

# 《化工原理》

Principles of Chemical  
Engineering

任课教师：王 水

# 第六章 蒸 馏

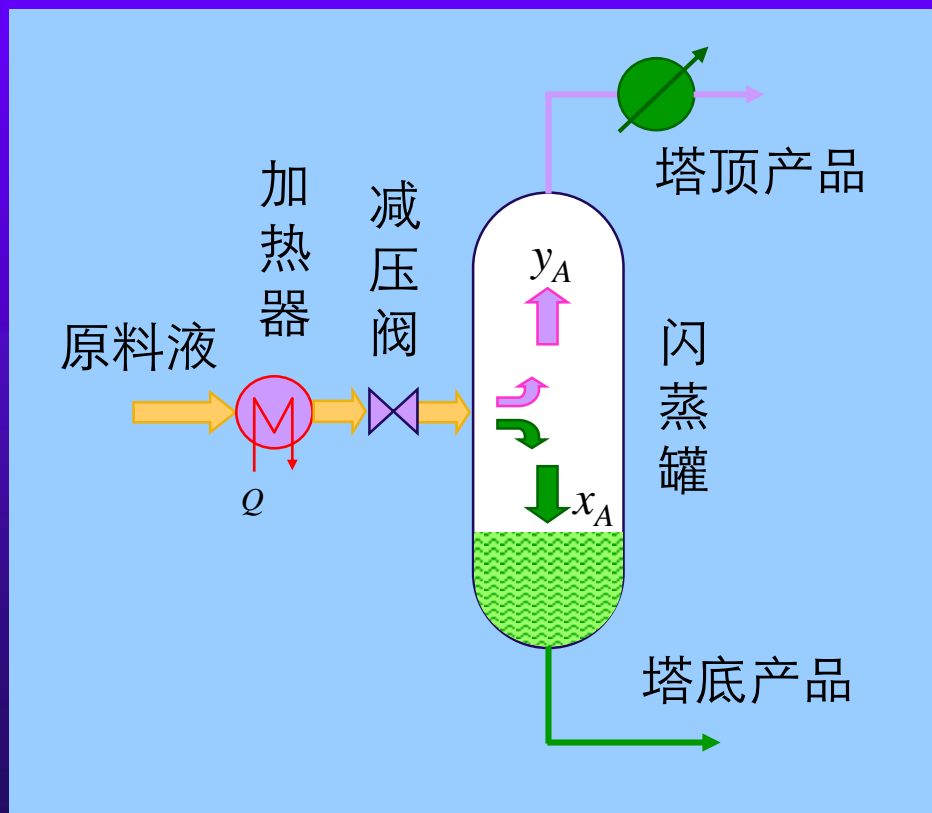
## Chapter 6 Distillation



乙烯厂环氧乙烷、乙二醇装置

## 概述 (Introduction)

**蒸馏分离操作：**利用液体混合物中各组分（component）挥发性（volatility）的差异，以热能为媒介使其部分汽化，从而在汽相富集轻组分，液相富集重组分，使液体混合物得以分离的方法。



$$y_A > x_A \quad \text{或} \quad \frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$$

