

第9章液体精馏

9.1 概述

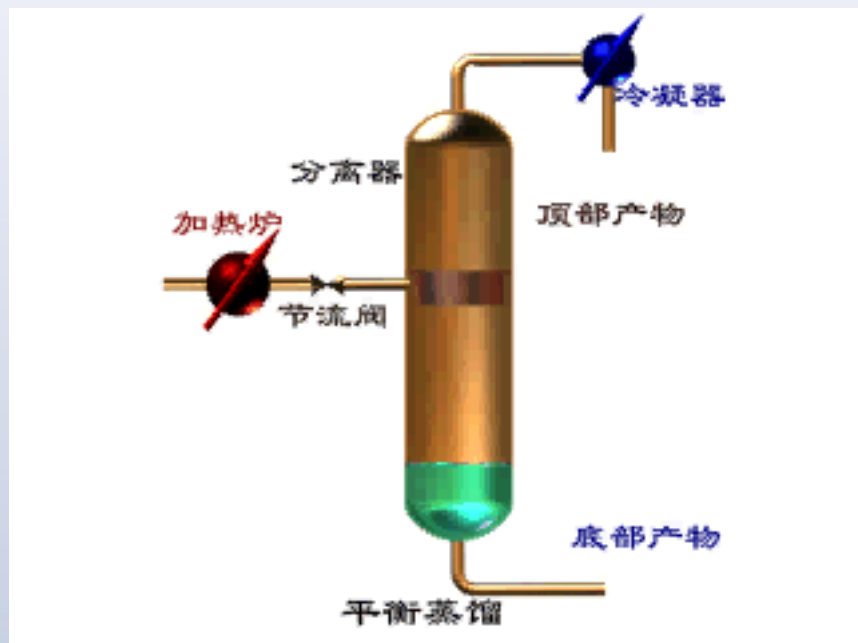
9.1.1 蒸馏分离的目的和依据

目的：液体混合物的分离，提纯或回收有用组分。

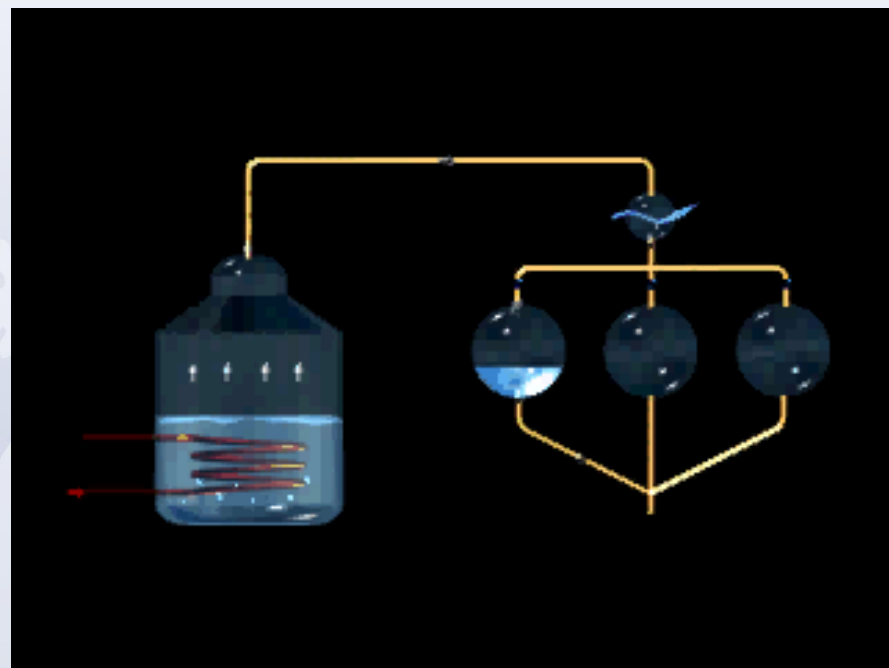
依据：混合液中各组分挥发性的差异。



9.1.2 工业蒸馏过程



平衡蒸馏(闪蒸):
连续定态



简单蒸馏: 间歇

9.1.3 蒸馏操作的费用和操作压强

汽化：耗热： 冷凝： 需提供冷却量。

操作费用： 加热费和冷却费。

加压蒸馏： $T_c \uparrow$ 免用冷冻剂，但 $T_h \uparrow$ 。

减压蒸馏： $T_h \downarrow$ 免用高温载热体，但 $T_c \downarrow$ 。

9.2 双组分溶液的汽液相平衡

9.2.1 理想物系的汽液相平衡

理想物系：(1) 液相为理想溶液；
(2) 汽相为理想气体。

9.2.1.1 汽液两相平衡共存时的自由度

$$F = N - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

参数： p, t, y_i, x_i ；

p 一定， $F=1$ ，故： $\left. \begin{array}{l} x(y) \sim t \\ y \sim x \end{array} \right\}$ 一一对应

9.2.1.2 液相组成与温度（泡点）关系式

$$p_A = p_A^0 x_A = f_A(t) x_A$$

$$p_B = p_B^0 x_B = f_B(t) x_B$$

沸腾: $p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A) = p$

$$x_A = \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)}$$

Antoine 方程:

$$\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$$

9.2.1.3 汽液两相平衡组成间的关系式

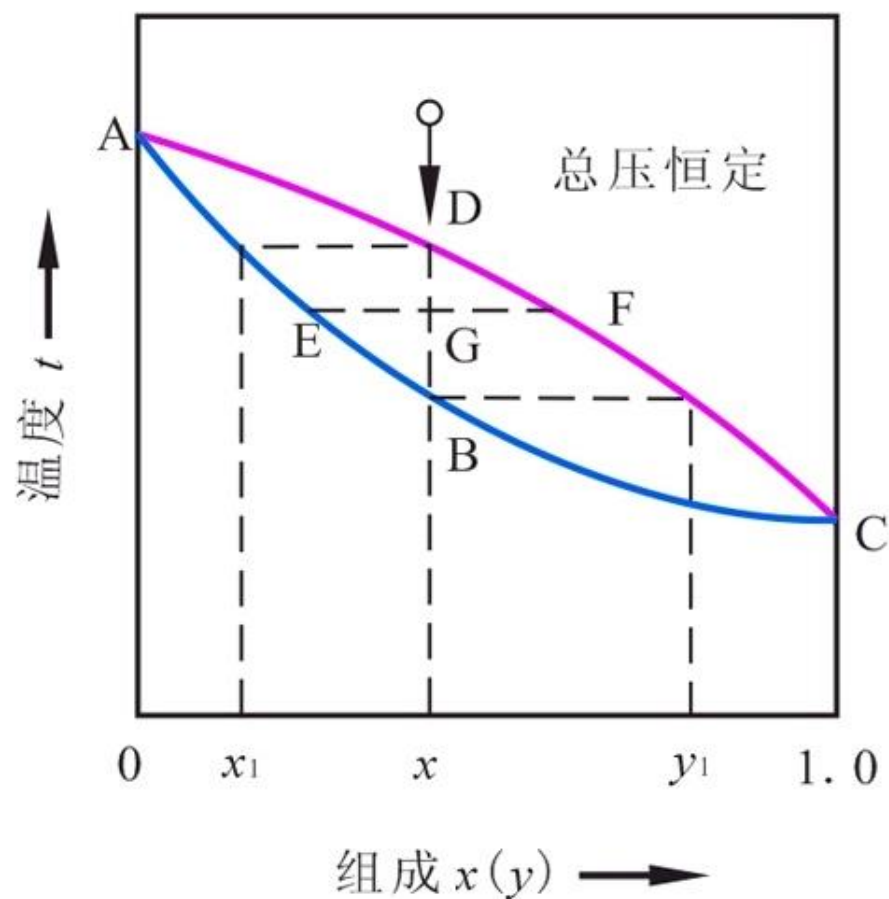
$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^0 \cdot x_A}{p} = K x_A$$

平衡常数: $K = f(p, t)$

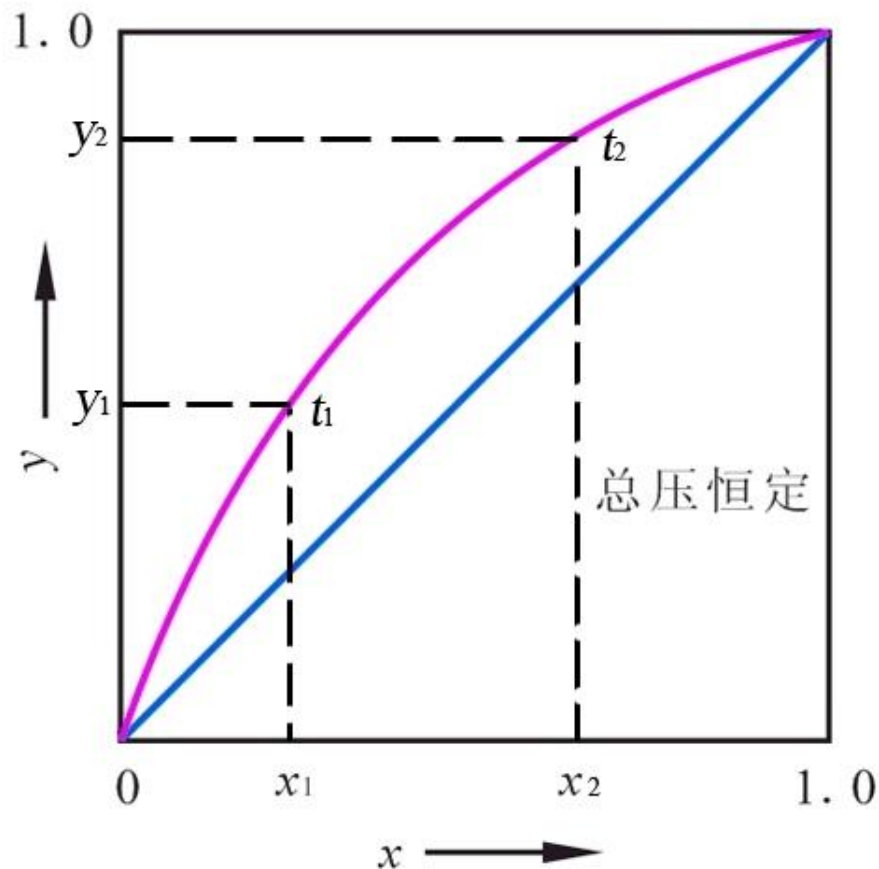
9.2.1.4 气相组成与温度（露点）关系式

$$\begin{aligned} y_A &= \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^0 \cdot x_A}{p} = \frac{p_A^0}{p} \cdot \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \\ &= \frac{f_A(t)}{p} \cdot \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \end{aligned}$$

9.2.1.5 $t \sim x(y)$ 图和 $y \sim x$ 图



双组分溶液的温度—组成图



相平衡曲线

9.2.1.6 相对挥发度 α

挥发度: $v_A = \frac{p_A}{x_A}, v_B = \frac{p_B}{x_B}$

相对挥发度: $\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$

对双组分物系, $y_B = 1 - y_A$, $x_B = 1 - x_A$, 则

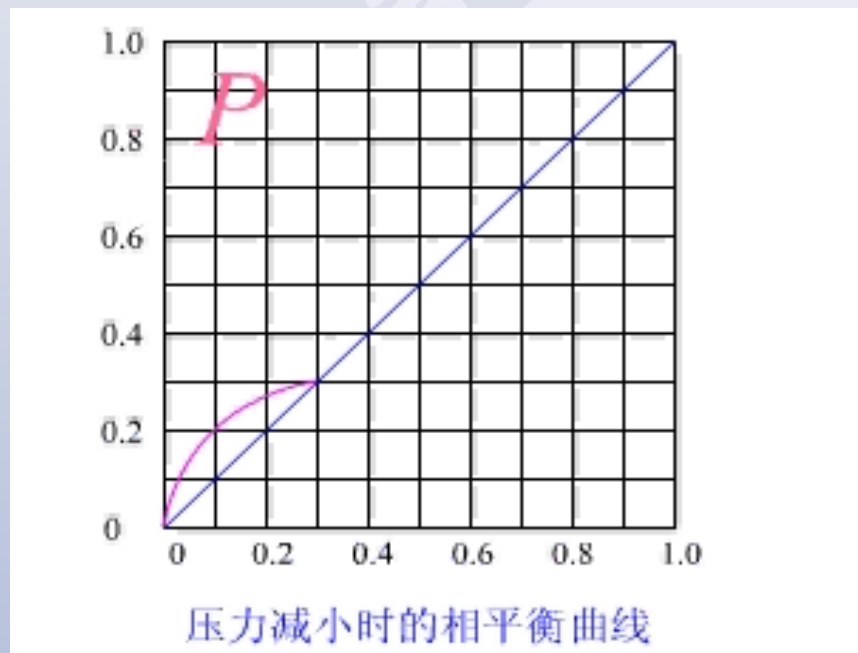
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

理想溶液: $\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0}, \quad \alpha = f(t)$

$\alpha \uparrow, y \uparrow (x \text{ 一定}), \alpha$ 标志分离难易。

9.2.2.2 总压对相平衡的影响

蒸馏的压强增高，泡点升高，相对挥发减小，分离困难。



9.2.3 非理想物系气液平衡

相平衡

$$f_{iV} = f_{iL}$$

$$py_A\phi_A = \gamma_A x_A f_A^0 = \gamma_A x_A p_A^0 \phi_A^0 \exp\left[V_A \frac{p - p_A^0}{RT}\right]$$

一定条件（压强不太高）下有

$$p_A = py_A = p_A^0 \gamma_A x_A$$

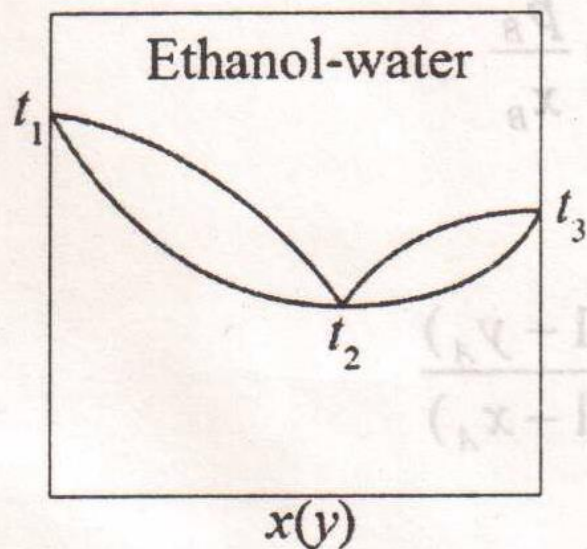
$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^0 x_A \gamma_A}{p}$$

$$p_B = py_B = p_B^0 \gamma_B x_B$$

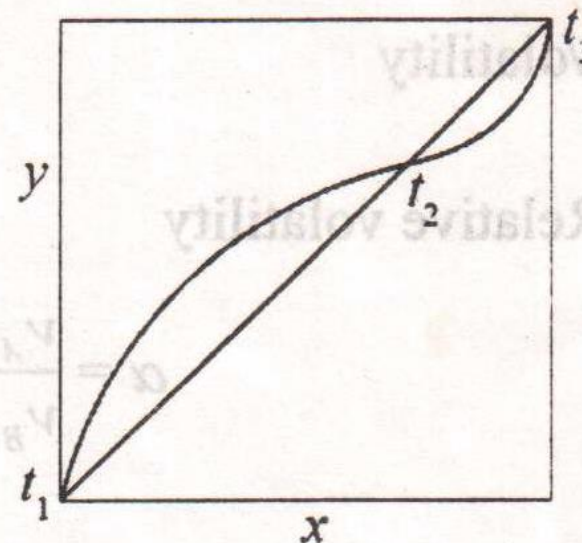
对于正偏差系统, $p_A > p_A^0 x_A$

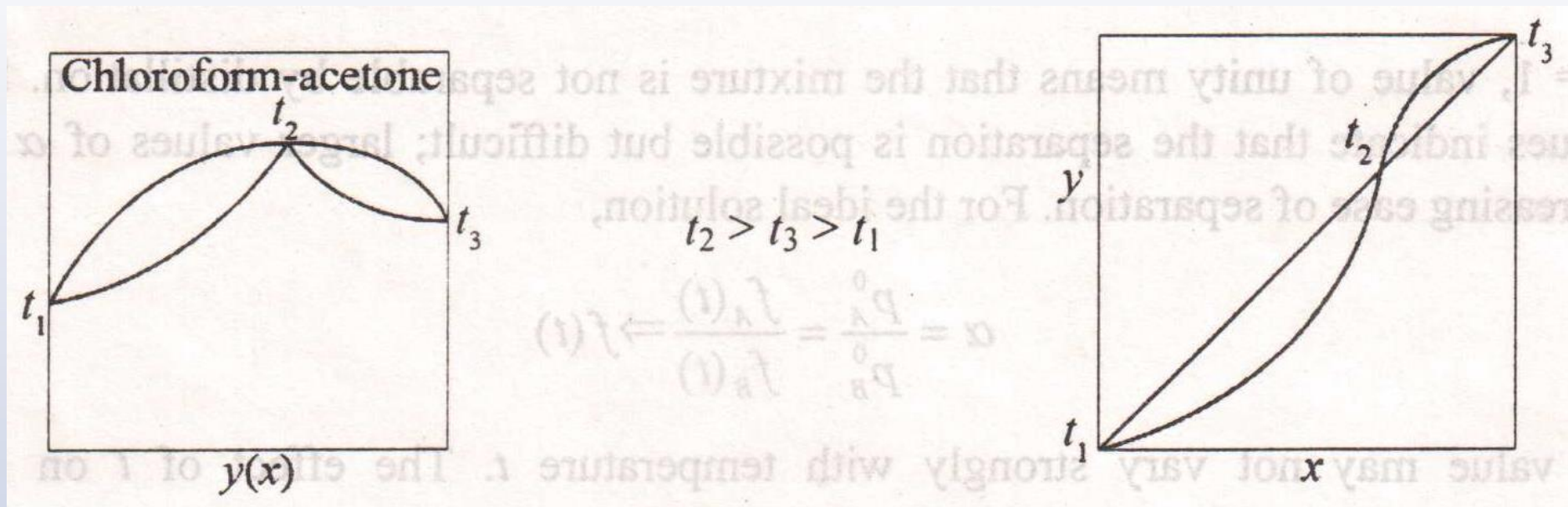
形成最低共沸点;

