

《分离工程》

第8讲 恒沸精馏

漆志文

德国马普学会过程强化技术伙伴研究团队
化学工程联合国家重点实验室
华东理工大学
zwqi@ecust.edu.cn

精馏那些事

VLE
单级平衡
多级平衡
过程与流程

$K_i = \frac{y_i}{x_i} = f(T, P, \phi_i^L)$

ϕ_i, T, P_i^{sat}

泡露点计算
等温闪蒸计算

④
简捷计算
过程模型
过程模拟

⑤
流程设计
操作条件
萃取精馏
恒沸精馏

本课提纲

- 具有恒沸物的相图
- 恒沸点的预测
- 恒沸精馏的流程
- 恒沸精馏的操作特点
- 夹带剂的选择

1. 恒沸精馏原理

- 恒沸精馏: 加溶剂S, 使得 $a_{12} \uparrow$
- 溶剂和原料中某些组分形成恒沸物
 $a_{1S}=1$ 或 $a_{2S}=1$
- 一般形成二元或三元恒沸物, 其沸点远低于进料中任一组分的沸点和原来恒沸物的沸点。
- 新形成的恒沸物从塔顶蒸出, 通过恒沸物夹带原料液中的某组分, 实现分离

例：分离氯仿-丙酮混合物

分析：氯仿沸点61.2℃，丙酮沸点56.4℃；
形成强烈负偏差，最高共沸物沸点64.5℃

CS₂为共沸剂 (沸点46.3℃)

塔顶：二硫化碳-丙酮恒沸物
沸点 39.3℃

塔釜：较纯的氯仿

2. 具有恒沸物的相图（二元体系）

二元恒沸物相图

恒沸物的性质—科诺瓦洛夫定律

温度的最大值总是对应于压力的最小值

温度的最小值总是对应于压力的最大值

二元混合物的T(P)–组成曲线上的极值点

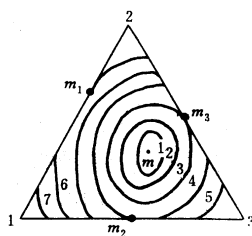
汽、液平衡相的组成相等



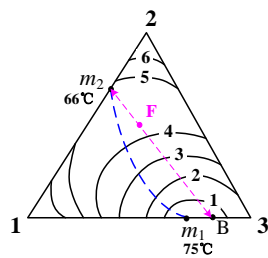
三角相图中的等泡点线

3对两元+1对三元恒沸物

2对两元恒沸物



$$T_m < T_{m3} < T_{m2} < T_{m1}$$



$$T_3 < T_2 < T_1$$

$T_{m2} < T_{m1}$, m_1 - m_2 之间形成边界

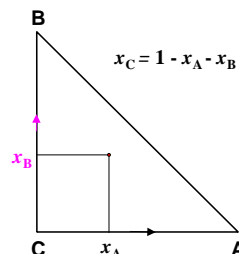
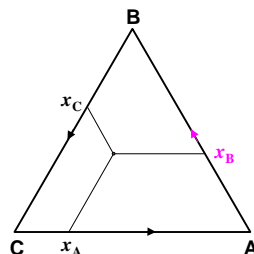
7