## 概述（Introduction）

**蒸馏操作的用途：**许多生产工艺常常涉及到互溶液体混合物的分离问题，如石油炼制产品的切割，有机合成产品的提纯，溶剂回收和废液排放前的达标处理等等。分离的方法有多种，工业上最常用的是蒸馏或精馏。

**蒸馏分离操作实例：**石油炼制中使用的250万吨常减压装置





## 概述 (Introduction)

**简单蒸馏或平衡蒸馏：**一般用在混合物各组分挥发性相差大，对组分分离程度要求又不高的情况下。

**精馏：**在混合物组分分离纯度要求很高时采用。

**特殊精馏：**混合物中各组分挥发性相差很小，或形成恒沸液（azeotrope），难以或不能用普通精馏加以分离时，借助某些特殊手段进行的精馏。

**间歇精馏：**多用于小批量生产或某些有特殊要求的场合。

**连续精馏：**多用于大批量工业生产中。



## 概述 (Introduction)

**常压蒸馏：**蒸馏在常压下进行。

**减压蒸馏：**用于常压下物系沸点较高，使用高温加热介质不经济或热敏性物质不能承受的情况。减压可降低操作温度。

**加压蒸馏：**对常压沸点很低的物系，蒸汽相的冷凝不能采用常温水 and 空气等廉价冷却剂，或对常温常压下为气体的物系（如空气）进行精馏分离，可采用加压以提高混合物的沸点。

**多组分精馏：**例如原油的分离。

**双组分精馏：**例如乙醇-水体系的分离。

本章着重讨论常压下双组分连续精馏。其原理和计算方法可推广应用到多组分体系。



# 气液两相的接触方式

**连续接触（微分接触）：**气、液两相的浓度呈连续变化。如填料塔。



规整填料  
塑料丝网波纹填料



散装填料  
塑料鲍尔环填料

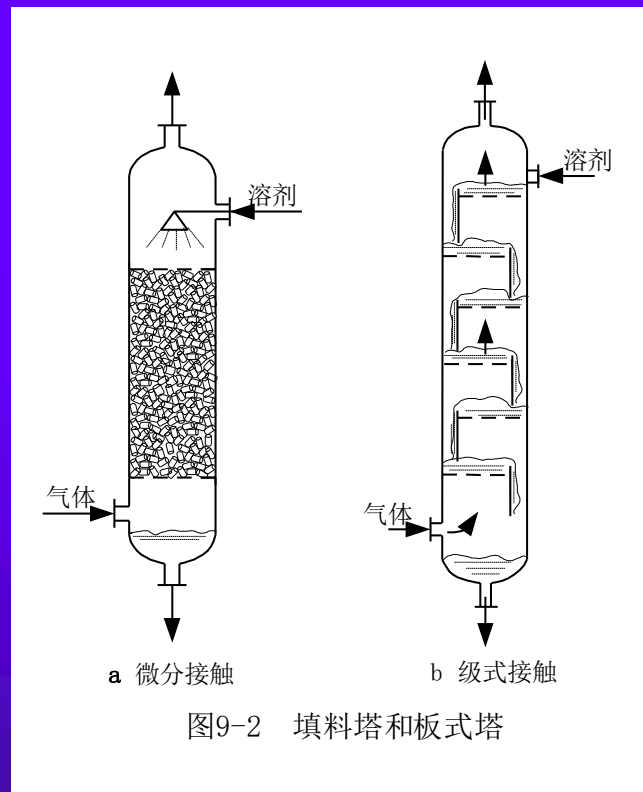
**级式接触：**气、液两相逐级接触传质，两相的组成呈阶跃变化。如板式塔。



DJ 塔盘



新型塔板、填料





## 双组分溶液的气液相平衡关系

### Vapor-liquid equilibria in binary systems

蒸馏分离的物系由加热至沸腾的液相和产生的蒸汽相构成。相平衡关系既是组分在两相中分配的依据，也为确定传质推动力所必需，是蒸馏过程分析和设计计算的重要基础。

#### 理想溶液的汽液平衡——拉乌尔 (Raoult) 定律

汽、液两相物系分为理想物系与非理想物系两大类。

**理想物系：**液相为理想溶液、汽相为理想气体的物系。

实验表明，理想溶液服从拉乌尔 (Raoult) 定律，理想气体服从理想气体定律或道尔顿分压定律。



## 理想溶液的汽液平衡——拉乌尔（Raoult）定律

根据拉乌尔定律，两组分物系理想溶液上方的平衡蒸汽压为

$$p_A = p_A^\circ x_A$$

$$p_B = p_B^\circ x_B$$

式中：  $p_A$ 、 $p_B$ —液相上方A、B两组分的蒸汽压，Pa；

$x_A$ 、 $x_B$ —液相中A、B两组分的摩尔分数；

$p_A^\circ$ 、 $p_B^\circ$ —在溶液温度  $t$  下纯组分A、B的饱和蒸汽压，  
为温度的函数，Pa。

溶液沸腾时，溶液上方的总压应等于各组分的分压之和，即

$$P = p_A + p_B = p_A^\circ x_A + p_B^\circ (1 - x_A)$$

$$x_A = \frac{P - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ}$$

泡点方程 (bubble-point equation)

## 理想溶液的汽液平衡——拉乌尔（Raoult）定律

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = f(p, t)$$

因  $p_A^0$ 、 $p_B^0$  取决于溶液沸腾时的（泡点）温度，所以上式实际表达的是一定总压下液相组成与溶液泡点温度关系。

已知溶液的泡点可由上式计算液相组成；反之，已知组成也可由上式算出溶液的泡点，但一般需试差。

式中纯组分 A、B 的饱和蒸汽压与温度的关系，通常用安托因（Antoine）方程表示：

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

$$x_A = \frac{P - \exp\left(A_1 + \frac{B_1}{t + C_1}\right)}{\exp\left(A_2 + \frac{B_2}{t + C_2}\right) - \exp\left(A_1 + \frac{B_1}{t + C_1}\right)}$$

A、B、C 为安托因常数，可由相关的手册查到。

## 理想溶液的汽液平衡——拉乌尔（Raoult）定律

当汽相为理想气体时

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

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{p_A^0 x_A}{P} + x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = y_A = \frac{p_A^0}{P} \cdot \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = f(p, t)$$

上式为一定总压下汽相组成与温度的关系式。

对一定组成的汽相而言该温度又称为露点(dew-point)，故上式又称为露点方程。

严格地说没有完全理想的物系。

对性质相近、分子结构相似的组分所组成的溶液，如苯-甲苯，甲醇-乙醇，烃内同系物等，可视为理想溶液；

若汽相压力不高，可视为理想气体，则物系可视为理想物系。

对非理想物系不能简单地使用上述定律。汽液相平衡数据可以通过分子模拟计算，但更多地依靠实验测定。

## 理想溶液的汽液平衡——拉乌尔（Raoult）定律

例1 计算压力下为101.3kPa，温度100℃时，苯（A）-甲苯（B）物系平衡时，苯和甲苯在液相和气相中的组成。

已知  $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，  $p_A^{\circ} = 179.2\text{ kPa}$      $p_B^{\circ} = 74.3\text{ kPa}$

解

$$x_A = \frac{p - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}} = \frac{101.3 - 74.3}{179.2 - 74.3} = 0.257$$

$$y_A = \frac{p_A^{\circ} x_A}{p} = \frac{179.2}{101.3} \times 0.258 = 0.456$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.257 = 0.743$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.456 = 0.544$$



## 汽液相平衡图 (equilibrium diagram)

根据相律(phase rule), 双组分两相物系自由度(degrees of freedom)为 2, 即相平衡时, 在温度、压强和汽、液两相组成四个变量中, 只有两个独立变量。

若物系的温度、压强一定, 汽、液两相的组成就一定; 若压强和任一相的组成一定, 则物系的温度和另一相组成将被唯一确定。

无论是否理想物系, 双组分汽、液相平衡关系总可由任一变量与另外两个独立变量(若固定其中的一个, 则只有一个独立变量)的函数关系来表达。



## 汽液相平衡图 (equilibrium diagram)

相图、相平衡常数或相对挥发度是蒸馏分析计算中常用的三种汽、液相平衡关系的表达方式。

对于双组分汽、液两相，当固定一个独立变量时，可用二维坐标中的曲线图来表示两相的平衡关系，称为相平衡图或简称相图。

若用 $y$ 、 $x$ 分别表示双组分汽液相中易挥发组分的摩尔分数，则相图有压强一定的温度-组成图 ( $T$ - $x(y)$ 图)、液相组成和汽相组成图 ( $x$ - $y$ 图)，以及温度一定的压强-组成图 ( $p$ - $x$ 图)。



