

第二章 多组分精馏

2.1 概述

2.2 汽液相平衡

2.3 单级精馏计算

2.4 多组份精馏严格计算

2.5 多组份精馏简捷计算

2.6 精馏过程规划

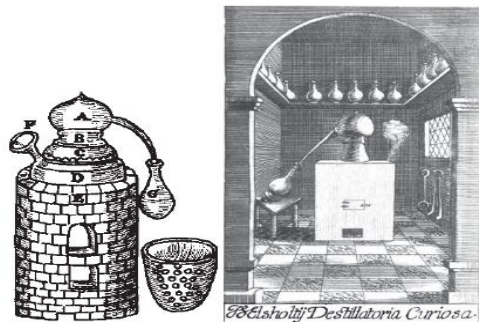
2.1 概述

精馏是分离液体混合物的单元操作，利用混合物中各组分**挥发度的差异**及**回流**的工程手段，实现组分分离。

第2章 多组分精馏

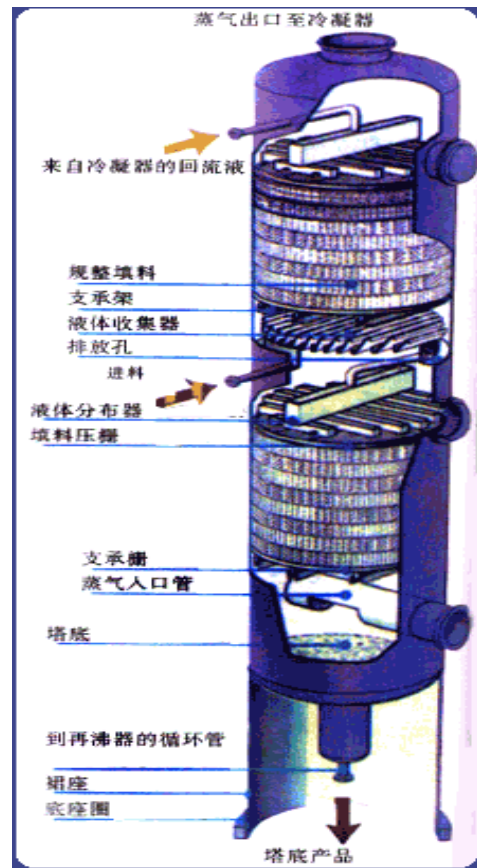
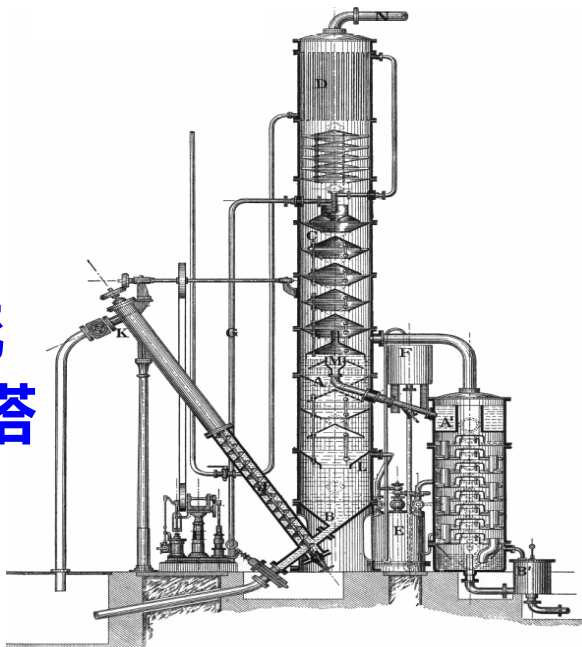
简单蒸馏

