

李鑫钢 主编

现代蒸馏技术

XIANDAI
ZHENGLIU
JISHU



化学工业出版社

李鑫钢 主编

现代蒸馏技术



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要围绕蒸馏技术介绍蒸馏技术背景、基本概念和分类及现代蒸馏技术的进展,精馏过程模拟计算,计算流体力学及其在精馏中的应用,精馏塔设备的新型设计方法,蒸馏过程的节能与强化,分子蒸馏技术及其应用,间歇精馏过程研究,塔器大型化关键技术与工业应用实例。偏重于工程化技术、节能与强化技术和塔器大型化技术,并有蒸馏过程常见问题诊断与设计举例,力求理论性与实用性兼备。

本书可供相关工程技术人员、科研人员使用,也可供相关专业高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代蒸馏技术/李鑫钢主编. —北京:化学工业出版社,
2009.1

ISBN 978-7-122-04067-1

I. 现… II. 李… III. 蒸馏-技术 IV. TQ028.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 173727 号

责任编辑: 陈志良 张 荣
责任校对: 洪雅姝

文字编辑: 丁建华
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 304 千字 2009 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

序

蒸馏作为关键共性技术，广泛应用于化工、石油、制药等行业，在国民经济中发挥着重要作用。随着 21 世纪科学技术的发展，利用新技术以提升传统化工过程技术水平也显得日益重要，特别是计算机技术、计算流体力学、化工过程流程模拟与分析、三维可视化技术等方面的广泛和深入的应用，大大推动了化工过程工艺、设计和工程化进程，同时也改变着传统的蒸馏技术，实现了现代化的蒸馏过程优化设计和计算机辅助设计。

本书主要编著者李鑫钢教授长期从事化工分离工程应用基础和工程化研究工作，负责指导大型工程化项目数十项，建立了扎实工作基础，取得了许多重大标志性成果。本书注重工程化，注意借鉴一些国内外著名论著内容，力求内容系统性和全面性，并突出特点，在传统蒸馏技术基础上注入了计算流体力学、三维设计等工程设计新方法、新概念，为蒸馏技术的实际应用提供较完整的基础。

在科学技术正在酝酿新一轮重大突破之际，编著者根据自己多年的研究和设计经验，为从事化工分离工程的科技人员提供了一本反映当今国内外蒸馏技术新发展和新成果的参考书，将会推动我国蒸馏技术的进一步发展。

中国科学院院士
天津大学教授



2008 年 10 月

前 言

蒸馏作为关键共性技术广泛应用于化工、石油、制药等各行业，在国民经济中占有重要地位。为了总结现代蒸馏技术，天津大学组织有关人员编著了此书，在传统蒸馏技术基础上注入了计算流体力学、三维设计等工程设计新方法，以使读者了解和掌握新的蒸馏技术。

本书分8章论述：第1章概论，引导性介绍蒸馏概念，蒸馏技术分类和本书内容概括；第2章精馏过程模拟计算，介绍汽-液平衡分离过程及非平衡分离过程模拟计算，包括二组元和多组元精馏过程等；第3章计算流体力学及其在精馏中的应用，介绍CFD技术在精馏塔技术的应用，利用CFD技术模拟塔内部的两相流场，进而研究塔中气液传质、传热机理，优化设计塔盘和填料、气液分布器等；第4章精馏塔设备的新型设计方法，介绍将CAD、CAE软件应用到精馏塔设备的三维制图及设计；第5章蒸馏过程的节能与强化，介绍蒸馏过程中各种节能方法及实现方案；第6章分子蒸馏技术及其应用，介绍了分子蒸馏理论、过程特点、设备及应用；第7章间歇精馏过程研究，介绍了各种间歇精馏工艺及其计算；第8章塔器大型化关键技术与工业应用实例，介绍塔器大型化存在的技术问题及解决手段和工业应用实例。

与已有的同类书相比，本书不仅注意借鉴一些著名国内外论著内容，力求内容系统性和全面性，并且有自己突出的特点：在传统蒸馏技术基础上注入了计算流体力学、三维设计等工程设计新方法，另外也关注蒸馏设备大型化问题，这也是今后工程设计新的发展方向。本书偏重于工程化，将为蒸馏技术在实际中的应用提供完整的知识体系。

