

华东理工大学

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

《分离工程》

第7讲 特殊精馏与萃取精馏

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

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

↑

$\phi_i, T_i, P_i^{sat}$

①

泡露点计算

等温闪蒸计算

②

④

简捷计算

过程模型

↓

过程模拟

③

⑤

流程设计

操作条件

萃取精馏

恒沸精馏

⑥

⑦

2

华东理工大学

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

本课提纲

- 特殊精馏分类
- 萃取精馏的原理
- 萃取精馏溶剂的选择
- 萃取精馏简捷计算
- 萃取精馏的操作

3

华东理工大学

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

1. 特殊精馏概述

- 需采用特殊精馏的物系： $\alpha_{12}=1$  或  $\alpha_{12} \rightarrow 1$
- 对部分体系，通过改变操作条件和工艺仍可采用普通精馏

(1) 相对挥发度随压力变化比较大  
 (2) 恒沸组成随压力变化  
 (3) 恒沸物是非均相

例1：利用减压下相对挥发度的增加，实现普通精馏操作

4

例2：恒沸组成随压力变化

乙腈-水体系（均相共沸物 - 双塔变压越过共沸点）

压力, kPa	恒沸组成	恒沸温度, °C
22.7	83.0%	40
101.3	69.3%	76.5
2000	60.1%	109

5

例3：恒沸物是非均相

异丁醇-水体系（非均相恒沸物 - 分相越过共沸点）

6



**特殊精馏**：既加能量分离剂，又加质量分离剂的精馏

- 分类**
- 萃取精馏**：加溶剂  $S \rightarrow \alpha_{AB} \uparrow$
  - 恒沸精馏**：加溶剂  $S$ ,  $\alpha_{AS} = 1 \rightarrow \alpha_{AB} \uparrow$
  - 加盐精馏**：加盐  $\rightarrow \alpha_{AB} \uparrow$ , 改变沸点和相平衡 (特殊的萃取精馏)
  - 反应精馏**：通过精馏促进反应，或者通过反应促进分离

7

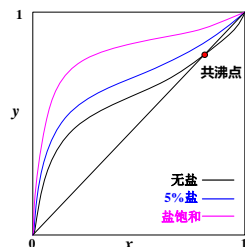


## 1.1 加盐精馏

**例：乙醇 - 水加盐精馏**

**宏观**：盐类溶解在溶剂中，溶剂蒸汽压下降，沸点上升。  
加入**醋酸钾**后，水的蒸汽压下降大而乙醇的蒸汽压下降少，使乙醇对水的相对挥发度提高。

**微观**：极性较强、介电常数较大的水分子会聚集在离子周围，把极性较低、介电常数较小的乙醇分子排斥出离子区，使相对挥发度增加。



主要应用体系：乙醇/丙醇/丁醇-水分离；  
乙酸乙酯-水分离

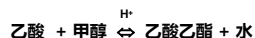
醋酸钾浓度对  
乙醇 - 水相平衡的影响

8

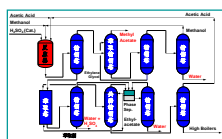


## 1.2 反应精馏

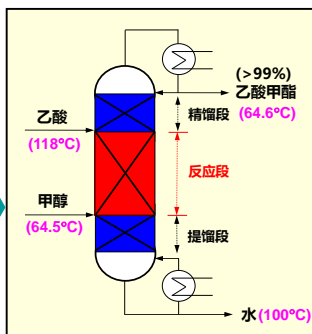
**例：乙酸甲酯合成**



化学平衡常数:  $K_x(25^\circ\text{C}) = 5.2$



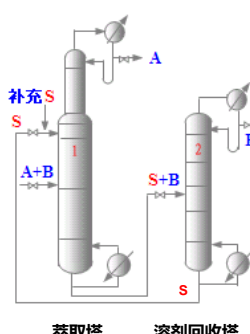
应用体系：酯化、醚化、酯交换、水合、水解、脱水、加氢、烷基化等



9



## 2. 萃取精馏



- 1 萃取精馏原理 (溶剂效应)
- 2 溶剂的选择
- 3 萃取精馏的计算
- 4 萃取精馏的操作特点

- 萃取剂  $S$  的沸点远高于于料液  $A, B$  组分的沸点
- 溶剂从塔底出料
- 溶剂需要再生和循环

10



## 2.1 萃取精馏原理

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{\hat{\phi}_i^v p} \implies a_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\hat{\phi}_2^v \gamma_1 f_1^o}{\hat{\phi}_1^v \gamma_2 f_2^o}$$