1651, 1674

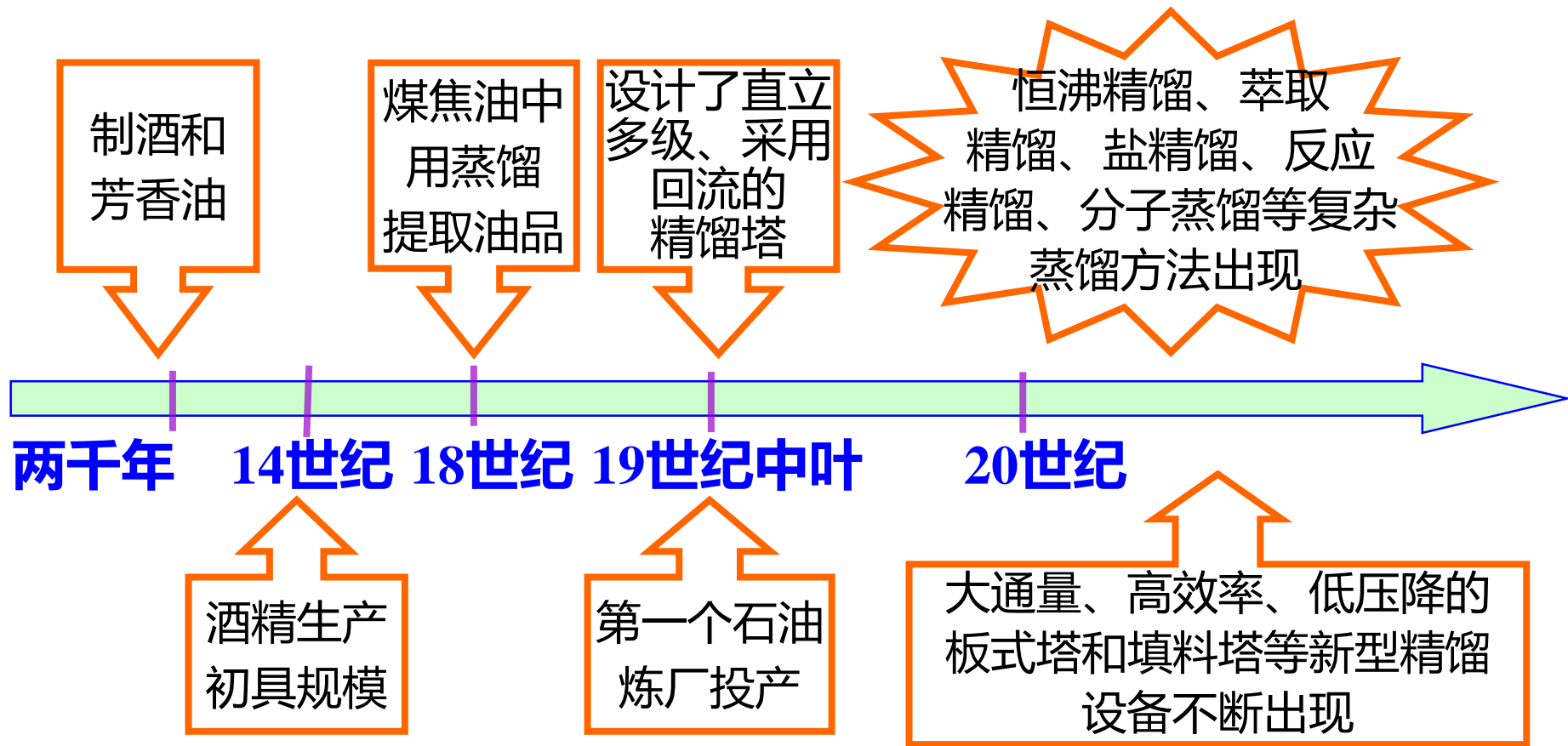


带回流 连续式塔

1875



蒸馏技术的应用和发展



不适宜用普通精馏进行分离的物系：

1. $\alpha_{AB} \rightarrow 1$ (<1.05 , $N_T > 100$ 块)
2. $\alpha_{AB} = 1$ (恒沸, 萃取精馏)
3. 热敏性物料 (减压, 萃取)
4. 难挥发组分(重组分)的稀溶液

2.1.1 理论板、板效率

精馏过程需要的**板数**与**物性**、**分离要求**有关，还与**设备条件**，**传质速率**等有关。实际工程设计时，分别计算理论板数和效率，再计算实际板数。

- 理论板 = $f(\text{相平衡, 分离要求, 操作参数})$
- 效率 = $f(\text{传质速率, 返混, 相平衡, 设备等因素})$
- 理论板 \rightarrow 实际板(E_0) \rightarrow 塔高 \rightarrow 塔径

