的目标产物。本文主要研究分段梯度蒸发与冷凝对分子蒸馏过程的影响,为分子蒸馏结构改进提供理论依据和技术支持。

1 模型方程的建立与数值求解

1.1 模型方程的建立

分段蒸发与冷凝的分子蒸馏器由一个外圆柱面的蒸发器和一个与蒸发器同轴的内圆柱面的冷凝器组成。进料液体经蒸发器顶部的液体分布器均匀分布,在重力作用下沿蒸发器表面呈膜状并轴向流动与加热,部分液体被蒸发。

由于表面分子蒸发冷却效应和不同组分蒸发速率的差异,使液膜产生径向温度梯度和质量分数梯度。建立柱坐标系如图1所示, y 轴是指向冷凝面方向, z 轴是沿着轴向。由于分子蒸馏压力较低只有0.1 Pa,因此不考虑残留惰性气体的影响。对分子蒸馏蒸发液膜和冷凝液膜建立传质传热模型方程:

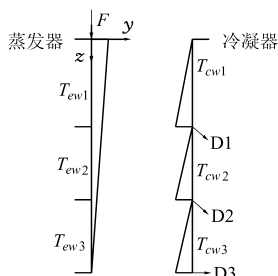


图1 分段蒸发与冷凝的分子蒸馏示意图

Fig.1 Molecular distillation with segmented-divided evaporation and condensation

$$\text{温度方程 } U_y \frac{\partial T_{ef}}{\partial y} + U_z \frac{\partial T_{ef}}{\partial z} = \frac{\lambda}{\rho_e c_p} \frac{\partial^2 T_{ef}}{\partial y^2} \quad (1)$$

质量分数方程

$$U_y \frac{\partial C_{ef}}{\partial y} + U_z \frac{\partial C_{ef}}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C_{ef}}{\partial y^2} \quad (2)$$

式中 D ——扩散系数 c_p ——比热容
 ρ_e ——物料密度 λ ——导热系数
 U_y, U_z ——径向和轴向速度
 C_{ef} ——液膜表面质量分数
 T_{ef} ——蒸发液膜表面温度

1.2 模型方程的数值求解

利用 Crank-Nicholson 平均隐式差分法将蒸发

面的温度和质量分数的偏微分方程离散为差分方程。对于二元物系,蒸馏量 D_F 表示蒸出液量与进料的质量比。实验所用分子蒸馏器的蒸馏半径为 0.0275 m,蒸发面与冷凝面的距离为 0.0185 m,蒸发面与冷凝面长度为 0.6 m,将其平均分成 3 段,每段长度为 0.2 m,或平均分成 2 段,每段长度为 0.3 m。每段冷凝液单独收集,每段冷凝面和蒸发面单独温控。实验物系为 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)和 DBS(癸二酸二丁酯)。 $M_{DBP} = 0.27835 \text{ kg/mol}$, $M_{DBS} = 0.31446 \text{ kg/mol}$,径向和轴向差分网格分别为 100 和 300。参数与温度的函数关系见文献[12],扩散系数 D 为常数 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。其中 $\omega_{D1}, \omega_{D2}, \omega_{D3}$ 分别代表各段收集的 DBP 质量分数;下标 1、2 和 3 分别代表各段蒸发面或冷凝面。除特别说明外,蒸发面温度 $T_{ew1} = T_{ew2} = T_{ew3}$ 。