$P$  不高时，气相可作为理想气体处理：

**简化**

$$\begin{cases} \hat{\phi}_1^v \approx \hat{\phi}_2^v \approx 1 \\ f_1^o \approx p_1^s \\ f_2^o \approx p_2^s \end{cases} \implies a_{12} = \frac{\gamma_1 p_1^s}{\gamma_2 p_2^s} \quad (3-13)$$

加入萃取剂  $S$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{不改变组分1、2的饱和蒸汽压 } p_1^s, p_2^s \\ \text{改变溶液中组分作用力和活度系数 } \gamma_1, \gamma_2 \end{array} \right.$

11

萃取精馏的原料：  $\alpha_{12} = 1$  或  $\alpha_{12} \rightarrow 1$

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 p_1^s}{\gamma_2 p_2^s}$$

当加入溶剂  $S$  后  $\alpha_{12/S} = \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right)_{T_S} \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_S \quad (3-14)$

$T_S$  - 加入溶剂  $S$  后精馏温度

一般  $p_1^s / p_2^s$  随温度变化甚小，可以认为：  $\frac{p_1^s}{p_2^s} \approx \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right)_{T_S}$

溶剂的选择性

$$\beta = \frac{\alpha_{12/S}}{\alpha_{12}} = \frac{(\gamma_1 / \gamma_2)_S}{(\gamma_1 / \gamma_2)} \quad (3-15)$$

- 溶剂作用使得活度系数发生了变化；
- 溶剂的选择性是衡量溶剂效果的重要指标。

12

溶剂加入后, 是如何改变  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ ?

以Margules方程为例进行推导:

二元系  $\ln(\gamma_1/\gamma_2) = A'_{12}(1-2x'_1)$  (无溶剂:  $x'_1 = x_1$ )

三元系  $\ln(\gamma_1/\gamma_2) = A'_{12}(1-2x'_1)(1-x_s) + x_s(A'_{1s} - A'_{2s})$

其中:

$$\begin{cases} x'_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} = \frac{x_1}{1 - x_s} & x'_2 = \frac{x_2}{x_1 + x_2} = \frac{x_2}{1 - x_s} \quad (\text{脱溶剂后浓度}) \\ A'_{12}, A'_{1s}, A'_{2s} \\ A_{12} = A_{21} = A'_{12} = \frac{A_{12} + A_{21}}{2} \end{cases} \quad \text{平均交互作用参数, } C \approx 0$$

13

加入溶剂后的相对挥发度:

$$\ln \alpha_{12/S} = \ln \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right)_{T_s} + \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_S$$

1. 未加入S时:  $\ln \alpha_{12} = \ln \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right) + A'_{12}(1-2x'_1)$  (二元体系) (无溶剂:  $x'_1 = x_1$ )

2. 加入S时 (三元体系):

$$\ln \alpha_{12/S} = \ln \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right)_{T_s} + A'_{12}(1-2x'_1)(1-x_s) + x_s(A'_{1s} - A'_{2s})$$

$$\ln \beta = \ln \frac{\alpha_{12/S}}{\alpha_{12}} = x_s [A'_{1s} - A'_{2s} - A'_{12}(1-2x'_1)] = f(x_s, A'_{1s}, A'_{2s}, x'_1)$$

( $x'_1 = 0.5$  分界)

14

## 溶剂作用 (1)

$$\ln \alpha_{12/S} = \ln \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right)_{T_s} + A'_{12}(1-2x'_1)(1-x_s) + x_s(A'_{1s} - A'_{2s})$$

1. 第三项  $x_s(A'_{1s} - A'_{2s})$  反映了溶剂S对组分1,2的不同作用效果。

要使  $\alpha_{12/S} \gg 1$

$A'_{1s} > 0$  —— S与组分1能形成正偏差

$A'_{2s} \leq 0$  —— S与组分2能形成负偏差或理想溶液

$x_s \uparrow$  —— 提高  $\alpha_{12/S} \uparrow$

□ 对全浓度范围  $\alpha_{12} \rightarrow 1$  的原料,  $p_1^s/p_2^s \rightarrow 1$ ,  $A'_{12} \approx 0$   
即必须依靠第三项, 使溶剂S与1、2形成不同相互作用。

15

## 溶剂作用 (2)

$$\ln \alpha_{12/S} = \ln \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right)_{T_s} + A'_{12}(1-2x'_1)(1-x_s) + x_s(A'_{1s} - A'_{2s})$$