本书由李鑫钢主编，参加编写的人员有：李鑫钢（第1章、第8章）；隋红（第1章、第2章）；姜斌（第4章、第8章部分内容）；张力明（第5章部分内容）；李洪（第3章部分内容）；秦娅（第2章部分内容）；崔小遯（第2章部分内容）；王红星（第3章，第8章部分内容）；张晋军（第4章）；郑艳梅（第5章，第8章部分内容）；丁辉（第6章）；华超（第7章），内容校正由黄国强、隋红、李洪负责。

本书的编著工作主要由天津大学精馏技术国家工程研究中心承担，有幸得到了余国琮院士的指导和 support，在此表示衷心的感谢。

由于蒸馏技术涉及内容繁多，内容中难免有遗漏之处。限于编者的水平，难免存在不妥和不足，敬请读者提出宝贵意见和建议。

编者

2008年10月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 蒸馏技术背景、基本概念和分类	1
1.1.1 蒸馏技术背景	1
1.1.2 蒸馏技术基本概念	2
1.1.3 蒸馏技术分类	2
1.2 新型和特殊精馏过程	3
1.2.1 恒沸精馏	3
1.2.2 萃取精馏	4
1.2.3 反应精馏	4
1.2.4 分子蒸馏	5
1.3 间歇蒸馏	6
1.4 蒸馏技术强化与节能	7
1.4.1 蒸馏技术强化过程	7
1.4.2 蒸馏技术节能	8
1.5 蒸馏大型化带来的问题及解决方式	10
1.6 计算机技术发展对蒸馏技术的影响	11
1.6.1 计算流体力学	11
1.6.2 流程模拟与优化	12
1.6.3 三维立体可视化技术	12
1.6.4 力学性能优化与可视化技术	13
1.6.5 数字化塔器	13
1.7 现代蒸馏技术面临的机遇和挑战	13
参考文献	14
第 2 章 精馏过程模拟计算	15
2.1 汽-液平衡分离过程模拟计算简介	15
2.1.1 汽-液平衡关系和焓模型	15
2.1.2 汽-液平衡计算基础	19
2.2 多组分单级平衡分离过程计算	22
2.2.1 绝热闪蒸过程数学模型的建立	23

2.2.2 单级绝热闪蒸过程的求解方法	24
2.3 多组元精馏过程模拟计算	29
2.3.1 多组元精馏过程数学模型的建立	30
2.3.2 多组元精馏过程求解方法简介	31
2.3.3 直接替代法	32
2.3.4 多变量牛顿法	34
参考文献	43

第3章 计算流体动力学及其在精馏中的应用

3.1 传统 CFD 技术及 CFD 并行技术	45
3.1.1 传统 CFD 技术	45
3.1.2 CFD 并行技术的发展	46
3.1.3 并行计算机平台的发展	47
3.1.4 CFD 并行技术的应用现状	48
3.1.5 CFD 并行技术的发展方向	49
3.2 CFD 模型概述	50
3.2.1 湍流模型	50
3.2.2 多相流模型	58
3.3 CFD 在精馏过程中的应用	69
3.3.1 CFD 在板式塔中的应用	69
3.3.2 CFD 在填料塔中的应用	78
参考文献	81

第4章 精馏塔设备的新型设计方法

4.1 AutoCAD 软件的应用	84
4.2 三维 CAD 软件的应用	86
4.2.1 应用 Pro/E 进行塔内件零件的设计	86
4.2.2 应用 Pro/E 进行塔内件的整体装配	88
4.2.3 应用 Pro/E 进行分析性设计	89
4.3 结构分析软件的应用	97

第5章 蒸馏过程的节能与强化

5.1 化学工业与炼油工业的能耗及节能	105
5.1.1 化学工业的能耗及节能	105
5.1.2 炼油工业的能耗及节能	108
5.2 蒸馏系统的能耗及节能	111
5.2.1 蒸馏系统的能耗	111

