

## 《分离工程》

### 第6讲 精馏操作

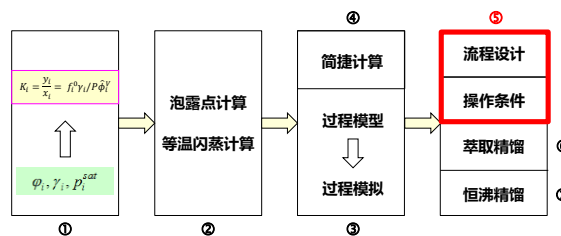
漆志文

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



2



## 精馏过程的操作

- 精馏操作压力的选择
- 多组分精馏分离流程规划
- 间歇操作
- 剩余曲线图与精馏流程设计

3



## 1. 精馏操作压力的选择

精馏塔的操作压力对分离的影响:

- 影响塔顶汽相的冷凝温度和塔釜液体的加热温度;
- 影响组分之间的相对挥发度;
- 影响塔的操作费用与造价;
- 影响塔内的传质分离效率。

塔操作压力范围:

较多使用:  $P = 0.1\text{--}1\text{MPa}$ ;  $P < 0.1\text{MPa}$  (负压)  
较少使用:  $P > 1\text{MPa}$

4



### 1. 塔顶和塔底温度

- (1) 压力的影响:  $P \uparrow$ , 则  $T_D \uparrow$ ,  $T_B \uparrow$ ;
- (2) 压力下限取决于塔顶冷凝温度  
当冷凝器用循环水冷却水冷凝时,  $T_D$  不能小于  $40^\circ\text{C}$   
 $T_D > 40^\circ\text{C} \rightarrow$  泡点压力  $P_D \rightarrow P_{\min}$
- (3) 压力上限取决于再沸器加热介质温度  
当再沸器用水蒸汽加热时, 一般蒸汽温度不超过  $180^\circ\text{C}$   
 $T_B < 180^\circ\text{C} \rightarrow$  泡点压力  $P_B \rightarrow P_{\max}$

5

塔釜温度的确定, 还需要考虑以下因素:

- (1) 物料的分解、聚合和结垢;
- (2) 高压水蒸气对锅炉的要求 (或加热蒸汽来源)。

- $P = 0.1\text{--}1\text{MPa}$ , 常压或加压, 优先考虑的压力范围
- $P > 1\text{MPa}$ , 高压精馏, 成本高, 需降低冷源成本时可用
- $P < 0.1\text{MPa}$  (绝压), 减压精馏, 成本高, 处理高沸点和热敏性组分
- 加压和高压精馏只在特殊情况下使用 (如含低沸点组分、处理量增加, 塔径不够等)

例: 若按上述原则计算塔顶、塔釜的压力为

$$P_D = 0.06\text{ MPa}, P_B = 0.2\text{ MPa},$$

则  $P_{\text{opt}} = 0.1\text{ MPa}$

6

## 2. 对组分间相对挥发度的影响

$P \uparrow$ , 则  $\alpha \downarrow$ ,  $N \uparrow$  (负压下对  $\alpha$  影响更大)  
压力的改变有时会影响恒沸物的组成  $\rightarrow$  变压精馏

## 3. 对塔的造价和操作费用的影响

### ① 设备成本

$\rho_V \propto P \rightarrow V$  一定时,  $P \uparrow$ ,  $V_0 \downarrow$ ,  $D_T \downarrow$ , \$ 设备  $\downarrow$   
 $P > 0.7 \text{ MPa}$ , 壁厚  $d \uparrow$ , \$ 设备  $\uparrow$

### ② 操作成本

$P \uparrow$ ,  $\alpha \downarrow$ ,  $N \uparrow$ , \$ 设备  $\uparrow$ ;  
同时  $\alpha \downarrow$ ,  $R_m \uparrow$ , \$ 操作  $\uparrow$  (加热能耗+冷却剂)

\$ = (冷却剂, 加热剂, 真空和加压设备投资与运行)