理论板概念

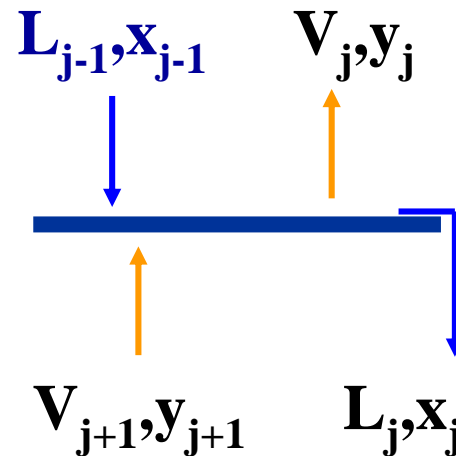
第2章 多组分精馏

1. 汽液两相达到平衡

$$y_i = K_i x_i$$

2. 板上液相浓度均一和板间汽相浓度均一

3. 离开该板的气流中不夹带雾滴，液流不夹带气泡，也不存在漏液



精馏塔计算的两种方法

※ 理论级法

※ 传质单元法

板式塔

实际板数 N = 理论板 N_T / 板(级)效率 E_O

填料塔

➤ 传质单元法

$$H = NTU \times HTU$$

➤ 理论级当量高度法

$$H = \text{理论板 } N_T \times \text{等板高度 } HETP$$

精馏过程单塔设计的主要内容

第2章 多组分精馏

给定分离任务：

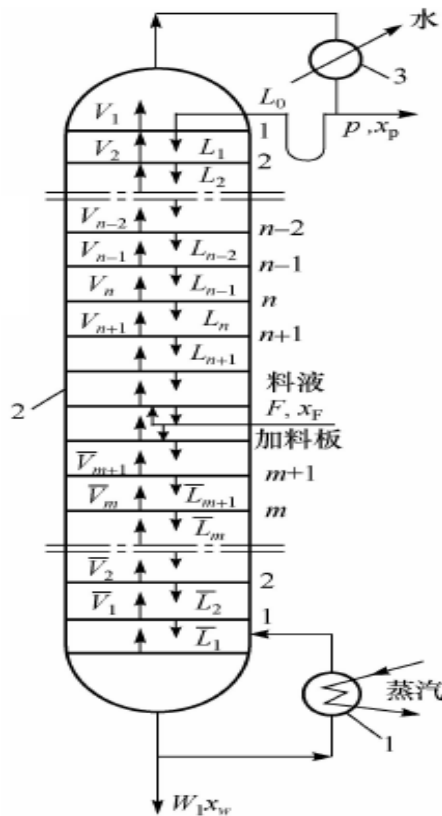
将A+B混合物→分离成A、B两股物料
(最简情况)，要求：

确定适宜的操作条件和参数

$p, R, N_T, q \dots$ 工艺参数

确定适宜的设备结构和尺寸

$D, H, \text{结构} \dots$ 设备参数



1 - 再沸器; 2 - 精馏塔; 3 - 冷凝器

- ① 精馏塔分离序列的安排
- ② 精馏塔类型的选择
- ③ 单座精馏塔的设计计算

包括：

1. 确定适宜的操作条件和参数；
2. 确定塔的直径和高度；
3. 再沸器和冷凝器的设计计算；
4. 塔的结构的设计计算。

精馏过程设备设计的步骤

相平衡，操作压力 (p) \Rightarrow 建立数学模型
(MESH)

\Rightarrow 模型求解 $\begin{cases} R \\ T \\ N_T \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{板效率} \Rightarrow \text{塔板设计} \\ \text{等板高度} \Rightarrow \text{液体分布器设计} \end{cases}$

计算手段的发展，对于精馏过程设计有很大的改变。

2.2 汽液相平衡

2.2.1 相平衡关系的表达式

2.2.2 相平衡常数求取途径

2.2.3 汽液相平衡系统的分类

2.2.4 汽液相平衡常数的计算

2.2.5 实验数据求活度系数方程参数

如何判别两相间达到相平衡？

热平衡

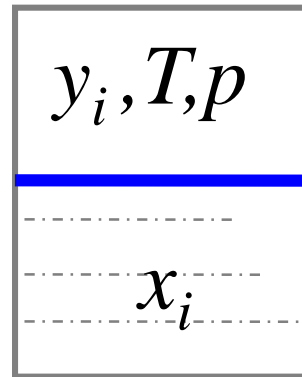
$$T^L = T^V$$

机械平衡

$$p^L = p^V$$

化学位平衡

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (i=1 \cdots c)$$



2.2.1 相平衡关系的表达式

相平衡常数

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = f(T, p, \vec{x}, \vec{y})$$

相对挥发度

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

摩尔分率

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{\sum_i \alpha_{ij} x_i} \quad x_i = \frac{y_i / \alpha_{ij}}{\sum_i y_i / \alpha_{ij}}$$

j 组分的选择是任意的，一般选取**重关键组分**

2.2.2相平衡常数求取途径

相平衡时: $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i=1,2,\dots,c)$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i p \\ \hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i p = \gamma_i x_i f_i^\circ \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c} T, p \\ \boxed{\begin{array}{c} y_i \\ \hline x_i \end{array}} \end{array}$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

$$\textcircled{1} \quad K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}$$