5.2.2	蒸馏系统的节能	112
5.2.3	蒸馏系统节能基本途径分析	114
5.3	蒸馏过程典型节能技术	117
5.3.1	蒸馏操作过程和操作工艺的最优化	117
5.3.2	热泵精馏节能技术	121
5.3.3	多效精馏节能技术	127
5.3.4	增设中间再沸器和冷凝器精馏节能技术	131
5.3.5	多级冷凝工艺	137
5.3.6	附加回流及蒸发精馏节能技术	140
5.3.7	热耦精馏节能技术	142
5.3.8	差压热耦合精馏技术	144
5.3.9	精馏过程的热量回收利用	148
5.4	蒸馏过程的强化技术	151
5.4.1	化工过程强化技术概述	151
5.4.2	设备强化	152
5.4.3	超重力蒸馏	155
5.4.4	催化精馏技术	157
5.4.5	优化精馏塔的控制系統	162
	参考文献	168
第6章	分子蒸馏技术及其应用	170
6.1	分子蒸馏理论	171
6.1.1	分子运动平均自由程及其分布规律	171
6.1.2	分子蒸馏的基本原理	172
6.1.3	分子蒸馏技术的分离过程及特点	173
6.2	分子蒸馏设备	176
6.2.1	间歇釜式分子蒸馏设备	176
6.2.2	降膜式分子蒸馏设备	177
6.2.3	离心式分子蒸馏设备	177
6.2.4	刮膜式分子蒸馏设备	177
6.2.5	其他分子蒸馏设备	179
6.3	分子蒸馏过程研究	179
6.3.1	液膜内部传质和传热	179
6.3.2	冷凝过程对分子蒸馏的影响	186
6.3.3	惰性气体对分子蒸馏的影响	187
6.4	分子蒸馏的工业应用	188
6.4.1	石油工业	188

6.4.2	精细化工	189
6.4.3	医疗保健业	192
6.4.4	食品工业	192
6.4.5	其他应用	193
	参考文献	194
第7章 间歇精馏过程研究		197
7.1	二组元间歇精馏	198
7.1.1	简单分批蒸馏及 Rayleigh 方程	198
7.1.2	二组元间歇精馏过程	199
7.2	多组元间歇精馏过程及过渡馏分	202
7.2.1	多组元间歇精馏过程	202
7.2.2	过渡馏分阶段	203
7.3	间歇精馏过程的总体物料平衡	205
7.4	间歇精馏的产品收率	206
	参考文献	207
第8章 塔器大型化关键技术与工业应用实例		208
8.1	塔器大型化存在的技术问题及解决手段	209
8.2	工业应用实例	210
8.2.1	大型减压塔设计	211
8.2.2	乙烯裂解急冷系统汽油分馏塔集成技术	235

第1章

概 论

1.1 蒸馏技术背景、基本概念和分类

1.1.1 蒸馏技术背景

蒸馏技术已经被广泛应用了 200 多年。早期使用蒸发和冷凝装置用于酒精提纯, 1813 年由法国的 Cellier-Blumental 建立了第一个连续蒸馏竖塔, 填料的使用早在 1820 年就开始了, 一位名叫 Clement 的技术师将其最早应用在酒精厂中, Perrier 于 1822 年在英格兰引进了早期的泡罩塔板, Coffey 于 1830 年发明了筛板塔。而第一本介绍蒸馏技术的书是由 Ernest Sorel 在 1893 年完成的, 更详细的蒸馏历史可见 Fair、Underwood 和 Forbes 的著作。

蒸馏作为一单元操作已经使用了很长时间, 并且目前仍然是工厂的首选分离方法^[1]。蒸馏之所以是不可替代的, 可以从动力学和热力学两方面解释。从动力学观点解释, 蒸馏中每体积单元的传质仅受限于湍流相中气-液界面的扩散阻力, 没有惰性物质存在, 而在其他分离过程中有惰性溶剂或固体物质存在, 这降低了传质, 因此蒸馏具有更高的传质效率。从热力学观点解释, 蒸馏系统典型的热力学效率约为 10%, 如果使用中间冷凝器和再沸器, 效率还可提高。尽管 10% 的热力学效率似乎很低, 但从概念上说, 蒸馏系统只需要小的分离功。总之, 用于分离液体混合物, 蒸馏提供了一种经济有效的方法, 但是以下几种情况除外: ①组分之间挥发度差别太小; ②进料中存在高沸点组分; ③化合物热力学性质不稳定; ④混合物腐蚀性太大。