7



## 4. 精馏塔板效率与操作压力

板式塔:  $\begin{cases} P \geq 0.1 \text{ MPa}, \text{对板效率影响可忽略} \\ P < 0.1 \text{ MPa}, \text{压力降低板效率下降} \end{cases}$   
选用压降低、效率高塔板

填料塔:  $P \downarrow$ , 则  $\rho_V \downarrow$ ,  $V \uparrow$ ,  $D_T \uparrow$ , 喷淋密度  $\downarrow$ ,  $E_k \downarrow$

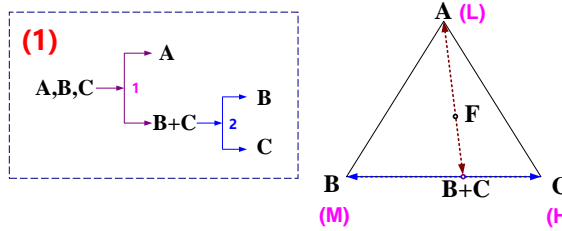
真空精馏操作压力影响大, 对填料或塔板要求高

8



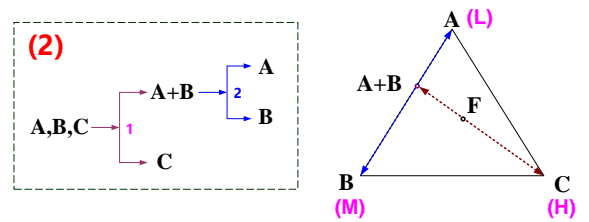
## 2. 多组分精馏分离的流程规划

三元体系 ( $\alpha_A > \alpha_B > \alpha_C$ ), 普通精馏流程有二种:

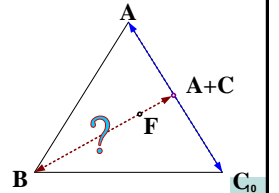


9

(2)



思考: 这个流程是否可行?



若系统中含有  $C$  个组分, 要获得  $C$  个纯组分, 一般需要  $C-1$  个普通精馏塔, 可能排列的流程方案数  $S$  为:

$$S = \frac{[2(C-1)]!}{C!(C-1)!} \quad (2-140)$$

$C$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$S$	1	2	5	14	42	132	429	1430	4862

- 比较多种精馏分离方案, 筛选出合理的方案。
- 完全筛选, 工作量太大, 需要规则的指导。

11



## 2.1 流程规划的基本规则

### 一、分离方法的选择规则

- 首选能量分离剂分离方法, 如精馏。
- 其次考虑质量分离剂方法, 如吸收, 萃取, 特殊精馏。

原因如下:

- 精馏流程简单, 设备较少, 不污染产品。用质量分离剂时, 必须增加质量分离剂的回收设备。
- 精馏技术最成熟。

各分离单元的技术难度:

离心/过滤  $\rightarrow$  蒸发  $\rightarrow$  精馏  $\rightarrow$  吸收  $\rightarrow$  萃取  $\rightarrow$  吸附  $\rightarrow$  膜分离

12

## 二、与组分性质相关的经验规则

- 1、原料中**热稳定性差、腐蚀性、产生化学反应**的组分先分离。
- 2、**先易后难** - 最容易分离的组分先分离，最难分离的一对组分放到最后分离。

**原因：**  $\alpha$  小， $R$   $\uparrow$

$$V_{\min} = (R_m + 1)D = \sum \frac{\alpha_i d_i}{\alpha_i - \theta} \geq \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_{L,H} d_L}{\alpha_{L,H} - \theta}$$

**当轻重组分存在，塔内汽相流率增加，能耗增加**

## 三、设计方面的经验规则

- 1、选择**产品数最少**的流程。
- 2、按各组分**挥发度递减**的顺序，依次从塔顶蒸出最经济。

13



## 四、与组成和经济性有关的规则

### 1、选料液（近似）对半分开的分离

即  $D \approx B$ ，避免类似  $D = 10\%$ ， $B = 90\%$

因为塔顶液相回流量与塔釜汽相蒸发量不是独立的。

$$\text{以 } q=1 \text{ 进料状态 } \frac{L}{V} = \frac{R}{R+1}$$

$$\text{当 } D \ll B \text{ 时, } R \text{ 很大, 且 } \frac{L}{V} = \frac{R}{R+1} \rightarrow 1$$