对于负偏差系统, $p_A < p_A^0 x_A$, 形成
最高共沸点。



$$t_2 < t_3 < t_1$$

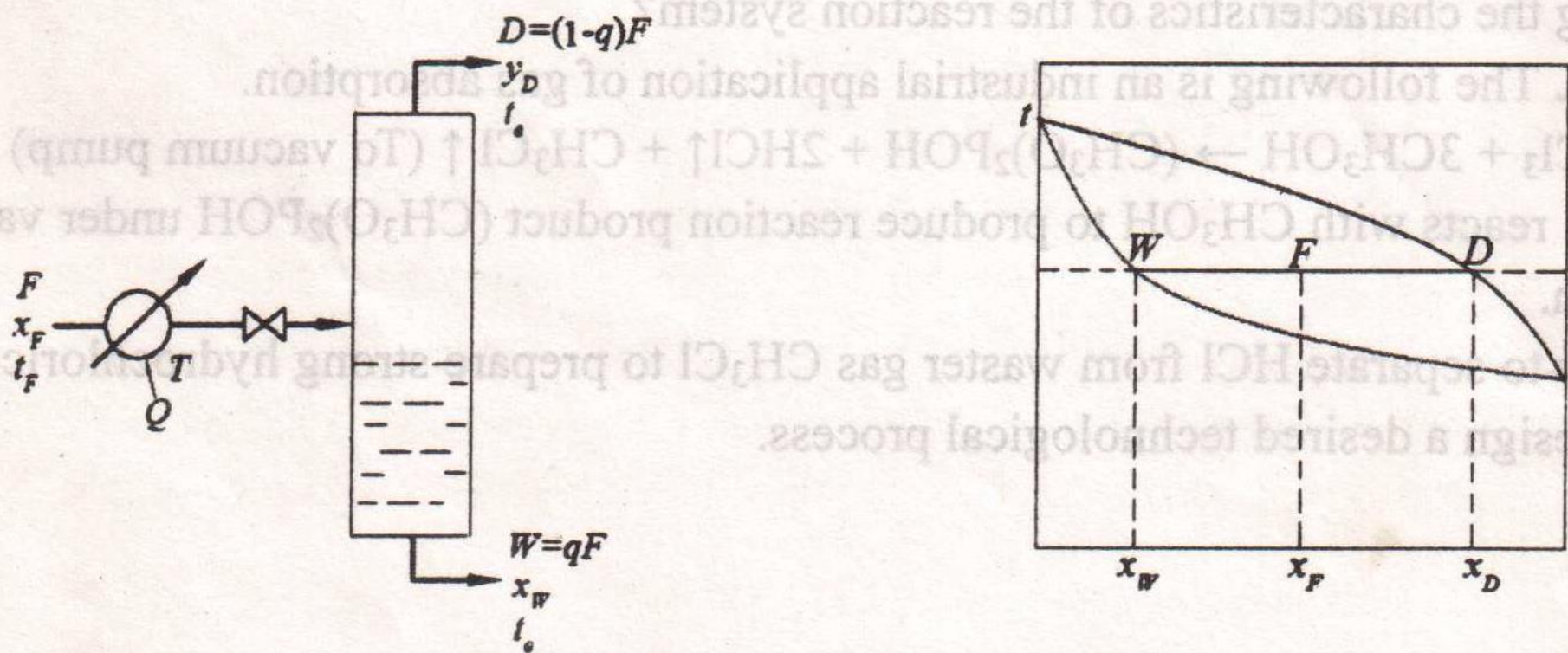




非理想性原因：分子之间作用力！

9.3 平衡蒸馏和简单蒸馏

9.3.1 平衡蒸馏



物料衡算

$$F = D + W \quad q = \frac{W}{F}$$

$$Fx_F = Dy_D + Wx_W$$

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{y_D - x_W} = (1 - q)$$

$$y_D = \frac{q}{q-1} x_W - \frac{x_F}{q-1}$$

热量衡算

$$Q = F c_P (T - t_F)$$

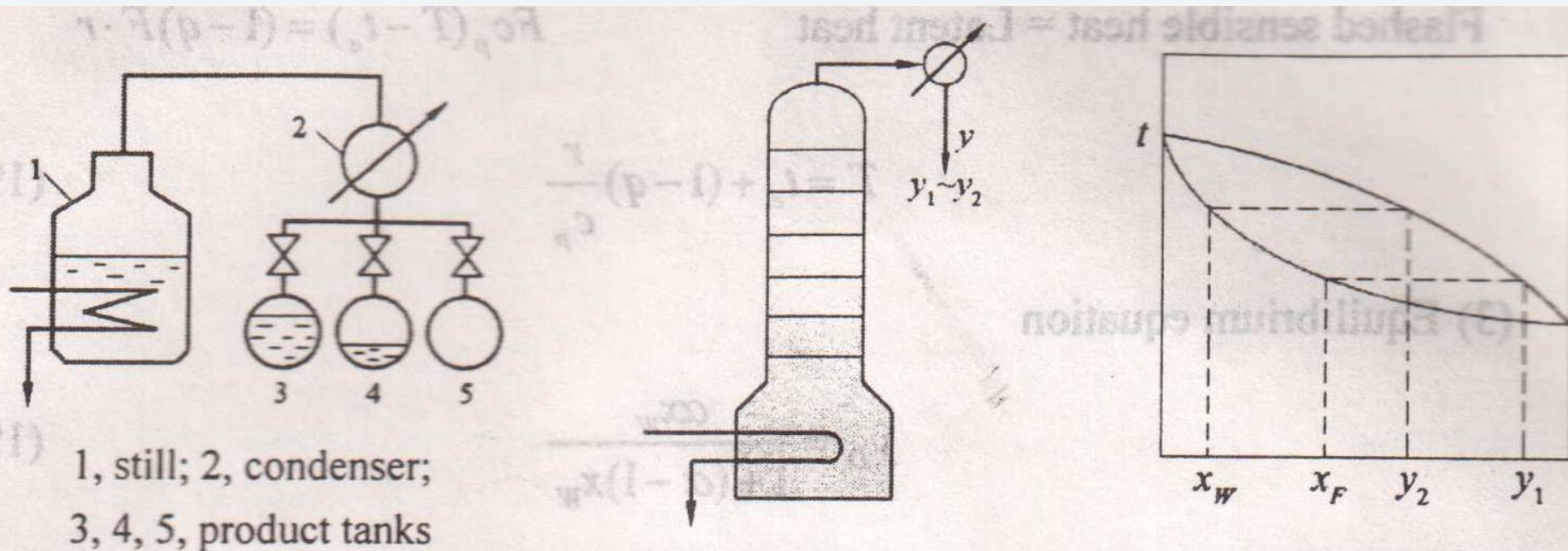
$$F c_P (T - t_e) = (1 - q) F \cdot r$$

$$T = t_e + (1 - q) \frac{r}{c_P}$$

相平衡方程

$$y_D = \frac{\alpha x_W}{1 + (\alpha - 1) x_W}$$

9.3.2 简单蒸馏



$$Wx = ydW + (W - dW)(x - dx)$$

$$(y - x)dW = Wdx$$

$$\int_{W_1}^{W_2} \frac{dW}{W} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{y - x}$$

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \right]$$

$$\bar{y}(W_1 - W_2) = W_1 x_1 - W_2 x_2$$

$$\bar{y} = \frac{W_1 x_1 - W_2 x_2}{W_1 - W_2}$$

闪蒸和简单蒸馏的比较

平衡蒸馏		简单蒸馏
y_D	$>$	\bar{y}
D	$>$	$D = W_1 - W_2$
W	$<$	W_2
$1 - \frac{Wx_W}{Fx_F} = \frac{Dx_D}{Fx_F}$	$>$	$\frac{D\bar{y}}{Fx_1}$

F相同, $x_F = x_1$ $x_W = x_2$

9.4 精馏

9.4.1 精馏过程

9.4.1.1 精馏原理

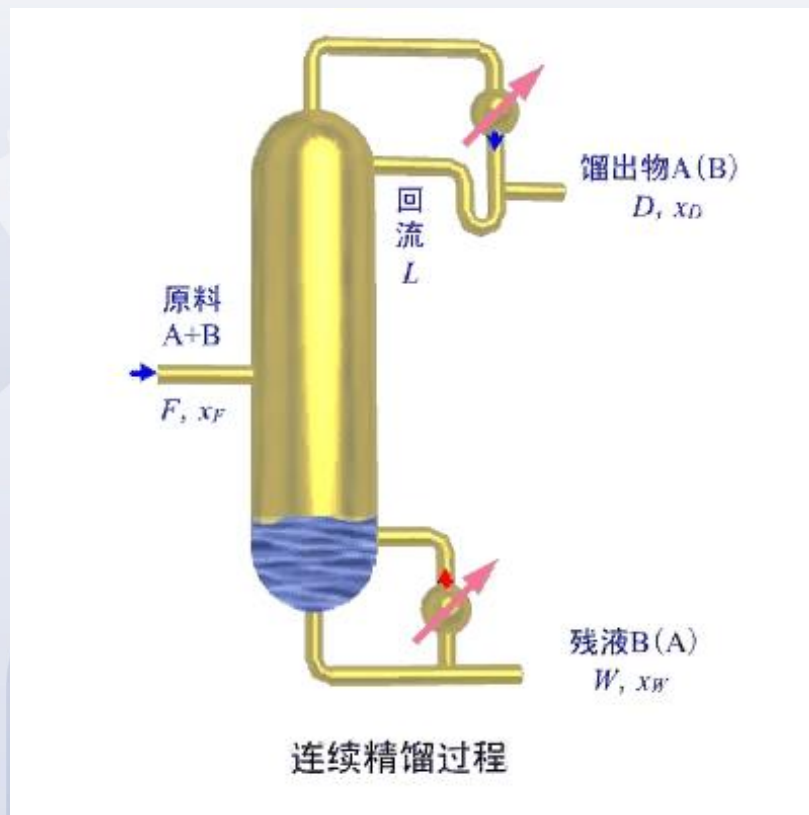
精馏段作用

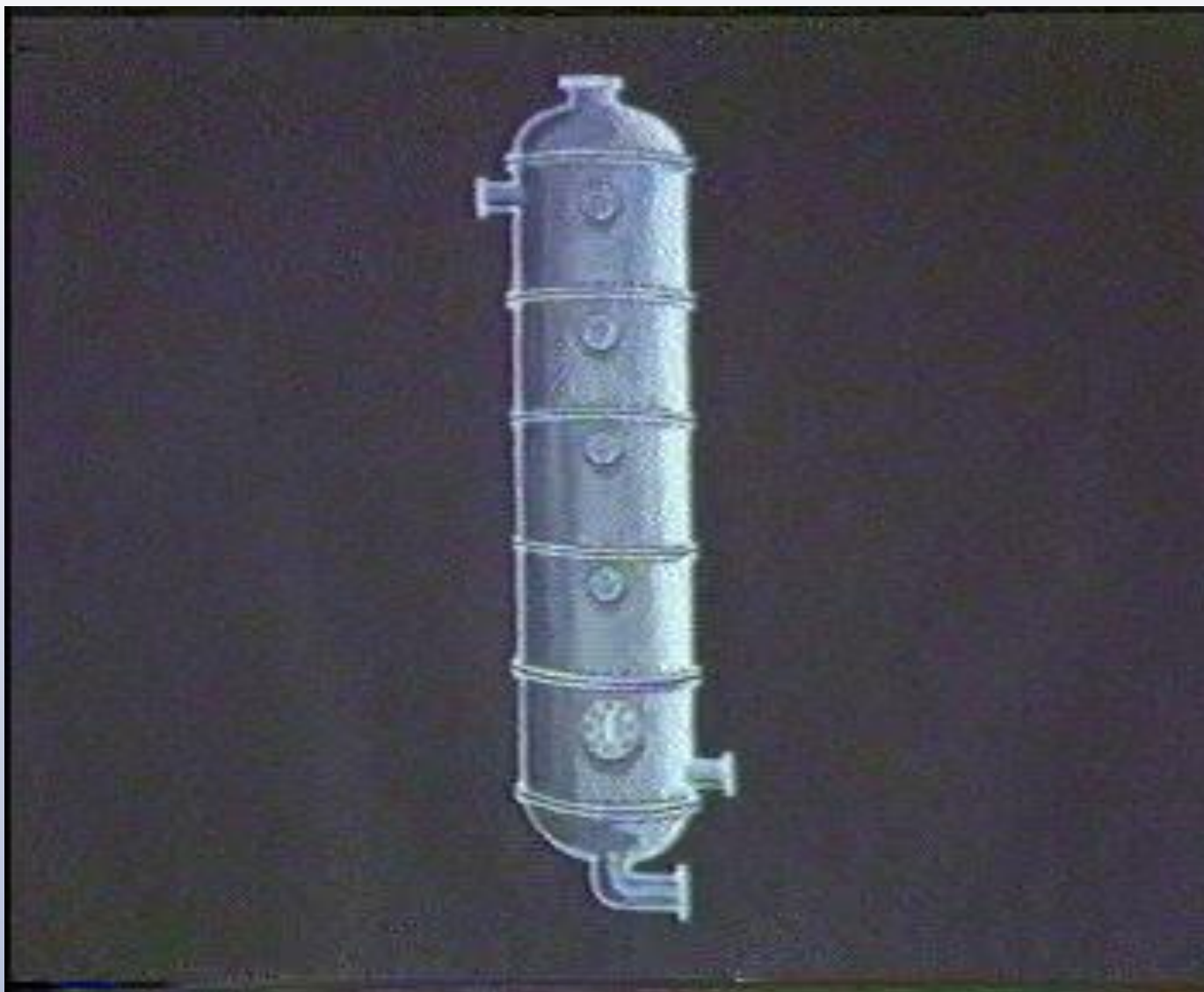
提馏段作用

相平衡条件 $y > x$ 保证了只需部分回流。

$$L(x_D - x) = V(x_D - y)$$

$$\frac{L}{V} = \frac{x_D - y}{x_D - x} \quad \because y > x \quad \therefore L < V$$





9.4.1.2 全塔物料衡算

总物料衡算 $F = D + W$

轻组分衡算 $Fx_F = Dx_D + Wx_W$

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W}, \quad \frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F}$$

- (1) 规定 x_D, x_W , 则 D/F 及 W/F 亦随之确定;
- (2) 规定 D, x_D , 则 W, x_W 亦随之确定。

$$\frac{D}{F} \leq \frac{x_F}{x_D}, \quad x_D \leq \frac{Fx_F}{D}$$

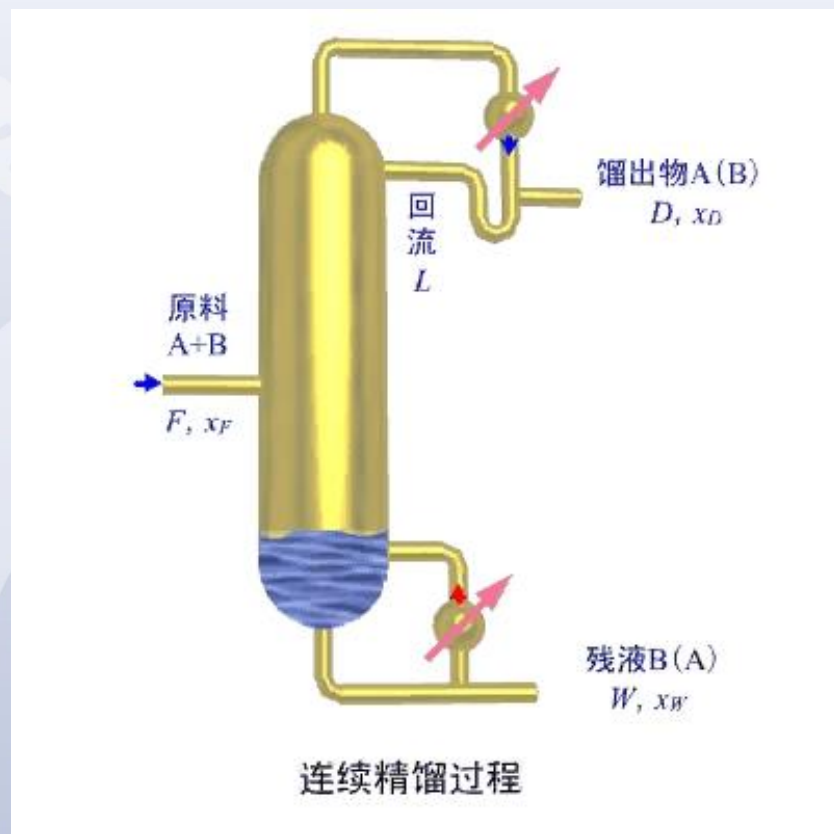
轻组分回收率
重组分回收率

9.4.1.3 回流比和能耗

回流比: $R = \frac{L}{D}$

$R \uparrow$, $V \uparrow$, 加热速率 \uparrow ,

冷凝量 \uparrow , 能耗 \uparrow 。



回流比越大, 能耗越高!

9.4.2 塔板上过程的数学描述

9.4.2.1 单块塔板的物料衡算和热量衡算

总物料衡算

$$V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n$$

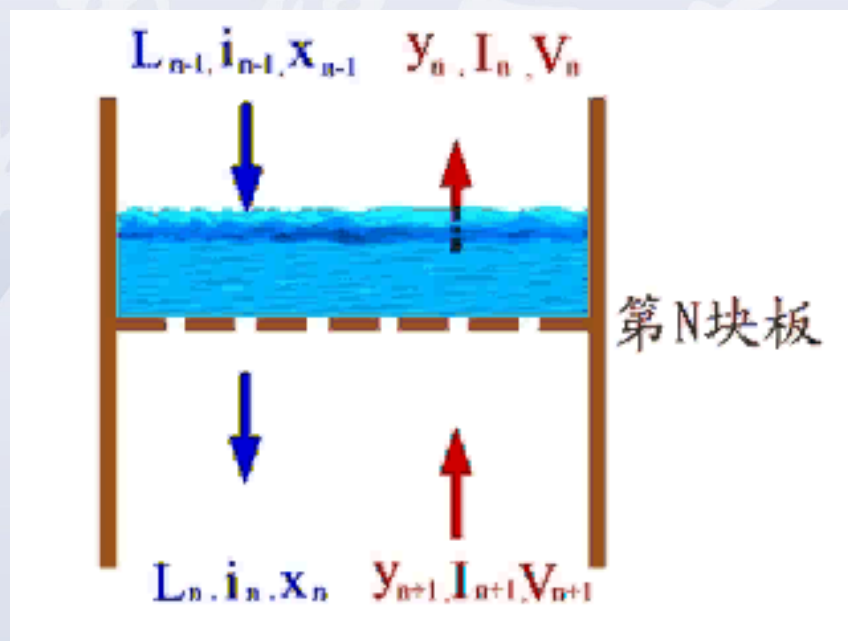
轻组分衡算

$$V_{n+1}y_{n+1} + L_{n-1}x_{n-1}$$

$$= V_n y_n + L_n x_n$$

热量衡算

$$V_{n+1}I_{n+1} + L_{n-1}i_{n-1} = V_n I_n + L_n i_n \quad (\text{忽略热损失})$$



饱和蒸汽: $I = i + \gamma$

$$V_{n+1}(\gamma_{n+1} + i_{n+1}) + L_{n-1}i_{n-1} = V_n(\gamma_n + i_n) + L_n i_n$$

热量衡算的简化与恒摩尔流假定

假设 $i_{n+1} = i_{n-1} = i_n = i$, $\gamma_{n+1} = \gamma_n = \gamma$,

则 $(V_{n+1} - V_n) \gamma = (L_n + V_n - L_{n-1} - V_{n+1}) i_n$

联立总物料衡算 $V_{n+1} = V_n$, $L_n = L_{n-1}$,

无加料和出料的任一塔段中, 各板上升的蒸汽量均相等, 各板下降的液体量也均相等。

恒摩尔流假定条件: 两组分的汽化热相等。

9.4.2.2 塔板传质过程的简化

理论板：汽液两相充分混合，传质和传热过程阻力为零的理想化塔板。满足

$$t_n = \varphi(x_n) \quad y_n = f(x_n)$$

板效率：表达实际塔板与理论板的差异。

$$E_{mV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad y_n^* = f(x_n)$$

$$E_{mL} = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*} \quad x_n^* = \varphi(y_n)$$

对于具体分离任务，所需理论板的数目只决定于物系的相平衡及两相的流量比。

9.4.2.3 加料板过程分析

(1) 理论加料板

理论加料板 (R)

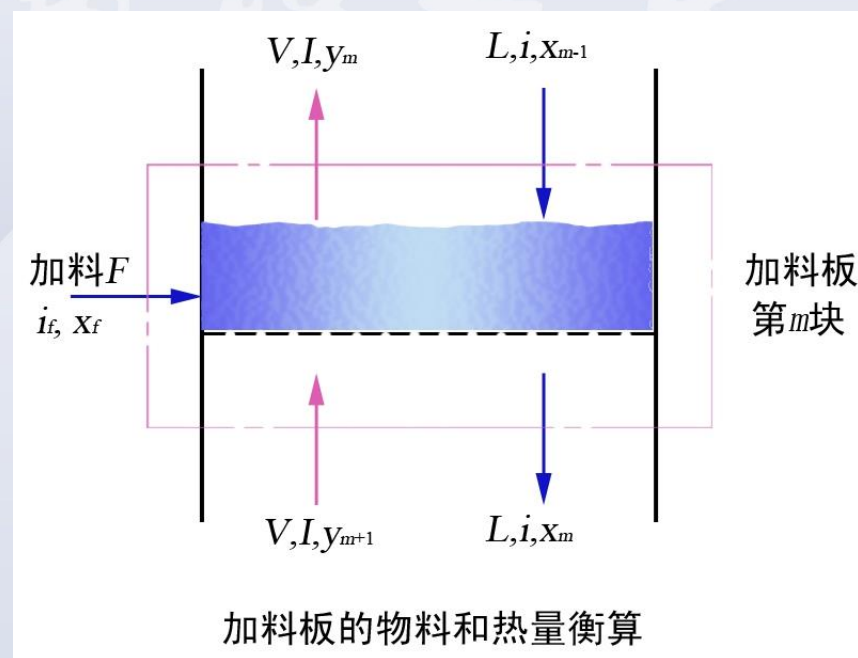
物料衡算式

$$Fx_F + \bar{V}y_{m+1} + Lx_{m-1}$$

$$= Vy_m + \bar{L}x_m$$

相平衡方程

$$y_m = f(x_m)$$



(2) 精馏段与提馏段两相流量的关系

总物料衡算 $F + L + \bar{V} = \bar{L} + V$

热量衡算 $Fi_F + Li + \bar{V}I = \bar{L}i + VI$

联立上两式: $\frac{\bar{L} - L}{F} = \frac{I - i_F}{I - i}$

q 的定义: $q = \frac{I - i_F}{I - i} = \frac{\gamma + c_p(t - t_F)}{\gamma}$

$= \frac{1 \text{ kmol原料变成饱和蒸汽所需的热}}{\text{原料的摩尔汽化热}}$

q : (R) q

五种加料热状态:

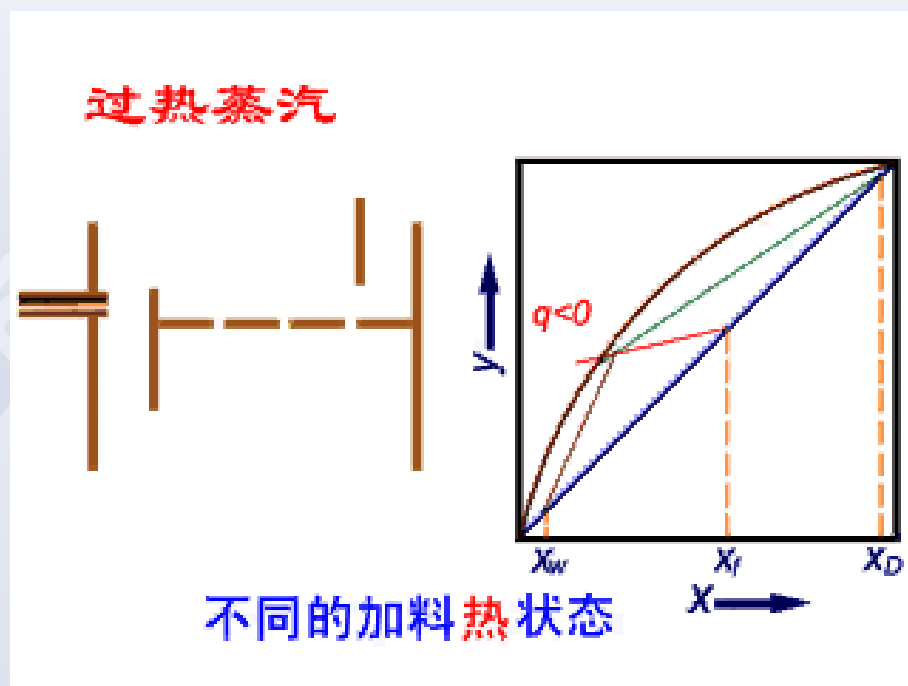
$q = 0$ 饱和蒸汽进料;

$0 < q < 1$ 汽液混合物进料;

$q = 1$ 泡点进料;

$q > 1$ 冷液进料;

$q < 0$ 过热蒸汽进料



9.4.2.4 精馏塔内的摩尔流率

精馏段

$$L = RD$$

$$V = L + D = (R + 1)D$$

提馏段

$$\bar{L} = L + qF$$

$$\bar{V} = V - (1 - q)F$$

塔顶全凝器的热负荷

$$Q_C = V \cdot \gamma_c$$

塔釜热负荷

$$Q_B = \bar{V} \cdot \gamma_b$$

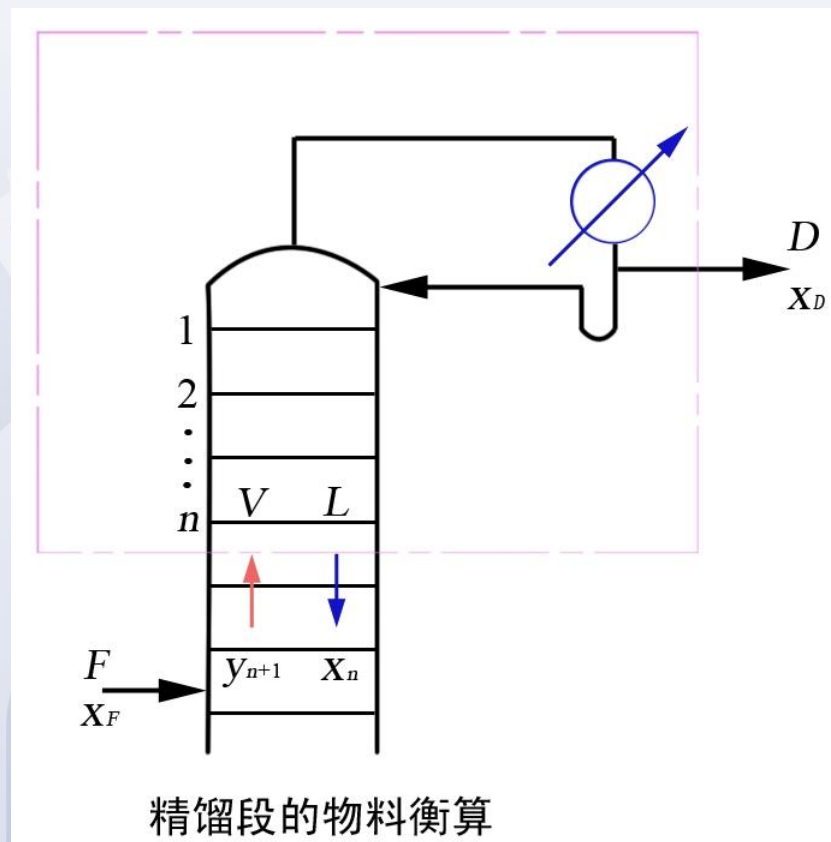
9.4.3 精馏塔操作方程

9.4.3.1 精馏段操作方程

$$Vy_{n+1} = Lx_n + Dx_D$$

$$y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D$$

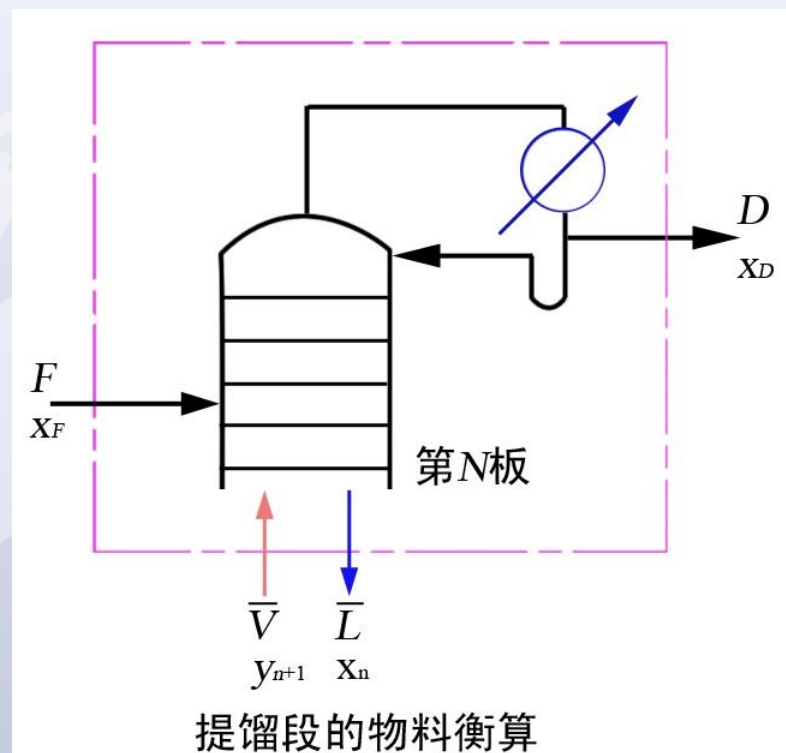
$$= \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1}$$



一个方程，两种形式！

9.4.3.2 提馏段操作方程

$$\begin{aligned}\bar{V}y_{n+1} - \bar{L}x_n &= Dx_D - Fx_F \\ y_{n+1} &= \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x_n + \frac{Dx_D - Fx_F}{\bar{V}} \\ y_{n+1} &= \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F}x \\ &\quad + \frac{Dx_D - Fx_F}{(R+1)D - (1-q)F} \\ &= \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F}x_n - \frac{Wx_W}{(R+1)D - (1-q)F}\end{aligned}$$



9.4.3.3 q 线方程

$$Vy_{n+1} = Lx_n + Dx_D$$

$$\bar{V}y_{n+1} = \bar{L}x_n - Fx_F + Dx_D$$

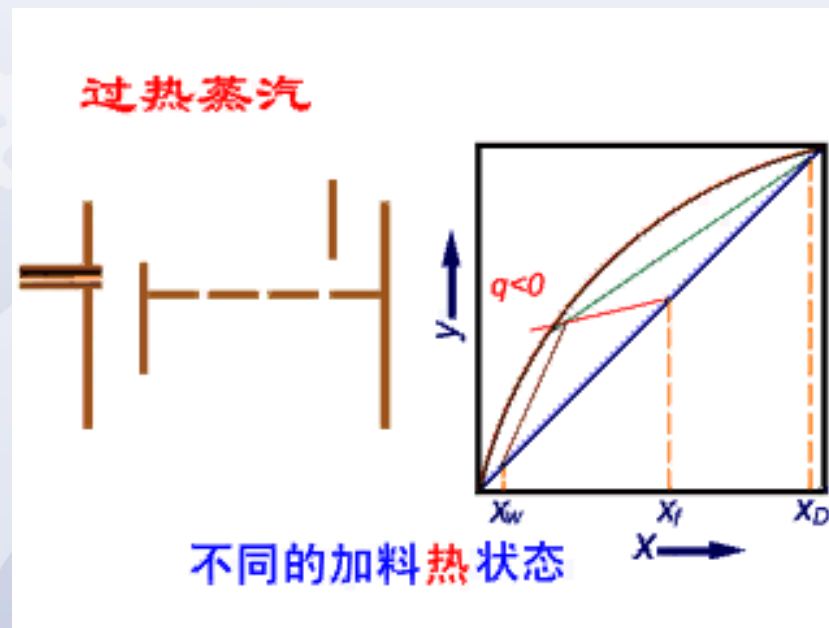
$$= \bar{L}x_n - Fx_F + Vy_{n+1} - Lx_n$$

$$(\bar{V} - V)y_{n+1} = (\bar{L} - L)x_n - Fx_F$$

$$\bar{V} - V = -(1 - q)F, \quad \bar{L} - L = qF$$

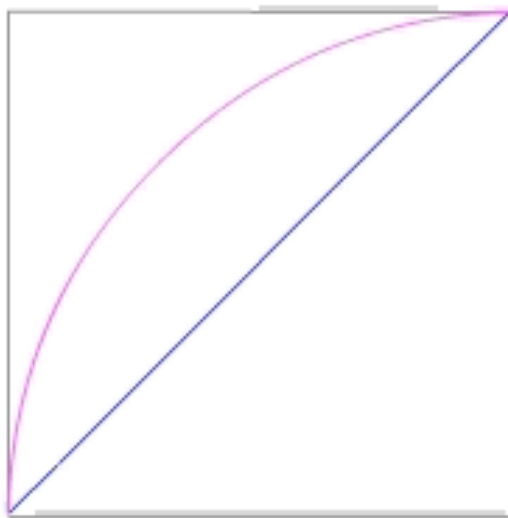
$$\therefore y_{n+1} = \frac{q}{q-1}x_n - \frac{x_F}{q-1}$$

q 线意义：两操作线交点的轨迹方程。 q 值变化， q 线变化！



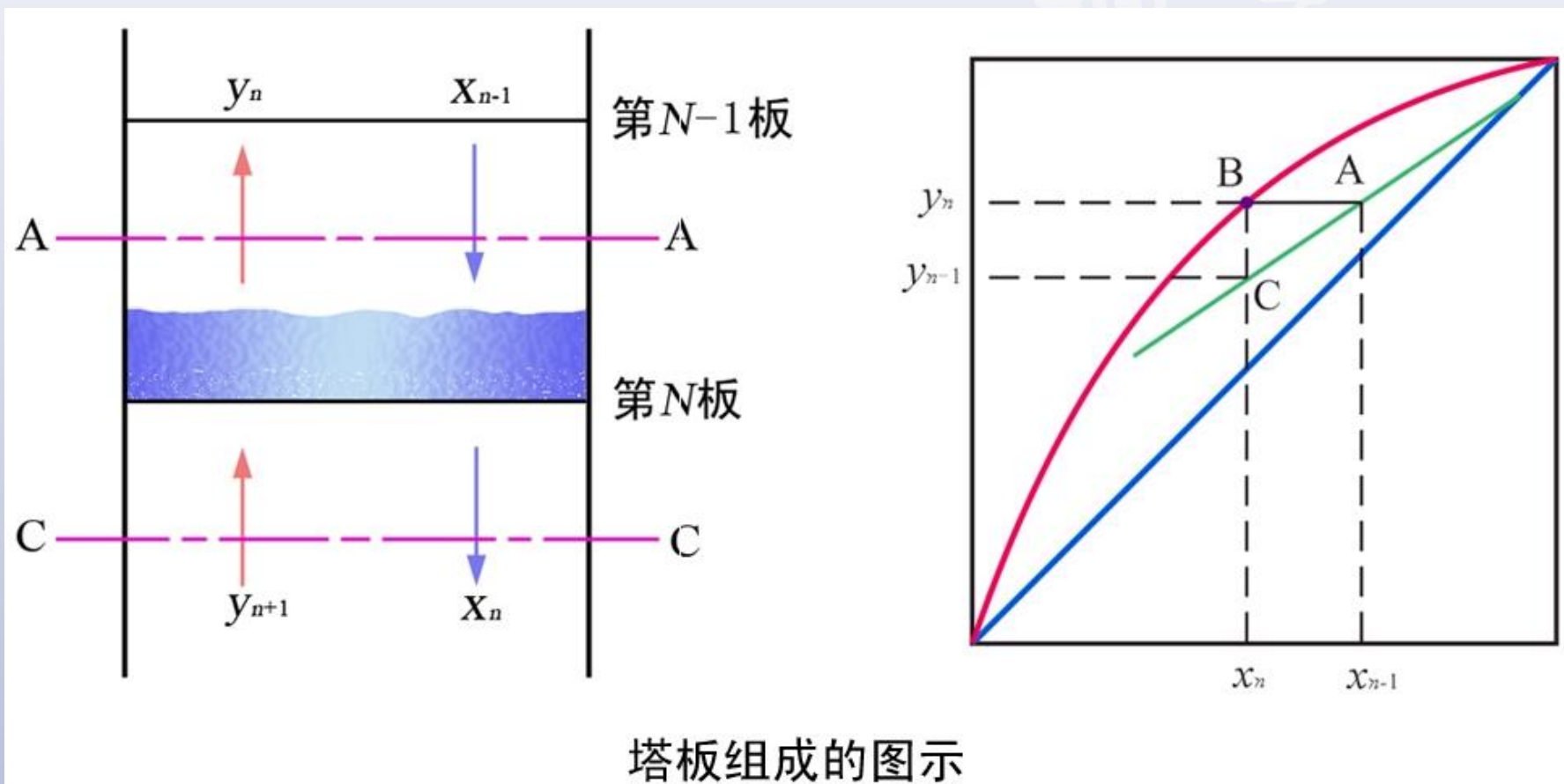
9.4.3.4 操作方程的图示——操作线

“五线谱”



操作线的实际做法

9.4.3.5 理论板的增浓度



气相浓度差、液相浓度差的表示

9.5 双组分精馏的设计型计算

9.5.1 理论板数的计算

9.5.1.1 理论板数计算的命题

分离要求：(1) $D, x_D(W, x_W)$ ；

(2) x_D, x_W ；(3) $\eta = Dx_D/Fx_F$

规定一个，其余随之而定。

选择条件：操作压强 p ，回流比 R 和进料热状态 q ，选定后，相平衡关系及操作方程随之而定。

求取： N_T

9.5.1.2 逐板计算法

连续精馏塔，塔顶设全凝器，泡点回流。

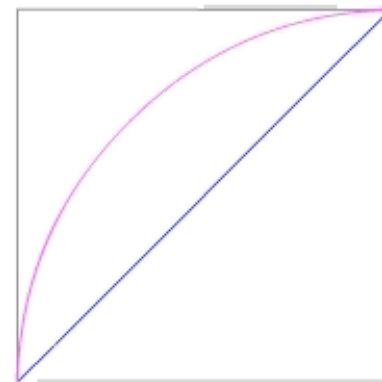
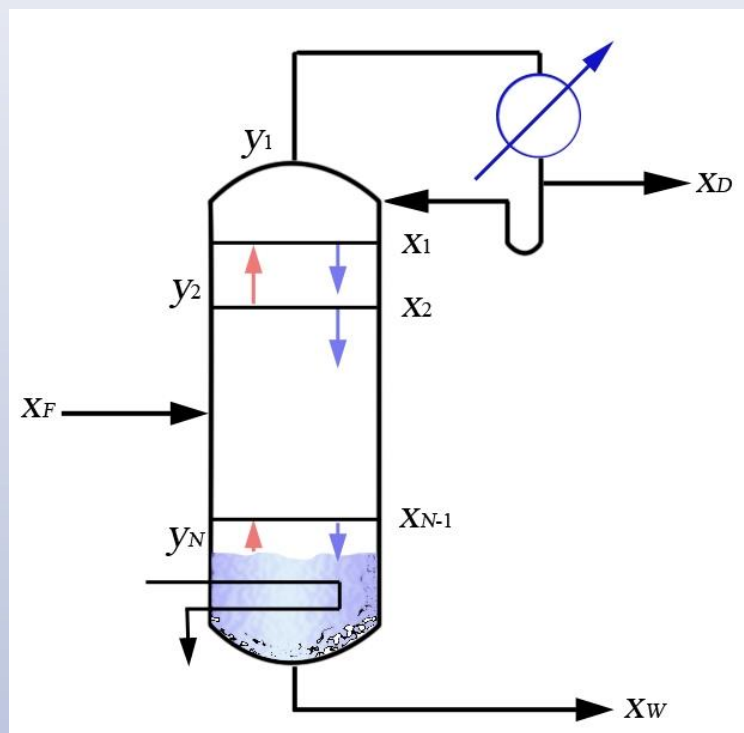
步骤：(1) $y_1 = x_D$ ；

(2) $y_1 = f(x_1) \Rightarrow x_1$ ；

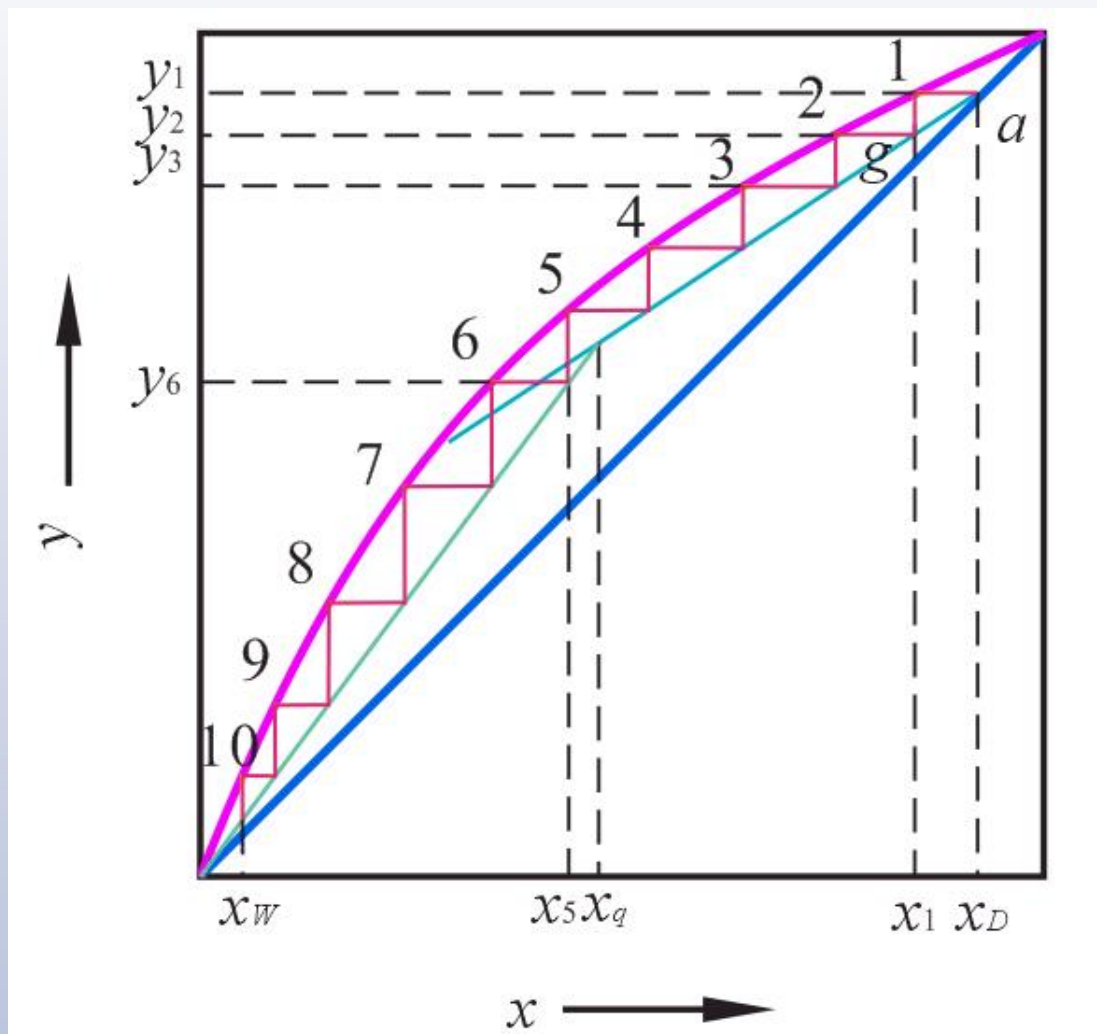
(3) $y_2 = \frac{R}{R+1} x_1 + \frac{x_D}{R+1} \Rightarrow y_2$
.....