蒸馏是关键共性技术。在我国, 蒸馏是目前应用最广、占总能耗最大的化工分离过程。由于我国蒸馏技术能耗高, 大型化节能技术正面临挑战。近年来, 随着相关学科的渗透、蒸馏学科本身的发展以及全球经济化的冲击, 我国蒸馏技术正向新一代转变, 以迎接所面临的挑战。其特征为: ①蒸馏学科正由传统的依靠经验、半经验过渡到凭半理论以至理论; ②蒸馏过程正由传统的单一分离过程过

渡到耦合和复杂的优化分离过程,以提高分离效率和节能;③由对环境造成严重污染的一代向注重环保的一代转变;④由走加工的道路向技术集成创新型转变;⑤通过我国自己的技术进步解决装置大型化、长周期运行,通过创新解决蒸馏技术问题,以降低成本、提高国际竞争力^[2]。

1.1.2 蒸馏技术基本概念

蒸馏过程主要是利用混合物中各组分的挥发程度不同而进行分离。易挥发组分在气相中的相对含量比在液相中的高,难挥发组分在液相中的相对含量比气相中高,故借助于多次的部分汽化部分冷凝,达到轻重组分分离的目的。

蒸馏作为一种分离方法适用面广,既可用于液体混合物分离、气体混合物分离,也可用在固体混合物的分离,蒸馏可以直接获得所要产品,因此一般蒸馏过程流程比较简单,不像吸收、萃取、吸附等分离方法,需要外加介质(如溶剂),并需要进一步将所提取物质与介质分离。

研究蒸馏过程首先要掌握汽-液平衡关系,即在一定温度和压力下,气液两相达到平衡状态时其组分之间的关系。汽-液平衡关系可以应用热力学理论和方法进行处理和计算。

对于具体的蒸馏过程设计,除了平衡关系以外,还需要考虑物料衡算及热量衡算关系,同时还需要应用相律确定系统各变量个数之间的关系。应用上述几种平衡关系可建立蒸馏过程数学模型并进行计算。

蒸馏特点是:直接获取几乎纯态的产品,而吸收、萃取等操作的产品为混合物;应用范围广,可分离液体混合物、气体混合物、固体混合物;能耗高,汽化、冷凝需消耗大量的能量,加压、减压将消耗额外的能量。

1.1.3 蒸馏技术分类

按蒸馏方式分为:①平衡蒸馏或简单蒸馏 平衡蒸馏即为一般闪蒸过程,混合液体加热后,使部分液体汽化,达到初步分离的目的,这种过程称为单级平衡过程,多用于待分离混合物中各组分挥发度相差较大而对分离要求不高的场合,是最简单的蒸馏;②精馏 适合于待分离的混合物中各组分挥发度相差不大且对分离要求较高的场合,应用最广泛;③特殊蒸馏 适合于待分离混合物中各组分的挥发度相差很小甚至形成共沸物,普通蒸馏无法达到分离要求的场合,主要有萃取精馏、恒沸精馏、盐熔精馏、反应精馏及水蒸气蒸馏。

按操作流程分为:①间歇蒸馏 又称分批蒸馏,用于批量生产某种产品。在一个操作过程中,塔的操作参数不断改变,以达到取得所需馏分的目的,属于非稳态操作,主要适用于小规模及某些有特殊要求的场合;②连续蒸馏 属于稳态操作,是工业生产中最常用的蒸馏方式,在塔中某一板上连续进料,在塔顶(或塔釜)得到合格产品,适用于大规模生产的场合。

按操作压力分为：①加压蒸馏 适用于常压下为气态（如空气）或常压下沸点接近室温的混合物；②常压蒸馏 适用于常压下沸点在 150°C 左右的混合物；③减压蒸馏（真空蒸馏） 适用于常压下沸点较高或热敏性物质，可降低其沸点。

按待分离混合物的组分数分为：①两组分精馏 被分离物系包含两种组元，该种物系分离计算简单，常以此精馏原理为计算基础，然后引申到多组分精馏计算中；②多组分精馏 被分离物系包含多组分混合物，是在工业上最为常见的精馏操作。

1.2 新型和特殊精馏过程

在许多情况下，汽-液平衡时各组分在气相中和液相中的变化非常小，为达到理想分离效果需要大量相继的部分汽化和冷凝，或者因为共沸混合物的形成，气相和液相中没有相同的组分，这时靠简单的精馏难以达到理想分离效果，便需要特殊精馏^[3]。

