

间歇精馏和反应精馏

1.1 精馏曲线和精馏边界

无论是间歇精馏还是连续精馏,是普通精馏还是特殊精馏甚至反应精馏,经常会碰到共沸物系。这类物系气液平衡的特殊性构成了精馏问题的复杂性。首先分析如图 1-1 所示的正辛烷(A)-2-乙氧基乙醇(B)-乙苯(C)三元物系的三角相图。组分 A 和 B 形成二元最低共沸物,共沸点为 116.1℃;组分 B 和 C 也形成二元最低共沸物,共沸点为 127.1℃。图中曲线表示处于该曲线上任意点的混合物在精馏过程中平衡液相组成变化的轨迹。连接二元共沸物的粗实线是一条特殊的液相组成变化轨迹线,称为蒸馏边界,它将三角相图分为两个区域,即 1 区和 2 区。连接精馏进料、馏出液和釜液的物料平衡线不能穿过该蒸馏边界,因而它决定了普通精馏产物分离的可行范围。例如,组成处于 2 区的原料通过精馏得不到系统中沸点最高的纯乙苯,只能得到接近 A-B 二元最低共沸物的馏出液和 B,C 二元混合物的釜液;或者塔釜得到纯 B,而馏出液为三元混合物。如果进料组成处于 1 区,通过精馏可得到接近 A-B 二元最低共沸物的馏出液和由 A,C 混合物构成的釜液;或者塔釜得到纯 C,而馏出液为 A,B,C 混合物。因此,在有蒸馏边界存在情况下,仅靠纯组分的沸点、共沸

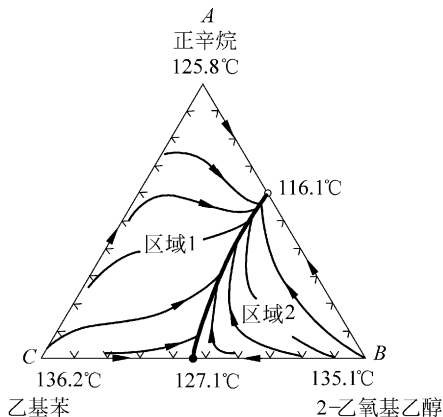


图 1-1 正辛烷(A)-2-乙氧基乙醇(B)-乙苯(C)三元物系的三角相图

点以及规定馏出液/釜液的物质的量比难以预测产品的组成。本节介绍剩余曲线^[1]、精馏曲线和精馏边界等解决复杂物系精馏问题所必需的基础知识和估算方法。

1.1.1 剩余曲线

分析如图 1-2 所示的简单蒸馏过程。液体混合物在蒸馏釜中慢慢沸腾,气体在逸出瞬间立即移出,每一微量生成气体与釜中的剩余液体成气液平衡,由于一般情况下气相组成与液相组成不同,故液相组成连续变化。

对于三元混合物的蒸馏,假设釜中液体完全混合并处于泡点温度,做任意组分 i 的物料衡算:

$$\frac{dx_i}{dt} = (y_i - x_i) \frac{dB}{Bdt} \quad (1-1)$$

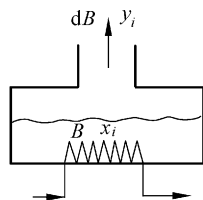


图 1-2 简单蒸馏

式中, x_i ——釜中剩余液体 B mol 中组分 i 的摩尔分数;

y_i ——与 x_i 成平衡的瞬时馏出蒸气中组分 i 的摩尔分数。

由于 B 随时间 t 改变,故可以将 B 和 t 结合成一个变量,设该变量为 ξ ,则

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (1-2)$$

将式(1-1)和式(1-2)合并,消去 $dx_i/(x_i - y_i)$:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{B} \frac{dB}{dt} \quad (1-3)$$

蒸馏的初始条件: $t=0, B=B_0, x_i=x_{i0}$ 。解式(1-3)得到任意时间 t 的 ξ 为

$$\xi\{t\} = \ln[B_0/B\{t\}] \quad (1-4)$$

因为 $B\{t\}$ 随 t 单调降低,则 $\xi\{t\}$ 必然随 t 单调增加, ξ 称为无因次时间。对于三元物系,其简单蒸馏过程可以用下列微分-代数方程组描述(假设没有第二液相形成):