交替使用相平衡方程和操作方程，至 $x_i \leq x_q$ 时，
改换提馏段操作方程，至 $x_N \leq x_w$ 止。

逐板计算法的图示



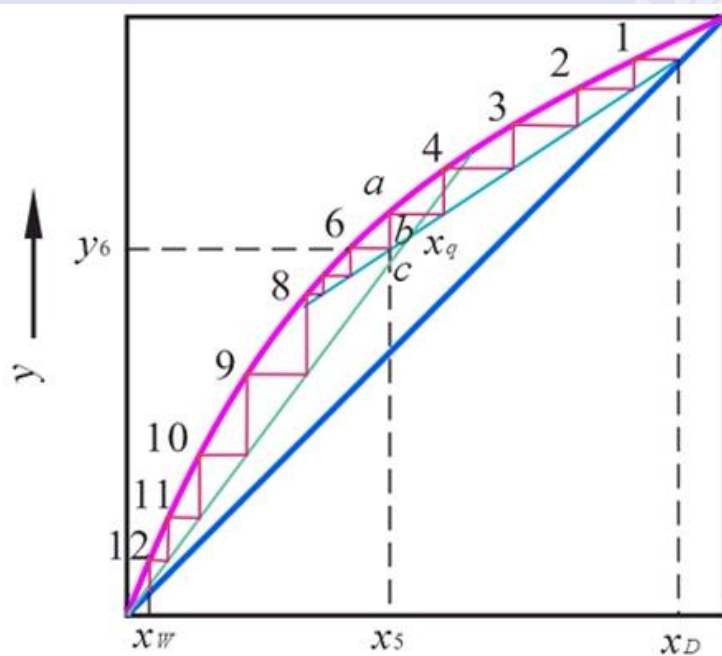
操作线的实际做法



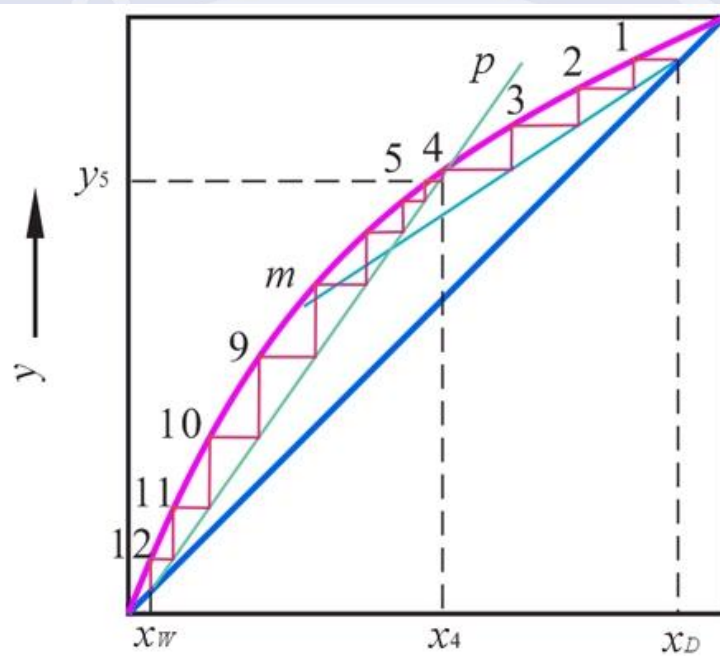
逐板计算法的图示

9.5.1.3 最优加料位置的确定

最优加料板位置：该板 $x \leq x_q$ (x_q 为两操作线交点坐标)



(a)



(b)

加料板位置选择不当

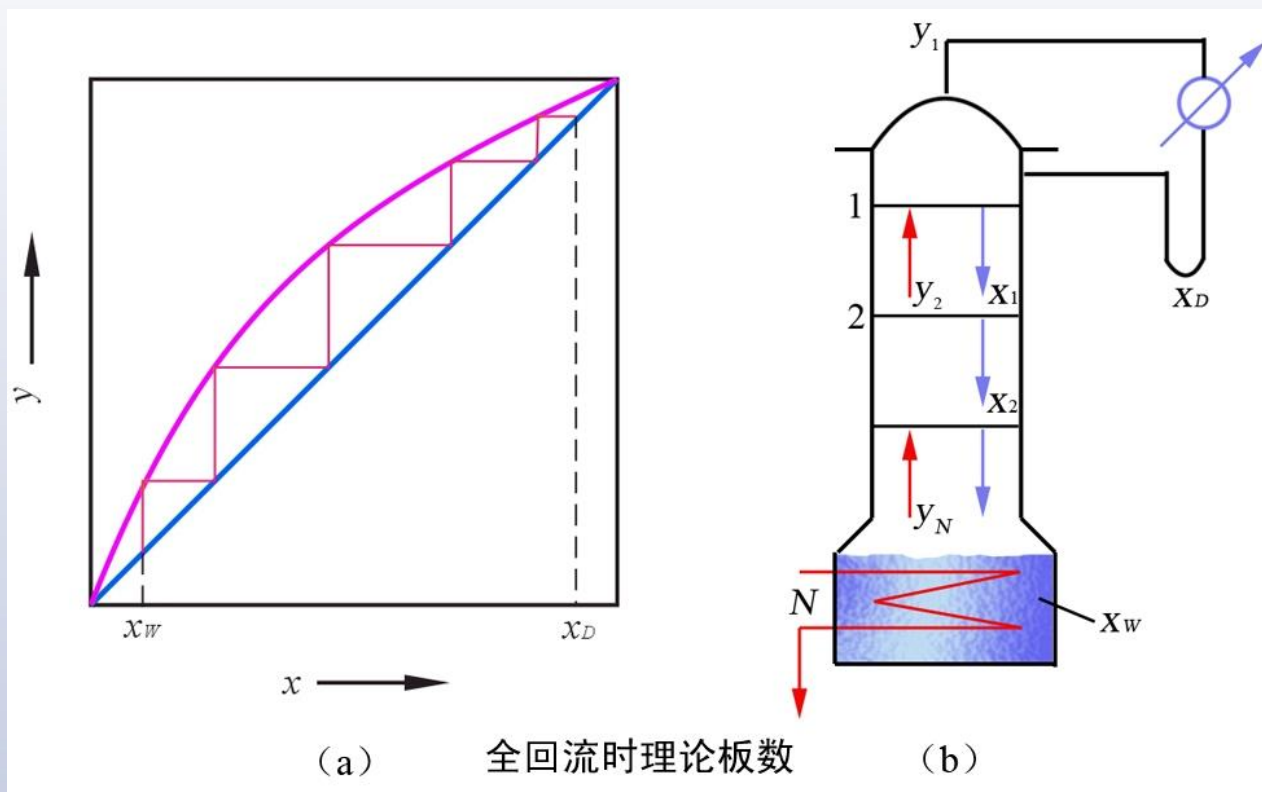
9.5.2 回流比的选择

$$R^{\uparrow}, \left(\frac{L}{V}\right)^{\uparrow}, \left(\frac{L}{V} = \frac{R}{R+1} = \frac{1}{1+1/R}\right)$$

$$\left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right)^{\downarrow} \left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}} = \frac{\bar{V} + W}{\bar{V}} = 1 + \frac{W}{\bar{V}} = 1 + \frac{W}{(R+1)D - (1-q)F}\right)$$

两者均有利于传质, $N_T \downarrow$, 但 $R \uparrow$, $\uparrow \bar{V}$ 能耗 \uparrow 。

9.5.2.1 全回流与最少理论板数



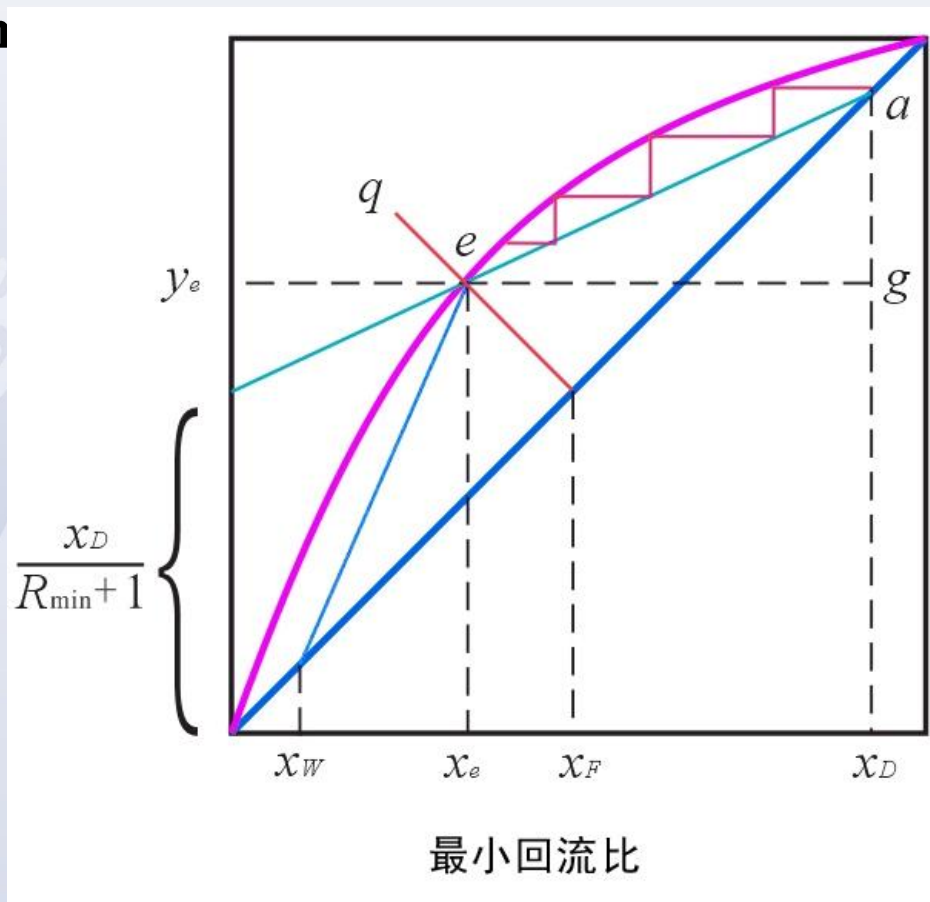
$$N_{Tmin} = \frac{\log \left[\left(\frac{x_D}{1-x_D} \right) \left(\frac{1-x_W}{x_W} \right) \right]}{\log \alpha} \quad (\alpha = \sqrt{\alpha_{\text{顶}} \alpha_{\text{底}}})$$

9.5.2.2 最小回流比 R_{\min}

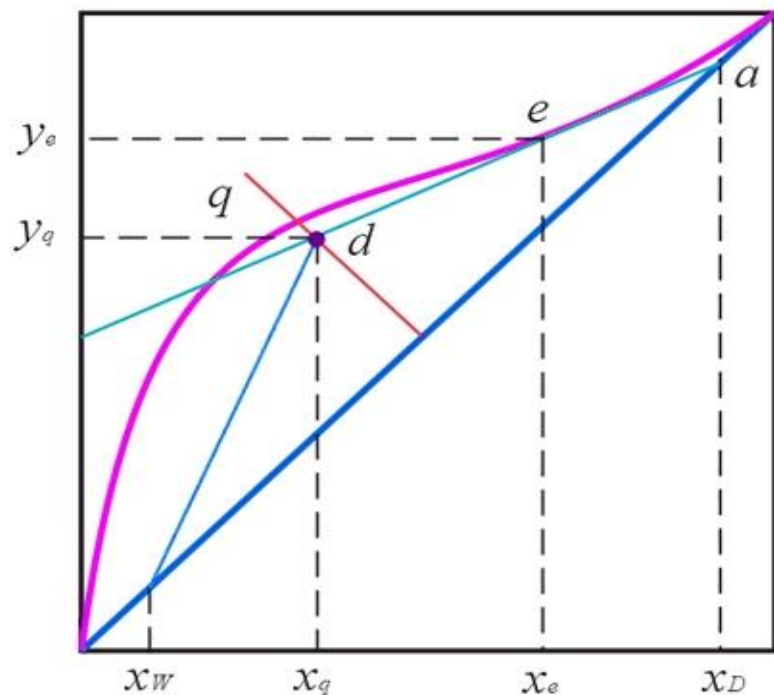
$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{x_D - y_e}{x_D - x_e}$$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e}$$

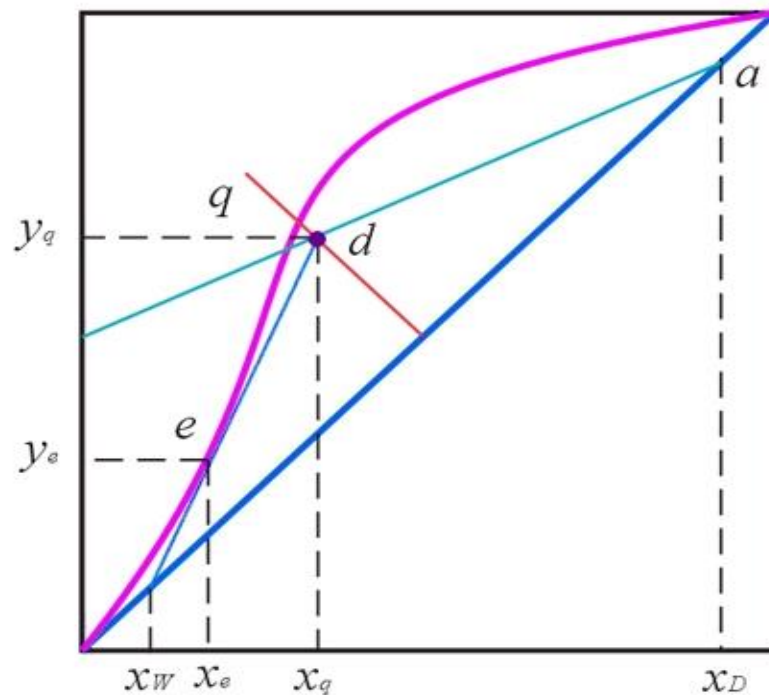
R_{\min} 与相平衡性质 及分离要求有关。



四线交点



(a)

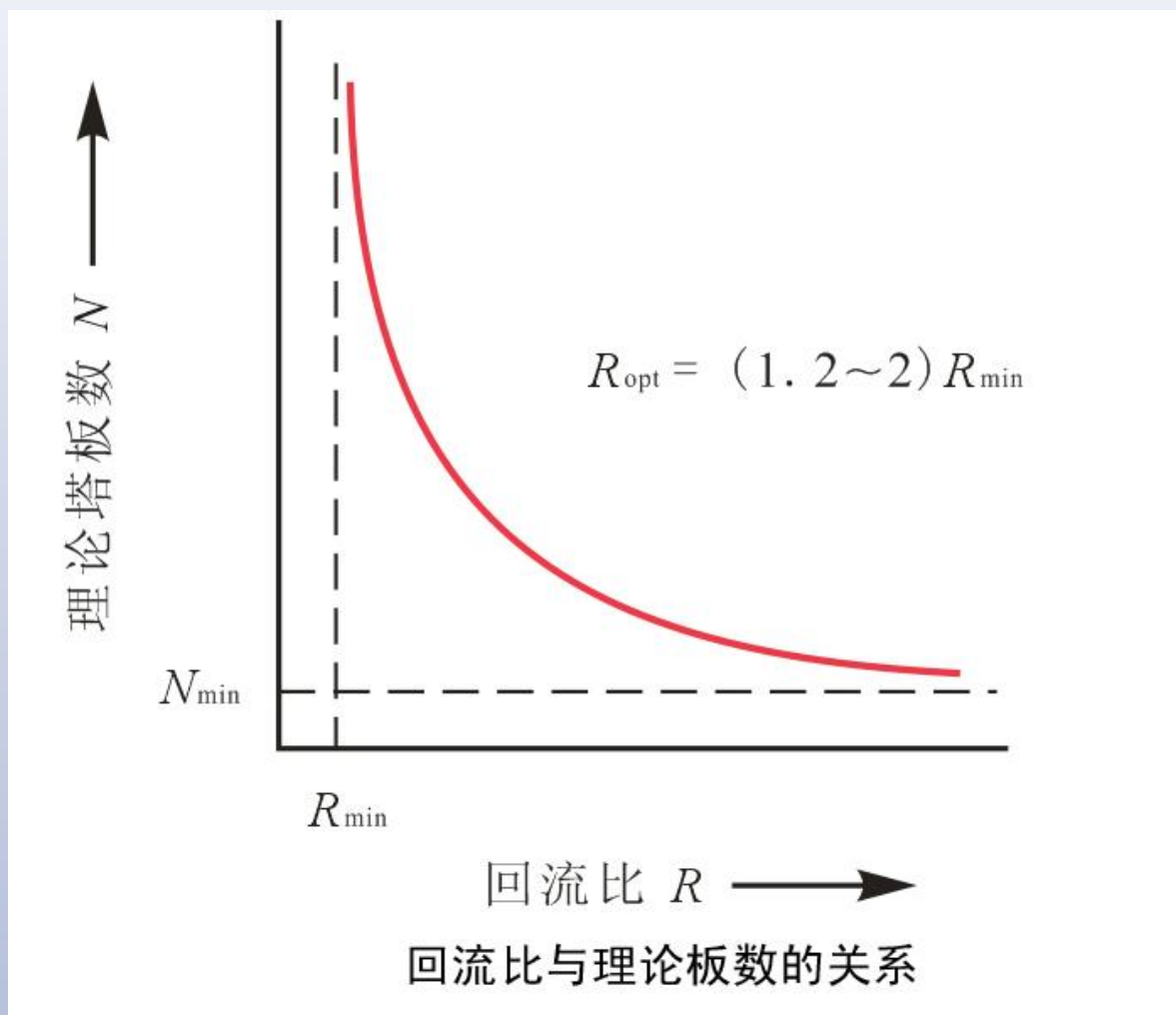


(b)

不同平衡线形状的最小回流比

操作线与平衡线的切点

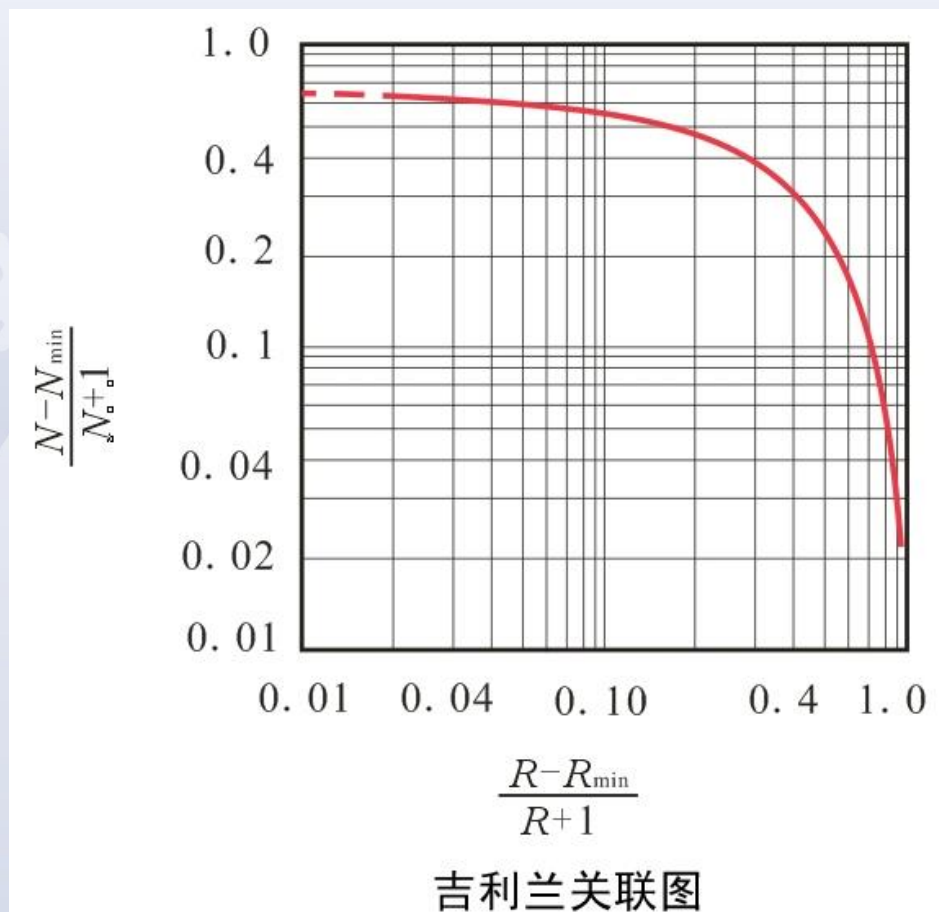
9.5.2.3 最适宜回流比的选取



9.5.2.4 理论板数的捷算法

$$\begin{aligned}
 & \lg \frac{N_T - N_{T\min}}{N_T + 1} \\
 &= -0.9 \left(\frac{R - R_{\min}}{R + 1} \right) - 0.17 \\
 & \left(\frac{R - R_{\min}}{R + 1} < 0.17 \right)
 \end{aligned}$$

估算塔板数



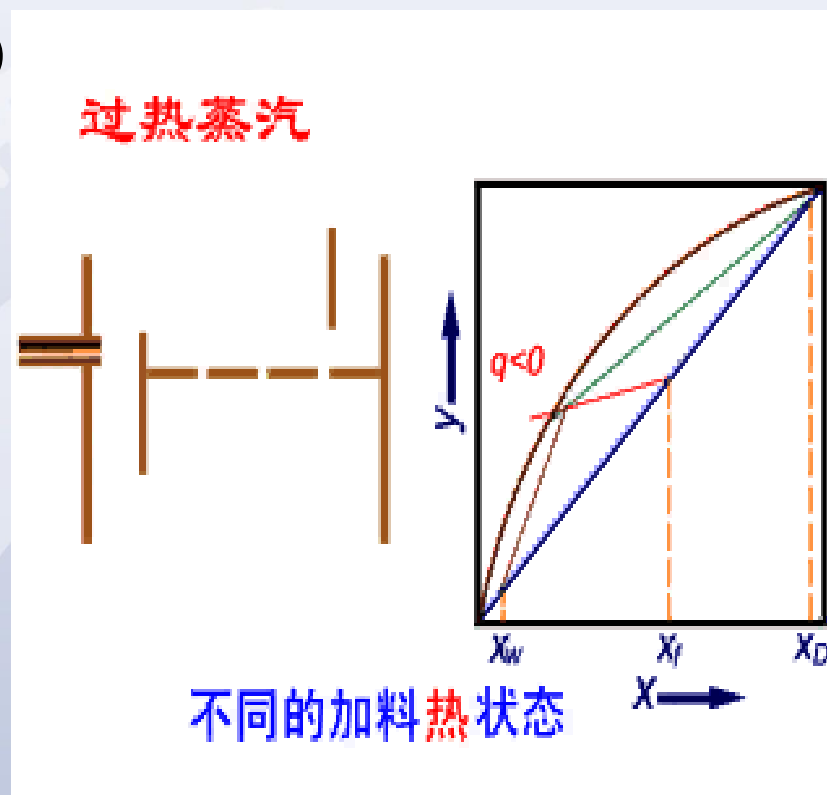
9.5.3 加料热状态的选择

(1) R 一定 (冷却量固定)

q 值的变化不影响精馏段操作线的位置, 但明显改变了提馏段操作线的位置。

$q \downarrow$ (预热原料), $N_T \uparrow$
 热量尽可能施于塔底!!