另外，蒸馏技术作为当代工业应用最广的分离技术，目前已具有相当成熟的工程设计经验与一定的基础理论研究，随着生物技术、中药现代化和环境化工等领域的不断发展和兴起，人们对蒸馏技术提出了很多新的要求（低能耗、无污染等）。因此，在产品达到高纯分离的同时又能减低能耗和环境污染就成为蒸馏学科和工程研究开发的主要目标，并由此开发出以蒸馏理论为基础的许多新型复合传质分离技术。

新型和特殊精馏主要有以下几个方面：添加物精馏（如萃取精馏或共沸精馏方法）；耦合精馏（如反应精馏、吸附精馏和膜蒸馏）和热敏物料精馏（分子蒸馏技术等）^[4]。

1.2.1 恒沸精馏

对于具有恒沸点的非理想溶液，通过加入质量分离剂即挟带剂与原溶液其中一个或几个组分形成更低沸点的恒沸物，从而使原溶液易于采用蒸馏进行分离的方法，称为恒沸精馏。

恒沸精馏的流程一般可分为两类，一类为形成均相的恒沸物，这类物系的流程与普通精馏流程相仿，只是所得的恒沸物要用减压蒸馏或萃取蒸馏方法进行处理。另一类为形成非均相恒沸物，则可以用冷凝后分层时，其各层组分的差异进行分离。

选择适宜的挟带剂或质量分离剂是能否采用恒沸精馏方法分离以及是否经济合理的重要条件。对挟带剂的基本要求是：

- ① 能与被分离组分形成最低恒沸物，且该恒沸物易于和塔底组分分离；

② 形成恒沸物中挟带剂的组成要小,这样挟带剂的用量可较少,从而可降低操作费用;

③ 形成的恒沸物本身应易于分离,以回收其中的挟带剂;

④ 其他如经济、安全等要求。

恒沸精馏也用于分离相对挥发度较小的物系,如以丙酮为挟带剂分离苯和环己烷,以异丙醚为挟带剂分离水和醋酸等。

1.2.2 萃取精馏

组分的相对挥发度非常接近1,但不形成共沸物的混合物,不宜采用常规蒸馏方法进行分离。而通过加入质量分离剂(或称萃取剂),其本身挥发性很小,不与混合物形成共沸物,却能显著地增大原混合物组分间的相对挥发度,以便采用精馏方法加以分离,称此精馏为萃取精馏。

萃取精馏以消耗显热为主,需要的能量较少,故适宜于分离相对含量较大的混合物,而且需要连续操作,对溶剂允许有一定的选择范围。典型的萃取蒸馏流程包括一个萃取蒸馏塔和一个溶剂回收塔。例如,两组分混合物(A和B)进入萃取塔,在塔内加入溶剂,溶剂的沸点比分离组分高。为了使塔内维持较高的溶剂浓度,溶剂的加入口一定要位于进料板以上,但需要与塔顶保持有若干塔板,起回收溶剂的作用,一般称为溶剂回收段,由塔顶得到产品A。组分B与溶剂由塔釜流出,进入溶剂回收塔,将组分B从溶剂中蒸出。在塔顶得到产品B,塔釜得到溶剂。溶剂循环使用,返回萃取塔。

萃取精馏塔的设计中要考虑其与一般精馏塔不同的特点:①塔内的气液相流量在顶底之间的一定变化,应逐板或分段校正汽-液两相流量,并应根据全塔热平衡,由塔底的输入热量算出塔釜上升的气相流量,以便确定适宜的塔径;②考虑塔径时除了按照蒸气量计算外,还应注意液流中有较大量的溶剂,在决定塔径及设计塔板结构时应予以注意;③塔的控制问题,由于塔内液体的显热在全塔的热负荷中占较大比例,所以溶剂加入塔中后微小的温度变化往往引起较大的回流比变化,因此一般精馏系统中由塔顶温度控制回流量的方式在此不适用,应当将恒定浓度与溶剂温度作为主要的被调参数,以保持系统的稳定操作;④如果进料量及溶剂量一定,增加回流比反而容易降低分离效果;⑤一般萃取精馏塔的板效率较低,设计时应注意塔板结构及流体力学计算,以免效率过低。