三元相图的解读

等三角相图

直角相图



箭头仅表示读数的方向，与RCM中箭头方向的意义不一样

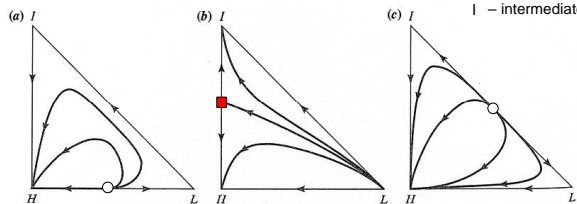
8



有恒沸点时的RCM

有一个恒沸点的RCM

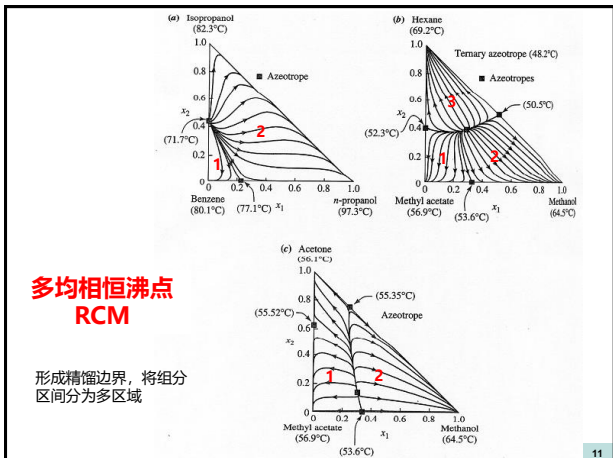
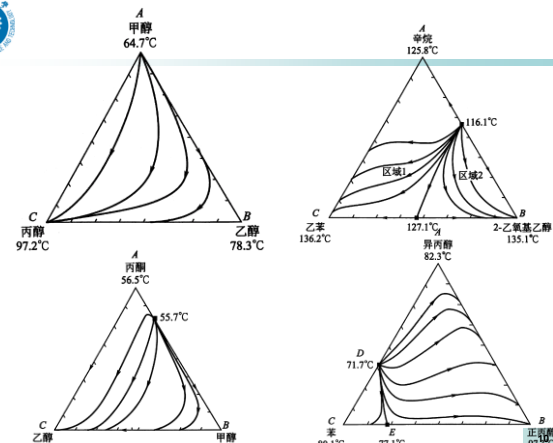
L - light
H - heavy
I - intermediate



- 共沸点可能会构成边界
- 某区域内进料，塔顶和塔底组成只会是本区域边界上的奇异点和物料平衡点，不会跨越到其他区域

Conceptual Design of Distillation Systems. (2001) M. Doherty, M. Malone, McGraw-Hill