原因(R) 原因

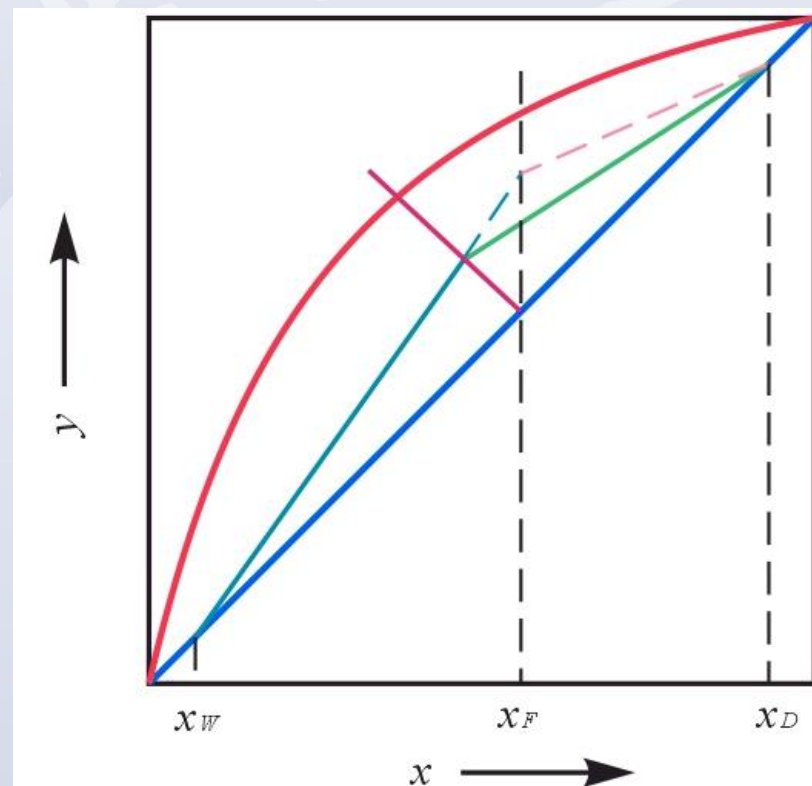


(2) \bar{V} 一定（塔釜加热量固定）

$q \uparrow$ （预冷原料） $N_T \uparrow$ ，

冷量尽可能施于塔顶!!

原因： \bar{V} 一定(加
热量一定)， $q \uparrow$ (预冷
原料)， $R \downarrow$ ， $\left(\frac{L}{V}\right) \downarrow$ ，
传质推动力 \downarrow ， $N_T \uparrow$ 。



违背冷在塔顶、热在塔底的原则时汽液组成图

9.5.4 双组分精馏的其他类型

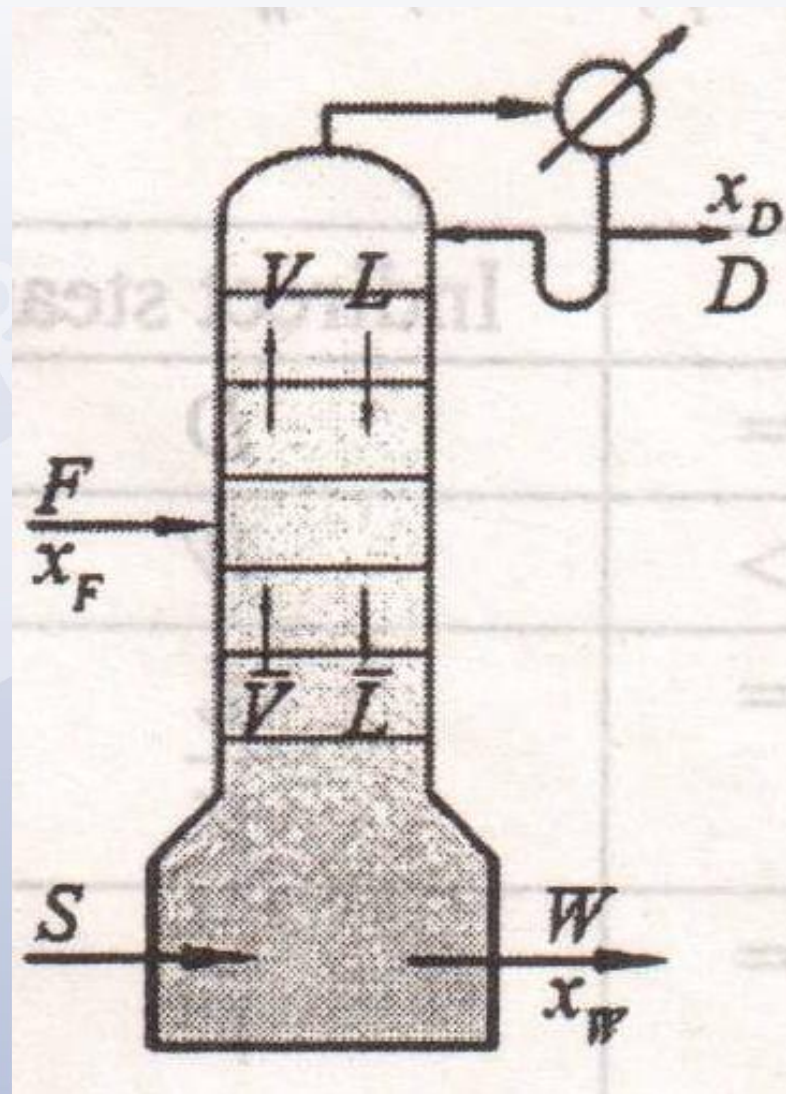
9.5.4.1 直接蒸汽加热

$$F + S = D + W$$

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W$$

精馏段操作线不变

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1}$$



提馏段

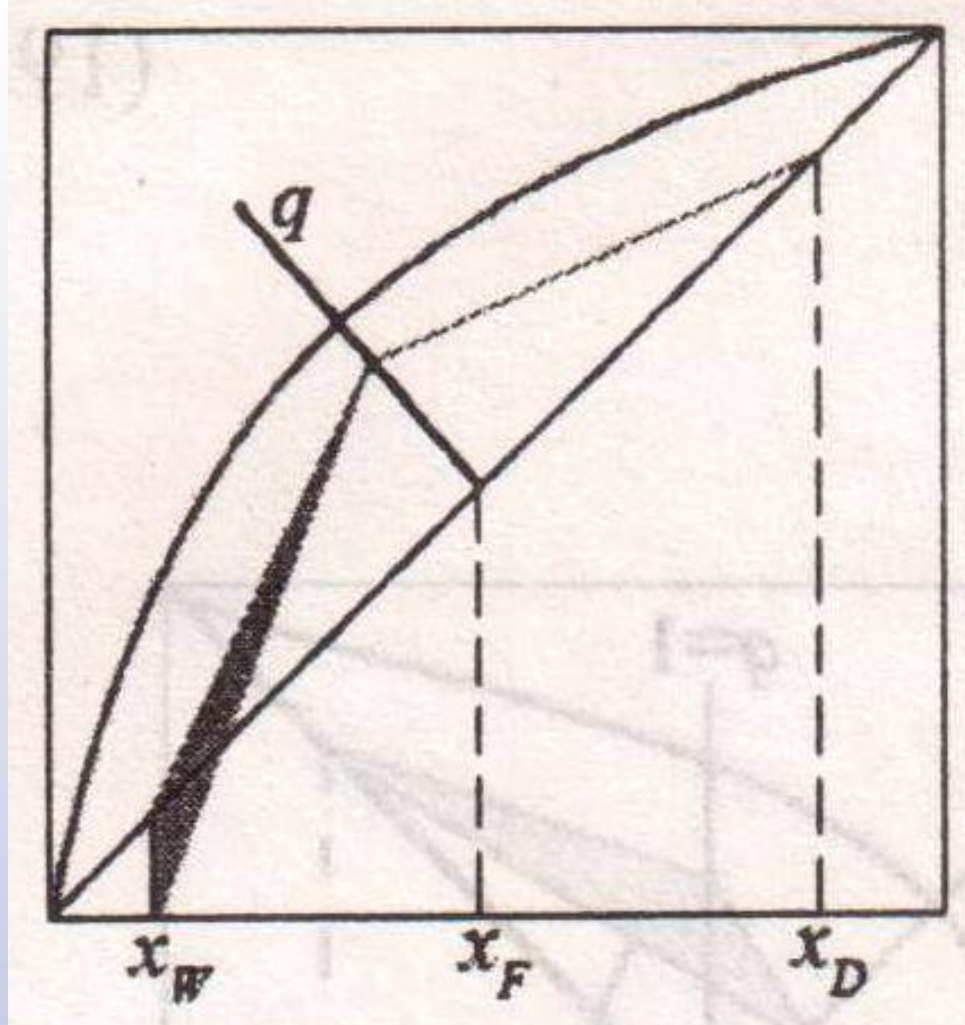
$$\bar{V}y_{n+1} = \bar{L}x_n - Wx_W$$

$$\bar{V} = S \quad \bar{L} = W$$

$$y_{n+1} = \frac{W}{S}x_n - \frac{W}{S}x_W \quad (x_n = x_W, y_{n+1} = 0)$$

直接蒸汽加热和间接蒸汽加热的比较

(1) 固定 x_f 、 q 、 R 、 x_D 、 x_W 下



$$\frac{\bar{L}}{\bar{V}} = \frac{W}{S} = \frac{W}{\bar{V}} \quad W \text{ 增加} \quad \bar{V} = (R+1)D - (1-q)F \quad \text{减小}$$

$\left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}} \right)$ 增加，故能耗减小

直接

简接

D	<	D
W	>	W
$\frac{Dx_D}{Fx_F} = \eta$	<	$\frac{Dx_D}{Fx_F} = \eta$
$\frac{R}{R+1} = \frac{L}{V}$	=	$\frac{L}{V}$
\bar{V}	<	\bar{V}

N

>

N

(2) 固定 x_F 、 q 、 R 、 x_D 、回收率相同下

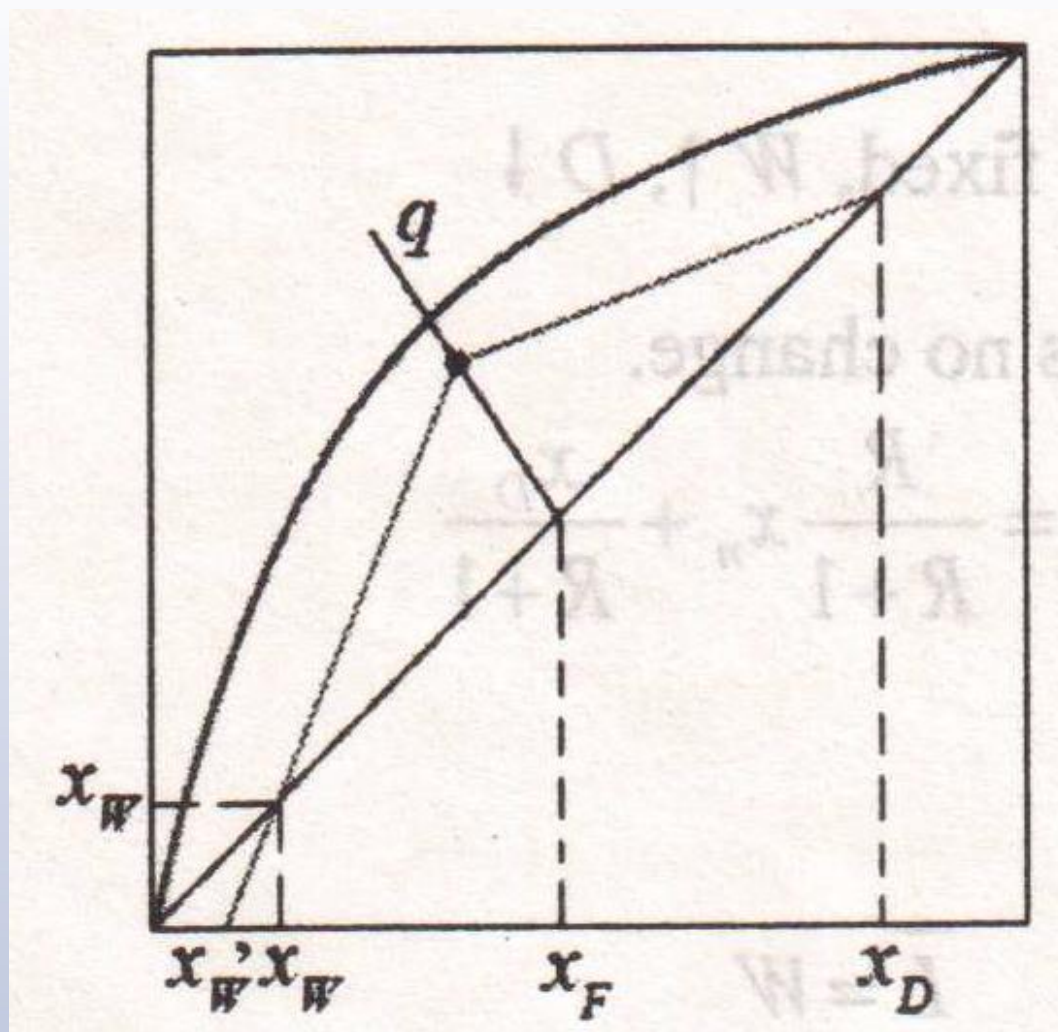
$$V = (R+1)D \quad L = RD$$

$$\bar{V} = (R+1)D - (1-q)F \quad \bar{L} = RD + qF$$

故 能耗相同

$$x_W = \frac{x_F - Dx_D / F}{1 - D/F + S/F} < x_W = \frac{x_F - Dx_D / F}{1 - D/F}$$

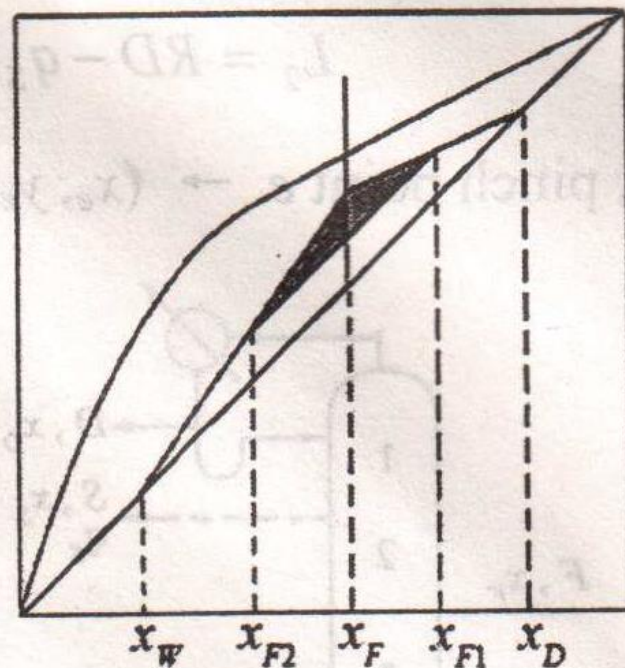
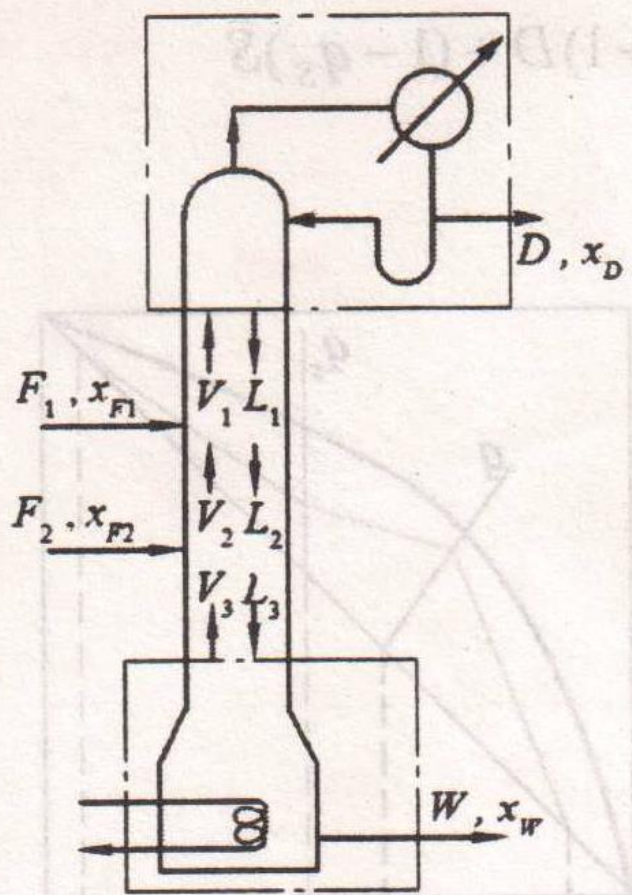
W增加，回收率相同， x_W 减小！



直接蒸汽加热		间接蒸汽加热
D	$=$	D
W	$>$	W
$\frac{R}{R+1} = \frac{L}{V}$	$=$	$\frac{L}{V}$
$S = \bar{V}$	$=$	\bar{V}
$\frac{\bar{L}}{\bar{V}}$	$=$	$\frac{\bar{L}}{\bar{V}}$
N	$>$	N

9.5.4.2多股进料

F_1 进料位置以上的操作线不受影响，中间段操作线的斜率大于上段操作线，最下段操作线的斜率最大。



$$\left(\frac{L_3}{V_3} > \frac{L_2}{V_2} > \frac{L}{V} \text{ for any value of } q_1 \right)$$