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (1-5)$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1 \quad (1-6)$$

$$y_i = K_i x_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1-7)$$

$$\sum_{i=1}^3 K_i x_i = 1 \quad (\text{泡点温度方程}) \quad (1-8)$$

式中, $K_i = K_i(T, p, \mathbf{x}, \mathbf{y})$ 。

这样,该系统由 7 个方程组成,其中有 9 个变量: $p, T, x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3$ 和 ξ 。如果固定操作压力,则后面 7 个变量可作为无因次时间 ξ 的函数。当规定蒸馏的初始条件情

况时,沿 ξ 增加或减小的方向可计算出液相组成的连续变化。在三角相图上所绘制的液相组成随时间变化的曲线称为剩余曲线。同一条剩余曲线上不同点对应不同的蒸馏时间,箭头指向时间增加的方向,也是温度升高的方向。对于复杂的三元相图,剩余曲线按簇分布,不同簇的剩余曲线具有不同的起点和(或)终点,构成了不同的蒸馏区域。下面用例题说明剩余曲线图的计算方法。

例 1-1 计算并绘制正丙醇(1)-异丙醇(2)-苯(3)三元物系的剩余曲线图。操作压力为 101.3 kPa;起始组成: $x_1=0.2, x_2=0.2, x_3=0.6$ (摩尔分数)。气液平衡常数按下式计算:

$$K_i = \frac{\gamma_i p_i^s}{p}$$

式中,液相活度系数 γ_i 按正规溶液计算。3 个组分的正常沸点分别为 97.3℃, 82.3℃ 和 80.1℃。组分 1, 3 和 2, 3 均形成二元最低共沸物,共沸温度分别为 77.1℃ 和 71.7℃。

解: 由式(1-7)和式(1-8)进行泡点计算,得到起始气相组成: $y_1=0.1437, y_2=0.2154, y_3=0.6409$, 温度的起始值 79.07℃。

指定 ξ 的增量 $\Delta\xi$, 用欧拉法解微分方程式(1-5), 求得 x_1 和 x_2 , 再由式(1-6)得到 x_3 , 然后由式(1-7)和式(1-8)求解相应的 y 值和 T 值。当 ξ 增加 $\Delta\xi$ 后重复上述计算。这样, 从式(1-5)得

$$\begin{aligned} x_1^{(1)} &= x_1^{(0)} + (x_1^{(0)} - y_1^{(0)})\Delta\xi \\ &= 0.2000 + (0.2000 - 0.1437) \times 0.1 \\ &= 0.2056 \end{aligned}$$

式中, 上标(0)表示起始值; 上标(1)表示增加 $\Delta\xi$ 后的计算值。取 $\Delta\xi=0.1$ 是合适的, 因 x_1 的变化仅为 2.7%。以此类推:

$$x_2^{(1)} = 0.2000 + (0.2000 - 0.2154) \times 0.1 = 0.1985$$

由式(1-6)得

$$x_3^{(1)} = 1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)} = 1 - 0.2056 - 0.1985 = 0.5959$$

再经泡点计算得

$$y^{(1)} = [0.1474, 0.2134, 0.6392]^T \quad \text{和} \quad T^{(1)} = 79.14^\circ\text{C}$$

计算沿 ξ 增加的方向进行至 $\xi=1.0$, 再沿相反方向计算至 $\xi=-1.0$ 。结果列于表 1-1。

表 1-1 例 1-1 的计算结果

ξ	x_1	x_2	y_1	y_2	$T/^\circ\text{C}$
-1.0	0.1515	0.2173	0.1112	0.2367	78.67
-0.9	0.1557	0.2154	0.1141	0.2344	78.71
-0.8	0.1600	0.2135	0.1171	0.2322	78.75
-0.7	0.1644	0.2117	0.1201	0.2300	78.79
-0.6	0.1690	0.2099	0.1232	0.2278	78.83