# 汽液相平衡图 (equilibrium diagram)

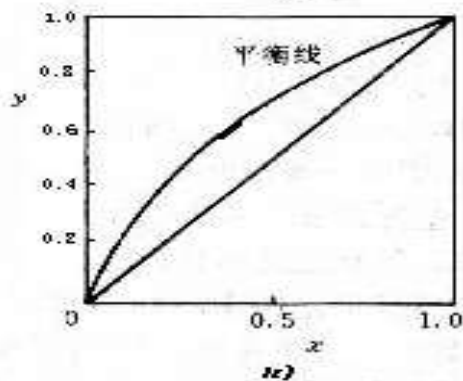
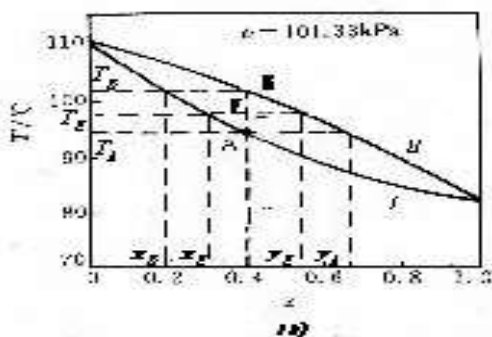
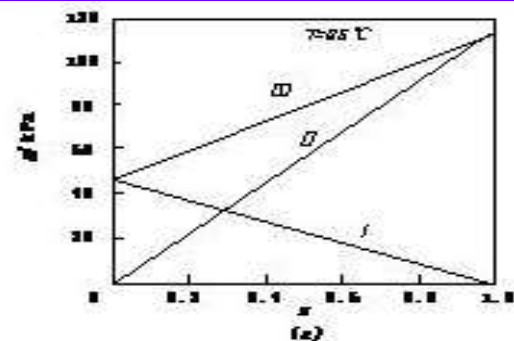


图10-2 苯-甲苯物系相图

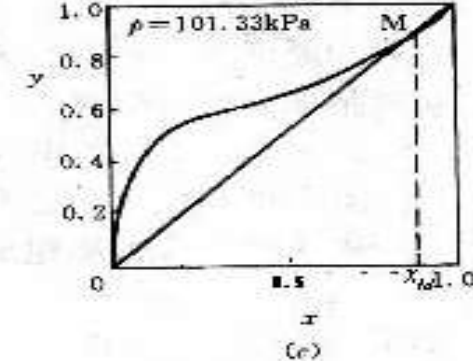
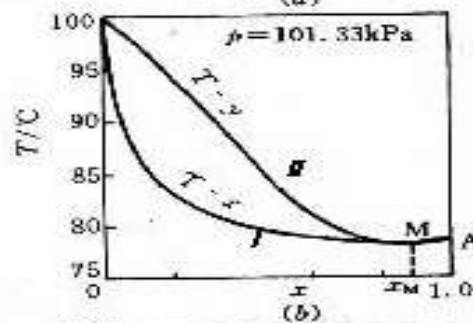
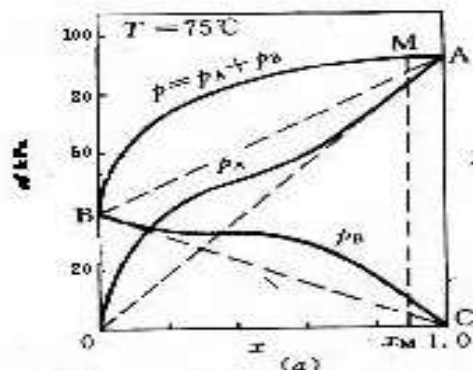


图10-3 乙醇-水物系相图

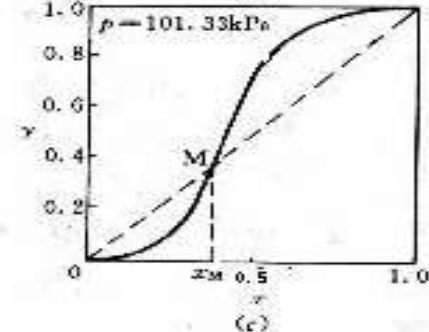
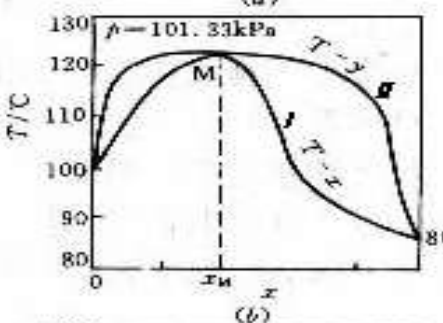
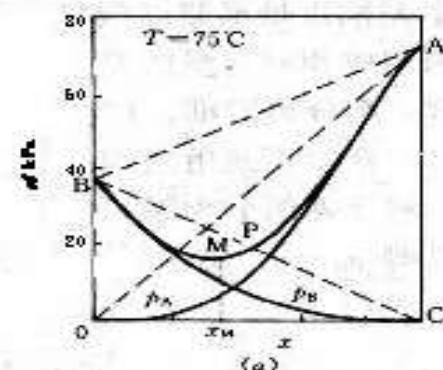


图10-4 硝酸-水物系相图

# 汽液相平衡图 (equilibrium diagram)

## $p$ - $x$ 图

$p$ - $x$  图中的曲线代表在温度一定的条件下，两相平衡时，组分在气相中的蒸汽压与其在液相中的摩尔分数的关系。

**理想溶液：** 组分分压和系统总压与液相组成的关系符合拉乌尔定律。例如：苯-甲苯体系，曲线①、②、③均为直线。

**非理想溶液：**

- (1) 正偏差溶液：组分在汽相中的分压比拉乌尔定律预计值大。例如乙醇-水体系（虚线为拉乌尔定律预计值）。
- (2) 负偏差溶液：组分在汽相中的分压比拉乌尔定律预计值小。例如硝酸-水体系。

