

实验室分馏柱的选择和理论板数的测定

湖南化工研究所 袁荣成

精馏是分离和纯化产品的重要方法之一，精馏的特点是使混合物进行分离，而不影响原物质的组成。因此不论实验室、工厂均广泛采用。

近年来对于精馏放大也有较成熟的经验，只要有汽液平衡数据就可以直接放大到工业装置。可是有些混合物组分特别复杂，在加热过程中易分解聚合等。汽液平衡数据既查不到，计算又很难，实测各组分纯品也不易制得，因此精馏实验显得更为重要。它可以作为弥补汽液平衡数据手段之一，通过精馏实验求得放大到工业装置所需的数据。欲使混合物达到所需要的分离程度，必须对分馏柱和填料进行选择，并相应地对其理论板数或等板高度进行测定。

一、实验室分馏柱的选择

分馏柱最重要的性质是它的分离效能（理论板数或等板高度），而对效能起决定作用的是分馏柱的构造和技术条件。

构造主要是指填料的形状、大小、材质、填充方式、高度以及分馏柱的柱径、高度和其内径的均匀度、垂直度与加热保温方法等。

技术条件是指混合试液的性质组成、所使用的体积及回流量、回流比、馏出速度、滞留量的大小、平衡时间、填料的润湿程度等。这些因素是相互联系的，如有的分馏柱效率虽高，但回流量小、滞留量和压力差都较大，这种分馏柱并不优越，因此应全面地进行衡量。

（一）分馏柱及填料的选择：

1. 分馏柱的直径和填料有密切关系。一般填料柱柱径不能小于填料的11倍。填料的大小一定时，柱径太小，填料的填充就不均匀，孔隙就多，分馏柱效能降低。

分馏柱的高度一般随填料高度增加，效能也增加。但高度达到一定时，等板高度也增加，说明分馏效能不是成直线增加。主要由于柱太高，液体有逐渐沿柱壁分散的倾向，以致产生“裂道”，柱内流程发生沟流。故散装填料在超过某一高度时，必须进行分段装填。

2. 填料的选择：填料的表面越大，汽液两相的接触面就越大，达到平衡便越快，于是分离效果越好。故宜选择表面积大的填料。根据分离物质的性能选择不同材质和形状的填料，如被分离的物质有腐蚀性或由于金属离子的存在而产生分解等，宜选择玻璃、陶瓷、塑料等材

质的填料。另外根据混合物分离的难易程度，由填料效能亦即等板高度来选择。表1是常用的几种填料的性能。

表1

实验室常用的几种填料性能

填 料 名 称	填料直径 (毫米)	塔 径 (毫米)	填充高度 (毫米)	塔内液体量 流量 (毫升/分)	滞 留 量 (毫升)	等板高度 (毫米)
玻 璃 球	1.5	15	550	3.5	9.0	31
玻 璃 球	3.5~5.0	15	550	7.5	7.5	50
玻 璃 单 圈 螺 丝	4	25	900	710	18	53
不 锈 钢 螺 丝 (丝径0.25毫米)	2.4	25	1520	3000	170	30
不 锈 钢 螺 丝	1.5×1.5	25.4	1050	500~3060		16~25
”	2.0×1.6	52	9500	1600		10.0
不 锈 钢 方 形 弹 簧 (丝径0.8毫米)	0.8×1.8 ×1.7	13.4		78		6.6
”	”	”		120		7.1
”	”	”		210		8.1
不 锈 钢 0 形 纱 网 环	3×3	75~100	9500	1040		20~30
”	”	90	8000	20		10
不 锈 钢 三 角 线 圈	1×1.3	15	160	7.0		10
不 锈 钢 波 形 填 料 (6波)	3.8×3	27	1150	950	45.6	14.0

3. 分馏柱的绝热和保温:

分馏柱需要在绝热下或保温下进行操作，其目的是使沿整个柱高的气体和液体均等速流动，亦即使塔顶和柱底的回流量相等。如果保温的温度高于每一块塔板上的温度，则板上的液体受热会使较高沸点的组分蒸发，使汽相中高沸物的浓度较在平衡时增加，分馏效能变坏。反之没有保温或保温不足，冷凝液就多，容易溢沸，被溢沸的部分就失去分馏作用。分馏柱的保温，需根据分离物质的沸点，采用不同的保温方式：

(1) 蒸馏物沸点在50℃左右的液体，可以不保温，应用空气套管作保温层。

(2) 蒸馏物沸点在130℃左右的液体，可采用真空镀银绝热分馏柱。

(3) 蒸馏物的沸点高于上述温度或没有真空镀银分馏柱，就在分馏柱的套管外再绕电阻丝，然后再套上保温套管，利用调压变压器来控制柱内温度。

(二) 理论板数的选定:

根据分离物质性质如相对挥发度、组分沸点等及其分离要求，利用公式计算、或凭经验选择。其中最简单的方法是采用混合物的沸点来估算，所需理论板数的半经验公式如下：

$$n = \frac{T_A + T_B}{3(T_A - T_B)} = \frac{T_A + T_B}{3\Delta T}$$

式中 T_A 、 T_B 是组分A、B的绝对沸点°K， ΔT 为A、B组分的沸点差， n 为理论板数。考虑滞留量、利用系数等其他因素，往往在此理论板数上再增加25~50%。

但是为了提供准确可靠的分离数据,同时提供放大到工业装置的数据,理论板数一定要进行实测。

二、分馏柱理论板数的测定

(一) 试液的选择和要求:

由于真溶液与理想溶液有所不同,用不同混合液来评价分馏柱效能,可能误差较大,因此最好采用一定的标准混合液测定。各种混合液测定的理论板数均有一定的范围,例如采用苯—四氯化碳体系测定理论板数时,其范围是0~25块板,若超过此数,则馏出物中四氯化碳含量将超过80Mol%,造成数据不准确(因其共沸物中四氯化碳含量为91.8Mol%)。下面是测定分馏柱理论板数的常用试剂,见表2。

表2 测定理论板数的标准二元混合液

试液名称	沸点差(°C)	测定理论板数(块)	试液名称	沸点差(°C)	测定理论板数(块)
四氯化碳—苯	3.4	0—25	甲基环己烷—甲苯	9.75	0—30
苯—正庚烷	8.2	5—35	正庚烷—甲基环己烷	2.4	10—90
苯—二氯乙烷	3.2	10—70	异辛烷—甲基环己烷	1.5	50—100
2,4—二甲基己烷— 2,5—二甲基己烷	0.33	0—200	正庚烷—2,2,4—三甲 基戊烷	0.81	50—200
2,3,4—三甲基戊烷— 2,2,3—三甲基戊烷	1.29	50—200	2,2,4—三甲基戊烷— 甲基环己烷	1.45	50—150

试液的纯度、配比、用量。需采用分析纯,且经过折光率的测定,符合纯物质折光率的要求。如不符合则需进行精馏。

配比 低沸点物:高沸点物=1:4—1:1(体积比)。装入量口一般是保证完全溢沸后,蒸馏瓶内还残留50—100毫升。

(二) 装置及操作:

将所需测定的填料柱用保温套管保温,下接三口瓶,上接全凝式的分馏头。三口瓶一侧插温度计,另一侧作为釜液取样口。三口瓶内放入一端封闭好的毛细管,并将配好的试液加入。然后检查各处是否密封,用油浴锅间接加热,调压变压器控制其油浴温度。开始升温速度要快,当油温到达一定时,填料柱上开始出现从下至上的溢泛,直到全塔溢沸。此时填料表面均匀地蒙上一层薄膜。如溢沸不好,需再进行第二次第三次溢沸(有些填料如难以溢沸,则进行大回流,即巨流半小时)。溢沸毕,即降温,并调节油温,保持恒定的回流量。当汽液两相达到平衡时(平衡时间一般每10块板约1—1.5小时),每半小时自回流头侧口处取顶样一个测定折光率。若连续两次的折光率接近时,再在恒定的回流量下稳定1小时,顶、底又同时取样测定折光率。当两次取样测定的理论板数接近时,该填料柱的理论板数即为全回流下的理论板数。改变回流量进行上述测定,以求得适宜的回流量下的理论板数,此时的理论板数为最高。