第II段操作线

$$V_2 y = L_2 x + D x_D - F_1 x_{F1}$$

$$L_2 = RD + q_1 F_1$$

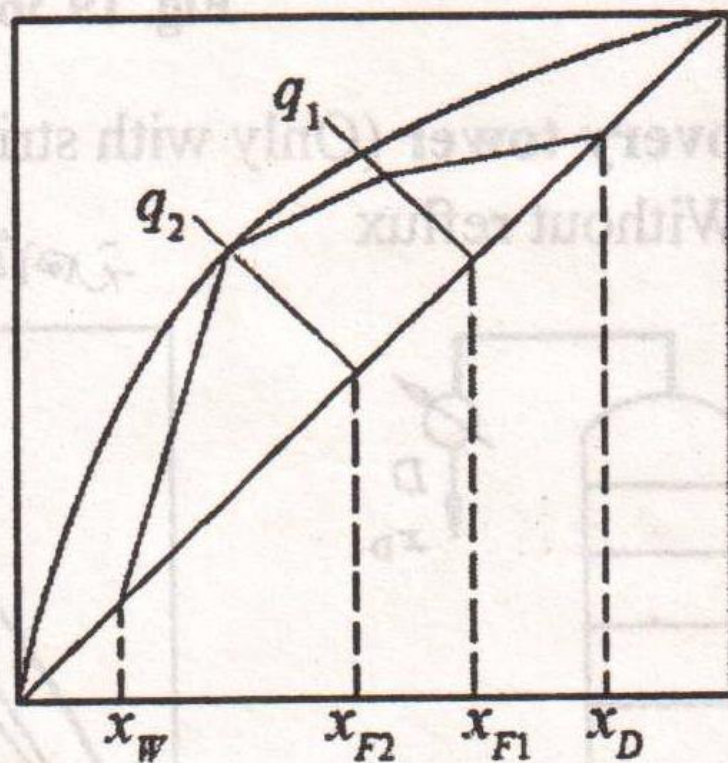
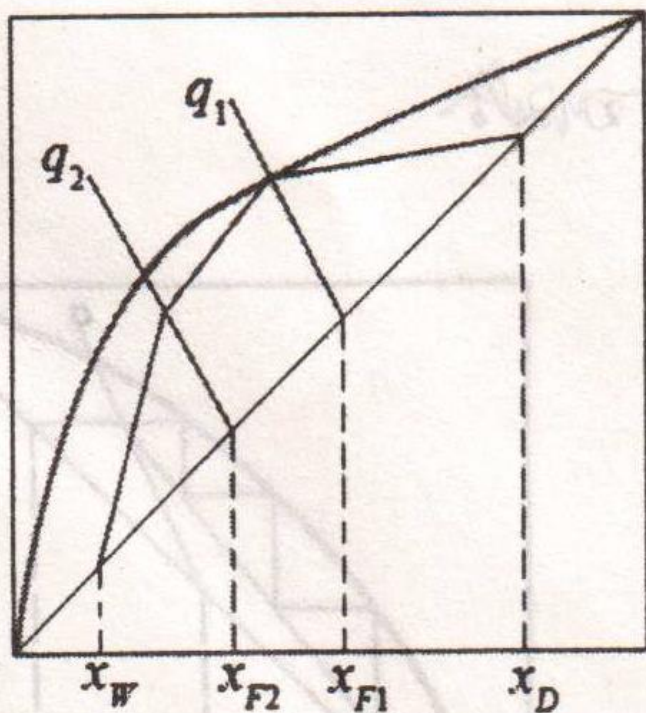
$$V_2 = (R + 1)D - (1 - q_1)F_1$$

第III段操作线斜率

$$V_3 y = L_3 x - W x_W \quad L_3 = L_2 + q_2 F_2 \quad V_3 = V_2 - (1 - q_2)F_2$$

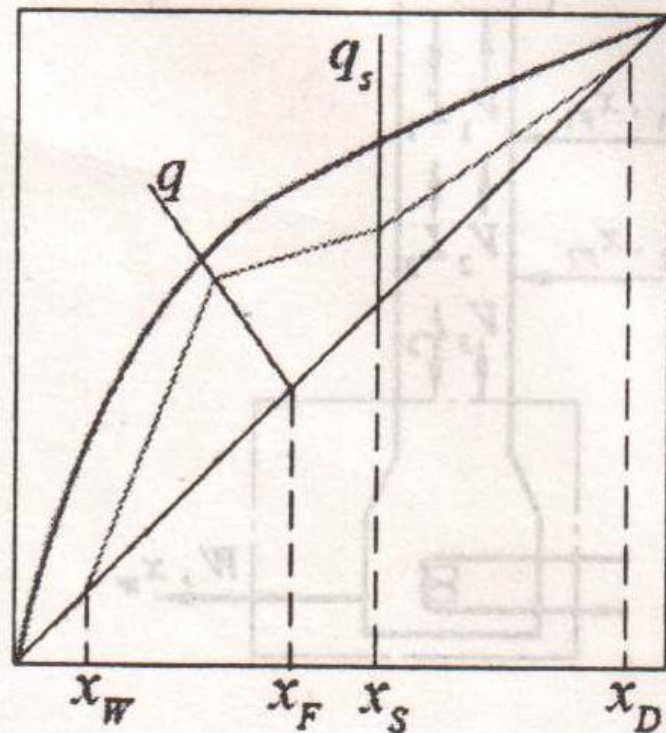
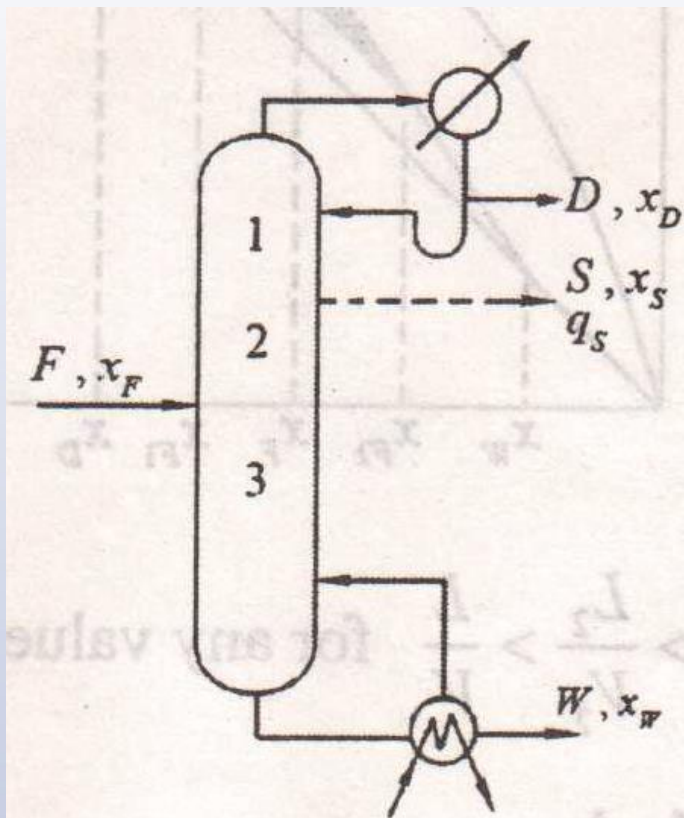
$$\begin{aligned} \frac{L_3}{V_3} &= \frac{L_2 + q_2 F_2}{V_2 - (1 - q_2)F_2} = \frac{L + q_1 F_1 + q_2 F_2}{V - (1 - q_1)F_1 - (1 - q_2)F_2} \\ &= \frac{R + q_1 F_1 / D + q_2 F_2 / D}{R + 1 - (1 - q_1)F_1 / D - (1 - q_2)F_2 / D} \end{aligned}$$

多股加料最小回流比



最小回流比取较大值作最小回流比！

9.5.4.3侧线出料



侧线出料使得出料口下段的下降液体流量和出料口上段的上升气体流量减少，故该段的操作线斜率小于顶部操作线斜率。

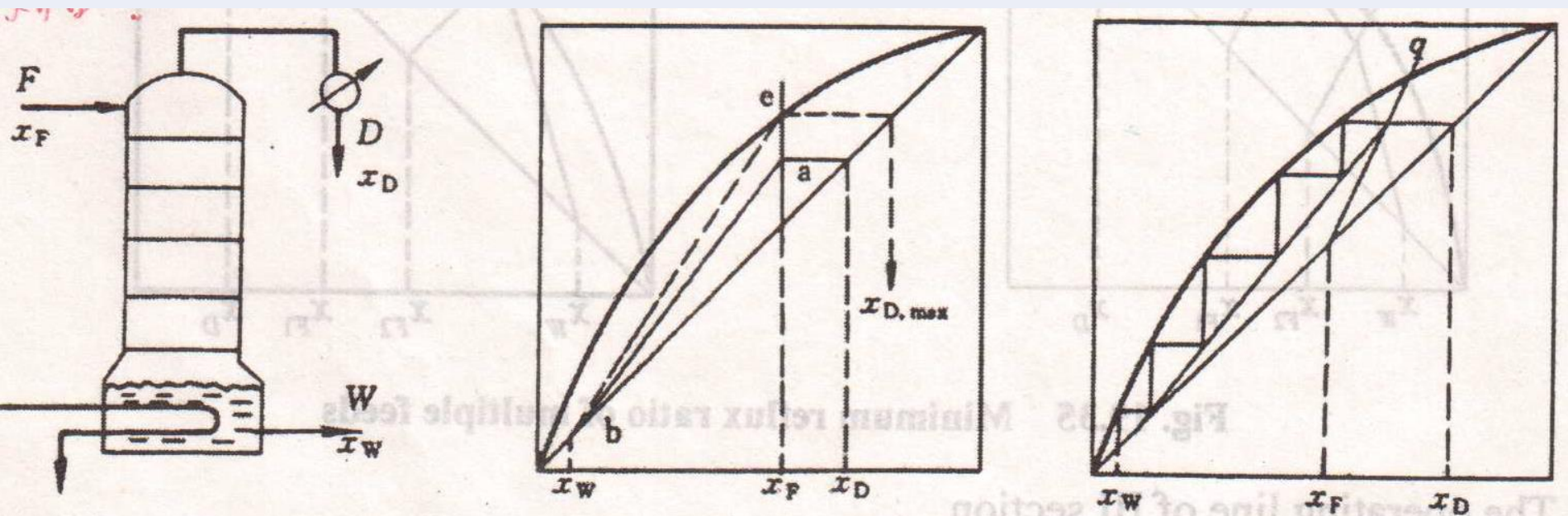
第II部分操作线

$$V_2 y = L_2 x + D x_D + S x_S$$

$$L_2 = RD - q_S S$$

$$V_2 = (R + 1)D + (1 - q_S)S$$

9.5.4.4回收塔(仅含提馏段) (1)不带回流



$$q = 1 \quad L = F \quad V = D$$

$$q > 1 \quad L = qF \quad V = D + (q - 1)F$$

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{Dx_D - Fx_F}{V}$$

V 减小, $\left(\frac{L}{V}\right)$ 增加, 板数增大, 板数达到无穷时

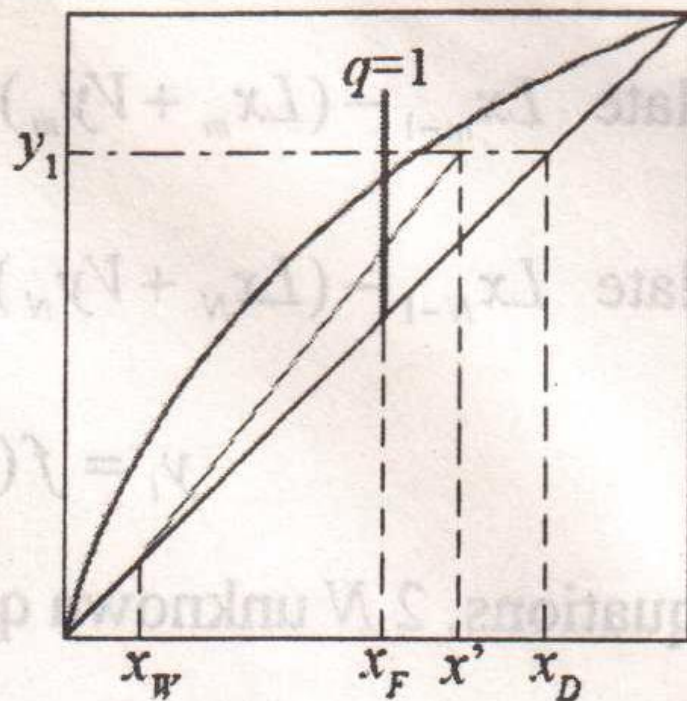
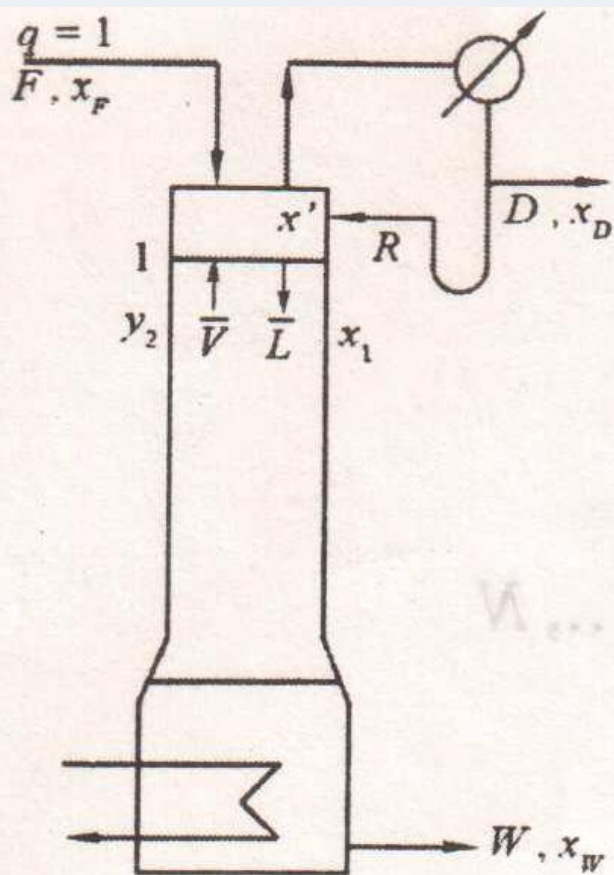
$$x_D = x_{D \max}$$

(2) 带回流

$$\bar{L} = RD + qF \quad \bar{V} = (R+1)D - (1-q)F$$

$$y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x_n + \frac{Dx_D - Fx_F}{\bar{V}} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x_n - \frac{Wx_W}{V}$$

泡点加料，泡点回流时



$$x' = \frac{Lx_D + Fx_F}{L + F} = \frac{RDx_D + Fx_F}{RD + F}$$

板数无穷时, $x_{D \max} = y = \frac{\alpha x'}{1 + (\alpha - 1)x'}$

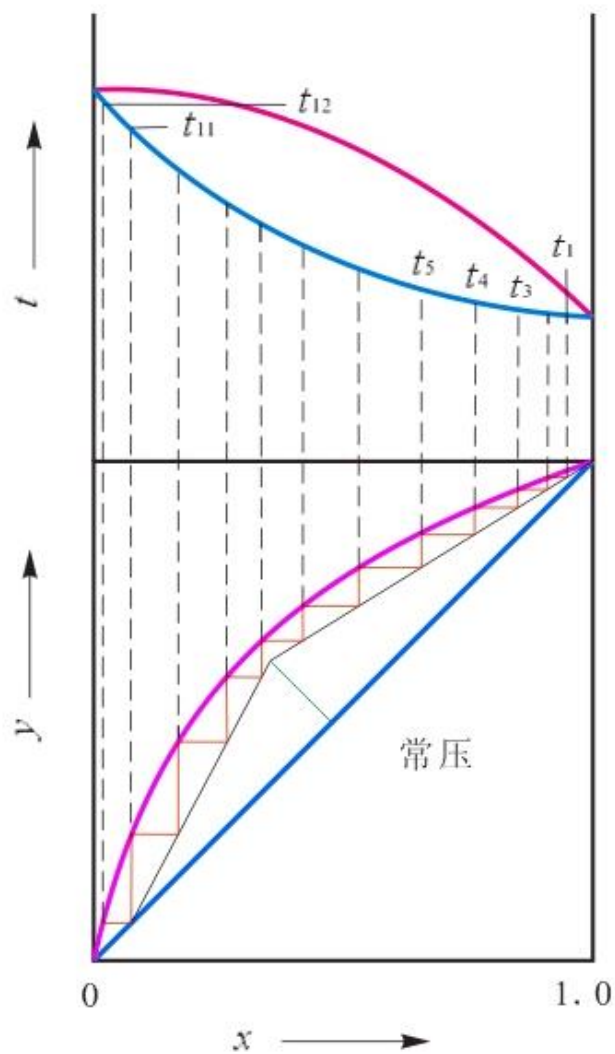
9.5.4.5平衡线为直线时理论板数解析计算
自学（不是不学）！切记！

9.6 双组分精馏的操作型计算

9.6.1 精馏塔的温度分布和灵敏板

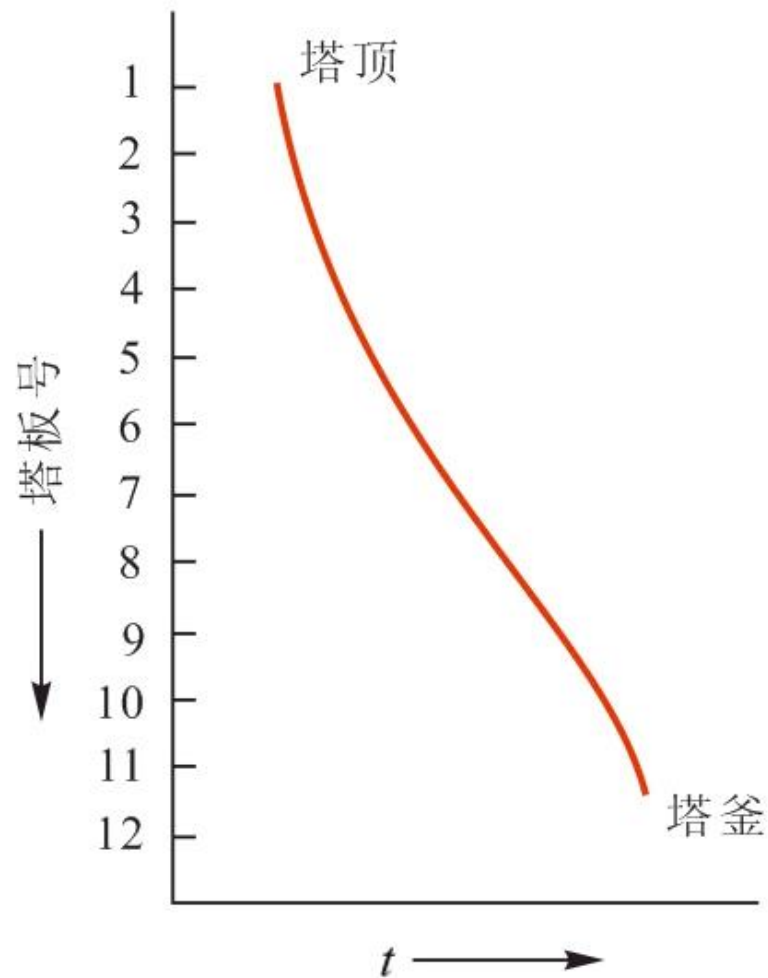
9.6.1.1 精馏塔的温度分布

$t_B = f(p, x)$, 各板 p , x 不同, 因而精馏塔存在温度分布。



(a)

精馏塔的温度分布

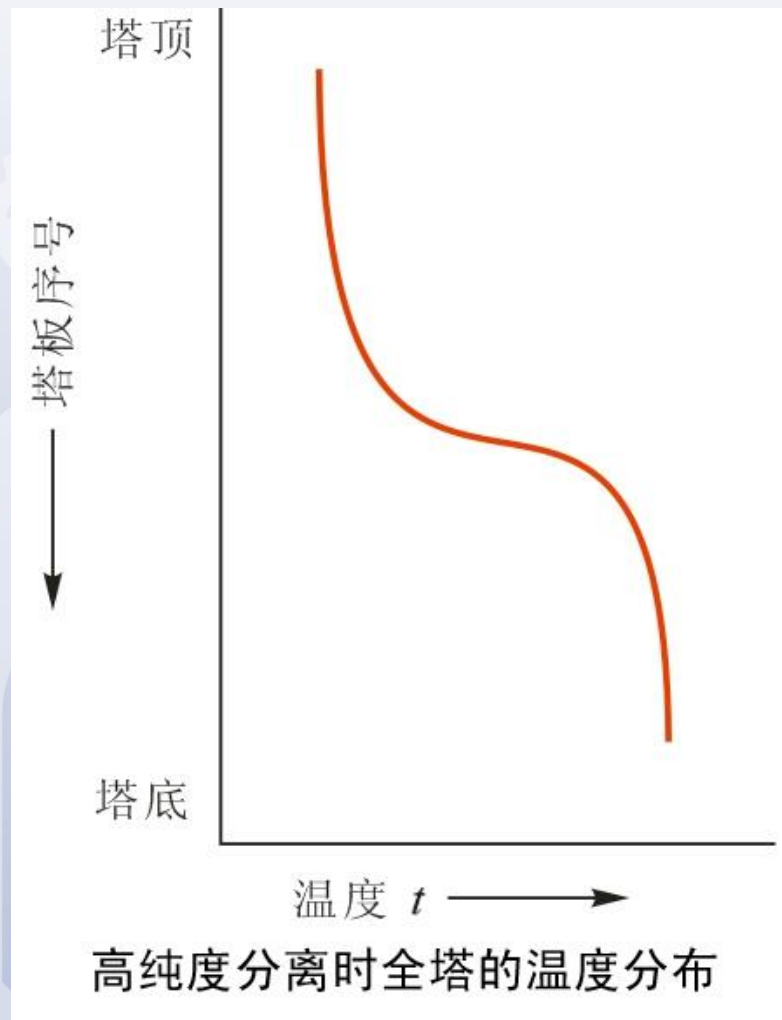


(b)

