

恒沸物、恒沸点与酒精恒沸蒸馏

金晶, 赵德炎, 赵德新, 赵开健
(安徽蚌埠迎客松有限公司, 安徽 蚌埠 233000)

摘要: 酒精恒沸蒸馏是在有水酒精中加入第三种物质,如苯、戊烷、环己烷等,使水与添加物形成另一种恒沸物,并先行挥发,而得到无水酒精。该法在蒸馏时不需将原料全部汽化,也不需要很大回流比,只要能做到使新的恒沸物汽化即可,对设备规模的选型和能量消耗均有益。(陶然)

关键词: 无水酒精; 恒沸蒸馏; 恒沸物; 恒沸点脱水剂

中图分类号: TS262.2; TS261.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2004)03-0051-03

Constant Boiling Substances, Constant Boiling Point and Constant Boiling Distillation of Alcohol

JIN Jing, ZHAO De-yan, ZHAO De-xin and ZHAO Kai-jian
(Bengbu Yingkesong Co. Ltd., Bengbu, Anhui 233000, China)

Abstract: Constant boiling distillation of alcohol referred the addition of the third substance into watered alcohol such as benzene, pentane and cyclohexane etc. to form water and the additive into another constant boiling substance to produce absolute alcohol through advanced volatilization of such formed substance. The method did not require complete evaporation of raw materials during distillation and developed only small reflux ratio. Its application could save energy consumption and its requirement of equipment selection was more convenient. (Tran. by YUE Yang)

Key words: absolute alcohol; constant boiling distillation; constant boiling substance; constant boiling point dehydrant

众所周知,蒸馏分离过程是以液体混合物中各组分的挥发度不同为依据的。但在实际生产中,发现有许多需要分离的混合物在一定条件下其相对挥发度接近于1,甚至等于1。这时,用普通的蒸馏方法就无济于事,而要采用一些特殊的蒸馏方法对其分离。其中包括萃取蒸馏、恒沸蒸馏、水蒸汽蒸馏和分子蒸馏等。在基本有机合成、化工、轻工行业应用最为普遍的就是恒沸蒸馏与萃取蒸馏。它们的基本原理都是在混合液中加入第三组分(通常称为夹带剂)来增大混合液各组分的相对挥发度的差异。

1 恒沸物与恒沸点

恒沸物是指在一定的条件下,汽、液两相组成相同的液体混合物,此时的沸点称该混合物的恒沸点。按被分离物系的性质不同,可分为最低恒沸点和最高恒沸点的恒沸物。

1.1 具有最低恒沸点的恒沸物

在具有恒沸点的混合物中,如相异分子间的吸引力小于相同分子间的吸引力,若以 α_{AA} 、 α_{BB} 、 α_{AB} 分别代表A-A分子、B-B分子、A-B两组分分子间的吸引力,即 $\alpha_{AB} < \alpha_{AA}$ 、 α_{BB} 。由于不同组分间的排斥倾向,使溶液的蒸汽压较理想溶液为高,沸点则比理想溶液低。在t-x图中,液相线向下位移,所以液相线与汽相线相隔较宽;当两组分的排斥倾向较大时,则汽相线与液相线都会出现一个最低点M,且在这个最低点上,汽相线与液相线重合。

例如,乙醇水溶液在常压下就是具有最低恒沸点的恒沸物(见图1)。

此时对应于M点的乙醇浓度是89.4%(分子分率),沸点为

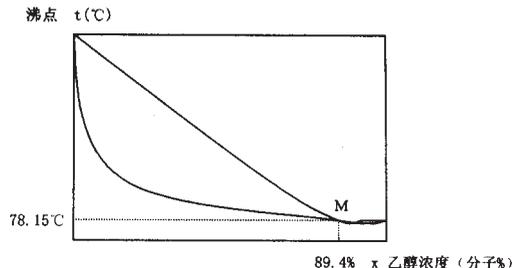


图1 乙醇水溶液液相、汽相乙醇浓度与沸点的关系

78.15℃,比任何浓度的乙醇水溶液沸点都低。M点的左边汽相中的乙醇含量较液相高,M点的右边,汽相乙醇含量较液相低;在M点,汽相和液相乙醇含量相同,沸点温度也不变。

最低恒沸物加入第三组分(若以乙醇水溶液为原料生产无水酒精为例,加入的第三组分可称脱水剂)后又可分为均相恒沸物(加入第三组分后形成的最低恒沸物能与原混合液中易挥发组分以任何比例混合成均相存在)以及非均相混合物(不能与易挥发组分完全混合,冷凝后的恒沸物分为两层或两层以上的液相),苯加入乙醇水溶液形成的恒沸物就属于非均相混合物。