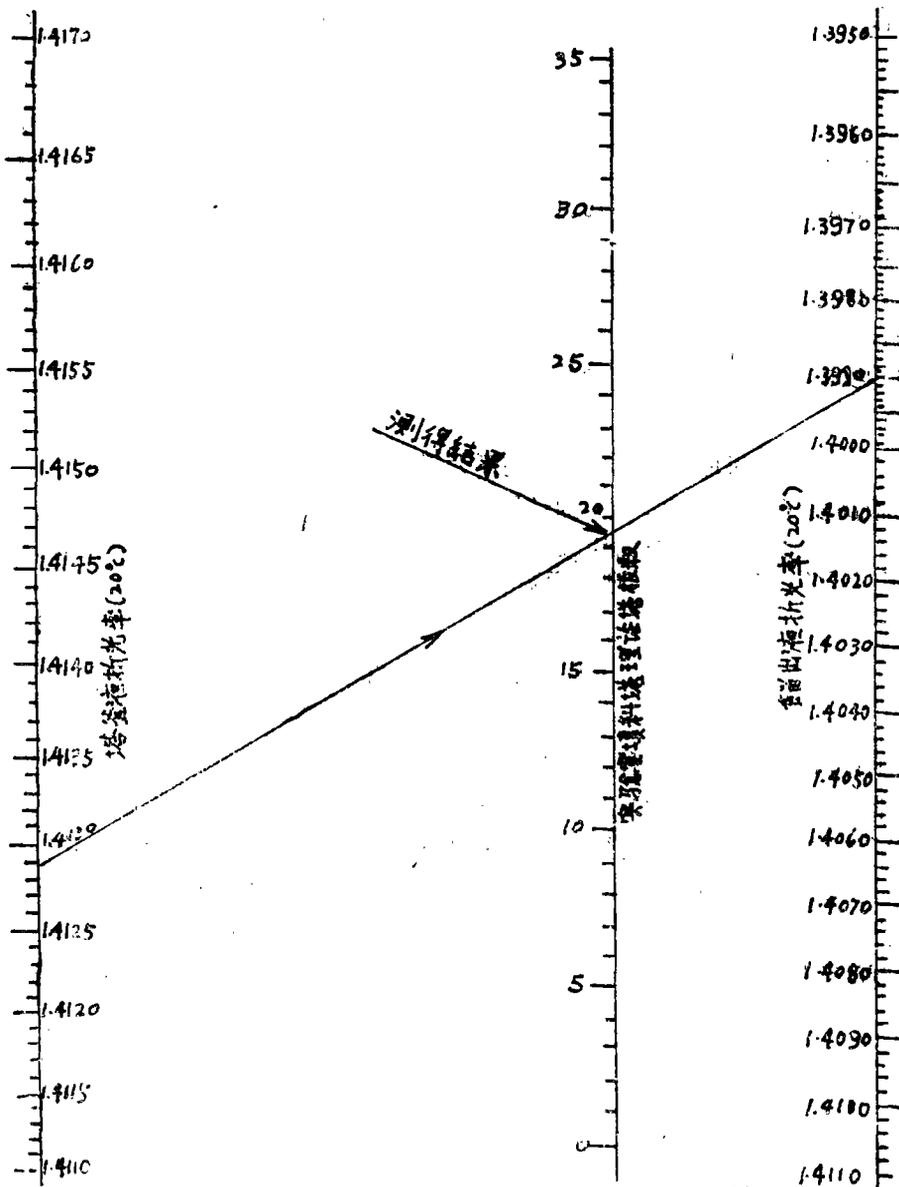
三、理论板数 (n) 及等板高度 (H、E、T、P) 的计算

1. 对于理想溶液，正庚烷——甲基环己烷可用下列公式：

$$n = \frac{1}{\log \alpha} \left[\log \left(\frac{X_n}{1-X_n} \right) \left(\frac{1-X_0}{X_0} \right) \right]$$