2. 第二项  $A'_{12}(1-2x'_1)(1-x_s)$ , 反映原料中组分1, 2之间的作用。

□  $(1-x_s) < 1$ , 溶剂加入减弱了组分1, 2之间的作用, 起稀释作用。

□ 对全浓度范围  $\alpha_{12} \rightarrow 1$  的原料,  $p_1^s/p_2^s \rightarrow 1$ ,  $A'_{12} \approx 0$   
→ 几乎无稀释作用, 需依靠第三项。

对溶剂选择性的要求:

原恒沸点附近  $\alpha_{12/S}(\beta)$  远离1;

全浓度范围  $\alpha_{12/S}(\beta)$  都大于1较合理。

16

## 溶剂作用 (小结) ★

### 溶剂的两个作用

□ 利用S与1、2形成不同相互作用, 使  $|A'_{1s} - A'_{2s}| \gg 0$

适用于  $A'_{12} \approx 0$  和全浓度  $\alpha_{12} \rightarrow 1$  的原料

□ 利用溶剂的稀释作用

一般适用于  $|A'_{12}| \gg 0$  的恒沸物原料, 使该区域  $\alpha_{12}$  远离1。

### 溶剂发挥作用的合适浓度

$$\ln \beta = \ln \frac{\alpha_{12/S}}{\alpha_{12}} = x_s [A'_{1s} - A'_{2s} - A'_{12}(1-2x'_1)]$$

□ 溶剂浓度越大, 改变挥发度的效果越显著;

□ 溶剂浓度大, 再生过程负荷大, 生产能力相应降低。

➡ 适宜的溶剂浓度  $x_s$  为 0.6~0.8

17

## 2.2 溶剂的选择

### □ 溶剂选择的原则

1. 选择性高;
2. 无化学作用, 不形成恒沸物, 易分离, 易再生;
3. 在塔内呈液相;
4. 溶解度要大, 避免发生分层现象;
5. 热稳定性好, 能长期使用, 无毒, 无腐蚀性, 价格低廉, 容易获得。

### □ 溶剂定性选择方法

1. Ewell的液体分类法
2. 从同系物中选择
3. 从分子结构相似 (或极性相似) 的概念选择

18



## 溶剂选择方法（定性）

(1) Ewell的液体分类法 - 根据氢键形成能力强弱分五大类

水 > 二醇 > 醇 > 酯 > 酮 > 醛 > 醚 > 烃

类型I：能形成三维强氢键网络的液体（水、乙二醇等）

类型II：同时含有活性氢原子和供电子原子（O、N、F）的分子（醇、酸、胺、硝化物、腈化物等）

类型III：中仅含供电子原子的分子（醚、酮、醛、酯等）

类型IV：分子中仅含活性氢原子的液体（卤代烃）

类型V：其它没有形成氢键的能力（烃、CO<sub>2</sub>）

19



## 氢键生成或断裂与偏差情况的定性分析：

- 混合时**新生成氢键**，呈现**负偏差**；
- 混合时**氢键断裂**或**单位体积氢键减少**，呈现**正偏差**；
- 强烈的**负偏差**则可能出现**最高恒沸点**混合物；  
强烈的**正偏差**则可能出现**最低恒沸点**混合物。

20



## 溶剂选择方法（定性）

(2) 从同系物中选择  $\ln \alpha_{12/S} = \ln \left( \frac{p_1^s}{p_2^s} \right) + A'_{12}(1-2x_1')(1-x_s) + x_s(A'_{1s} - A'_{2s})$

使S与塔底组分形成理想溶液，即  $A'_{1s} = 0$  or  $A'_{2s} = 0$

例：丙酮(组分1,  $T_b = 56.4^\circ\text{C}$ )与甲醇(组分2,  $T_b = 64.7^\circ\text{C}$ )的分离。  
常压下，恒沸组成  $x_{\text{丙酮}} = 0.8$ ，恒沸温度  $55.7^\circ\text{C}$ （正偏差）

分析：

溶剂为丙酮同系物  
(与丙酮形成理想溶液，  
但不与甲醇形成共沸物)

溶剂为甲醇同系物  
(与甲醇形成理想溶液)

塔顶 — 甲醇

塔釜 — 丙酮及溶剂

塔顶 — 丙酮

塔釜 — 甲醇及溶剂

21



## 溶剂选择方法（定性）

(3) 从分子结构相似(或极性相似)的概念选择溶剂

常见有机化合物按极性增加的顺序排列为：

烃 → 醚 → 醛 → 酮 → 醇 → 二醇 → 水

选择与塔釜产品极性相似的溶剂，使得塔釜产品的挥发度降低，促进组分分离。

(4) 对于多元系

一般将多元系的问题简化为两个关键组分和溶剂组成的三元系，在选择溶剂时，同样能得到满意的结果。

22



## 2.3 萃取精馏计算（简捷算法）

解决

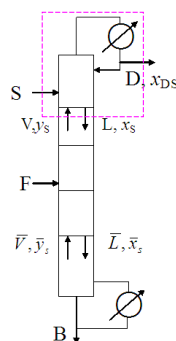
溶剂用量计算 (S)