**精馏段操作线接近对角线，板上传质推动力很大，不可逆程度很大，有效能损失也就大。**

14



### 2、将高纯度、高回收率的组分放在最后分离

因为高纯度，要求  $N$   $\uparrow$ ，可以通过  $R$   $\uparrow$  使  $N$   $\uparrow$ 。

当  $R$  一定时， $N$   $\uparrow$ ，若此时还有  $L$ 、 $H$  组分，则  $D_T$   $\uparrow$ 。

因此，放在最后分离有利于减少设备尺寸。

### 3、原料中含量最多的首先分离

避免含量多的组分在后继塔中多次蒸发、冷凝，减小后继塔的负荷。

15



**例：**某混合物有5个组分，试确定最佳分离流程。

组 分		$F_i$ (mol/h)	$\alpha_{i,E}$	$T_b$ (°C)
C3	A	5	8.1	-42
iC4	B	15	4.3	-11.7
nC4	C	25	3.1	-0.5
iC5	D	20	1.25	27.8
nC5	E	35	1.00	36.1

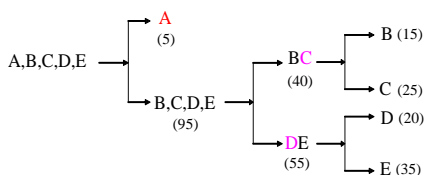
**分析：**

- 全部可排列的流程数15
- 相对挥发度最大的相邻组分 **C与D** 最容易分离
- **需加压**的组分先分离（避免后续的加压操作）

16

**解：** 相邻组分的相对挥发度分别为

$\alpha_{AB}$	$\alpha_{BC}$	$\alpha_{CD}$	$\alpha_{DE}$
1.88	1.39	2.48	1.25



- 要点：**
- (1)  $T_b$  低于室温，**组分A**先分离
  - (2) 相对挥发度最大的组分**C、D**先分离
  - (3) 塔顶和塔底的摩尔流率相近

17



**例：**一烃类混合物用精馏分离，各组分的流率为：

组分	$C_3^0$	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	nC <sub>5</sub>	nC <sub>6</sub>	nC <sub>n</sub>
$T_b$ /K	231.1	261.3	272.2	309.2	341.9	
Kmol/h	10	10	10	10	10	10

**要求产品的浓度为：**

$C_3^0$ 馏分：	含 $C_3^0$	94%
$C_4$ 馏分：	含 $C_4$	94%
iC <sub>4</sub> 馏分：	含 iC <sub>4</sub>	94%
$C_5$ 馏分：	含 $C_5$ 以上	94%