α 一为相对挥发度， X_0 、 X_n 分别为柱顶、柱底的组成。

2. 图算法 计算较麻烦，美国测试与材料协会(A、S、T、M)介绍，试液是30% (体积)的正庚烷和70% (体积)的甲基环己烷，可根据塔顶、塔底混合物折光率简单地从图中央标尺上查到理论板数，见下图。



例如釜液的折光率为 $n_D^{20} 1.4129$ ，顶液为 $n_D^{20} 1.3990$ 。在图上从釜液、顶液的折光率两根轴上找到这两点的位置，然后将两点连结起来，与图中央 n 标尺交叉的点，其数值为 19.7，这就是此分馏柱的理论板数。

3. 对于非理想溶液 如四氯化碳—苯则可应用图表法，从折光率和理论板数的对应曲线中去查找理论板数（用下面表 3 的数据作图）。

$$n = n_{\text{顶}} - n_{\text{底}} - 1$$

n 为理论板数， $n_{\text{顶}}$ 、 $n_{\text{底}}$ 为顶、底的理论板数。

表 3 四氯化碳—苯折光率 n_D^{20} 和理论板数 (n) 的关系

n_D^{20}	n	n_D^{20}	n
1.4999	0	1.4767	28.2
1.4991	2.9	1.4747	31.1
1.4971	7.3	1.4727	34.7
1.4950	10.1	1.4709	39.4
1.4930	12.3	1.4685	45.8
1.4910	14.3	1.4665	55.6
1.4868	18.0	1.4644	74.2
1.4808	23.6		

利用上表数据测得理论板数平行误差不大于 ± 1.4 块。

4. 等板高度 (H 、 E 、 T 、 P) 的计算：

$$H, E, T, P = \frac{\text{分馏柱填充高度}}{\text{理论板数}}$$

四、测定结果及讨论

由于工作需要，我们对四种填料进行了测定，结果如下：

1. 玻璃弹簧填料 ($\phi 3 \times 3$) 在全回流下的理论板数，见表 4。

玻璃弹簧填料在塔径不变的情况下，在测定的填充范围内，理论板数随其填充高度增加而增加， H 、 E 、 T 、 P 却下降；当填充的高度高到一定时，随着填充高度增加， H 、 E 、 T 、 P 升高，太高时柱内流程将产生沟流倾向。因此对于散装填料需分段装填。

2. 自制的 不锈钢 (80 目) θ 网环 (3×3) 在全回流下的理论板数，测定数据见表 5。

表 4

编 号	分馏柱尺寸		装 填 情 况		全回流 下滴数 (滴/分)	理论板数	等板高度	平 均 等板高度
	直 径 (mm)	高 度 (mm)	重 量 (g)	高 度 (mm)				
D-16	25	300	59.0	270	176	4.1	65.9	} 65.9
D-17	25	300	59.0	270	176-180	4.1	65.9	
D-19①	25	400	76.5	330	178	4.9	67.3	} 66.0
D-19②	25	400	76.5	330	170-180	5.1	64.7	
D-11①	25	400	94.8	370	176	6.0	61.7	} 63.3
D-11②	25	400	94.8	370	176	5.7	64.9	
T.P-12①	25	600	133.0	560	182	9.4	59.6	} 62.0
T.P-12②	25	600	133.0	560	186	8.7	64.4	
T.P-11①	25	800	190.0	780	190	13.2	58.7	} 58.9
T.P-11②	25	800	190.0	780	186	13.3	59.1	