理论板计算 (N)

23



## (一) 溶剂用量 S 计算




基本假定：

- ① 精馏段  $x_s$  与提馏段  $\bar{x}_s$  为常数
- ② 塔内恒摩尔流  
(当  $q = 0$  时  $x_s = \bar{x}_s$ )
- ③ 进料溶剂是纯溶剂
- ④ 塔顶产品中不含溶剂

24

精馏段:



物料衡算:

$$\left. \begin{aligned} V + S &= L + D \text{ (总物料)} \\ V y_s + S &= L x_s \text{ (溶剂S)} \end{aligned} \right\} y_s = \frac{L x_s - S}{L + D - S} \quad (3-23)$$

相平衡:

$$\begin{aligned} y_s &= K_s x_s \text{ (溶剂)} \\ y_n &= K_n x_n \text{ (非溶剂, 虚拟为一个组分n)} \end{aligned}$$

相对挥发度:

$$\alpha_{s,n} = \frac{K_s}{K_n} = \frac{y_s/x_s}{(1-y_s)/(1-x_s)}$$

$$\Rightarrow y_s = \frac{\alpha_{s,n} x_s}{(\alpha_{s,n} - 1) x_s + 1} \quad (3-26)$$

25

精馏段:

将  $L=RD+S$  代入并整理得

$$x_s = \frac{S}{(1-\alpha_{s,n})L - \frac{\alpha_{s,n}D}{1-x_s}}$$

$$S = \frac{RDx_s(1-\alpha_{s,n}) - D\alpha_{s,n}x_s/(1-x_s)}{1-(1-\alpha_{s,n})x_s}$$

提馏段:

$$\bar{x}_s = \frac{S}{(1-\alpha_{s,n})\bar{L} + \frac{\alpha_{s,n}B'}{1-\bar{x}_s}}$$

$$B' = F - D$$

$$B' \text{ 为塔釜脱溶剂产品量}$$

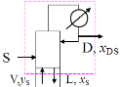
其中:

$$\alpha_{s,n} = \sqrt{(\alpha_{s,n})_D (\alpha_{s,n})_B} \quad (\alpha_{s,n\text{精}} \neq \alpha_{s,n\text{提}})$$

$(\alpha_{s,n})_D$  和  $(\alpha_{s,n})_B$  分别是精馏段、提馏段各自的顶和底

26

如果非溶剂部分仅包含组分1和2, 或可简化为1和2:



$$\alpha_{s,n} = \frac{x_1 + x_2}{\alpha_{1,s}x_1 + \alpha_{2,s}x_2} \quad (3-30a)$$

塔顶:  $x_2 \approx 0, (\alpha_{s,n})_D \approx 1/\alpha_{1,s}$

塔釜:  $x_1 \approx 0, (\alpha_{s,n})_B \approx 1/\alpha_{2,s}$

一般  $\alpha_{1,s}, \alpha_{2,s}$  相当大, 所以  $\alpha_{s,n} \approx 0$

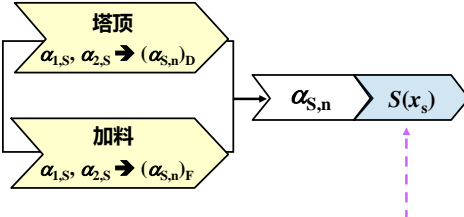
$$\Rightarrow x_s \approx \frac{S}{L} \quad \bar{x}_s \approx \frac{S}{\bar{L}} \quad \text{💡 } L \neq RD$$

当饱和蒸汽进料时:  $L = \bar{L}, x_s = \bar{x}_s$

液态进料时:  $x_s > \bar{x}_s$

27


溶剂用量和溶剂浓度的计算步骤:



用 (3-27a) 和 (3-29a) 可以从溶剂用量S估算塔内溶剂浓度  $x_s$  的近似值;

用 (3-28) 可以从  $x_s$  计算所需的溶剂进料量S。

28




(二) 理论板N简捷计算

基本假设点

- $x_s$  或  $\bar{x}_s$  都是常数, 溶剂只改变关键组分的相对挥发度 (将三元精馏计算作拟二元计算);
- 恒摩尔流,  $\alpha_{12/s}$  为常数, 可应用普通精馏的简捷算法;
- 为防止溶剂塔顶带出, 在溶剂进料口以上需设溶剂回收段 (增加3~4块板)。  
若溶剂沸点高于重组分180~190℃, 只需增加1~2块。