2 模型的分析与讨论

2.1 分段冷凝对分子蒸馏过程的影响

2.1.1 分段等温冷凝

表1给出了在冷凝温度 T_{cw} 为 273 K,进料温度 T_f 为 333 K 下,蒸发面温度 T_{ew} 分别为 343 K、353 K 和 373 K,进料速率 m_0 为 12 kg/s、16 kg/s 和 20 kg/s,进料质量分数 $x_0 = 0.5$ 时,未分段和分段冷凝时的蒸发量和冷凝液成分的模拟仿真值。由表中可以看出,在冷凝器的上部可以收集到高质量分数的易挥发组分,随着蒸发温度 T_{ew} 的提高,蒸发速率 G 不断增加,蒸馏量 D_F 不断增大,冷凝液中 DBP 质量分数不断减小,在较高蒸发温度下,难挥发组分 DBS 也不断被蒸发出来。对于 1 段冷凝方式,当 $m_0 = 16 \text{ kg/s}$ 时, D_F 随着 T_{ew} 增大从 0.072 增加到 0.492, DBP 质量分数从 0.782 降低到 0.723。

随着进料速率 m_0 的增大,蒸馏量 D_F 减小,而 DBP 组分质量分数变化不大。当 T_{ew} 为 353 K,进料量从 12 kg/s 增大到 20 kg/s, D_F 从 0.206 降到 0.115 时, ω_D 基本维持在 0.76。通过设置分段冷凝器,由于每段冷凝器单独冷凝和成分收集,因而可以得到不同质量分数的目标组分,降低了实际不分段蒸馏过程中由于脱气不完全造成的“喷溅”而导致蒸馏产物质量较低的影响。如在 $T_{ew} = 373 \text{ K}$, $m_0 = 12 \text{ kg/s}$, $T_{cw} = 273 \text{ K}$ 时,对于 2 段冷凝方式, DBP 质量分数分别为 0.734 和 0.692,对于 3 段冷凝, DBP 质量分数分别为 0.743、0.714 和 0.684。

图 2、3 表示 $T_{cw} = 273 \text{ K}$, $T_f = 333 \text{ K}$, $T_{ew} = 373 \text{ K}$, $m_0 = 16 \text{ kg/s}$, $x_0 = 0.5$ 时,冷凝面分段对冷凝面液膜表面温度 T_{cs} 、冷凝液膜组分 ω_{DBP} 的影响。分段冷凝器单独冷凝、单独收集,所以液膜表面温

表1 未分段和分段冷凝器的蒸发量和冷凝液成分的模拟结果

Tab. 1 Amount of evaporation and composition of condensate from segmentdivided and unsegmentdivide

m_0 /kg · s ⁻¹	x_0	T_{cw} /K	1段冷凝		2段冷凝				3段冷凝					
			D_F	w_D	D_{F1}	w_{D1}	D_{F2}	w_{D2}	D_{F1}	w_{D1}	D_{F2}	w_{D2}	D_{F3}	w_{D3}
12	0.5	343	0.097	0.780	0.047	0.784	0.050	0.776	0.030	0.786	0.033	0.779	0.033	0.774
		353	0.206	0.761	0.096	0.768	0.109	0.754	0.060	0.772	0.073	0.761	0.073	0.751
		373	0.711	0.710	0.308	0.734	0.400	0.692	0.174	0.743	0.265	0.714	0.266	0.684
16	0.5	343	0.072	0.782	0.034	0.785	0.038	0.778	0.022	0.787	0.025	0.781	0.025	0.777
		353	0.149	0.765	0.067	0.771	0.082	0.759	0.040	0.775	0.054	0.764	0.054	0.757
		373	0.492	0.723	0.197	0.741	0.294	0.710	0.101	0.751	0.191	0.725	0.196	0.705
20	0.5	343	0.056	0.783	0.026	0.786	0.030	0.780	0.016	0.788	0.020	0.782	0.020	0.779
		353	0.115	0.767	0.050	0.773	0.065	0.762	0.028	0.777	0.043	0.766	0.043	0.760
		373	0.361	0.730	0.131	0.748	0.229	0.720	0.062	0.758	0.143	0.733	0.153	0.715