**分析：**

- 馏分是混合物
- iC<sub>4</sub>和nC<sub>4</sub>沸点差最小，难分离
- C<sub>3</sub>以上组分一起出料

**确定相对合理的精馏顺序。**

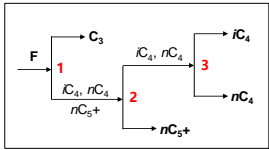
18

解：(1) 混合物被分成4个馏分，需要3个塔，流程方案数为：

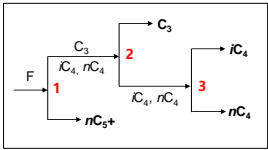
$$S = \frac{[2(c-1)]!}{c!(c-1)!} = 5$$

(2) 根据原则“最难分离的放在最后”，则*i*C<sub>4</sub>与*n*C<sub>4</sub>的分离放在最后，即第三塔分离。考虑的方案只有两种：

流程 1：

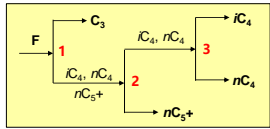


流程 2：



19

流程 1



		D <sub>1</sub>		B <sub>1</sub>	
		C <sub>3</sub>	<i>i</i> C <sub>4</sub>	<i>n</i> C <sub>4</sub>	<i>n</i> C <sub>5+</sub>
C <sub>3</sub>	9.8	0.2	/	/	/
<i>i</i> C <sub>4</sub>	0.5	8.9	0.2	0.4	/
<i>n</i> C <sub>4</sub>	0.1	0.3	8.5	1.1	/
<i>n</i> C <sub>5</sub>	/	/	0.3	9.7	/
<i>n</i> C <sub>6</sub>	/	/	/	10.0	/
<i>n</i> C <sub>8</sub>	/	/	/	10.0	/
Σ	10.4	9.4	9.0	31.2	/

D1 = 10.4  
B1 = 49.6

D2 = 18.4  
B2 = 31.2

D3 = 9.4  
B3 = 9.0

(kmol/h)

20

(3) 比较顶底流率，按照原则“摩尔数尽量相等”，  
流程2比流程1更合理：  
第1塔B/D接近1；第2塔B/D与流程1相当。

		第1塔		第2塔	
		D	B	D	B
流程 1		10.4	49.6	18.4	31.2
流程 2		28.8	31.2	10.4	18.4

21



## 2.2 塔型的选择

考虑的主要因素：

- ❖ 物料性质
- ❖ 操作条件
- ❖ 塔设备的性能
- ❖ 塔设备的制造、安装、维修等

22



### 1. 与物性有关的规则

- (1)易起泡物系 选择填料塔为宜，因为填料能使泡沫破裂。
- (2)腐蚀性介质 选用填料塔。如必须用板式塔，宜选用结构简单、造价便宜的筛板塔、穿流式塔盘或舌形塔盘。
- (3)粘度大物系 选用大尺寸填料；板式塔的传质效率太差。
- (4)含悬浮物 选择液流通大的塔型，以板式塔为宜。
- (5)热效应大 用板式塔为宜。因塔盘上有液层，可在其中安放换热管。

23



### 2. 与操作条件有关的规则

- (1)传质阻力 汽相阻力大宜采用填料塔，因汽相呈湍流，液相为膜状流。受液相控制的宜采用板式塔。
- (2)液体负荷 高液体负荷宜选用填料塔，低液体负荷一般采用板式塔或网体填料。因为填料塔要求一定的喷淋密度。
- (3)真空度 真空度高宜选用压降小的规整填料塔、湿壁塔等；真空度较低时，宜用筛板塔和浮阀塔。
- (4)液汽比 液汽比波动较大的宜用板式塔。
- (5)操作弹性 板式塔较填料塔大，其中以浮阀塔为最大。

24

特殊塔板

导向浮阀塔板

超重力塔板

立体传质塔板CTST

气体 液体

25

3. 间歇精馏

图 2-29 四组分间歇精馏

C个组分  
C-1个产品 (不一定高纯)  
C-1个过渡组分 (混合物)  
出料顺序: 低沸点先出

- 大宗产品生产不用间歇操作
- 主要用于制药、精细化工等行业
- 针对每个产品, 需要调节操作条件
- 塔顶出料夹带相邻轻重组分, 合格产品收率低

26

制药过程溶剂回收

间歇工艺  
(前馏25%, 主馏40%; 塔釜35%)

连续工艺  
(主产品MTBE+THF收率>95%)

5m³

27

4. 剩余曲线图  
(Residue Curve Map, RCM)

物理意义: 描述在汽液平衡下简单蒸馏过程中液体浓度随时间的变化。

简单蒸馏

Vapor  
Liquid  
V<sub>i</sub>, y  
H, x  
Q

$$\frac{dH}{dt} = -V$$
$$\frac{d(Hx_i)}{dt} = -Vy_i$$
$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{V}{H}(x_i - y_i)$$

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i$$

- (1) 始终满足V/H为定值
- (2) 汽液两相始终处于相平衡状态

28

剩余曲线图的性质

奇异点: 纯组分或共沸物

奇异点性质:

- 非稳定点 (最低沸点, 塔顶)
- 鞍点 (中间沸点)
- 稳定点 (最高沸点, 塔底)

剩余曲线的性质:

- 从初始组成到最终一滴液体
- 方向: 从低沸点到高沸点, 绕过中间沸点组分
- 箭头: 浓度和温度变化方向
- 有无穷曲线 (初始组成无穷)
- 任意两曲线都不相交, 直到终点

乙醇-乙醇-丙醇三元体系 (无共沸点情况)

Stable (n-propanol (97.2°C))  
Saddle (Ethanol (78.2°C))  
Unstable (Methanol (64.5°C))

29

剩余曲线图的计算

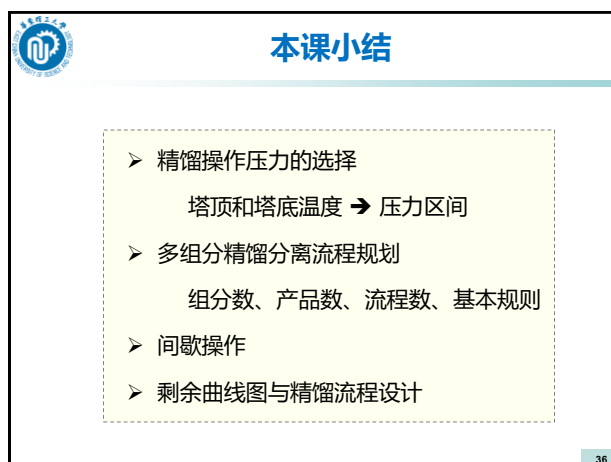
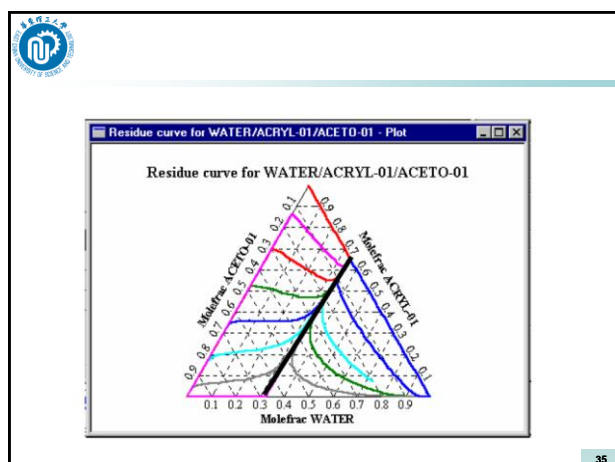
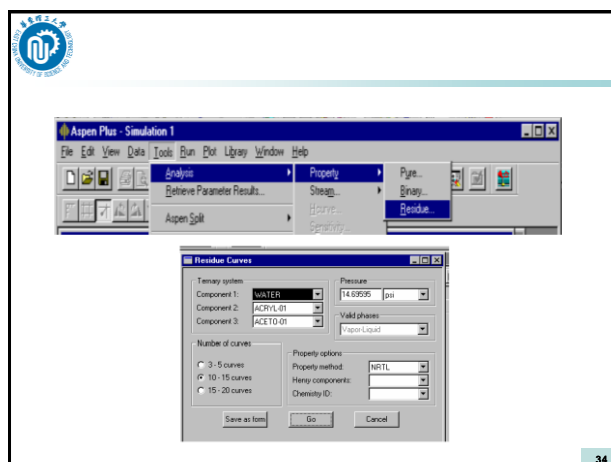
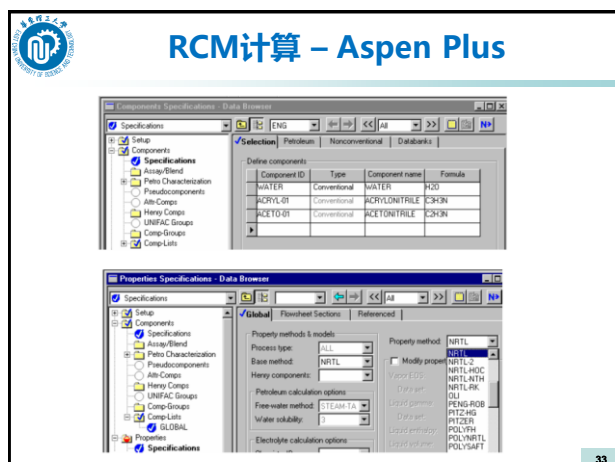
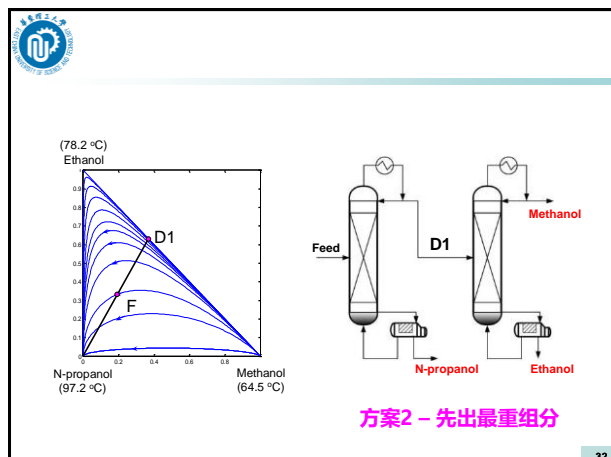
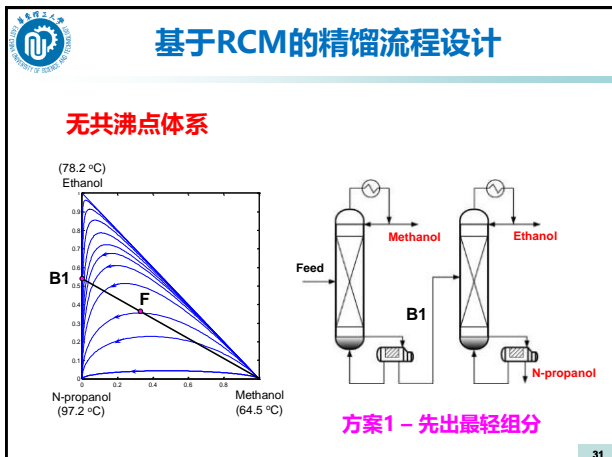
动态方程