1.2.3 反应精馏

反应精馏的特点是将反应过程和分离过程在塔内同时进行,这种过程反应与精馏相互作用,既可以提高反应的转化率又可以提高塔的分离效率,可以达到节省投资、提高产率的目的^[5]。早在20世纪30年代已有一些工业装置,近年来用在酯化、皂化、酯交换及解聚反应较多。在反应精馏过程中,同样存在着物料平

衡及相平衡,而且还要考虑化学平衡的问题。当反应速率较大时,主要考虑汽-液平衡关系,其平衡服从于一般汽-液平衡关系。

化工过程强化是国内外化工界长期奋斗的目标,近年来更加引起了人们的重视。所谓的化工过程强化就是在实现既定生产目标的前提下,通过大幅度减小生产设备的尺寸、减少装置的数目等方法来使工厂布局更加紧凑合理,单位能耗更低,废料、副产品更少。反应和分离的耦合(如反应精馏、膜反应、反应萃取等)即属于生产过程的强化,近年来成功地应用于生产,具有综合两种分离技术的优点、简化流程、提高收率和降低单耗的特点。

1.2.4 分子蒸馏

分子蒸馏又叫短程蒸馏(short path distillation),属一种新兴的液-液分离技术。在高真空条件下,蒸发面和冷凝面的间距小于或等于被分离物料的蒸气分子平均自由程,由蒸发面逸出的分子,既不与残余空气的分子碰撞,自身也不相互碰撞,毫无阻碍地飞射并聚集在冷凝面上。无阻行程蒸馏和分子蒸馏的基本原理没有差别,其区分仅在于设备的尺寸和操作状态,在同一蒸馏设备中,一部分可以是分子蒸馏,而另一部分则可以是无阻行程蒸馏。

通常,分子蒸馏在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa) 的压力下操作。在实验室中, 10^{-3} mmHg 的压力是容易获得的,而在工业生产中,操作压力为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg 则是经济合理的。分子蒸馏过程可分为四步:①分子从液相主体向蒸发表面扩散,通常,液相中的扩散速度是控制分子蒸馏速度的主要因素,在设备设计时,应尽量减薄液层厚度及强化液层的流动;②分子在液层表面上的自由蒸发,蒸发速度随着温度的升高而上升,但分离因数有时却随着温度的升高而降低,所以应以被加工物质的热稳定性为前提,选择经济合理的蒸馏温度;③分子从蒸发表面向冷凝面飞射;④分子在冷凝面上冷凝,只要保证冷热面有足够的温度差(一般为 $70 \sim 100^{\circ}\text{C}$),冷凝表面的形状合理且光滑,则认为冷凝步骤可以在瞬间完成。

分子蒸馏技术自20世纪30年代问世以来得到人们的广泛重视。20世纪60年代,此项技术已成功地用于从浓缩鱼肝油中提炼维生素A的工业化中。近年来一些工业强国如美国、日本、德国、瑞典及前苏联等相继利用分子蒸馏技术解决了许多分离领域中的难题,已在150余种产品的分离上成功地实现了工业化。分子蒸馏技术属于高新的工业技术,尚处于起步阶段,人们对该技术了解不多,加之进口设备价格昂贵,非一般企业和科研机构所能承受的,但是由于它与常规蒸(精)馏技术相比具有明显的节能、不损伤热敏性物料等优点,被越来越多的科研单位及企业所接受。分子蒸馏技术的应用领域有石油化工、食品工业、医药工业、农药工业、香精和香料工业及塑料工业等^[6]。

1.3 间歇蒸馏

间歇蒸馏又称分批蒸馏。将原料分批加入釜内，每蒸馏完一批原料后，再加入第二批料。与连续蒸馏过程相比，间歇蒸馏过程具有相当大的灵活性。同样一个间歇蒸馏塔可以处理各种不同的物料，采用一个塔就可将多元混合物分成不同的产品。除此以外，在高沸点和高凝固点物系的真空蒸馏及热敏物料的分离上，间歇蒸馏也比连续蒸馏具有更大的灵活性。因此间歇蒸馏过程在小批量和多元物系的分离过程中得到了广泛的应用。间歇蒸馏属于非稳态过程，只有蒸馏段没有提馏段。