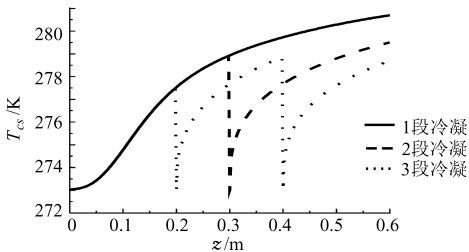


图2 分段冷凝器对冷凝液膜表面温度的影响
Fig. 2 Influence of divided condenser on the condenser film surface temperature

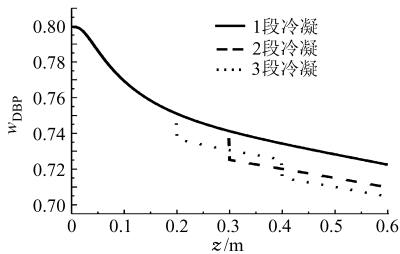


图3 分段冷凝器对冷凝液膜组分的影响
Fig. 3 Influence of divided condenser on the composition of condenser

度除第1段外明显比未分段的要低(图2)。在冷凝段的交汇处,冷凝液膜表面温度又降低到冷凝液温。热量扩散时间与液膜厚度成正比,由于每段冷凝液膜厚度降低,使热量从液膜内部传递到液膜表面更容易。由图3可以看出,由于目标组分DBP较DBS易挥发,在蒸发起始阶段首先收集到较高质量分数组分,随后降低,在冷凝段的交汇处有明显下降,呈下阶梯式,因此设置分段冷凝器可以得到不同质量分数梯度的目标组分。蒸馏量是衡量蒸发效果的一个重要指标。图4为 $T_f=353\text{ K}$ 、 $T_{cw}=373\text{ K}$ 、 $m_0=16\text{ kg/s}$ 、 $x_0=0.5$ 时蒸馏量随冷凝温度的变化。图中显示蒸馏量沿轴向几乎呈正相关线性关系。冷凝温度由273 K增大到343 K,对于分段和未分

段冷凝器,蒸馏量都由于冷凝面分子返蒸发效应的增加而减小。并且随着分段冷凝器的增加,对后续冷凝器的影响幅度不断减小。

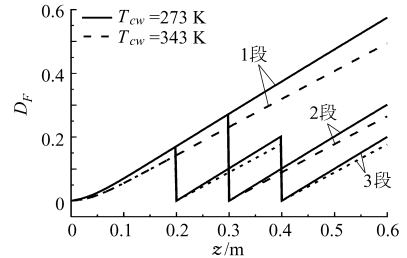


图4 分段和未分段的冷凝温度对蒸馏量的影响
Fig. 4 Influence of condenser temperature on the degree of evaporation for unsegment divided and segment divided condenser

2.1.2 分段梯度冷凝

图5~7为 $T_{cw}=373\text{ K}$ 、 $T_f=333\text{ K}$ 、 $m_0=16\text{ kg/s}$ 、 $x_0=0.5$ 时,冷凝面的分段梯度冷凝方式对冷凝液膜组分、冷凝液膜表面温度和蒸馏量的影响。由图5可以看出,通过梯度冷凝,冷凝液组分变化趋势基本未变,但可以得到质量分数梯度更大的目标组分,即可以根据实验所需的质量分数要求调节冷凝温度。以3段梯度冷凝方式为例,后续冷凝液

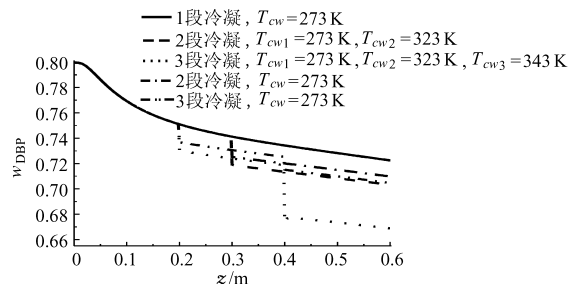


图5 分段梯度冷凝对蒸馏液组分的影响
Fig. 5 Influence of gradient condenser temperature on the composition of condenser