续表

ξ	x_1	x_2	y_1	y_2	$T/^\circ\text{C}$
-0.5	0.1737	0.2081	0.1264	0.2256	78.87
-0.4	0.1786	0.2064	0.1297	0.2235	78.91
-0.3	0.1837	0.2047	0.1331	0.2214	78.95
-0.2	0.1889	0.2031	0.1365	0.2194	79.00
-0.1	0.1944	0.2015	0.1401	0.2173	79.05
0.0	0.2000	0.2000	0.1437	0.2154	79.07
0.1	0.2056	0.1985	0.1474	0.2134	79.14
0.2	0.2115	0.1970	0.1512	0.2115	79.19
0.3	0.2175	0.1955	0.1550	0.2095	79.24
0.4	0.2237	0.1941	0.1589	0.2076	79.30
0.5	0.2302	0.1928	0.1629	0.2058	79.24
0.6	0.2369	0.1915	0.1671	0.2041	79.41
0.7	0.2439	0.1902	0.1714	0.2023	79.48
0.8	0.2512	0.1890	0.1758	0.2006	79.54
0.9	0.2587	0.1878	0.1804	0.1989	79.61
1.0	0.2665	0.1867	0.1850	0.1973	79.68

按照上述方法可以做出该物系完整的剩余曲线图,如图 1-3 所示。

图 1-3 中剩余曲线上标注的箭头,都从较低沸点的组分或共沸物指向较高沸点的组分或共沸物。这些曲线包括三角形的三个边。该三元物系的所有剩余曲线都起始于异丙醇-苯的共沸物 $D(71.7^\circ\text{C})$ 。其中特殊的一条剩余曲线 DE 终止于另一个共沸物 E ,即正丙醇-苯二元共沸物(77.1°C)。因为该剩余曲线将三角相图分成两个蒸馏区域,故称它为简单蒸馏边界。所有处于蒸馏边界右上方(即 $ADEC$ 区域)的剩余曲线终止于正丙醇顶点 C ,它是该区域内的最高沸点(97.3°C)。所有处于蒸馏边界左下方(即 DBE 区域)的剩余曲线都终止于纯苯的顶点 B ,它是第二蒸馏区域的最高沸点 80.1°C 。若原料组成落在 $ADEC$ 区域内,蒸馏过程液相组成趋于 C 点,蒸馏釜中最后一滴液体是纯正丙醇。位于 DBE 区域的原料蒸馏结果为纯苯(B 点)。蒸馏区域边界(如 DE)均开始和终结于纯组分顶点或共沸物。

图 1-3 中表示 3 个纯组分的顶点和二元

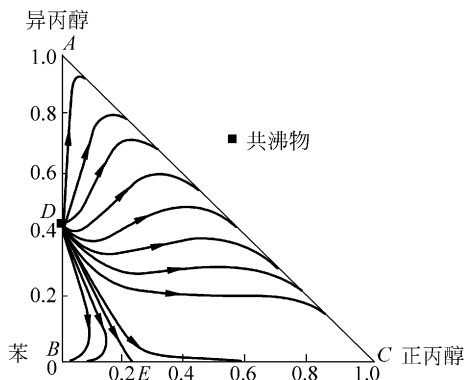


图 1-3 正丙醇(1)-异丙醇(2)-苯(3)
三元物系的剩余曲线图

共沸点是剩余曲线上的特殊点(若有三元共沸物存在,也是特殊点),这些特殊点表示其液相组成变化的推动力为0,即 $dx/d\xi=0$ 。这些特殊点附近剩余曲线的行为与该点的稳定性有关:凡剩余曲线汇聚于某特殊点,则该点称为稳定节点,如图 1-4(a)所示;凡剩余曲线发散于某特殊点,则该点为不稳定节点,如图 1-4(b)所示;当一些曲线汇集于某特殊点,而另一些曲线发散于该点,即在该特殊点附近的剩余曲线是双曲线的,则该点为鞍形点,见图 1-4(c)。按照这些特殊点的定义,对于图 1-3 所表示的三元相图, B 、 C 两点为稳定节点, D 点为不稳定节点, A 、 E 两点为鞍形点。在同一蒸馏区域中,剩余曲线簇仅有一个稳定节点和一个不稳定节点。



图 1-4 三元相图中节点的类型

1.1.2 精馏曲线图

对于一个精馏塔,假设每一块塔板为理论板,对从塔顶至第 $n-1$ 块塔板进行物料衡算:

$$L_{n-1}x_{i,n-1} + Dx_{i,D} = V_n y_{i,n} \quad (1-9)$$

式中, $D, x_{i,D}$ ——馏出液的摩尔流率和 i 组分的摩尔组成;

$L_{n-1}, x_{i,n-1}$ ——离开 $n-1$ 板的液相摩尔流率和 i 组分的摩尔组成;