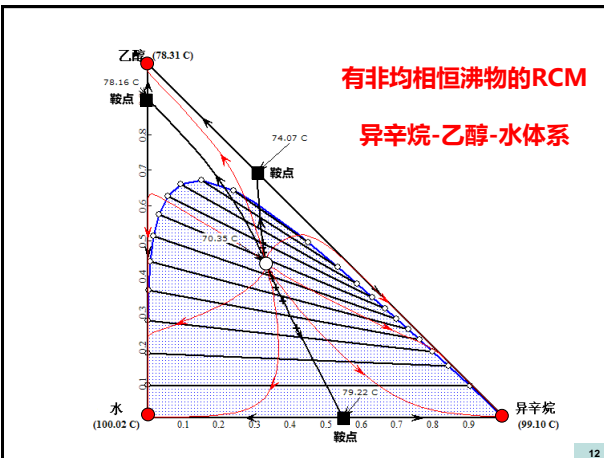
9



多均相恒沸点
RCM

形成精馏边界，将组分
区间分为多区域

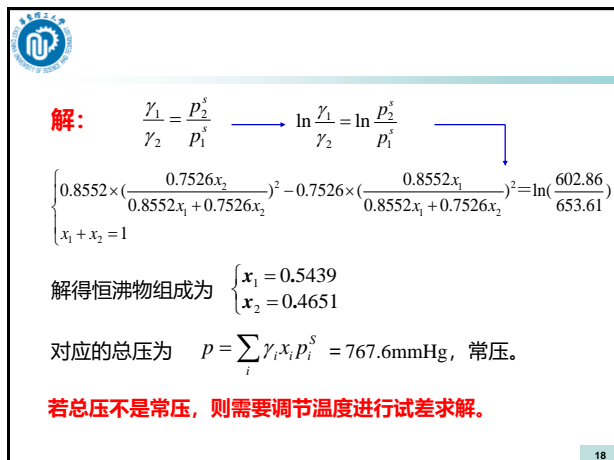
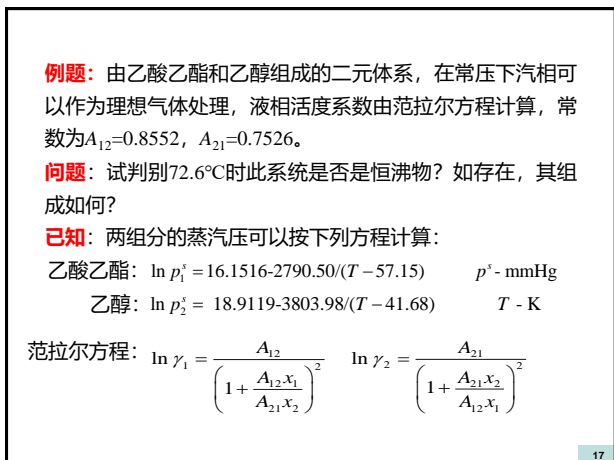
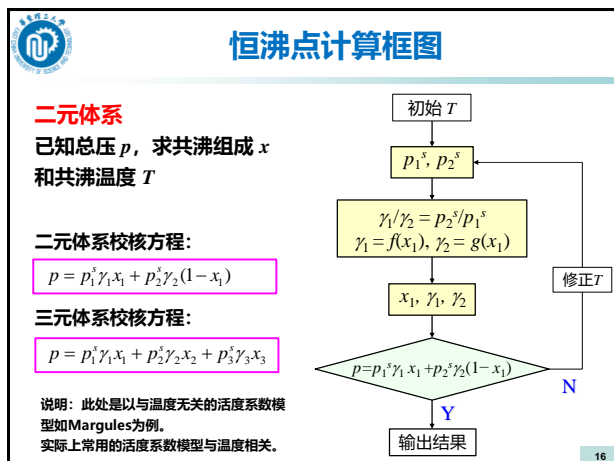
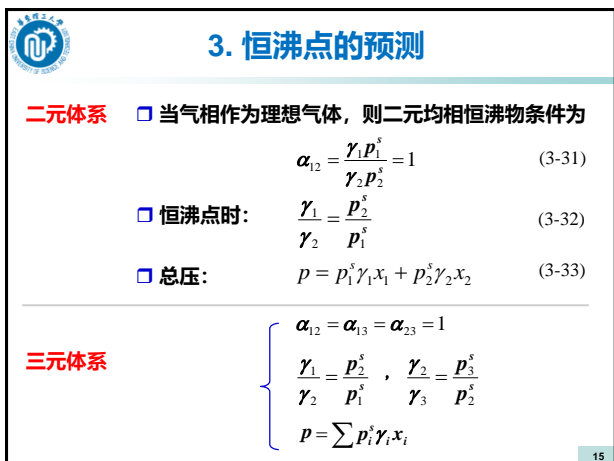
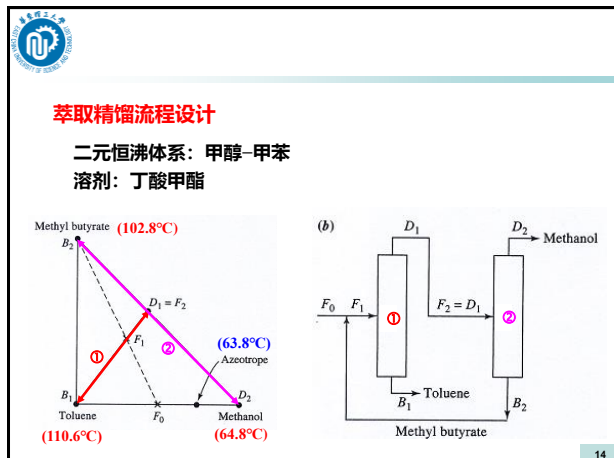
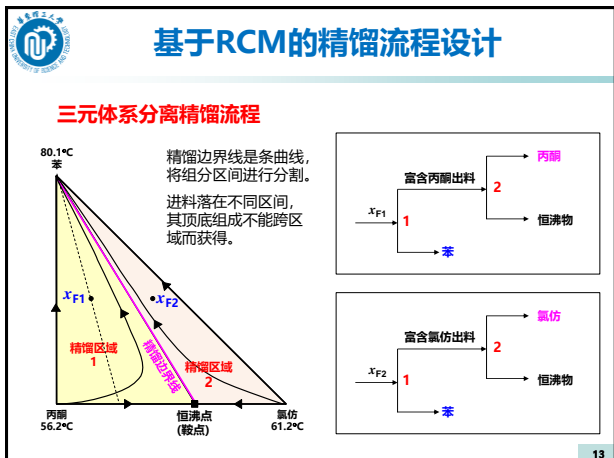
11