间歇蒸馏是精细化工生产中的重要单元操作，其主要特点：①能单塔分离多组分混合物；②允许进料组分浓度在很大的范围内变化；③可适用于不同分离要求的物料，如相对挥发度及产品纯度要求不同的物料。此外间歇蒸馏还比较适用于高沸点、高凝固点和热敏性等物料的分离。随着精细化工及医药等工业的发展，对间歇蒸馏技术的要求越来越高，间歇蒸馏技术也日益受到前所未有的重视。

间歇蒸馏过程可分为简单蒸馏、全回流间歇蒸馏和部分回流间歇蒸馏过程。

简单蒸馏又称微分蒸馏或单程蒸馏，它广泛应用于沸点差较大，分离要求不高的情况。可用于常压，减压及真空条件。

如在简单蒸馏的加热釜上加上蒸馏塔段，再配合以适当液体回流，则此间歇蒸馏塔就具备有多块塔板的分离能力。全回流间歇蒸馏过程是在蒸馏塔顶设置一回流存料罐，进行全回流操作，直到回流罐内料液浓度达到或接近平衡后全部放出的操作过程。由于全回流条件下，塔的分离能力最强，浓缩倍数最大，所以可以获得最好的蒸馏效果。又由于全回流操作不需要全部馏出产品，无需控制回流量，所以操作方便，尤其适用于分离要求回流比变化很大的蒸馏过程。如果一个难分离物料难以确定其适宜回流比，可采取全回流间歇蒸馏过程。

具有蒸馏塔段的部分回流间歇蒸馏是间歇蒸馏的基本模式，它具有广泛的应用范围，也是人们研究较深入的过程。人们可以控制回流量恒定，控制塔顶馏出液恒定操作，及优化变回流比操作。其中恒回流比操作策略是最简单易行的方法，被工业上广泛采用。恒塔顶浓度操作严格讲只是对于二元间歇精馏过程，优化变回流比操作是近年来间歇精馏过程中研究最多的一种操作方式，其研究始于Converse等人的工作^[7]。

从20世纪50年代至今，间歇蒸馏的研究经历了3个阶段：50年代以模拟计算为主，60~80年代侧重于优化操作及简捷计算，90年代以来则以一些新型操作方式的研究为主，近年来随着计算机的普及，使间歇蒸馏过程有了较大的进展。不仅在操作方法上冲破了恒参数的操作习惯，出现了变回流比操作，并且出

现了变气流负荷 (F 因子) 的操作。还出现了变压强、控制塔身持液量 (指填料塔) 的多变参数的操作方法。此外, 在塔的结构类型上更有重要的发展, 出现了塔顶存料、塔底出料的提馏式间歇蒸馏塔。尤其具有特殊意义的是出现了带有中间储罐的复合式间歇蒸馏塔, 以及其他多种形式的塔的研究, 这些新型塔器引起了人们广泛注意。陆续出现了一些新塔型, 如反向间歇塔、中间罐间歇塔和多罐间歇塔等。这些新型操作方式往往是针对分离任务的特点而设计的, 因而其流程和操作方式更符合实际情况, 效率更高, 更具灵活性, 在化工生产中具有很好的应用前景^[8]。

1.4 蒸馏技术强化与节能

随着石油化工、化学工业、环境化工等领域的不断发展和兴起, 使得蒸馏分离过程的大处理量、连续化操作优势得以充分发挥。但蒸馏是高能耗的分离过程, 如美国蒸馏耗能约占化工行业的 17.6%, 有些国家占 25%~40%, 而且塔器一般约占总设备投资的 20% 左右, 有的甚至高达 50%, 在大型工业化生产过程中无法避免地遇到产品高纯度与高能耗的矛盾, 蒸馏技术的强化与节能显得尤其重要, 它一直是世界上普遍关注的重要课题。

1.4.1 蒸馏技术强化过程

如果说绿色化学侧重从化学反应本身来消除环境污染、充分利用资源、减少能源消耗; 化工过程强化则强调在生产能力不变的情况下, 在生产和加工过程中运用新技术和设备, 极大地减小设备体积或者极大地提高设备的生产能力, 显著提升能量效率, 大大减少废物排放。从现有的研究工作看, 强化蒸馏和传质过程的主要途径有如下几方面。