$V_n, y_{i,n}$ ——自 n 板上升气相的摩尔流率和 i 组分的摩尔组成。

定义 h 为自塔顶向下的无因次距离,则 $n+1$ 块塔板的微分近似式为

$$\left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{n+1} \approx x_{i,n} - x_{i,n-1} \quad (1-10)$$

重排式(1-9)并代入式(1-10)得

$$\left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{n+1} \approx x_{i,n} - \frac{V_n}{L_{n-1}} y_{i,n} + \frac{D}{L_{n-1}} y_{i,D} \quad (1-11)$$

全回流时, $D=0$ 和 $V_n=L_{n-1}$, 于是式(1-11)变为

$$\left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{n+1} \approx x_{i,n} - y_{i,n} \quad (1-12)$$

可以看出,式(1-12)近似为全回流条件下的操作线,其中 h 和 ξ 都为无因次变量。它与式(1-5)具有相同的形式,因此剩余曲线图可近似描述连续精馏塔内全回流条件下的操作线。

在三角相图上可以表示连续精馏塔内在全回流条件下的液相组成分布。该分布曲线称为精馏曲线^[2]。计算可以从任何组成开始,沿塔向下或向上计算均可。假设我们选择自下而上计算,从第一级开始,则塔中任意相邻的两平衡级(j 和 $j+1$)上组分 i 的气、液

相组成在全回流条件下应符合下列操作关系：

$$x_{i,j+1} = y_{i,j} \quad (1-13)$$

离开同一级的组分 i 的气、液相组成符合平衡关系

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (1-14)$$

为计算固定操作压力条件下的精馏曲线，首先假设起始液相组成为 $x_{i,1}$ 。按式(1-14)计算泡点温度，得到第一级的平衡气相组成为 $y_{i,1}$ 。由式(1-13)可知 $x_{i,2} = y_{i,1}$ 。然后重复上述计算过程得到 $x_{i,3}, x_{i,4}$ 等。将所得到的液相组成数据依次绘于三角相图上，得到一条全回流条件下的精馏曲线，如图 1-5 所示。

例 1-2 计算和绘出精馏曲线，条件同例 1-1^[1]。

解：计算的起始值为 $x_{1,1} = 0.2000, x_{2,1} = 0.2000, x_{3,1} = 0.6000$ 。从例 1-1，由泡点计算得到

$T_1 = 79.07^\circ\text{C}$ ；平衡气相组成 $y_{1,1} = 0.1437, y_{2,1} = 0.2154, y_{3,1} = 0.6049$ 由式(1-13)得到

$$x_{1,2} = 0.1437, x_{2,2} = 0.2154, x_{3,2} = 0.6409$$

再计算该液相组成的泡点：

$$T_2 = 78.62^\circ\text{C}; y_{1,2} = 0.1063, y_{2,2} = 0.2360, y_{3,2} = 0.6577$$

继续计算，结果汇总于表 1-2。

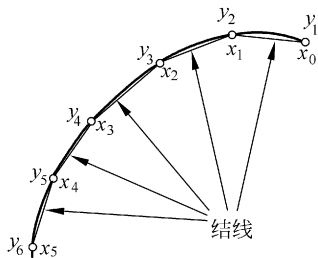


图 1-5 精馏曲线及其结线

表 1-2 例 1-2 的计算结果

平衡级	x_1	x_2	y_1	y_2	$T/^\circ\text{C}$
1	0.2000	0.2000	0.1437	0.2154	79.09
2	0.1437	0.2154	0.1063	0.2360	78.62
3	0.1063	0.2360	0.0794	0.2597	78.29
4	0.0794	0.2597	0.0592	0.2846	78.02
5	0.0592	0.2846	0.0437	0.3091	77.80

将表 1-2 中数据绘于图 1-6，每个点表示一个平衡级，各点之间用直线连接。

精馏曲线的计算比剩余曲线更快些，两者所得到的结果很相近。当使用数值法解例 1-1 时，可将式(1-5)写成差分形式：

$$(x_{i,j+1} - x_{i,j}) / \Delta\xi = x_{i,j} - y_{i,j} \quad (1-15)$$

在解例 1-1 时，设 $\Delta\xi = +0.1$ ，则沿 T 增加的方向计算；设 $\Delta\xi = -0.1$ ，则沿 T 降低的方向计算。如果选择后者，则与例 1-2 使用的计算方法是一致的，而当设 $\Delta\xi = -0.1$