有非均相恒沸物的RCM

异辛烷-乙醇-水体系

12





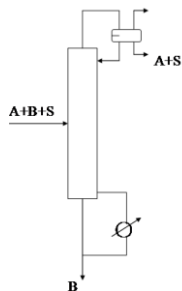
4. 恒沸精馏流程

恒沸精馏流程

- 恒沸精馏
- 恒沸剂回收系统

根据恒沸物性质不同，流程可分为：

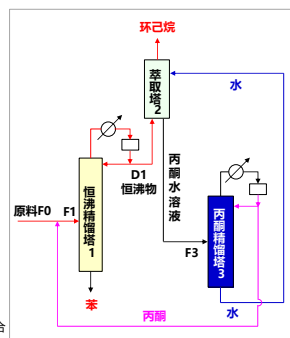
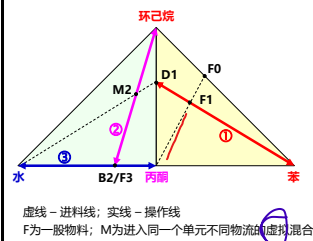
- 一对恒沸物
 - 均相 (萃取)
 - 非均相 (液液分离)
- 形成几对二元或三元恒沸物



19

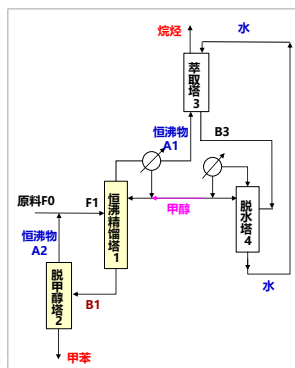
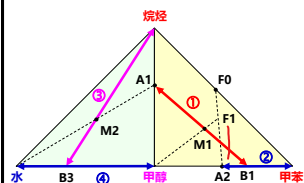
(1) 系统有一对二元均相恒沸物

原料：环己烷(80.7°C)+苯(80.1°C)
 夹带剂：丙酮(56.5°C)
 恒沸物：丙酮-环己烷(58°C, 0.67)
 回收：萃取
 萃取剂：水



(2) 系统两对二元均相恒沸物

原料：甲苯+烷烃
 夹带剂：甲醇
 恒沸物：(A1)甲醇-烷烃
 (A2)甲醇-甲苯
 $T_{A1} < T_{A2}$
 回收：萃取
 萃取剂：水

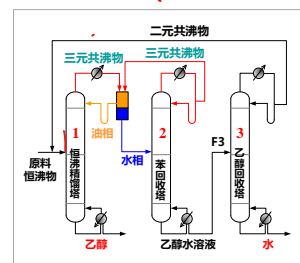
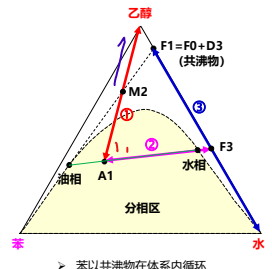


21

(3) 塔顶馏出液为三元非均相恒沸物

原料：乙醇-水
 恒沸物：乙醇-水, 乙醇-水-苯

夹带剂：苯
 回收：液液相分离

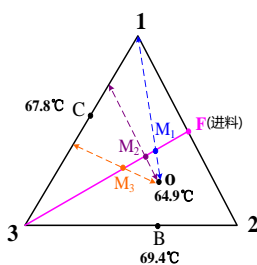


22



5. 恒沸精馏塔的操作特点

恒沸剂用量与精馏塔产物的关系



- 1, 2为进料组分
- 3为恒沸剂

- 总组成变化，会影响塔顶、塔底的产品组成；
- 当F一定，不同夹带剂的用量将有不同的塔顶、塔底组成（杠杆规则）；
- 塔内温度不会出现极值；
- 塔的分离能力也会影响塔顶、塔底的产品组成。

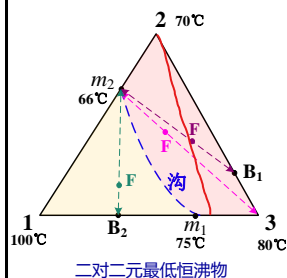


需要理解和牢记

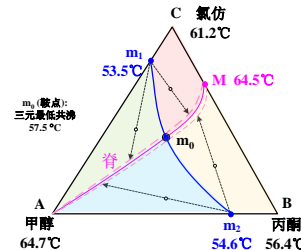
23



- 脊、沟两侧的产品不能在一个塔内得到；
- 塔顶、塔底的组成与料液总组成密切相关。



二对二元最低恒沸物



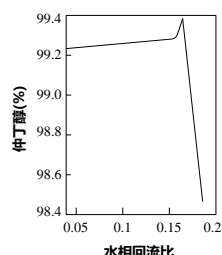
二对二元最低、一对二元最高恒沸物

24

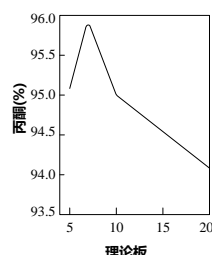


回流比和理论板的影响

■ 非均相体系时，回流比和理论板存在最佳值



仲丁醇脱水
(夹带剂: 二仲丁基醚)