质量分数分别是 0.719 和 0.669, 而相应的等温冷凝液质量分数为 0.725 和 0.705。由图 6 可知, 梯度冷凝液膜表面温度由于冷凝液温度的变化呈阶梯状上升, 在段间交汇处有迅速升温过程, 对于在一次分子蒸馏过程中分离冷凝温度相差较大组分具有较大作用, 可以避免实际蒸馏过程中由于冷凝温度不变使部分冷凝组分难以流动而造成蒸馏过程难以进行。由图 7 可见, 由于冷凝温度梯度上升, 蒸馏量也由于返蒸发效应的增加而逐渐降低, 并且其影响在后半冷凝部分也渐趋明显。

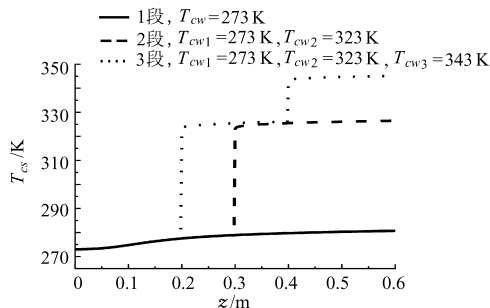


图 6 分段梯度冷凝对冷凝液膜表面温度的影响

Fig. 6 Influence of gradient condenser temperature on the condenser film surface temperature

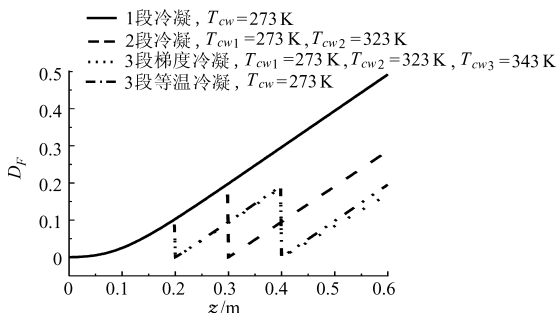


图 7 分段梯度冷凝对蒸馏量的影响

Fig. 7 Influence of gradient condenser temperature on the degree of evaporation

2.2 分段蒸发对分子蒸馏过程的影响

图 8~10 为 $T_{cw} = 273 \text{ K}$ 、 $T_f = 333 \text{ K}$ 、 $m_0 = 16 \text{ kg/s}$ 、 $x_0 = 0.5$ 时, 蒸发面温度对蒸发液膜表面温度、冷凝液组分和蒸馏量的影响。由图 8 可知, 蒸发液膜表面温度首先从进料温度快速上升, 逐渐趋近于稍低于 T_{ew} 的某一恒定值。冷凝器的分段对蒸发液膜表面温度影响不大, 未产生突跃变化。如蒸发温度 T_{ew} 为 353 K 时, 由于传热作用在轴向末端的蒸发表面温度 T_{es} 为 351 K。由图 9 可以看出, 分段和未分段冷凝液组分也随着蒸发温度的升高而降低。由于难挥发组分 DBS 在较高蒸发温度下不断被蒸发出来, 导致冷凝液中 DBP 组分质量分数不断降低。由于每段单独冷凝和收集组分, 因此在各段冷凝末端产生了质量分数突跃变化。因此实际所需的目

标成分质量分数可以通过调节分段冷凝方式的蒸发温度实现。由图 10 可得, 随着蒸发温度和蒸发速率的升高, 蒸馏量也不断增大。对于未分段冷凝而言, 蒸发温度由 353 K 提高到 383 K, 蒸馏量也由 0.149 增加到 0.784, 分段冷凝器蒸馏量随着蒸发温度的增加而增大。

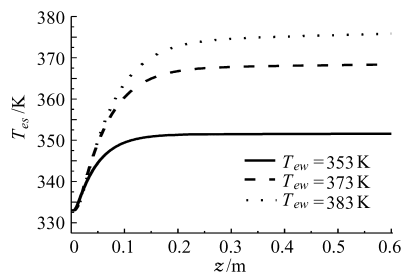


图 8 蒸发温度对蒸发液膜表面温度的影响

Fig. 8 Influence of evaporation temperature on evaporation film surface temperature