# 汽液相平衡图 (equilibrium diagram)

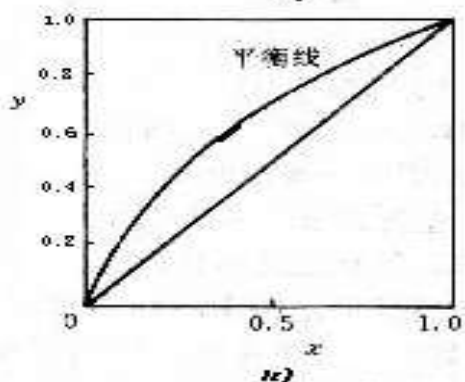
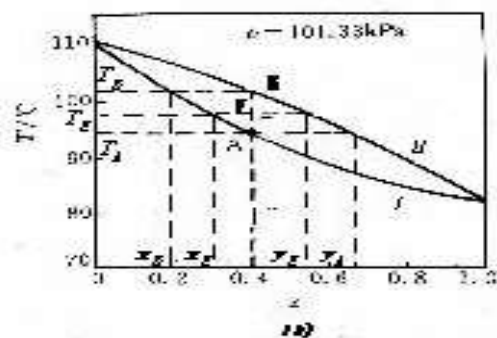
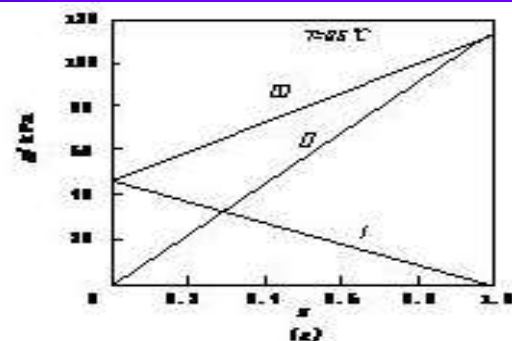


图10-2 苯-甲苯物系相图

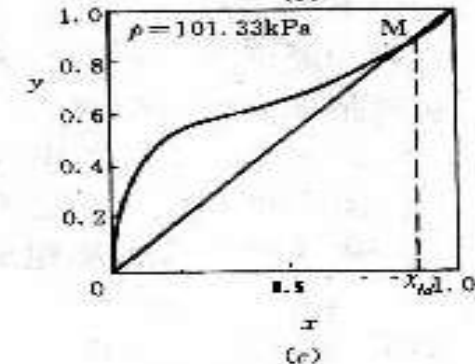
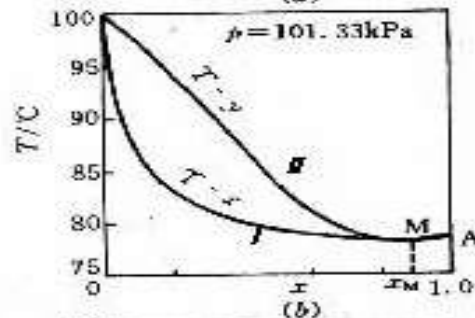
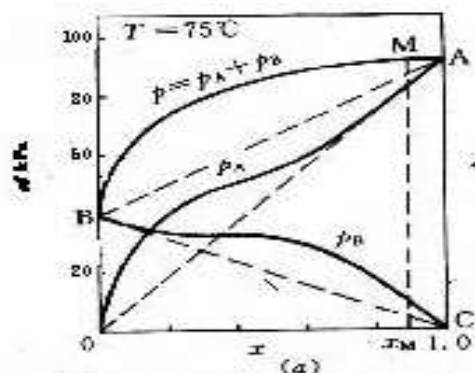


图10-3 乙醇-水物系相图

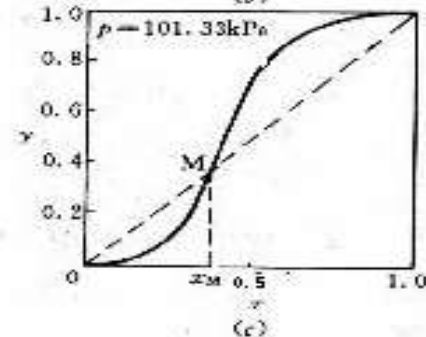
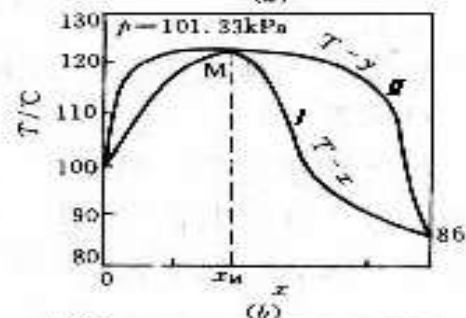
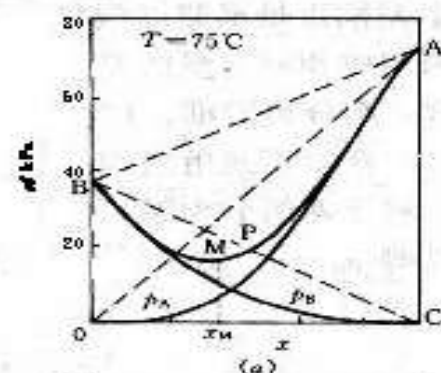