丙酮-庚烷体系
(夹带剂: 甲苯)

25



6. 夹带剂的选择

- 与料液中一个或二个组分形成最低恒沸物，最好是非均相恒沸物，且与其它组成沸点差 $> 10^{\circ}\text{C}$;
- 恒沸物中S含量尽可能低（节省能耗）；
- 溶剂S回收容易；
- 汽化潜热小；
- 综合考虑价格、毒性、腐蚀性、热稳定性等。

26



恒沸精馏塔的计算

- 由于共沸物精馏体系非理想性强、组分多、变量多，不宜使用简捷法进行计算；
- 由于非理想性强，严格计算也变得非常复杂，需用MESH方程组计算，或逐板计算法。
- 一般采用AspenPlus等软件进行计算和优化。

27



恒沸与萃取精馏比较

- 共同点
 - 加S, $\alpha_{12S} \uparrow$
 - 存在最佳回流比（非均相共沸时），盲目调节回流比，往往得不到预期的效果
- 不同点
 - 恒沸精馏的溶剂S必须与待分离组成形成恒沸物；可选择的恒沸剂有限；
 - 恒沸精馏溶剂一般从塔顶出料，故比萃取精馏能耗大；
 - 恒沸精馏可连续或间歇操作，萃取精馏通常只能连续操作；
 - 恒沸精馏操作温度比萃取精馏低，更适宜热敏物质。

28



7. 特殊精馏综合例题

例题: 某合成橡胶厂欲用萃取精馏分离1-丁烯(1)和丁二烯(2)，以乙腈作为萃取剂，料液量为100kmol/h，含1-丁烯为0.7，丁二烯为0.3(mole分率)，于露点加入塔中。操作压力 $P = 303.9\text{kPa}$ 。塔内萃取剂浓度基本保持为 $x_S = 0.8$ 。

问题: 塔釜液脱腈后丁二烯纯度达99.5%，塔顶丁二烯浓度小于0.05%，乙腈含量小于0.1%，试计算所需的理论板数和溶剂用量。

已知: $x_S = 0.8$ 时， $\alpha_{12S} = 1.67$ ， $\alpha_{1S} = 19.2$ ， $\alpha_{2S} = 11.5$ ；

取 $R = 1.5R_m$ 。

29

解: 由题意 $x'_{R,2} = 0.995$ ， $x'_{R,1} = 0.005$ ， $x_{D,2} = 0.0005$ ， $x_{D,1} = 0.001$ ，
则 $x_{D,1} = 1 - x_{D,2} - x_{D,S} = 0.9985$ ， $x'_{D,1} = 0.9995$
 $Fx_{F,1} = Dx'_{D,1} + Bx'_{B,1}$
即 $100 \times 0.7 = 0.9995D + (100 - D) \times (1 - 0.9995)$
解得 $D' = 69.884\text{Kmol/h}$ ， $B' = 30.116\text{Kmol/h}$
故 $D = D' / (1 - x_{D,S}) = 69.884 / (1 - 0.001) = 69.95\text{Kmol/h}$

(1) 精馏段 α_{Sn}

露点进料，全塔范围内液相流量基本不变，塔内萃取剂浓度基本为 $x_S = 0.8$

精馏塔顶 $x_{D,1} = 0.9985$ ， $x_{D,2} = 0.0005$

$$(\alpha_{Sn})_D = \frac{x_1 + x_2}{x_1\alpha_{1S} + x_2\alpha_{2S}} = \frac{0.9985 + 0.0005}{0.9985 \times 19.2 + 0.0005 \times 11.5} = 0.05$$

进料板处近似取 $x_S = 0.8$ ， $x_{F,1} = 0.7 \times 0.2 = 0.14$ ， $x_{F,2} = 0.06$

$$(\alpha_{Sn})_F = \frac{x_1 + x_2}{x_1\alpha_{1S} + x_2\alpha_{2S}} = \frac{0.14 + 0.06}{0.14 \times 19.2 + 0.06 \times 11.5} = 0.05920$$