1.2 具有最高恒沸点的恒沸物

若溶液中相异分子的相互吸引力较相同分子间的吸引力为大,即 $\alpha_{AB} > \alpha_{AA}$ 、 α_{BB} ,由于不同组分间的吸引倾向较强,使溶液的蒸汽压较理想溶液为低,沸点则比理想溶液高。在t-x图中,由于溶液沸点升高,液相线上移,汽相线与液相线间距变窄。若两组

收稿日期: 2004-02-24

作者简介: 金晶(1970-),女,浙江绍兴人,大专,工程师。

分子间的吸引力很强,则溶液的蒸汽压会出现极小值,沸点则出现极大值。

如硝酸水溶液就是具有最高恒沸点的恒沸物(见图2)。

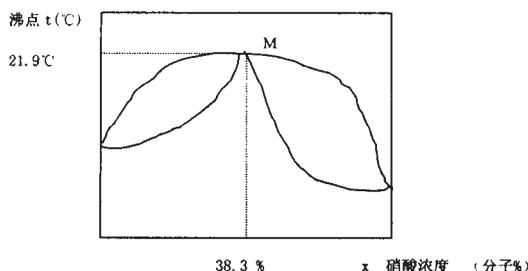


图2 硝酸水溶液汽相、液相组成与沸点的关系

从图2可看出,硝酸水溶液对应于M点的硝酸浓度是38.3%(分子分率),沸点为21.9°C,比硝酸水溶液任何浓度的沸点都高。

2 蒸馏法无水酒精的制造

2.1 原理(见图3)

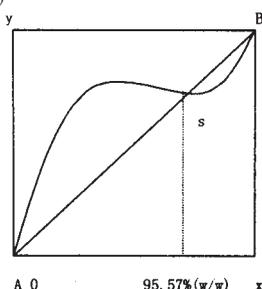


图3 乙醇-水系统的平衡曲线

从图3中可看出,开始蒸馏时,平衡曲线在对角线之上,所以 $y > x$;当蒸至s点,酒精浓度为95.57%(w/w)时 $x = y$,蒸馏无法进行。

反之,浓酒精蒸馏,因平衡曲线在对角线之下, $y < x$,浓度越蒸越低,当蒸馏至s点时又无法进行。

所以,欲得到无水酒精,蒸馏法只有以下两个途径:

(1) 将s点沿对角线上移,若移至B点,由于平衡曲线始终在对角线以上,则蒸馏冷凝液中的浓度可提高,酒精与水可完全分离(见图4)。

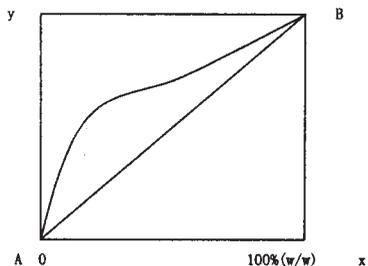


图4 恒沸点上移至B点时乙醇-水系统平衡曲线

符合该理论的方法是可在有水酒精中加入可吸收水分而不吸收酒精的另一种物质(或让酒精或酒精蒸汽通过该物质),使水分被全部吸收,则加热蒸馏时,汽相中完全为酒精。如石膏法、石灰法、希亚法、马立勒法,以及目前燃料乙醇生产被广泛采用的分子筛法、玉米淀粉法等。液体脱水剂有甘油、汽油等,但极少见应用于大生产。

另一种方法是在混合物中加入固体盐类,由于盐在混合液两组分的溶解度不同,则与两组分的结合能力也不同,这样就影响了

组分的挥发度,即溶解度大的组分挥发度变小,溶解度小的组分挥发度增大,结果使相对挥发度增大。如在乙醇水溶液中加入氯化钙(浓度10g/100ml)后,在水中的溶解度约70%,在乙醇中的溶解度约30%,所以,CaCl₂与水的结合力强,使水在汽相中的蒸汽分压减小,也就使乙醇对水的相对挥发度增大,从而使恒沸点消失。

真空蒸馏也是符合该理论的方法,因为酒精水溶液在不同的压力下具有不同的恒沸点,当压力降至9.3KPa时,s点已移至B点,在精馏条件下可得到含有100%酒精的馏分。

Q) 将s点沿对角线下移,若移至A点,由于平衡曲线始终在对角线以下,则通过蒸馏,酒精水溶液中的水分完全挥发在汽相中,最后残液为无水酒精,达到酒精与水完全分离的目的(见图5)。

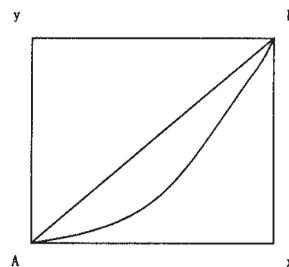


图5 恒沸点下移至A点时乙醇-水溶液平衡曲线

符合该理论的方法是在有水酒精中加入第三种物质,如苯、戊烷、环己烷、三氯化乙烯等,使水与添加物形成另一种(或另几种)恒沸物,并在蒸馏时先行挥发,剩余物则为无水酒精,此方法称酒精恒沸蒸馏。