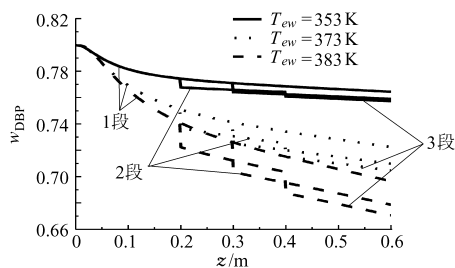


图 9 蒸发温度对分段和未分段冷凝器的组分影响

Fig. 9 Influence of evaporation temperature on the composition of condenser

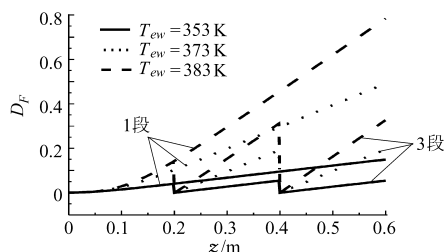


图 10 蒸发温度对分 3 段和未分段冷凝器的蒸馏量的影响

Fig. 10 Influence of evaporation temperature on the degree of evaporation

图 11 为 $T_{cw} = 273 \text{ K}$ 、 $T_f = 333 \text{ K}$ 、 $m_0 = 16 \text{ kg/s}$ 、 $x_0 = 0.5$ 时, 梯度蒸发温度对蒸发液膜表面温度的影响。在分段蒸发过程中, 蒸馏速率主要受蒸发液膜表面温度的影响。蒸发液膜表面温度随蒸发温度梯度的升高而逐渐以“爬坡式”的方式达到稳定值, 为分离沸点相差较大的多组分物料提供了基础。在一次分子蒸馏过程中可以实现易挥发组分首先在相应冷凝面上收集, 其次是较难挥发组分, 最后是最难挥发组分。

冷凝液组分是蒸馏效果的一个重要指标。当

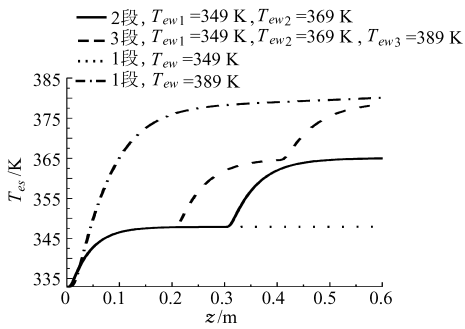


图 11 梯度蒸发温度对分段蒸发液膜表面温度的影响
Fig. 11 Influence of gradient evaporation temperature on evaporation film surface temperature

$T_{cw}=273\text{ K}$ 、 $T_f=333\text{ K}$ 、 $m_0=16\text{ kg/s}$ 、 $x_0=0.5$ 时，梯度蒸发温度对冷凝液组分的影响见图 12、图 13。适当设置梯度蒸发温度，可以容易地实现所需的目标组分质量分数。与等温蒸发相比，梯度蒸发可以得到质量分数差别更大的目标组分梯度。在实际生产中，可以通过不断调整蒸发温度来实现生产中目标组分质量分数的要求。对于 2 段蒸发，当 $T_{ew1} =$

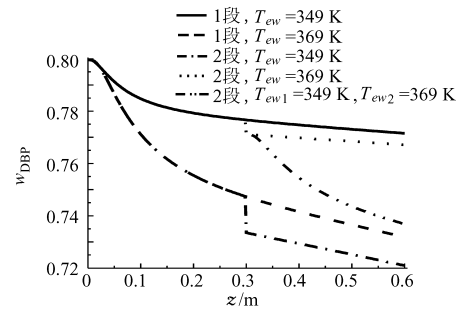


图 12 2 段梯度蒸发温度对目标组分的影响
Fig. 12 Influence of two gradient evaporation temperature on composition of condenser