图10-4 硝酸-水物系相图

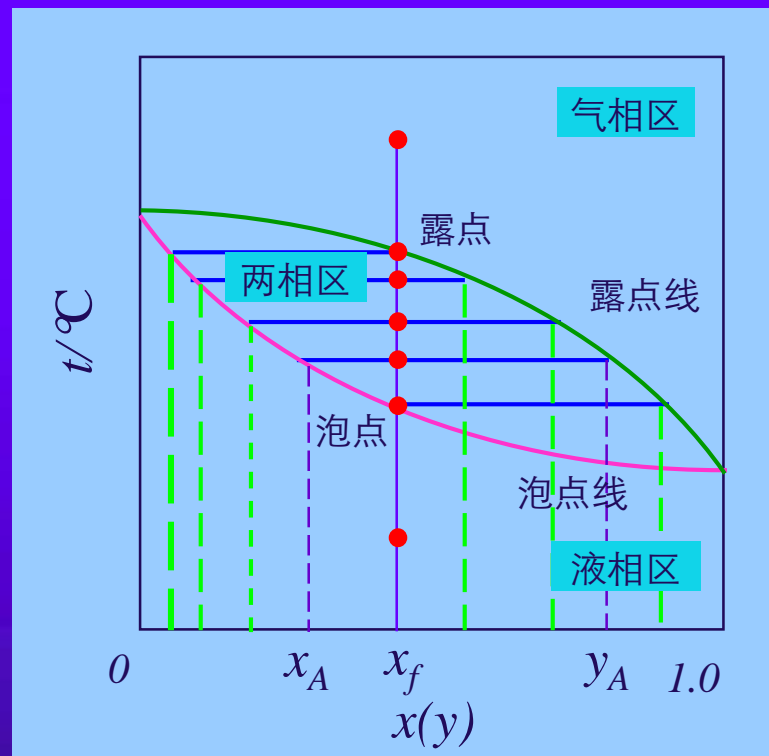
## $T-x(y)$ 图

$T-x(y)$  图代表的是在总压  $P$  一定的条件下，相平衡时汽（液）相组成与温度的关系（泡点线和露点线）。

在总压一定的条件下，将组成为  $x_f$  的溶液加热至该溶液的泡点  $t_b$ ，产生第一个气泡的组成为  $y_A$ 。

继续加热升高温度，物系变为互成平衡的汽、液两相，两相温度相同组成分别为  $y_A$  和  $x_A$ 。

当温度达到该溶液的露点，溶液全部汽化成为组成为  $y_A = x_f$  的气相，最后一滴液相的组成为  $x_A$ 。



## *Dew Point*





## $T-x(y)$ 图

乙醇-水溶液物系的泡点线和露点线在 M 点重合，该点溶液的泡点比两纯组分的沸点都低，这是因为该溶液为具有较大正偏差的溶液，组成在 M 点时两组分的蒸汽压之和出现最大值。M 点称为恒沸点，具有这一特征的溶液称为具有最低恒沸点的溶液。常压下，乙醇-水物系恒沸组成摩尔分数为 0.894，相应温度为  $78.15^{\circ}\text{C}$  (纯乙醇为  $78.3^{\circ}\text{C}$ )。

与之相反，硝酸-水溶液为负偏差较大的溶液，在硝酸摩尔分数为 0.383 时，两组分的蒸汽压之和最低， $T-x(y)$  图上对应出现一最高恒沸点 (M 点)，其沸点为  $121.9^{\circ}\text{C}$ 。此溶液称为具有最高恒沸点的溶液。

在恒沸点时汽液两相组成相同，因此用一般的蒸馏方法不能实现该组成下混合溶液的分离。



# 汽液相平衡图 (equilibrium diagram)

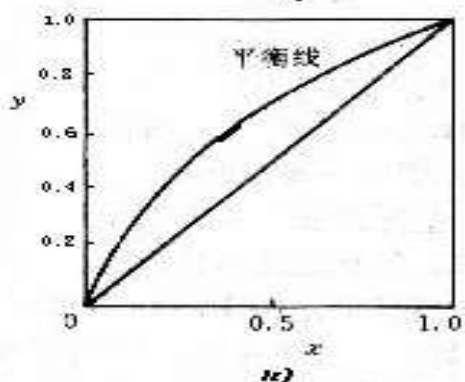
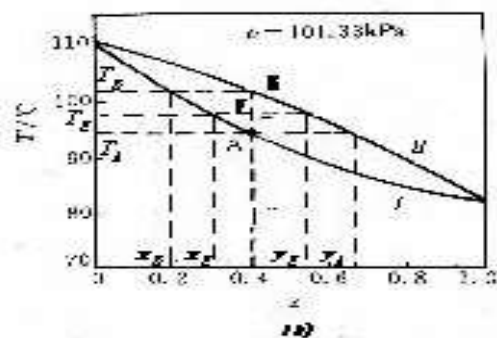
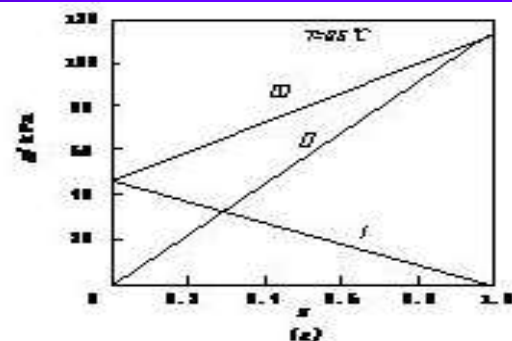