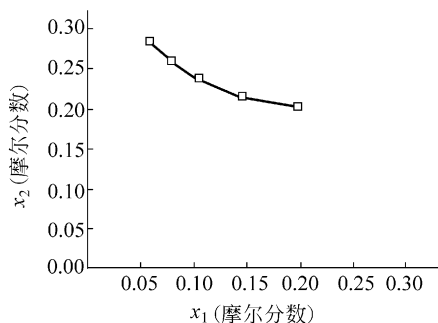


图 1-6(例 1-2 附图) 正丙醇(1)-异丙醇(2)-苯(3)物系的计算精馏曲线
(压力: 101.3 kPa)

时,式(1-15)变成式(1-13)。这样,成为连续曲线的剩余曲线就等于通过各离散点圆滑画出的精馏曲线。将一系列的精馏曲线,汇同精馏边界画于三角相图上构成了精馏曲线图。图 1-7 为丙酮-氯仿-甲醇三元物系的精馏曲线图,系统压力为 101.3 kPa。Wilson 方程用于计算该物系的液相活度系数。

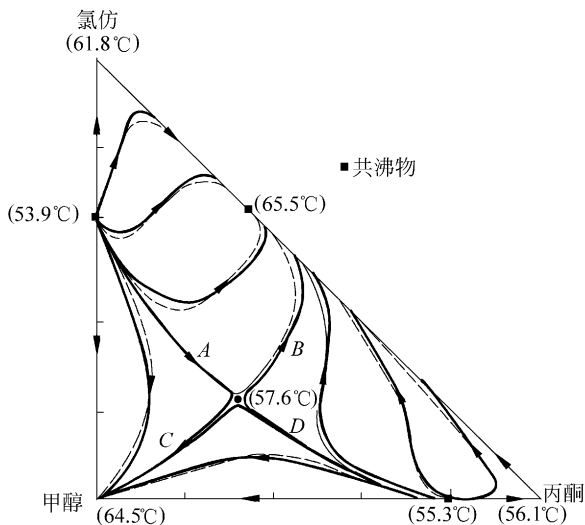


图 1-7 剩余曲线与精馏曲线的比较

图 1-7 中虚线表示精馏曲线;实线表示剩余曲线。可见,它们是相当接近的。该物系有两个二元最低共沸物,一个二元最高共沸物和一个三元鞍形共沸物。图 1-7 有 4 条精馏边界,分别为 A,B,C 和 D。这些计算的精馏边界全部都是曲线。

为了更好地理解精馏曲线和剩余曲线的区别,进一步讨论和分析如下:首先,式(1-5)要求连接处于平衡的气、液相组成的结线向量应与剩余曲线相切,如图1-8所示。由于这些结线向量也必须是精馏曲线的弦,故剩余曲线和精馏曲线必须相交于液相组成 P 处。对于二元混合物,剩余曲线是线性的,结线与剩余曲线重合,因此精馏曲线与剩余曲线重合。

图1-9(a)表明两条精馏曲线(δ_1 和 δ_2)与剩余曲线分别相交于点 A 和 B ,由式(1-5)的推论可知,它们各自相应的平衡气相组成 a 和 b 是分别通过 A 和 B 所做的剩余曲线切线与精馏曲线的交点。显然,精馏曲线与剩余曲线不重合。图1-9(b)所示,连接四块相邻塔板气液组成(C, D, E, F)的精馏曲线与四条剩余曲线($\rho_C, \rho_D, \rho_E, \rho_F$)相交。可见,剩余曲线图只是近似地描述连续精馏塔内在全回流条件下的液体组成的分布,并不完全重合。