精馏段几何平均值 $(\alpha_{Sn})_m = \sqrt{0.052094 \times 0.059207} = 0.05554$

30



(2) 最小回流比 R_m

露点进料($q=0$), 最小回流比为

$$R_m = \frac{1}{\alpha_{12/S} - 1} \left(\frac{\alpha_{12/S} x'_{D,1}}{x'_{F,1}} - \frac{1 - x'_{D,1}}{1 - x'_{F,1}} \right) - 1$$

$$= \frac{1}{1.67 - 1} \left(\frac{1.67 \times 0.9995}{0.7} - \frac{1 - 0.9995}{1 - 0.7} \right) - 1 = 2.5480$$

$$R = 1.5R_m = 3.822$$

(3) 溶剂用量 S

$$S = \frac{RDx_S(1 - \alpha_{SS}) - D\alpha_{SS}x_S/(1 - x_S)}{1 - (1 - \alpha_{SS})x_S}$$

$$= \frac{3.822 \times 69.954 \times 0.8 \times (1 - 0.05554) - 69.954 \times 0.05554 \times 0.8 / (1 - 0.8)}{1 - (1 - 0.05554) \times 0.8}$$

$$= 762.9 \text{ kmol/h}$$

31



(4) 最小理论板数 N_m

$$N_m = \frac{\ln \left(\frac{x'_{D,1}}{x'_{B,1}} \cdot \frac{x'_{B,2}}{x'_{D,2}} \right)}{\ln \alpha_{12/S}} = \frac{\ln \left(\frac{0.9995}{0.005} \cdot \frac{0.995}{0.0005005} \right)}{\ln 1.67} = 25.14$$

(5) 理论板数 N

$$X = \frac{R - R_m}{R + 1} = \frac{3.822 - 2.5480}{3.822 + 1} = 0.2642$$

$$Y = \frac{N - N_m}{N + 1} = 1 - \exp \left[\left(\frac{1 + 54.4X}{11 + 117.2X} \right) \left(\frac{X - 1}{X^{0.5}} \right) \right] = 0.4081$$

求得理论板数 $N = 43.2$

32

例题:

某二元体系用**恒沸精馏**分离, 夹带剂S和组分A形成最低恒沸物从塔顶蒸出, 应用空气冷却器使它全部冷凝, 部分作为回流, 部分出料。设定空冷器的空气进出口温度分别为 35°C 和 45°C , 要求空冷器的有效温差为 10°C 。汽相按理想气体处理。

(1) 试估算塔的操作压力最小为多少?

(2) 计算恒沸物的组成。

已知: 组分A和挟带剂S的饱和蒸汽压计算公式为

$$\ln p_A^s = 15.7527 - 2766.63/(T - 50.50) \quad p^s - \text{mmHg}$$

$$\ln p_S^s = 16.6513 - 2940.46/(T - 35.93) \quad T - \text{K}$$

$$\text{活度系数: } \begin{cases} \ln \gamma_A = 1.5x_S^2 \\ \ln \gamma_S = 1.5x_A^2 \end{cases}$$

33

解: 塔顶冷凝器为全凝器, 设其泡点温度为 T_b ($^\circ\text{C}$)。

塔顶冷凝器的平均温差为:

$$\Delta t_m = \frac{(T_b - 35) - (T_b - 45)}{\ln \frac{T_b - 35}{T_b - 45}} = 10$$

$$\Rightarrow T_b = 50.82^\circ\text{C} = 323.97\text{K}$$

纯组分的饱和蒸汽压为 $p_A^s = 280.32 \text{ mmHg}$

$$p_S^s = 628.16 \text{ mmHg}$$

恒沸物组成

$$\left. \begin{aligned} \frac{\gamma_A}{\gamma_S} &= \frac{p_S^s}{p_A^s} \\ \ln \gamma_A &= 1.5x_S^2 \\ \ln \gamma_S &= 1.5x_A^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} x_A &= 0.2310, x_S = 0.7690 \\ p &= \sum_i \gamma_i x_i p_i^s = 680.5 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

34



本课小结

- 具有恒沸物的相图
- 恒沸点的预测
- 恒沸精馏的流程设计
- 恒沸精馏的操作特点
- 夹带剂的选择

35



复习思考题

3-4. 预测压强不高时物系恒沸点的基本关系式?

一般两组分的沸点差在什么范围内才能形成恒沸物?

如何判别计算得到的恒沸物是最低恒沸还是最高恒沸?

3-6. 决定恒沸精馏塔顶底产物的基本原则有哪几条?

36



本讲结束

37