图10-2 苯-甲苯物系相图

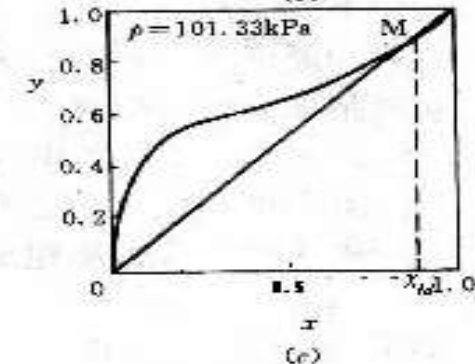
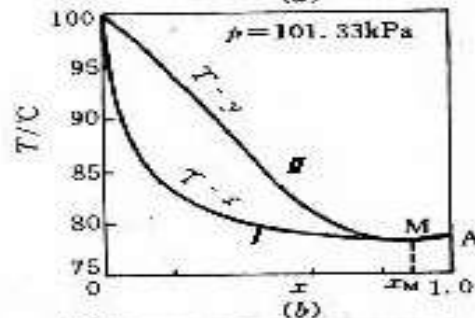
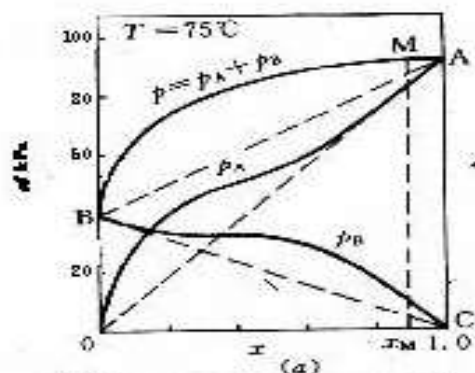


图10-3 乙醇-水物系相图

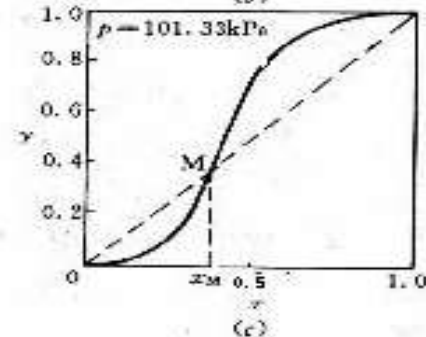
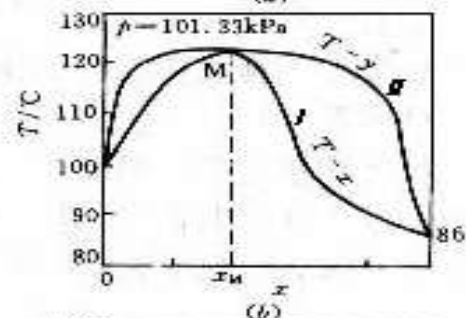
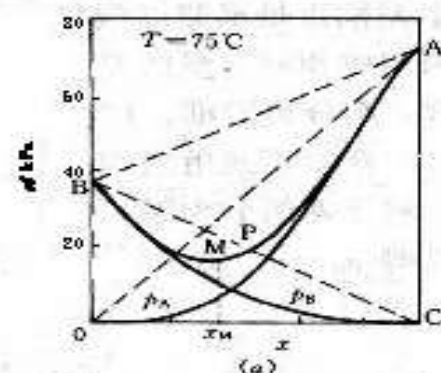


图10-4 硝酸-水物系相图

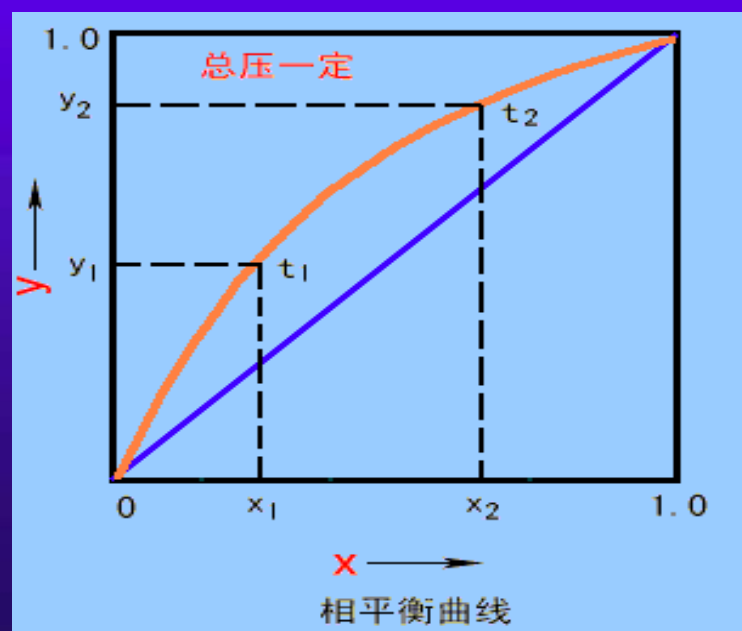
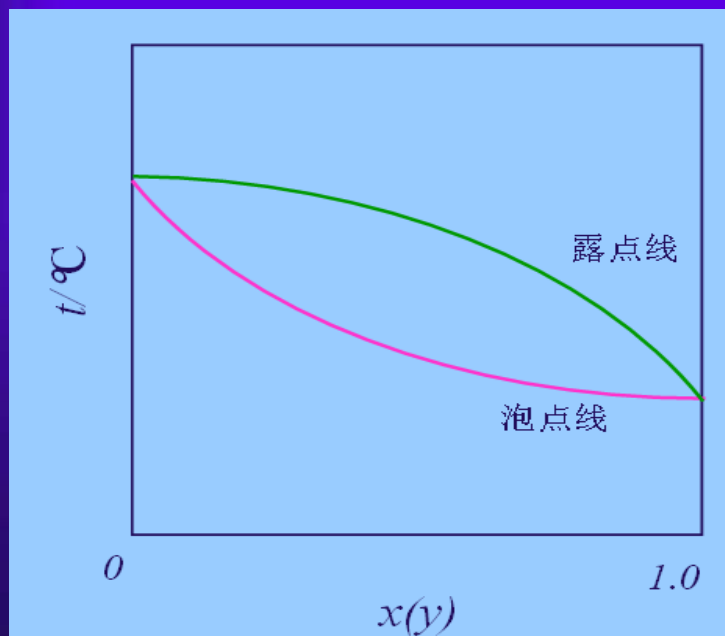
## $x$ - $y$ 图