9.6.1.2 灵敏板

灵敏板：操作条件变动引起温度变化最为显著的塔板。

这些塔板的温度对外界干扰的反映最灵敏。



9.6.2 精馏过程的操作型计算

9.6.2.1 命题

已知： N_T ,加料板位置 m , 相平衡关系, x_F , q , R ,

规定： D/F 。

求取： x_D , x_W 及逐板的组成分布。

特点：(1) 变量众多且关系为非线性，须试差求解。

(2) 加料板位置（或其它操作条件）一般不满足最优化条件。

计算所用方程与设计时相同。以下仅作定性分析。

9.6.2.2 回流比增加对精馏结果的影响

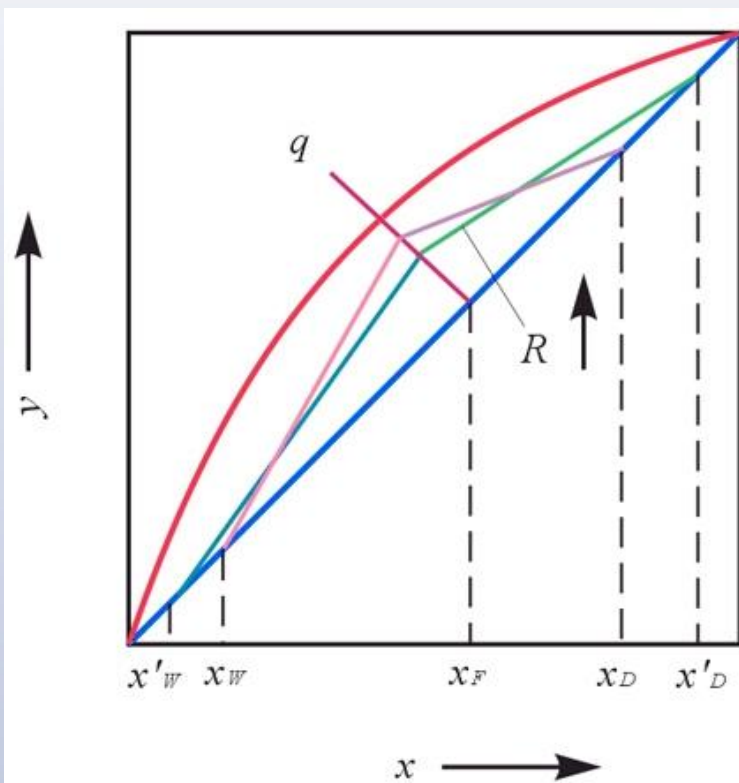
已知： N_T , m , α , x_F , q , D/F 一定, $R \uparrow$

求： x_D , x_W 的变化。

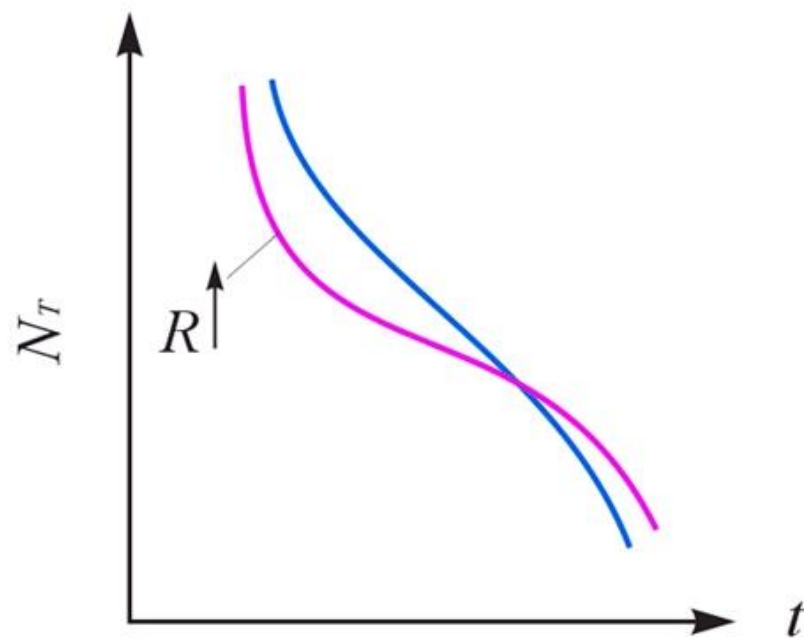
分析： $R \uparrow$, $\frac{L}{V} = \left(\frac{R}{R+1}\right) \uparrow$

$$\frac{\bar{L}}{\bar{V}} = 1 + \frac{W}{V} = \left[1 + \frac{F - D}{(R + 1)D - (1 - q)F} \right] \downarrow$$

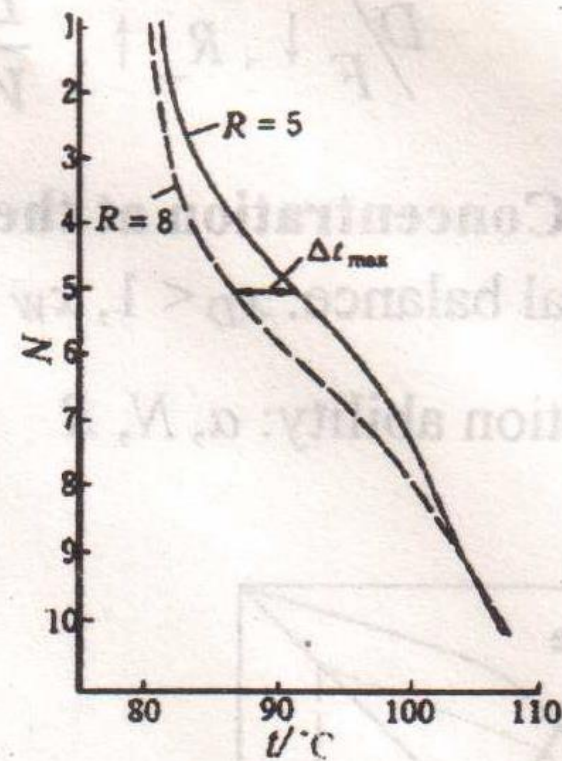
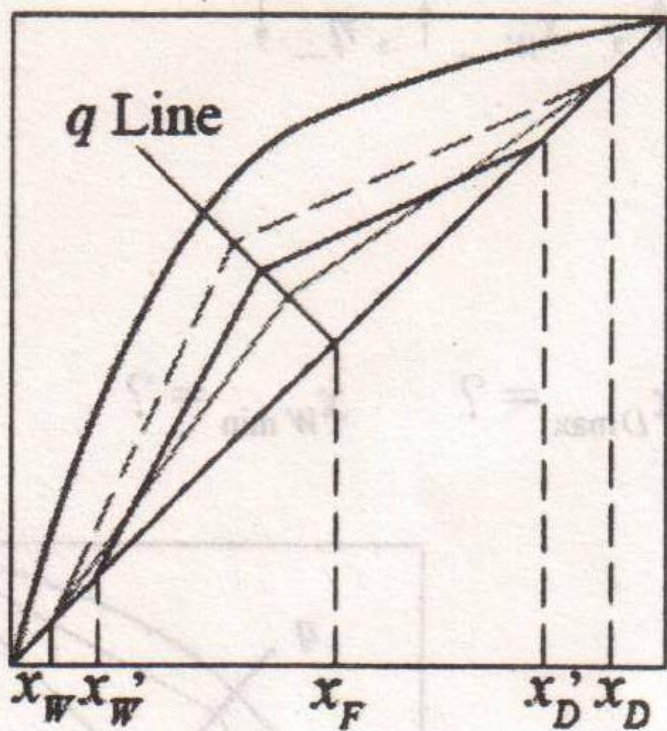
$\therefore x_D \uparrow, t_D \downarrow, x_W \downarrow, t_W \uparrow$



R 增加对 x_D 、 x_W 的影响



两种 R 时的温度分布



D/F 规定，籍 R 增加以提高 x_D 并非总是有效！

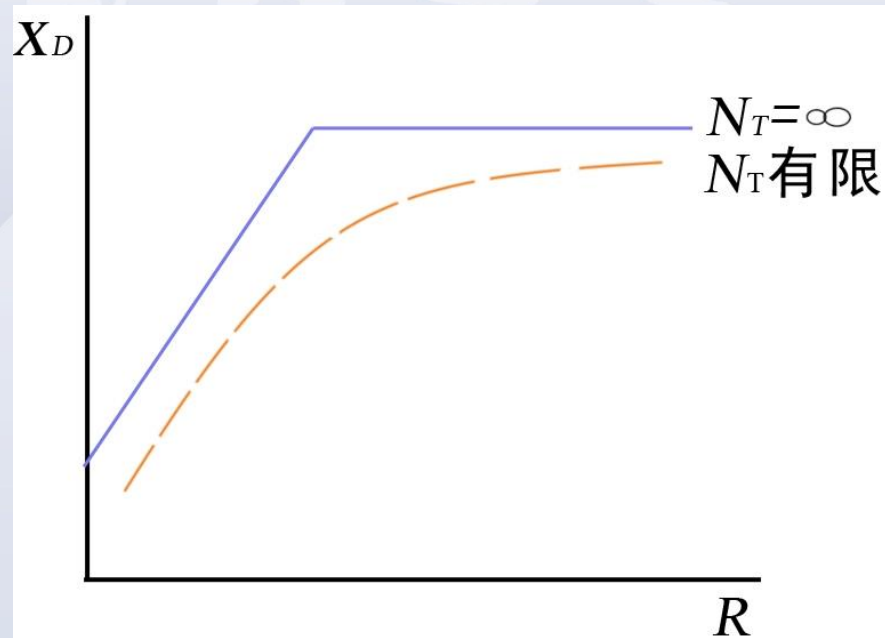
(1) x_D 的提高受全塔物料

衡算限制，极限值

$$x_D = \frac{Fx_F}{D} \quad ;$$

(2) x_D 的提高受精馏塔

分离能力的限制。



在回流比较小时, $R \uparrow, x_D \uparrow, x_D$ 受分离能力
(回流比) 的影响。

在回流比较大时, x_D 受物料衡算限制, $R \uparrow$,
 x_D 无明显变化, x_D 取决于采出率 D/F 。

$$D/F \leq x_F, x_{D\max} = 1.0$$

$$D/F > x_F, x_{D\max} = \frac{x_F}{D/F}$$

9.6.2.3 采出率增加对精馏结果的影响

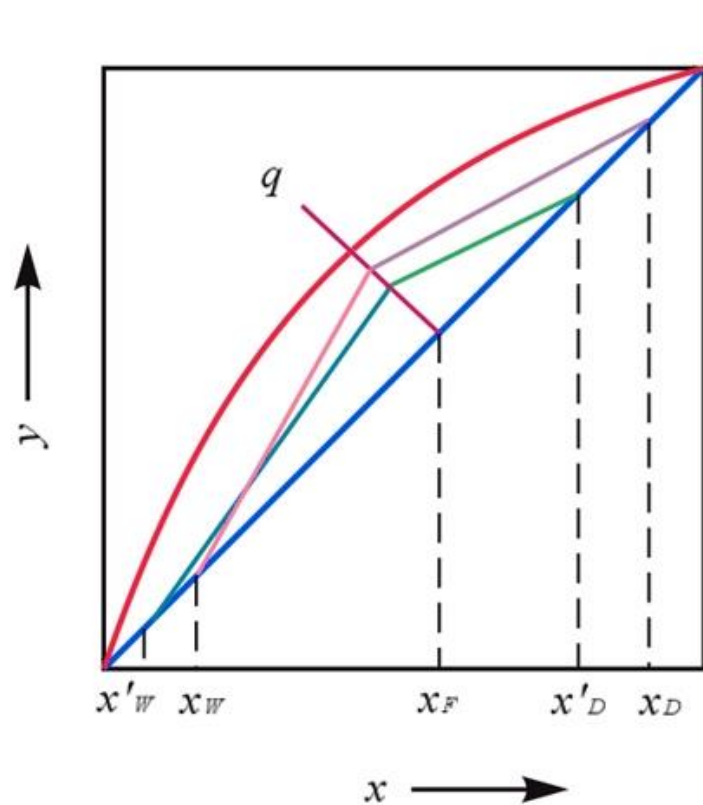
已知: $N_T, m, \alpha, x_F, q, R$ 一定, $D/F \uparrow$,

求: x_D, x_W 的变化,

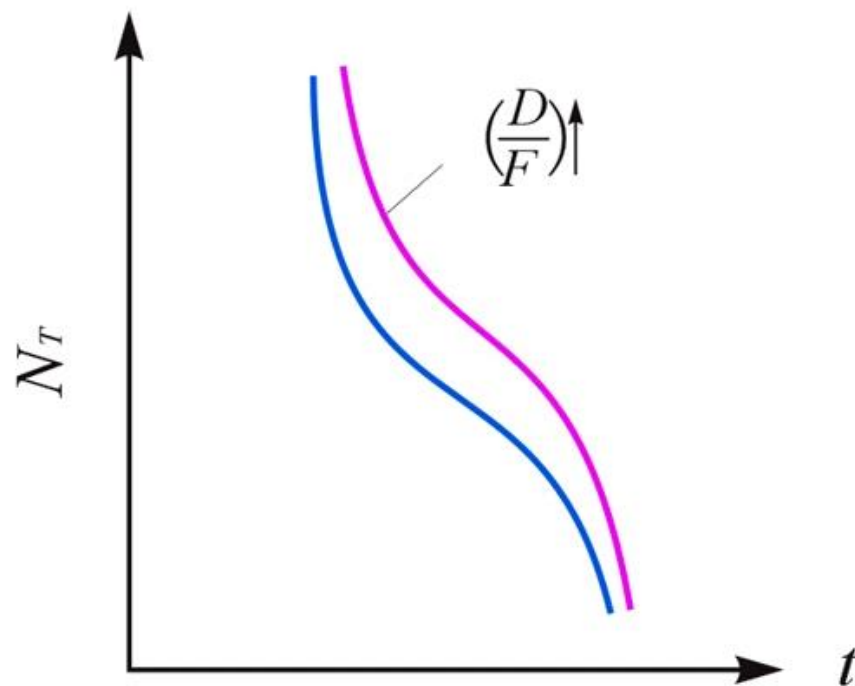
分析: $\frac{L}{V} = \left(\frac{R}{R+1}\right)$ 不变,

$$\frac{\bar{L}}{\bar{V}} = \left(1 + \frac{W}{\bar{V}}\right) = \left[1 + \frac{F - D}{(R+1)D - (1-q)F}\right] \downarrow$$

$\therefore x_D \downarrow, t_D \uparrow, x_W \downarrow, t_W \uparrow$



D/F 增加对 x_D 、 x_W 的影响



两种 D/F 时的温度分布

D/F减小，如何分析？

9.6.2.4 进料组成变动的影响

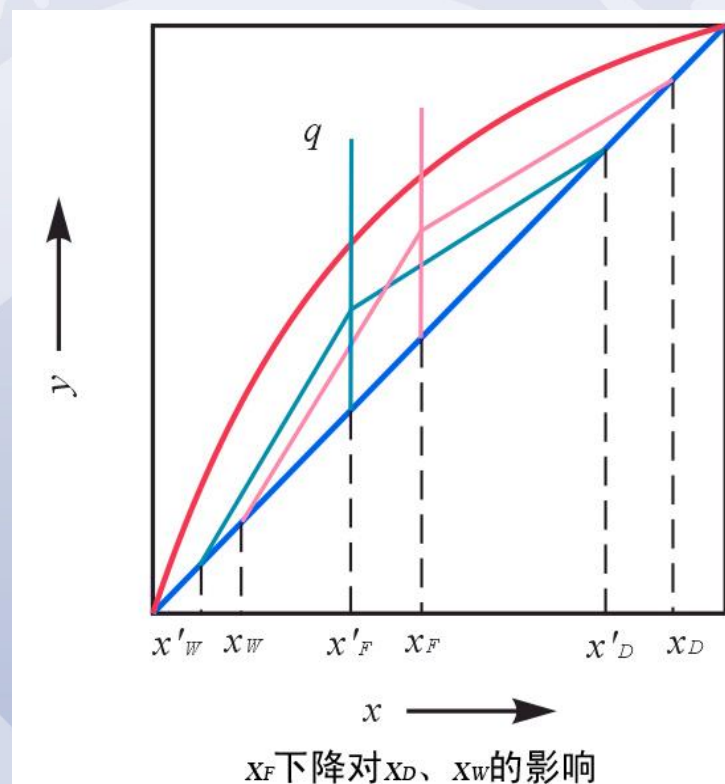
已知： $N_T, m, \alpha, q, R, D/F$ 一定, $x_F \downarrow$ 。

求： x_D, x_W 的变化。

分析： $L/V, \bar{L}/\bar{V}$ 不变，

$x_D \downarrow, x_W \downarrow$

加料板位置不一定最优。



9.7 间歇精馏

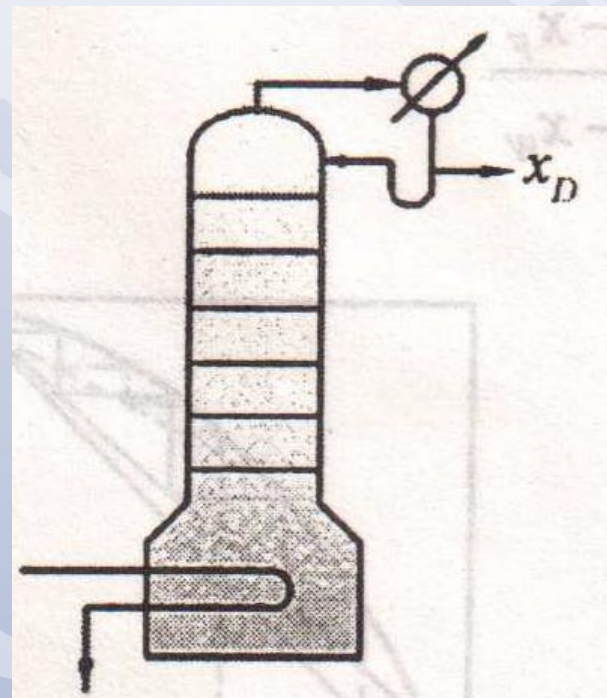
9.7.1 过程特点：(1)非定态；(2)无提馏段。

间歇精馏的最小回流比 大于连续精馏的最小回流比。连续精馏优于间歇精馏。

9.7.2 馏出液组成恒定的间歇精馏

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1}$$

已知： F , x_F , x_W , x_D ; 可
选择： R ; 求理论板数 N



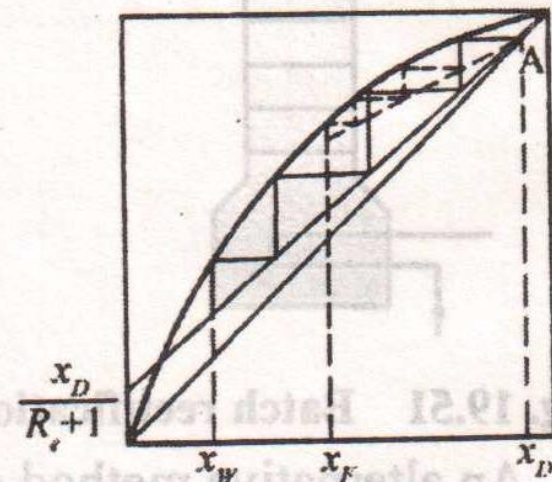
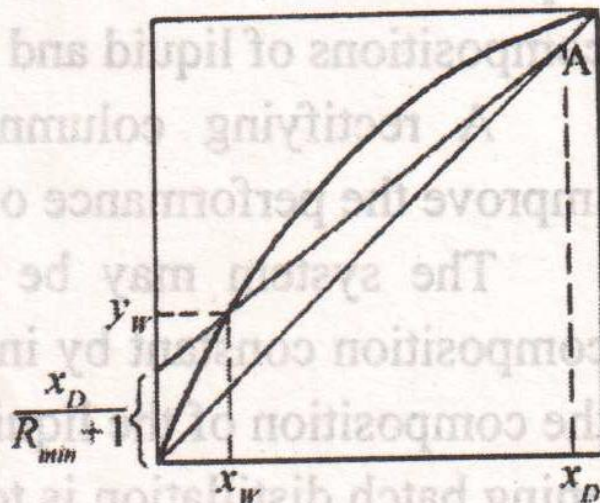
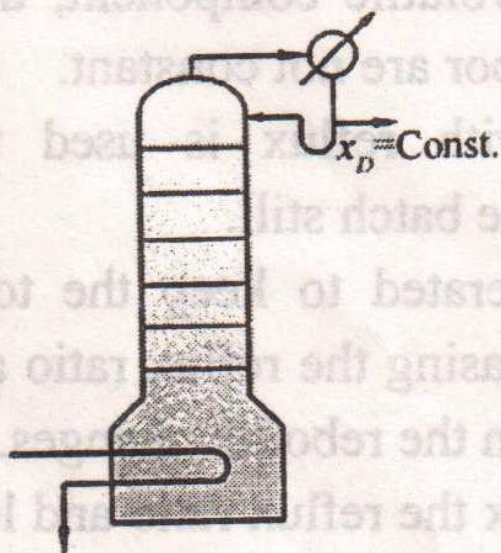
基准：终态时塔底组成 x_W ,

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_W}{y_W - x_W}$$

$$y_W = f(x_W) \quad x_F \rightarrow R_I \quad x \rightarrow R \quad x_W \rightarrow R_e$$