中压下非理想性较弱的烃类系统

$$\textcircled{2} \quad K_i = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i^V p}$$

中压下液相非理想强的系统

1 基准态逸度 f_i°

(1) 可凝组分基准态逸度:

基准态: $x_i \rightarrow 1$ 时, $\gamma_i \rightarrow 1$

任意的 x_i 下

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ$$

f_i° — 系统 T 、 p 下液相纯组分 i 的逸度。基准态: 与系统有相同 T 、 p 和同一相态的纯 i 组分。

$$f_i^\circ = p_i^s \phi_i^s \exp[V_i^L (p - p_i^s) / RT]$$

$$\exp[V_i^L (p - p_i^s) / RT] \longrightarrow$$

Poynting因子

(2) 不可凝组分基准态逸度:

基准态: $x_i \rightarrow 0$ 时, $\gamma_i^* \rightarrow 1$ 。

亨利定律 $\hat{f}_i^L = H_i x_i$ (T, p 一定, $x_i \rightarrow 0$)

任意的 x_i 下 $\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ \longrightarrow f_i^\circ = H_i \equiv \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i^L}{x_i}$

亨利系数 H 不仅与溶剂、溶质的性质和系统温度有关, 且与系统压力有关。低压下, 溶质组分的逸度近似等于它在气相中的分压, 亨利常数不随压力而改变。

2.2.3 汽液相平衡系统的分类

第2章 多组分精馏

气 相

☞ 理想气体 $\hat{f}_i^V = py_i = p_i$

☞ 理想溶液 $\hat{f}_i^V = f_i^V y_i$

☞ 实际气体 $\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V py_i$

液 相

☞ 理想溶液

纯物质液体的逸度
有时称标准态逸度

$$\hat{f}_i^L = f_i^\circ x_i \approx p_i^s x_i$$

☞ 实际溶液 $\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ$

对可凝性组分: $f_i^\circ = f_i^L = p_i^s \phi_i^s \exp\left(\frac{V_i^L(p - p_i^s)}{RT}\right)$

对不凝性组分: $f_i^\circ = H_i$

- ❧ **完全理想系** - V **理想气体**, L **理想溶液**; $p < 200\text{kPa}$ 和分子结构十分相似组分的溶液, 如苯 - 甲苯二元混合物
- ❧ **理想系** - V **理想溶液**, L **理想溶液**。
- ❧ **非理想系** - (1) V **理想气体**, L **非理想溶液**。低压下大部分物系, 如醇、醛、酮与水形成的溶液。
(2) V **理想溶液**, L **非理想溶液**。
- ❧ **完全非理想系** - V **实际气体**, L **非理想溶液**

K_i 的简化形式

第2章 多组分精馏

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i^V p}$$

$$f_i^\circ = p_i^s \phi_i^s \exp[V_i^L(p - p_i^s)/RT]$$

① 汽相 理想气体，液相 理想溶液：

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i p_i^s \phi_i^s}{\hat{\phi}_i^V p} \exp\left[\frac{V_i^L(p - p_i^s)}{RT}\right]$$

化简得：

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

② 汽相 理想气体，液相 非理想溶液

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i p_i^s \phi_i^s}{\hat{\phi}_i^V p} \exp\left[\frac{V_i^L(p - p_i^s)}{RT}\right]$$

化简得：

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = f_i^\circ \gamma_i / (p \hat{\phi}_i^V) = f(T, p, \vec{x}, \vec{y})$$

汽液相平衡系统分类

液相 \ 汽相	理想溶液	实际溶液
理想气体	$K_i = \frac{p_i^s}{p}$	$K_i = \frac{\gamma_i p_i^s}{p}$
理想溶液	$K_i = \frac{f_i^\circ}{f_i^V}$	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{f_i^V}$
实际气体	实际不存在	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i^V p}$

K_i 计算的关键，在于以下各热力学变量的计算：

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i p$$

$$\hat{\phi}_i^V$$

$$f_i^V = \phi_i^V p$$

$$\phi_i^V$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i p$$

$$\hat{\phi}_i^L$$

$$f_i^L = \phi_i^L p$$

$$\phi_i^L$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ \approx \gamma_i x_i \phi_i^s p_i^s$$

$$\phi_i^s \quad p_i^s \quad \gamma_i$$