表 5

编 号	分馏柱尺寸		装 填 情 况		全回流 下滴数 (滴/分)	理论板数	等板高度	平 均 等板高度
	直 径 (mm)	高 度 (mm)	重 量 (g)	高 度 (mm)				
T.P-13①	25	500	104	420	184	8.8	47.7	} 48.6
T.P-13②	25	500	104	420	178	8.5	49.4	
T.P-17①	25	800	195	700	190	16.0	43.8	} 43.9
T.P-17②	25	800	195	700	185	15.9	44.0	
T.P-21①	40	680	346.5	540	184	14.0	38.5	} 38.4
T.P-21②	40	680	346.5	540	182	14.1	38.3	
*T.P-25	40	580	363.5	475	183	10.2	46.5	} 46.8
*T.P-26	40	580	363.5	475	192	10.1	47.0	

*T.P-25-26 不锈钢网丝为40目 θ 网环为 3×4

塔径相同填料高度增加,理论板数则增加,H、E、T、P下降。塔径增大,H、E、T、P也下降,这说明装填密度增加,比表面积增大,传质效率随着增高,有利于汽液接触。同时回流滴数基本相同,柱径大的蒸汽上升速度小些,这也是H、E、T、P下降原因之一。实验中也观察到回流滴数减小,理论板数增加。另外填料是手工自制, θ 环有的是o型、a型,大小不够均匀。以致比文献上H、E、T、P数据稍偏高。

3. 不锈钢矩形(1.5×1.5×1.5)和三角形填料(1.5×1.5×1.5)在全回流下的理论板数,见表6。

表 6

编 号	分馏柱尺寸		填 料 性 质		装 填 情 况		全回流下 滴 数 (滴/分)	理论 板数	等板 高度 (mm)	平均等 板高度 (mm)
	直径 (mm)	高度 (mm)	材 质	形 状	重 量 (g)	高 度 (mm)				
T.P—01	25	270	不 锈 钢	矩 形 (1.5×1.5×1.5)	129	200	180—200	21.5	9.3	} 9.3
T.P—05	25	270	”	”	132.5	200	190—200	21.8	9.2	
T.P—09①	25	300	”	”	74.5	110	180	11.7	9.4	} 9.5
T.P—09②	25	300	”	”	74.5	110	180	11.5	9.6	
T.P—08	25	300	”	三 角 形 (1.5×1.5×1.5)	114.5	210	184	27.7	7.6	} 7.6
T.P—10	25	300	”	”	114.5	210	184	27.7	7.6	

该填料在测定之前，采用高锰酸钾溶液处理，润湿性较好，H、E、T、P较小。

参 考 文 献

1. 杨振宇等中国石油轻馏分的组成
2. 連続蒸留実験の実際 (日) 化学装置 1972 № 6
3. Technique of organic chemistry volume IV Distillation
4. Лабораторная Техника Органической химии
5. 填料塔的设计与操作 天津大学 1974
6. Process Engineering 1974 10月 P98
7. A、N列文 实验室精密分馏

(上接第14页)

时间。而这样得来的产率自然就很低。加之萜类分子呈立体结构，位阻现象大，反应不完全。且低酸浓还容易促成醇类、醚类生成，从而更加减少了脂的收率，但不管怎样，本实验为现代合成表面活性剂的群类中又增添了一位“新秀”，使用途不大的、常用作烧瓷燃料的松节重油找到了新的出路。

本品是一具有良好皂状性的阴离子型表面活性剂，可以预期它能够使用的范围是很广泛的，甚至可替代一些十分昂贵的品种。由于我所研究方向的改变，我们对拟议中的许多应用试验没有继续进行下去。

* * * *

本实验曾得到中国科学院有机化学研究所、中国科技情报研究所、中山大学、山西日化所、沈阳油化厂、四平联化厂、洪江松脂厂、黔阳制革厂、株洲选煤厂、株洲农药厂等单位的大力协助与支持，藉此一并致衷心的感谢！

参加本实验的还有：何海泉，焦稳泰，向策宣，舒增寿，汤尚武，李子琪，邱秀香等同志。