349 K 、 $T_{ew2}=369\text{ K}$ ，分别得到 DBP 组分质量分数为 0.777 和 0.736。3 段梯度蒸发与 2 段梯度蒸发类似。

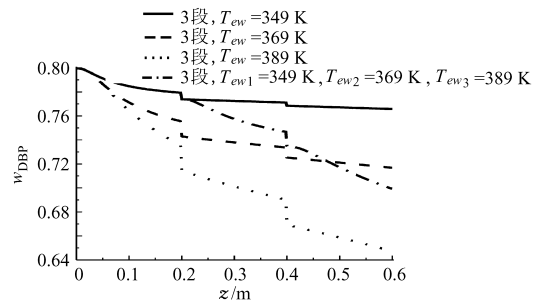


图 13 3 段梯度蒸发温度对目标组分的影响
Fig. 13 Influence of three gradient evaporation temperature on composition of condenser

3 结束语

在对分子蒸馏液膜表面流体流动和传质传热分析的基础上，建立了二组分分子蒸馏模型。该模型能够反映各参数对分子蒸馏过程的影响。通过分子蒸馏分段冷凝，可以降低返蒸发效应的影响和增大蒸馏量，避免实际蒸馏过程中由于脱气不完全造成的“喷溅”现象；通过温度梯度冷凝则可以得到多种质量分数相差大的目标组分，即可以根据实验所需的质量分数要求调节冷凝温度。通过分子蒸馏分段蒸发，根据蒸发液膜表面温度的变化，可以在一次分子蒸馏过程中实现分离不同沸点的多组分物料，并且可以较容易得到所需质量分数要求的目标组分。分子蒸馏蒸发温度升高，蒸馏量升高，但目标组分质量分数降低，因此在衡量蒸发效率时，必须统筹兼顾蒸馏量和目标组分。

参 考 文 献

- Burrows G. Molecular distillation[M]. Oxford University Press, 1960; 3~10.
- Ruckenstein E, Hassink W, Ganrisankar S V. The combined effect of diffusion and evaporation on the molecular distillation of ideal binary mixtures[J]. Separation Science and Technology, 1983, 18: 523~545.
- Bhandarkar M, Ferron J R. Transport processes in thin liquid films during high-vacuum distillation[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27: 1 016~1 024.
- Kawala Z, Stephan K. Evaporation rate and separation factor of molecular distillation in a falling film apparatus[J]. Chem. Eng. Technol., 1989, 12(4): 406~413.
- Batistella C B, Moraes E B, Maciel Filho R, et al. Molecular distillation process for recovering biodiesel and carotenoids from palm oil[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2002, 98~100(7): 1 149~1 160.
- Batistella C B, Moraes E B, Maciel M R W, et al. Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase[J]. Computers and Chemicals Engineering, 2000, 24(6): 1 309~1 315.
- Cvengros J, Micov M, Lutisan J. Modelling of fractionation in a molecular evaporator with divided condenser [J]. Chemical Engineering and Processing, 2000, 39(2): 191~199.
- Cvengros J, Lutisan J, Micov M. Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator [J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 78(1): 61~67.
- 李国兵, 许春建, 周明. 刮膜分子蒸馏传质和传热的数学模型[J]. 天津大学学报, 2003, 36(3): 261~266.
- 向爱双, 许松林. 刮膜式分子蒸馏蒸发液膜模拟中两种湍流模型比较[J]. 中国科学 B 辑, 2005, 35(1): 11~16.
- 张旭斌, 许春建, 周明. 真空下同轴圆筒间分子蒸馏过程的数值模拟[J]. 过程工程学报, 2005, 5(1): 97~102.
- Kawala Z. A dibutyl phthalate-dibutyl sebacate mixture as a system for testing molecular distillation column[J]. International Chemical Engineering, 1974, 14(30): 536~543.