2.2 酒精恒沸蒸馏

20世纪初,英国学者发现,在含少量水的酒精中加入某液体,则该混合物的沸点较其中任何组分都低,将混合物蒸馏,最初蒸出物内含水、酒精和添加物,但其成分随添加物不同而不同,如添加物与酒精水溶液中的水分及少量酒精共同于最低恒沸点时挥发,则当混合液温度升高时,其中的水分已完全挥发。即混合液中的水、酒精和添加物还剩两种(酒精和添加物),此时的混合物沸点仍较其中任何组分为低,继续蒸馏,添加物与少量酒精先行挥发,待添加物全部挥发完毕,则所剩为纯酒精。

例如,在蒸馏器的蒸馏瓶中,注入92.6%(w/w)的酒精1000g,苯800g相混合,此时瓶中有纯酒精926g,水74g,苯800g。加热后,温度渐升至64.85°C,已有馏出物,成分为酒精18.5%,水7.4%,苯74.1%。待馏出物达1000g时,瓶中水已完全挥发。继续蒸馏,温度又渐次升到68.24°C,将馏出物收集于另一处且为87.55g时,苯已完全挥发,馏出物成分为酒精32.37%,苯63.63%。再继续蒸馏,蒸馏瓶的温度又渐次升至78.3°C,此时馏出物为纯酒精。苯与乙醇水溶液形成的恒沸物见表1。

表1 苯与乙醇水溶液可形成的恒沸物

混合物组分	恒沸物组成(%, w/w)			沸点(°C)
	乙醇	水	苯	
乙醇-水	95.57	4.43		78.15
苯-水		8.83	91.17	69.25
乙醇-苯	32.4		67.6	68.25
乙醇-苯-水	18.5	7.4	74.1	64.85

从表1中可以看出,乙醇-苯-水恒沸物的沸点最低,蒸馏时首先从塔顶被蒸出,而且在此三元恒沸物中,乙醇所占的比例较之原来乙醇水溶液中的比例大大降低(18.5/95.57=19.35%),而水所

占的比例却增大了近一倍 ($7.40/4.43=1.67$),因此只要苯加入量适当,乙醇水溶液中的水几乎可以全部转移到新的恒沸物中去(见图6)。

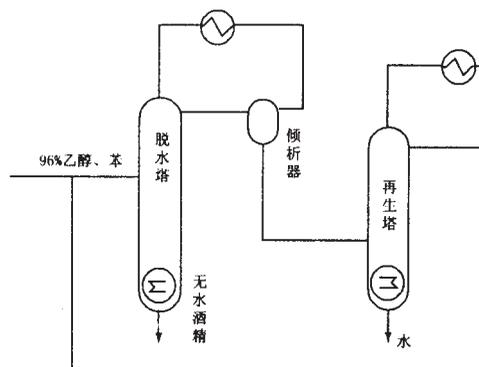


图6 苯法无水酒精连续生产示意流程

浓度为95% (w/w)以上的酒精经预热后进入脱水塔第50块塔板(共63~65板,从下向上数),正常生产时,酒精通过热交换和质交换,在塔内从上向下运行过程中,逐渐把水传递给苯,新形成的酒精-苯二元恒沸物和酒精-苯-水三元恒沸物则向上运行,并以汽相形式从塔顶排除,通过冷凝后入倾析器。

通常,脱水塔可分为3个区段,第50块塔板至塔顶为酒精-苯-水三元恒沸物聚集区,同时还有酒精-苯二元恒沸物,少量游离态酒精,该段的酒精浓度为67%~72% (w/w),顶部温度为65~67℃;第20~50块塔板为酒精和酒精-苯二元恒沸物聚集区,在此区段,苯不断以二元恒沸物形式向上运动,而从倾析器泵入的“轻相”不断补充被带走的苯,该段的酒精浓度为97%~99% (w/w),温度为70~82℃;塔底到第20块塔板为酒精聚集区,苯全部以二元恒沸物形式上升至区段上部,底部为浓度大于99.5% (w/w)的纯酒精。

为降低能耗,回收塔常常与脱水塔形成差压。该塔起回收倾析器泵入的“重相”中的酒精和苯,并使它们与水彻底分离。共32~36板,进料板(第10~16板)以下基本是水,塔底温度为143~147℃;进料板至塔顶,既有酒精-苯-水三元恒沸物、酒精-苯二元恒沸物,还有游离的水和酒精,塔顶酒精浓度94%~96% (w/w),温度在110~115℃。

