

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。

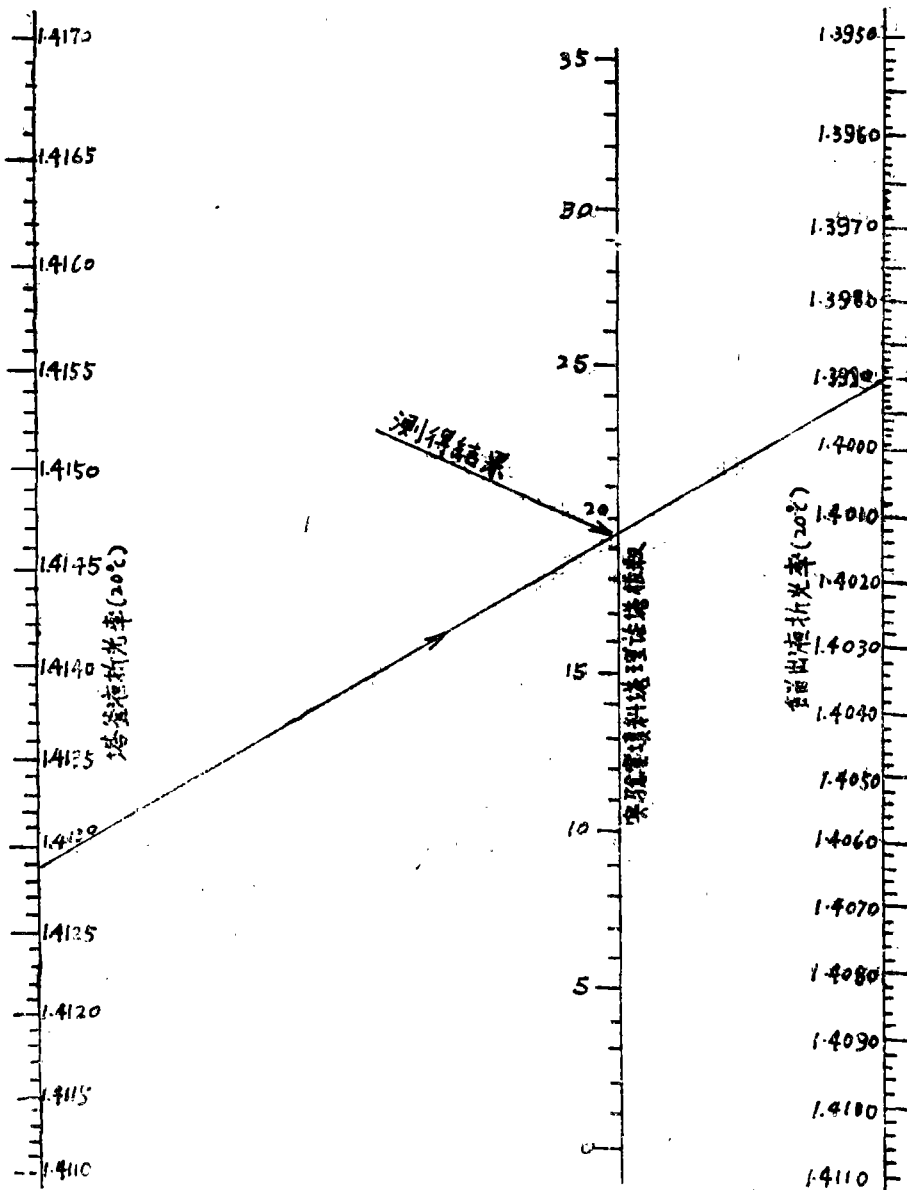
三、理论板数 (n) 及等板高度 (H、E、T、P) 的计算

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 304 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。