$x$ - $y$  图中曲线代表在总压一定下，液相组成和与之成平衡的汽相组成的关系。

$x$ - $y$  图可通过  $T$ - $x(y)$  图作出，图中对角线 ( $y=x$ ) 为一参考线。

对于大多数溶液，两相平衡时， $y$  总是大于  $x$ ，故平衡线位于对角线上方。平衡线偏离对角线越远，表示该溶液越易分离。

恒沸点时， $x$ - $y$  线与对角线相交，该点处汽液相组成相等。



## $x$ - $y$ 图

【例5-1】苯（A）与甲苯（B）的饱和蒸气压和温度的关系数据如本题附表1所示。试利用拉乌尔定律和相对挥发度，分别计算苯-甲苯混合液在总压 $P$ 为101.33kPa下的气液平衡数据，并作出温度—组成图。该溶液可视为理想溶液。

温度, °C	80.1	85	90	95	100	105	110.6
$P_A^\circ$ , kPa	101.33	116.9	135.5	155.7	179.2	204.2	240.0
$P_B^\circ$ , kPa	40.0	46.0	54.0	63.3	74.3	86.0	101.33

解：以 $t=95^\circ\text{C}$ 为例，计算过程如下：

$$x = \frac{P - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{101.33 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.412$$

$$y = \frac{p_A^\circ}{P} x = \frac{155.7}{101.33} \times 0.412 = 0.63$$

## $x$ - $y$ 图

其它温度下的计算结果

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	85	90	95	100	105	110.6
$x$	1.000	0.780	0.581	0.412	0.258	0.130	0
$y$	1.000	0.900	0.777	0.633	0.456	0.262	0

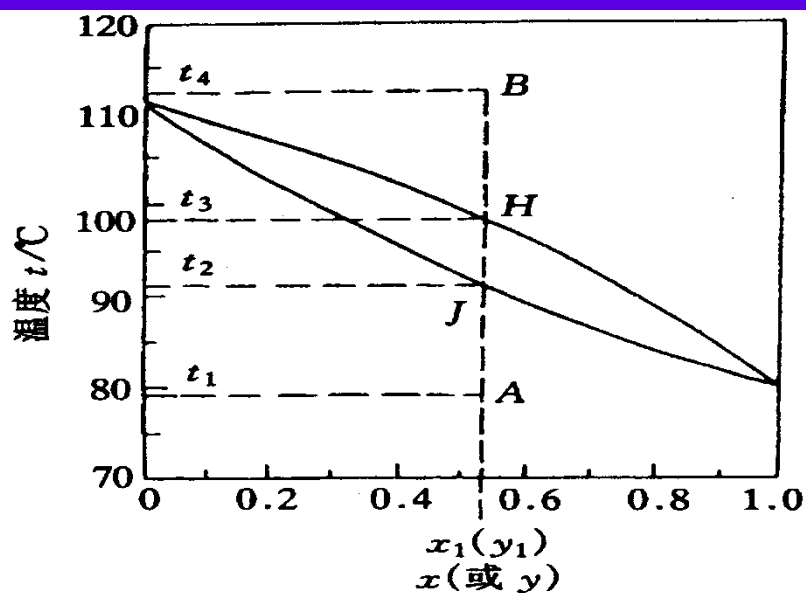


图 5-1 苯 - 甲苯混合液的  $t$ - $x$ - $y$  图

## 汽液平衡关系式的表示方法

拉乌尔定律是理想溶液汽液平衡关系的一种表达式。  
对一般的汽液两相物系平衡组成常用相平衡常数  $K$  或相对挥发度 (relative volatility)  $\alpha$  的关系式来表达。

### 相平衡常数 (distribution coefficient)

精馏计算中，通常用  $K_i$  示  $i$  组分的相平衡常数，其定义为

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

式中：  $y_i$  和  $x_i$  分别表示  $i$  组分在互为平衡的汽、液两相中的摩尔分数。

对于易挥发组分，  $K_i > 1$ ，即  $y_i > x_i$ 。

$K_i$  值越大，组分在汽、液两相中的摩尔分数相差越大，分离也越容易。

## 相平衡常数 (distribution coefficient)

气 (汽) 液相平衡时, 两相的温度、压强相等, 每个组分在两相中的逸度 (fugacity) 也相等, 即

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L$$

对非理想物系, 气 (汽)、液相的逸度服从下列方程:

$$\hat{f}_i^G = Py_i\phi_i$$

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

式中  $\phi_i$  — 气 (汽) 相  $i$  组分的逸度系数;

$\gamma_i$  — 液相  $i$  组分的活度系数;

$f_i^L$  — 纯液体  $i$  在系统温度、压力下的逸度。

$$f_i^L = p_i^0 \phi_i^0 \exp \left[ \frac{V_i^L (P - p_i^0)}{RT} \right]$$

波印丁 (Poynting)  
校正因子

式中  $p_i^0$  — 温度  $T$  下  $i$  组分的饱和蒸汽压;

$\phi_i^0$  — 纯组分  $i$  的逸度系数;

$V_i^L$  — 纯液体  $i$  的摩尔体积。



## 相平衡常数 (distribution coefficient)

Poynting 校正因子用来校正将液体由  $p_i^\circ$  压缩至  $P$  的影响。高压系统此项有重要影响，低压系统，此项接近1，其影响可忽略。

根据相平衡常数的定义

$$\hat{f}_i^G = Py_i\phi_i$$

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

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

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^L \gamma_i}{P \phi_i}$$

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L$$

式中  $\phi_i$ ,  $\gamma_i$  的计算分别与气（汽）相组成和液相组成有关，相平衡常数  $K$  不仅与系统温度、压强有关，也与相组成有关。要确定非理想物系相平衡关系有相当难度。