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i$$

已知:  
系统压力 $p$ , 初始 $x_i$   
 $\gamma_i = \gamma(x, T)$   
 $\phi_i = \phi(x, T)$   
 $p_i^s = p_i^s(T)$   
注意: 这里是积分求解 $x_i$ , 不是迭代 (除了 $T_b$ 计算)

每次积分后  
全部积分  
输出 $x(\xi)$

30





## 本课习题

2-19. 精馏塔的操作压力的上、下限各由什么因素决定？增大操作压力对分离效果和能耗有何影响？

2-21. 多元精馏确定流程的定性原则有哪几条？如果三元料液中有一个组分含量甚少，只要求其余两个组分的产品高纯度，试问能否用一个塔将它们分开？如能，请画出流程。

提高题：自选一个无共沸点的三元体系，计算RCM图，并设计精馏流程（可自编程序或使用软件）。

37



# 本讲结束

38

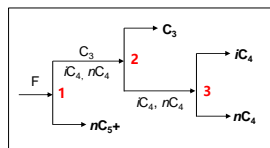
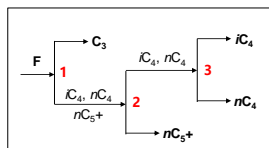
解：(1) 混合物被分成4个馏分，需要3个塔，流程方案数为：

$$S = \frac{[2(c-1)]!}{c!(c-1)!} = 5$$

(2) 根据原则“最难分离的放在最后”，则*i*C<sub>4</sub>与*n*C<sub>4</sub>的分离放在最后，即第三塔分离。考虑的方案只有两种：

流程 1：

流程 2：



思考：(1) 如何确定哪个最优？  
(2) 采用非清晰分割法如何确定各股物流流量？

39