倾析器对脱水塔的冷凝液起分层作用,上层(轻相)15℃时其重量百分比组成为:酒精13.3%,苯85.0%,水1.7%;下层的组成为:酒精49.7%,苯9%,水41.3%。但在实际生产中,上下二层的组成会有较大的变化。

酒精水溶液的恒沸蒸馏有一个最大优点,即蒸馏时不需将原料全部汽化,也不需要很大回流比,只要能做到使新的恒沸物汽化即可,这对设备规模的选型和能量消耗都是有益的。

2.3 酒精恒沸蒸馏脱水剂的选择

表2 几种常用脱水剂在常压下的三元恒沸物中的组成

恒沸物组成			沸点(℃)				各组分重量百分比			水/乙醇 (w/w)
A	B	C	A	B	C	混合物	A	B	C	
乙醇	水	苯	78.3	100	80.2	64.85	18.5	7.4	74.1	0.4
乙醇	水	乙酸乙酯	78.3	100	77.15	70.23	8.4	9.0	82.6	1.07
乙醇	水	氯仿	78.3	100	61.15	55.5	4.0	3.5	92.5	0.875
乙醇	水	环己烷	78.3	100	80.7	64.6	18.3	7.2	74.5	0.39

可用于酒精恒沸蒸馏的脱水剂很多,除上述苯外,还有戊烷、乙醚、环己烷、三氯乙烯、乙酸乙酯、甲苯、三氯甲烷等。选择的原则为:

2.3.1 至少应能与被分离混合物中的一个组分形成恒沸物,这是进行恒沸蒸馏的基本要求。并且,由脱水剂所形成的恒沸物的沸点与另一被分离组分的沸点要有足够大的差别,一般不少于10℃。

2.3.2 为使脱水剂用量少和热量消耗少,在恒沸物中,每份脱水剂所夹带的组分要尽可能高。

2.3.3 脱水剂是否容易回收,关系到恒沸蒸馏的经济性。最简单和最经济的方法是用冷却分离法分离脱水剂所形成的恒沸物,因此要求所形成的恒沸物是非均相的,经冷凝、冷却后可分成两平衡的液相。如果脱水剂形成均相恒沸物,须使其中有一个组分与水完全互溶,另一组分与水互溶性很低,这样,恒沸物经水洗后可分离。

2.3.4 具有一定的热稳定性,无腐蚀、无毒、不易着火,成本低,来源容易。

以苯为例,它价格较低,脱水能力较强,但由于有毒,某些场合就不能选用;环己烷的脱水能力虽稍小于苯,但却无毒;乙酸乙酯的脱水能力较强,但恒沸点与乙醇沸点相差不大,分离较难。蒸汽消耗以戊烷作脱水剂最低,但综合成本却几乎相近(见表2)。

2.4 酒精恒沸蒸馏注意事项

2.4.1 脱水剂的加量要适当

如上所述,我们可以将脱水剂比做搬运工,在整个平衡系统中,它不断地以三元恒沸物的形式把酒精中的水从脱水塔搬出塔外,并在倾析器中卸掉,然后又回到脱水塔,就这样周而复始,继续搬运不止。如果脱水剂加量太少,会造成搬运能力不足,酒精中的水不能完全形成三元恒沸物被蒸出,使脱水塔底部的无水酒精水分超标;如脱水剂加量太多,则脱水剂与酒精水溶液除形成三元恒沸物外,尚有大量脱水剂与酒精形成不希望的二元恒沸物,这样会耗去已经脱除水分的酒精,降低生产能力,增大蒸馏过程中的能耗。另外,多余的脱水剂还可能沉入脱水塔底部,造成成品不合格。

2.4.2 倾析器的结构、尺寸和操作温度对酒精恒沸蒸馏的正常关系较大。一般认为,倾析器的容积大一点,冷凝液温度高一点有利于分层,有利于系统的稳定。

2.4.3 某些脱水剂对高分子材料具有较强的溶解性,所以,在与这类脱水剂接触的管路、泵、阀门的密封材料选用一定要慎重。

2.4.4 要作好系统的保温,对凝固点较高的脱水剂的容器和管路,在北方地区,还要安装加热和拌热装置。

参考文献:

- [1] 华东化工学院.化工原理及设备[M]北京:化学工业出版社,1979.
- [2] 天津大学.化工原理[M]天津:天津科技出版社,1990.
- [3] 陈驹声.高等酿造学[M]上海:上海商务印书馆,1954.
- [4] 苏德.尼.克里莫夫斯基.酒精工艺学[M]北京:轻工业出版社,1959.
- [5] 章克昌.酒精与蒸馏酒工艺学[M]北京:轻工业出版社,1997.
- [6] 许开天.酒精蒸馏技术(第二版)[M]北京:轻工业出版社,1998.
- [7] 谢林.特级酒精生产技术与酒精的应用[M]合肥:安徽科学技术出版社,2003.