29



计算步骤 (参照普通精馏塔)

$$N_m = \lg \left[ \frac{x'_{D1}/x'_{D2} \cdot (x'_{B2}/x'_{B1}) \right] / \lg \bar{\alpha}_{12/s} \left\{ \begin{aligned} &x'_{D1}, x'_{D2}, x'_{B2}, x'_{B1} \\ &\bar{\alpha}_{12/s} = \sqrt[3]{(\alpha_{12/s})} \text{ 原料液-塔顶液-塔釜液} \end{aligned} \right.$$

$$N_m - \text{包括塔釜}$$

如BP进料

$$R_m = \frac{1}{\alpha_{12/s} - 1} \left[ \frac{x'_{D1}}{x'_{F1}} - \frac{\alpha_{12/s}(1-x'_{D1})}{1-x'_{F1}} \right]$$

如DP进料

$$R_m = \frac{1}{\alpha_{12/s} - 1} \left[ \frac{\alpha_{12/s}x'_{D1}}{y_{F1}} - \frac{(1-x'_{D1})}{1-y_{F1}} \right] - 1$$

$$R = 1.1 - 1.5 R_m \quad \frac{N - N_m}{N + 1} = 0.75 \left[ 1 - \left( \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^{0.5668} \right]$$

30

5



计算 $N_m$ ,  $R_m$ 时, 要先作两项计算:

### ① 塔顶、塔底产品的预估算

以100 kmol 进料为基准, 作物料衡算, 计算

$$D', B', x'_{Di}, x'_{Bi} \text{ (脱溶剂基浓度)}$$

### ② 计算平均相对挥发度

一般计算溶剂加料板、原料进料板、塔底三处的 $\alpha_{12S}$ , 然后取几何平均值。

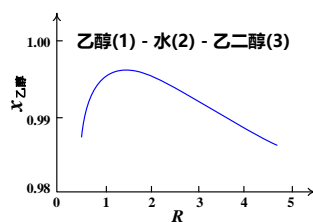
$$\alpha_{12S} = (p_1^s / p_2^s) \cdot (\gamma_1 / \gamma_2)_s$$

31



## 2.4 萃取精馏的操作特点

- 回流比对萃取精馏的影响与普通精馏不同, 有个最佳值。盲目调节回流比, 往往得不到预期的效果。



溶剂浓度  $x_s \uparrow$ ,  $\alpha_{12/S} \uparrow$   
回流比  $R \uparrow$ ,  $x_s \downarrow$

回流比对馏出物纯度的影响

32



## 2.4 萃取精馏的操作特点

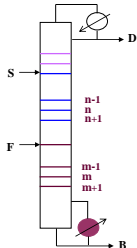
- 萃取精馏的中, 精馏段、提馏段的萃取剂浓度 $x_s$ 和 $\bar{x}_s$ 基本保持恒定, 溶剂回收段萃取剂浓度较低, 而塔釜萃取剂浓度骤升。

溶剂回收段:  $x_s \approx 0$

精馏段:  $x_s \approx \frac{S}{(1-\alpha_{Sn})L} \approx \frac{S}{L}$

提馏段:  $\bar{x}_s \approx \frac{S}{(1-\alpha_{Sm})L} \approx \frac{S}{L}$

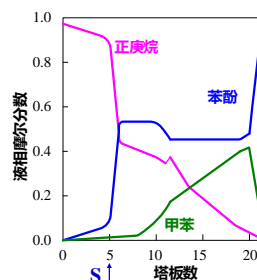
塔釜:  $(x_s)_B = \frac{S}{B}$



33



### □ 塔釜萃取剂浓度骤升



板上萃取剂 (苯酚) 浓度分布

正庚烷 - 甲苯体系:

正庚烷 98°C

甲苯 110.6°C

苯酚 181.9°C

34



## 本课小结

- 特殊精馏分类
- 萃取精馏
  - 萃取精馏原理
  - 溶剂的选择
  - 萃取精馏的计算
  - 萃取精馏的操作特点

35



## 复习思考题

- 3-1. 试应用教材中推导的 $\alpha_{12/S}$ 计算式, 说明萃取精馏中溶剂的作用。如果原料中两组分的相对挥发度十分接近1, 靠加入溶剂的什么作用才可能使 $\alpha_{12/S}$ 较大地偏离1?
- 3-2. 何为萃取精馏溶剂的选择性? 其值是否一定要大于1?

习题: 3-11、3-12、3-13、3-14

36