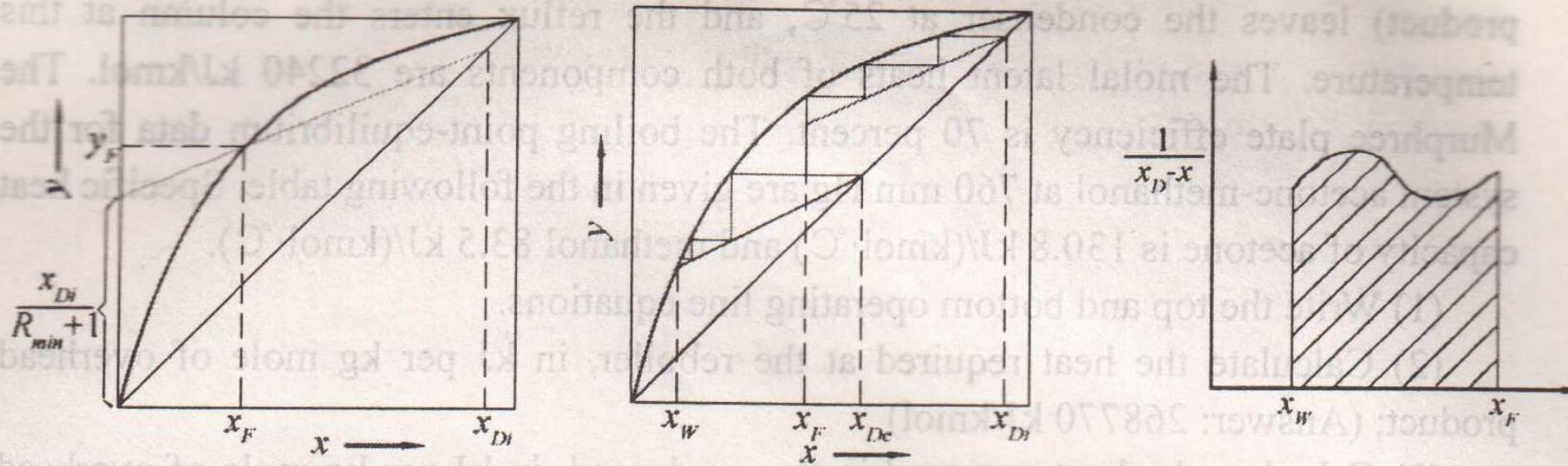
$$\ln \frac{W}{F} = \int_{x_F}^{x_W} \frac{dx}{x_D - x} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{d(x_D - x)}{x_D - x} = \ln \frac{x_D - x_F}{x_D - x_W}$$

$$\frac{W}{F} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_W}$$



9.7.3 回流比恒定时的间歇精馏

$$R_{\min} = \frac{x_{Di} - y_F}{y_F - x_F}$$



$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{x_D - x}$$

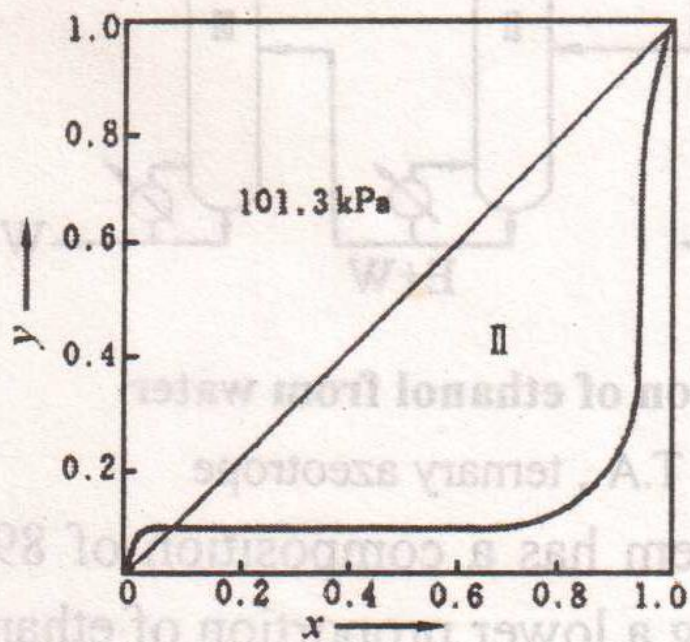
$$\frac{F}{D} = \frac{F x_F - W x_W}{x_D - x_F}$$

$$\frac{W}{F} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_W}$$

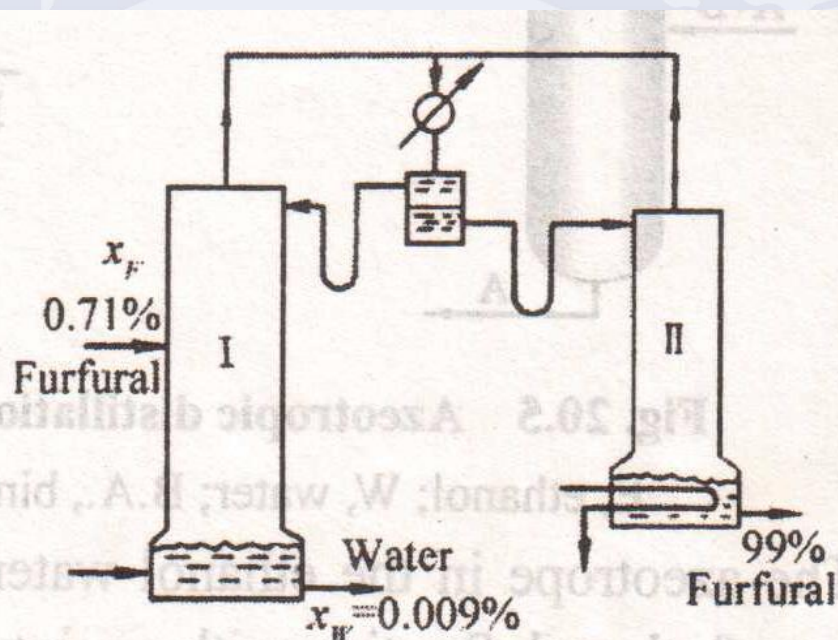
9.8恒沸精馏与萃取精馏

特殊精馏：常规精馏不能分离或板数太多，或回流比太大能耗极高等；常需加入第三组分（分离剂）！

9.8.1恒沸精馏

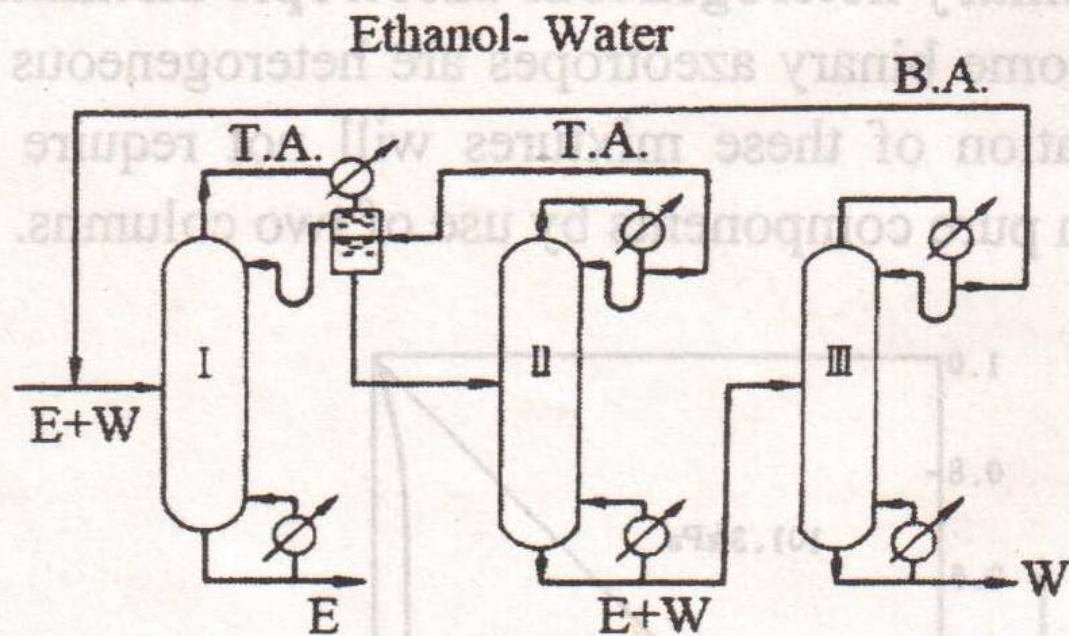
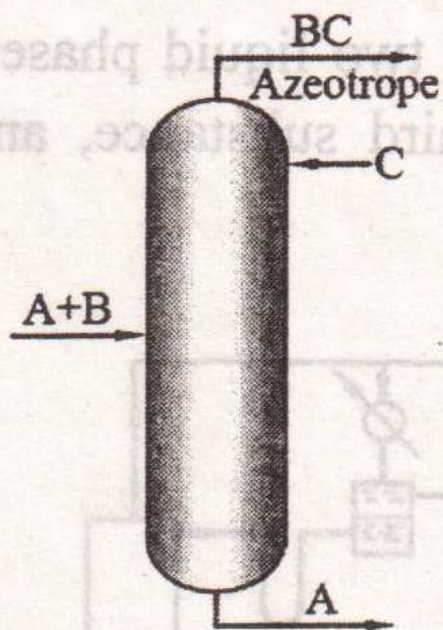


(a)



(b)

糠醛-水属于非均相恒沸精馏



乙醇-水溶液制无水乙醇

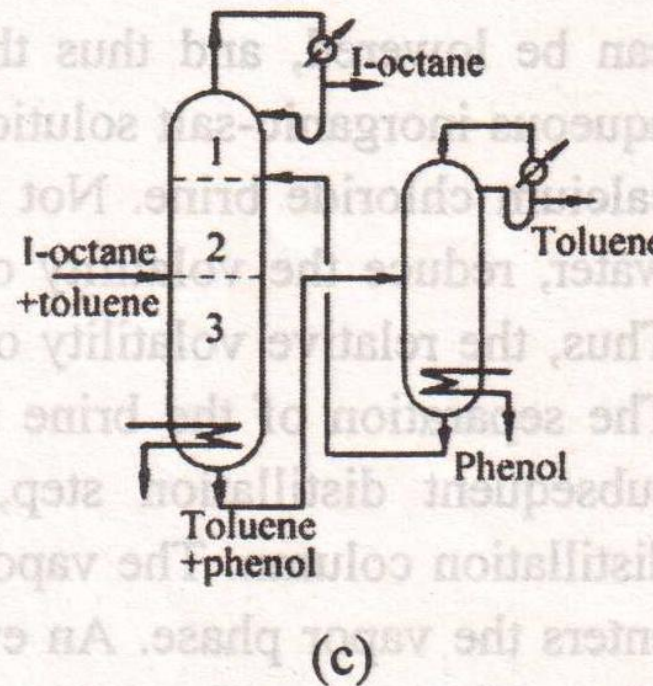
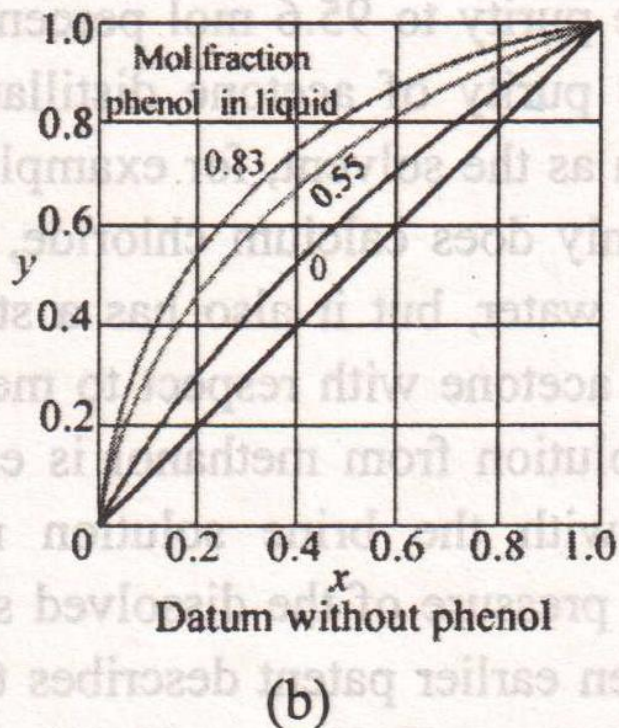
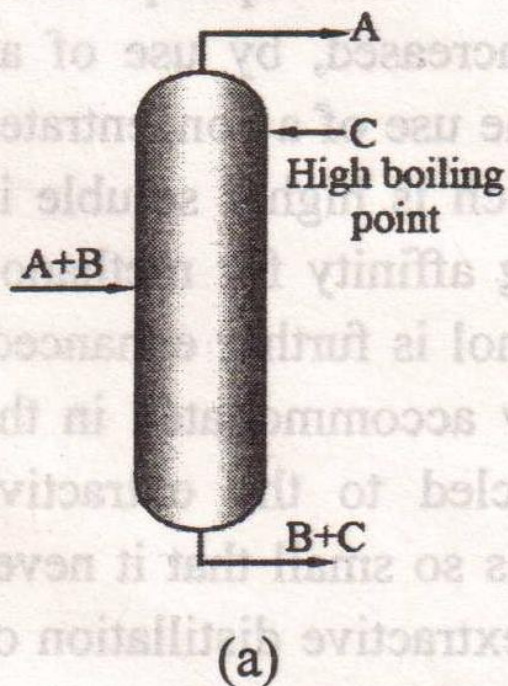
关键：**挟带剂的选择！**

挟带剂基本要求：

- (1) 形成最低恒沸物；
- (2) 形成的恒沸物易于分离；
- (3) 恒沸物中含挟带剂少。

9.8.2 萃取精馏

加入第三组分常称萃取剂；



萃取剂要求:

(1) 选择性高; (2) 挥发性小; (3) 足够的互溶度。

恒沸精馏与萃取精馏比较

共同点：加入第三组分；

不同点：

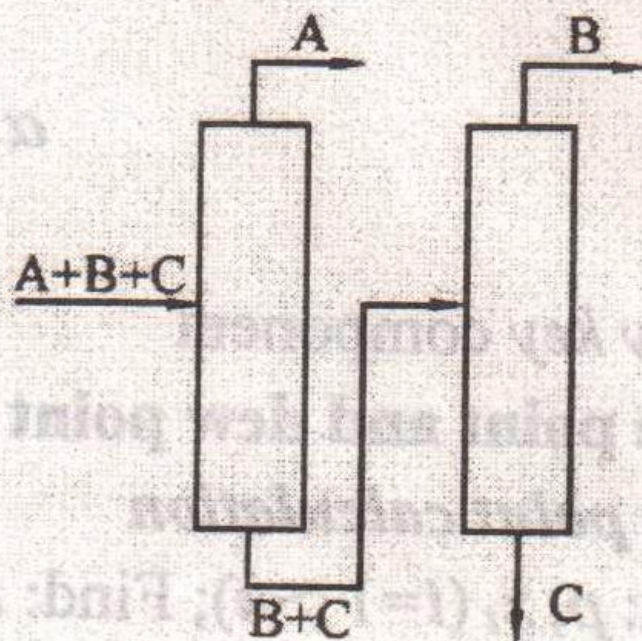
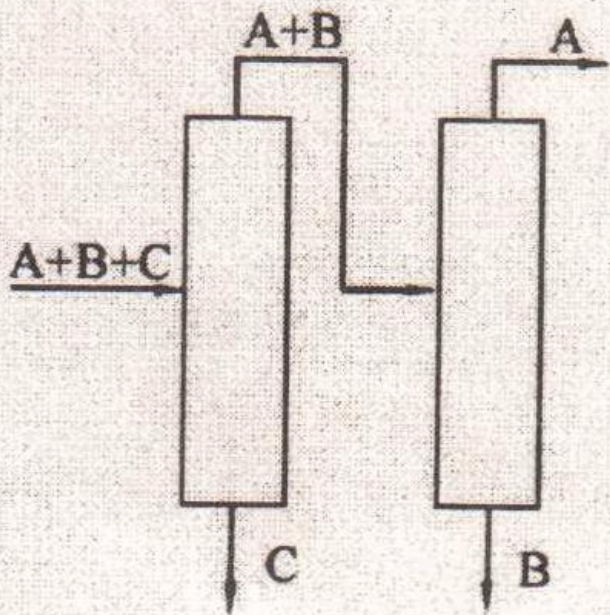
(1) 恒沸精馏须形成恒沸物，萃取精馏无此限制，故萃取精馏应用范围广；

(2) 塔顶排出添加剂，能耗大；

(3) 恒沸精馏可用于大规模生产，萃取精馏须连续加入萃取剂。

9.9多组分精馏

分离 n 组分，得到 n 种高纯度产品，需要 $n-1$ 个塔。
例如：分离三组分有2种流程；分离四组分需要3个塔，有5种流程；分离五组分需要4个塔，有14种流程。



普遍规则:

- (1) 每个塔中，序列分离点应使塔顶和塔底产品接近等摩尔量。
- (2) 把组分作为塔顶精馏馏分逐一除去(直接序列)。
- (3) 序列分离点按相对挥发度递减的顺序排列。
- (4) 序列分离点按所分离组分在进料液中摩尔含量递减的顺序排列。
- (5) 纯度要求高的产品最后分离。

多组分相平衡

$$p_i = py_i = p_i^0 x_i \gamma_i \quad y_i = p_i / p$$

相平衡常数和相对挥发度

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0 \gamma_i}{p} \quad y_i = \frac{p_i^0 x_i \gamma_i}{p} \quad \gamma_i = f(p, t, x_i)$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{p_i^0 \gamma_i}{p_j^0 \gamma_j}$$

泡点计算和露点计算

多组分物系的平衡蒸馏

总物料衡算 $F = D + W$

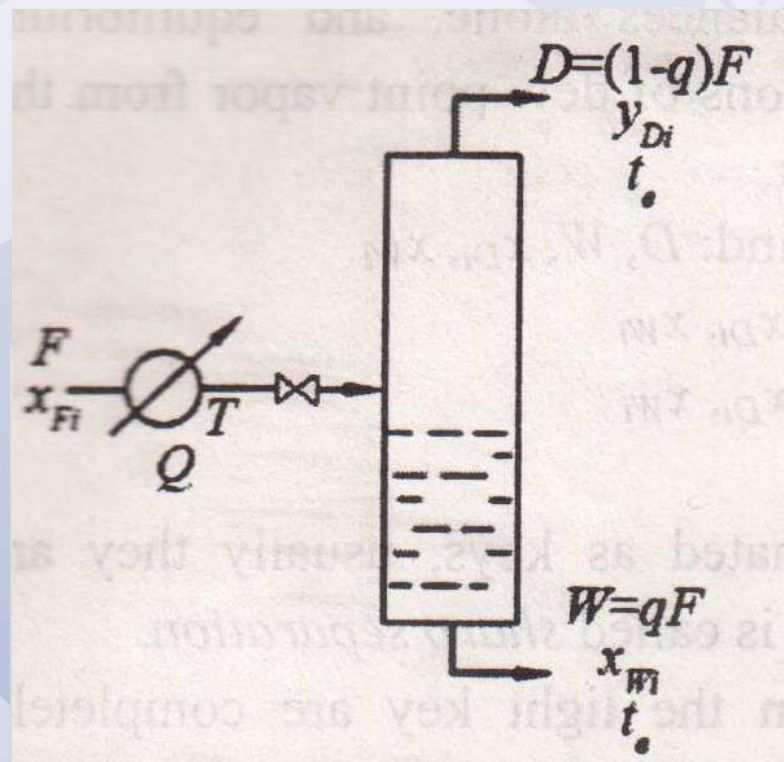
组分*i* 的物料衡算 $Fx_{Fi} = Dx_{Di} + Wx_{Wi} \quad (i = 1 \sim n-1)$

$$\frac{D}{F} = \frac{x_{Fi} - x_{Wi}}{y_{Di} - x_{Wi}} = (1-q) \quad \frac{W}{F} = q$$

$$x_{Fi} = (1-q)y_{Di} + qx_{Wi}$$

$$y_{Di} = K_i x_{Wi}$$

$$x_{Wi} = \frac{x_{Fi}}{K_i + q(1-K_i)} \quad (i = 1 \sim n-1)$$



热量衡算 $Q = Fc_p(T - t_F)$

$$Fc_p(T - t_e) = (1 - q)F\gamma$$

$$q = 1 - \frac{c_p}{\gamma}(T - t_e)$$

$$T = t_e + (1 - q)\frac{\gamma}{c_p}$$

9.9.3多组分精馏的关键组分和物料衡算

对分离起控制作用的组分称**关键组分**

$$F = D + W$$

$$Fx_{Fi} = Dx_{Di} + Wx_{Wi} \quad (i = 1 \sim n - 1)$$

$$\sum x_{Fi} = 1 \quad \sum x_{Di} = 1 \quad \sum x_{Wi} = 1$$

清晰分割法

尽管任意两个组分都可以被选作关键组分，但通常选择的两个关键组分按挥发度顺序排列是相邻组分。这种选择方法称为**清晰分割法**。