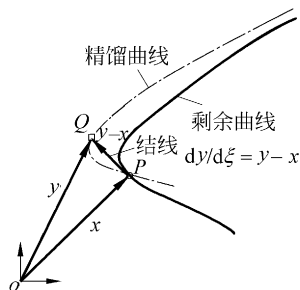


图 1-8 剩余曲线和精馏曲线

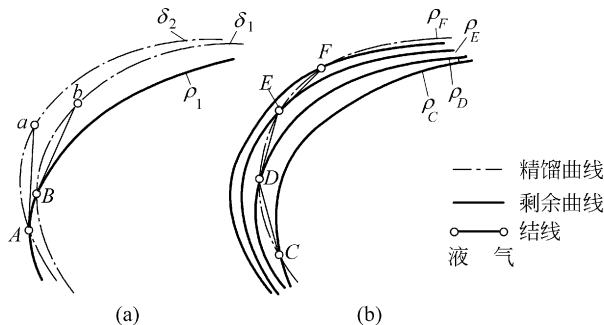


图 1-9 精馏曲线与剩余曲线之间的几何关系

1.1.3 可行的分离产物组成

对于非理想三元混合物的精馏,剩余曲线和精馏曲线图可用于初步估计可行的分离区域^[1]。其方法是将物料平衡线画在剩余曲线三角相图上进行分析。首先讨论一个无共沸物的三元物系,如图1-10所示,图1-10(a)中画有三条恒压条件下的剩余曲线,假设该图与相应在全回流或很高回流比操作条件下的精馏曲线是相同的,组成为 F 点的进料在高回流比操作条件下连续精馏,得到馏出液和釜液的组成分别为 D 点和 B 点,根据全塔物料平衡, F 点、 D 点和 B 点共线,该直线为物料平衡线。对于某一物料平衡线, D 点和 B 点的组成必须落在同一条精馏曲线上,即物料平衡线是该精馏曲线上的一条弦。

由图1-10(b)可以看出,对于非共沸物系,若规定馏出液组成是纯的低沸点组分 L ,则相应的釜液组成为 B 。作为另一个极端情况,规定釜液组成是纯的高沸点组分 H ,则从该点通过 F 的物料平衡线与 $L-H$ 边相交于 D 点。这两条物料平衡线和经 F 点的精馏曲线所包围的区域被定义为可行的产品组成区域。

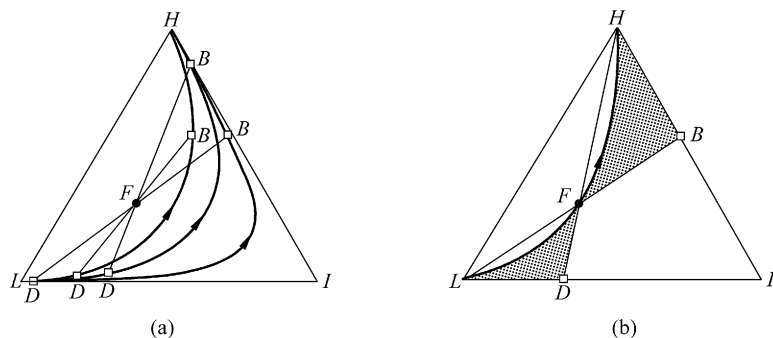


图 1-10 无共沸物的三元物系可行的分离区域

(a) 物料平衡线和剩余曲线；(b) 可行的产品组成区域

共沸物系有精馏边界存在,可行的产品组成区域从每个精馏区域得到。图 1-11 给出两个例子。在图 1-11(a)中,两个二元最低共沸物将三角相图分为两个精馏区。精馏处于 2 区的进料,则馏出液组成被限制在 $D2$ 阴影区,釜液组成被限制在 $B2$ 阴影区,因此从该区的进料不能分离出比较纯的辛烷产品。对于处于 1 区的进料,通过精馏得不到较纯的乙苯产品。图 1-11(b)是更复杂的精馏物系,两个二元最低共沸物、一个二元最高共沸物和一个三元共沸物将三角相图分为四个精馏区,可行的产品组成受到更多的限制。