一是通过改进设备结构, 近 30 年来, 高效塔板、规整填料和散装填料 (如为改善两相流动和接触发展出的新型规整填料和喷射式并流填料塔板) 的发明层出不穷, 它们的性能不断提高。在利用新型塔内件改造原油常减压、乙烯和合成氨等生产装置方面, 国内外都已取得了明显的进展, 提高了效率, 降低了能耗, 经济效益显著。化工塔内件性能的改进幅度虽然并不很大, 仍有一定发展空间。

二是引入质量分离剂 (包括催化剂、反应组分、吸附剂、有机活性组分、无机电解质等) 的各种耦合蒸馏技术。这些新型耦合技术综合了多种技术的优点, 具有独特的优势。一个突出的例子是 Eastman 公司开发的高度集成的乙酸甲酯生产过程。采用乙酸甲酯复合塔, 把精馏、萃取精馏和反应精馏等过程耦合在一个塔中, 大大简化了流程, 减少了设备数目, 降低了成本。国内一些工厂在对原有 MTBE (甲基叔丁基醚) 装置进行技术改造时采用了催化精馏新技术, 并对后续的精馏和萃取设备进行了改造, 成倍地提高了年处理能力。由于耦合技术往

往比较复杂,设计放大比较困难,因此也推动了化工数学模型和设计方法的研究。

三是通过活化剂强化蒸馏技术。以炼油企业为例,近年来,各国炼油工作者都非常重视对强化蒸馏技术的研究,尤其是前苏联有关这方面的报道最多。通过活化剂强化原油蒸馏过程是20世纪80年代后期石油加工领域发展起来的一项新技术。与国外相比,我国的强化蒸馏技术起步较晚,目前,仍处于研究阶段,但也取得了一些进展。20世纪最后10年是我国强化蒸馏技术取得成绩最突出的10年。例如大庆石油学院研制出用催化裂化回炼油和微量的酚调配而成的复合活化剂,使减压馏分净增4%左右,馏分在减渣中的含量已经降到最低;浙江大学研制的高分子型活化剂使原油蒸馏拔出率提高了3%;北京燕山石化公司与北京石油化工学院合作将糠醛抽出物、催化油浆以及其他原油加工过程中富含芳烃的副产物作为活化剂,也取得了较好效果。根据目前文献报道,活化剂的种类大致有以下几种:①芳烃浓缩物;②表面活性物质;③复合活化剂;④低分子醇等小分子化合物;⑤合成高分子聚合物;另外强化蒸馏的方法还有引入第二能量分离剂(如磁场、电场和激光)等^[9]。

信息技术对化工分离过程的强化也起着极其重要的作用。分子模拟提高了预测热力学平衡和传递性质的水平。分子设计加速了高效分离剂的研究和开发。计算机辅助设计和人工智能的应用推动了分离过程和设备的优化设计和优化控制。非平衡级模型的应用避免引入级效率、等板高度等难以确定的参数,特别适用于多元物系的复杂分离过程^[10]。功能齐全的CFD(计算流体力学)软件可以对分离设备内的流场进行精确的计算和描述,加深了人们对相际传递过程机理的认识并为设备强化提供了重要信息。先进测试技术如LDV(激光多普勒测速仪)和DPIV(数字激光成像测速仪)等的应用不仅可以验证CFD计算的结果,而且使研究从宏观、平均向微观、瞬时发展,为化工过程强化的多尺度研究创造了条件。此外基于互联网的过程模拟系统也正在迅速发展,具有深远的意义。

总之,近年来化工过程的强化更加强调硬件和软件的结合,更加强调科技创新,以追求更高目标。越来越多的研究人员认为,化工过程强化的目标不能只停留在使已有设备挤出百分之几的效率,不能满足于渐进式的变革,而应致力于在设备体积、产业化周期、能耗、物耗和环保等方面使工厂的效率取得突破性的进展。人们期望通过化工过程强化使化学工业的面貌在21世纪取得巨大的变化。

1.4.2 蒸馏技术节能

蒸馏既包含使混合物汽化和冷凝的传热过程,又包含混合物分离的传质过程。在此过程中,热的有效能转化为化学有效能,过程的不可逆性越大,有效能损失越大。蒸馏过程的能耗巨大,据估计,化工过程中40%~70%的能耗用于分离,而蒸馏能耗又占其中的95%。所以,蒸馏过程节能始终是研究的热点。