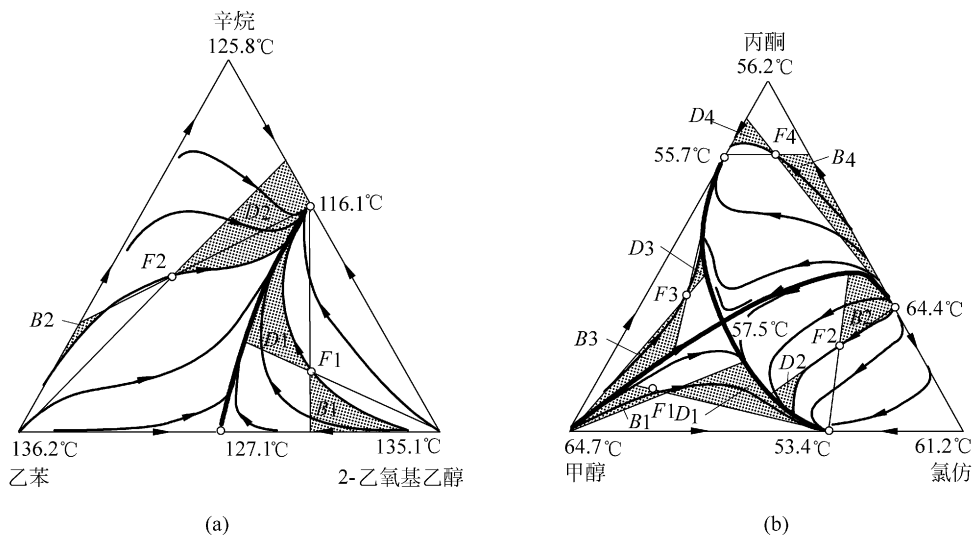


图 1-11 规定进料组成的物系可行的产品组成区域

(a) 具有两个二元最低共沸物的三元物系；(b) 具有三个二元共沸物和一个三元共沸物的三元物系

在图 1-10(b)、图 1-11(a)和图 1-11(b)中每一个蝴蝶结都是被限制的精馏区,连接进料、馏出液和釜液的物料平衡线也落在同一个精馏区,且进料点位于馏出液和釜液组成点之间,物料平衡线不穿越精馏边界线。然而这不是绝对的,在精馏边界线高度弯曲情况下,物料平衡线能穿过精馏边界线,得到可行的产品组成,即进料点位于精馏边界线的一侧,而馏出液和釜液位于精馏边界线的另一侧。以图 1-12 为例,从 $H-I$ 的最低共沸物 K 到纯组分 L 之间的精馏边界线是高度弯曲的,该线将三角相图分成两个精馏区域。进料 $F1$ 可分离成产品 $D1$ 和 $B1$,两产品同处于精馏曲线 a 上,并且物料平衡线和精馏边界曲线同处于精馏边界线的左侧(凸侧)。然而,由于进料点 $F1$ 处于高度弯曲的精馏边界线附近,它也能被分离成产品 $D2$ 和 $B2$ (或 $B3$),它们位于精馏边界线的右侧(凹侧),因此物料平衡线从边界线的凸侧延伸到了凹侧。此外,进料 $F2$ 也能分离成 $D4$ 和 $B4$,但不能分离成 D 和 B 。在后一情况,物料平衡线不能从边界线的凹侧进入凸侧,因物料平衡线上的 $F2$ 点没有落在 D 和 B 之间。有关可行的产品组成区域的详细论述见文献[3]。

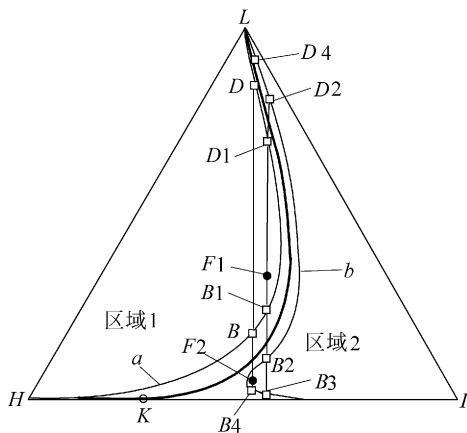


图 1-12 穿过和不穿过精馏边界的共沸系统

通过上述分析可以看出,一般情况全回流条件下的液体组成分布不能穿越精馏边界,作为近似处理,在一定回流比下操作的精馏塔的组成分布也不能穿越精馏边界。实际上虽有例外,但绝大多数情况,其操作线被限制在同一精馏区域内,连接馏出液、进料和釜液组成之间的总物料平衡线不能穿越精馏边界。共沸精馏的产物组成除与工艺条件有关外,主要依赖于进料组成所处的精馏区域和它相对于精馏边界的位置。

精馏曲线图可用于开发可行的精馏流程,评比各种分离方案和确定最适宜的分离流程,为共沸精馏、间歇精馏和反应精馏等的流程设计以及萃取精馏、共沸精馏和多组分精馏的集成提供理论依据。

1.2 间歇精馏

1.2.1 概述

间歇精馏是把批量液体混合物精馏成产品的过程,它是典型的非稳态过程。在一个精馏周期中,塔内各点的温度、组成等参数都在不断地改变,因而一些操作参数就必须随