## 相平衡常数 (distribution coefficient)

当系统压力较低，气相近似为理想气体时，气相逸度系数  $\phi_i$  接近于1，波印丁因子也接近于1，有

$$K_i = \frac{p_i^0}{P} \gamma_i$$



液相为非理想溶液，汽相为理想气体的相平衡常数计算式

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^L \gamma_i}{P \phi_i}$$

$$f_i^L = p_i^0 \phi_i^0 \exp \left[ \frac{V_i^L (P - p_i^0)}{RT} \right]$$

若液相也为理想溶液，液相的活度系数就等于1，则

$$K_i = \frac{p_i^0}{P}$$

由  $K_i$  定义式，此式即为拉乌尔定律表达式。

对多组分物系汽液平衡关系的计算，应用相平衡常数比较方便，因而此方法在精馏计算中应用较广。

## 相对挥发度 (Relative volatility)

溶液中各组分的挥发性由**挥发度**来量衡，其定义为组分在汽相中的平衡蒸汽压与在液相中的摩尔分数的比值。

对双组分物系

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad v_B = \frac{p_B}{x_B}$$

$v_A$ 、 $v_B$ —溶液中 A、B 两组分的挥发度。对纯组分液体，其挥发度就等于该温度下液体的饱和蒸汽压。

溶液中两组分挥发度之比称为相对挥发度，用  $\alpha$  表示

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B}$$

低压气体  
道尔顿分压定律

$$\alpha = \frac{Py_A/x_A}{Py_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{K_A}{K_B}$$

$\alpha$  是相平衡时两个组分在汽相中的摩尔分数比与液相中摩尔分数比的比值，由其大小可以判断该混合液能否用蒸馏方法加以分离以及分离的难易程度。

## 相对挥发度 (Relative volatility)

$\alpha > 1$ , 表示组分 A 较 B 易挥发;

$\alpha$  值越大, 两个组分在两相中相对含量的差别越大, 越容易用蒸馏方法将两组分分离;

对双组分物系有  $y_B = 1 - y_A$ ,  $x_B = 1 - x_A$ , 代入并略去下标 A 可得

$$\alpha = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$



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

——相平衡方程

若  $\alpha = 1$ ,  $y_A = x_A$ , 此时不能用普通蒸馏方法分离该混合物。

若已知两组分的相对挥发度, 则可由上式确定平衡时汽液两相的组成。

## 相对挥发度 (Relative volatility)

对理想溶液，活度系数  $\gamma_i = 1$ ，遵循拉乌尔定律，组分的挥发度  $v = p^0$ ，所以

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} = \frac{p_A^0 x_A/x_A}{p_B^0 x_B/x_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

尽管组分的饱和蒸汽压随温度变化较大，但  $\alpha$  值随温度变化相对较小，因此在一定的温度范围内，对理想溶液常取  $\alpha$  的平均值用于相平衡的计算。

非理想溶液的  $\alpha$  值随温度有显著变化。

相对挥发度是双组分物系相平衡计算中最常采用的方法。

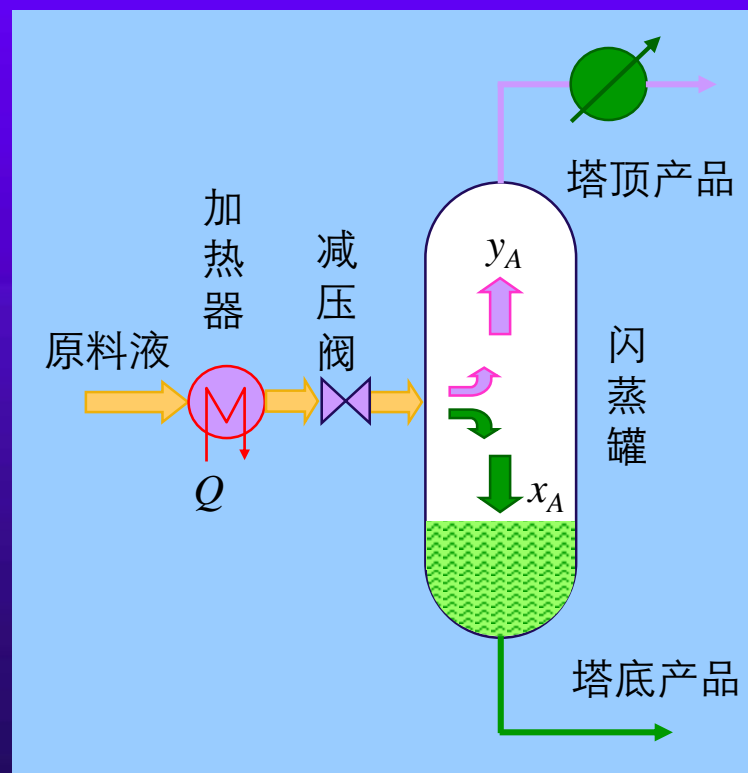
# 平衡蒸馏与简单蒸馏

## 平衡蒸馏

平衡蒸馏是液体的一次部分汽化或蒸汽的一次部分冷凝的蒸馏操作。

汽液相平衡数据的测定和生产工艺中溶液的闪蒸分离是平衡蒸馏的典型应用。

**闪蒸操作流程：**一定组成的液体物料被加热后经节流阀减压进入闪蒸室。液体因沸点下降变为过热而骤然汽化，汽化耗热使得液体温度下降，汽、液两相温度趋于一致，两相组成趋于平衡。由闪蒸室塔顶和塔底引出的汽、液两相即为闪蒸产品。





# 平衡蒸馏

对闪蒸过程可通过物料衡算、热量衡算以及相平衡数据建立起相关量之间的关系，从而求解所需参数。

下面以两组分混合液连续稳定闪蒸过程为例给予说明。

## 物料衡算

总物料衡算

$$F = D + W$$

易挥发组分的物料衡算

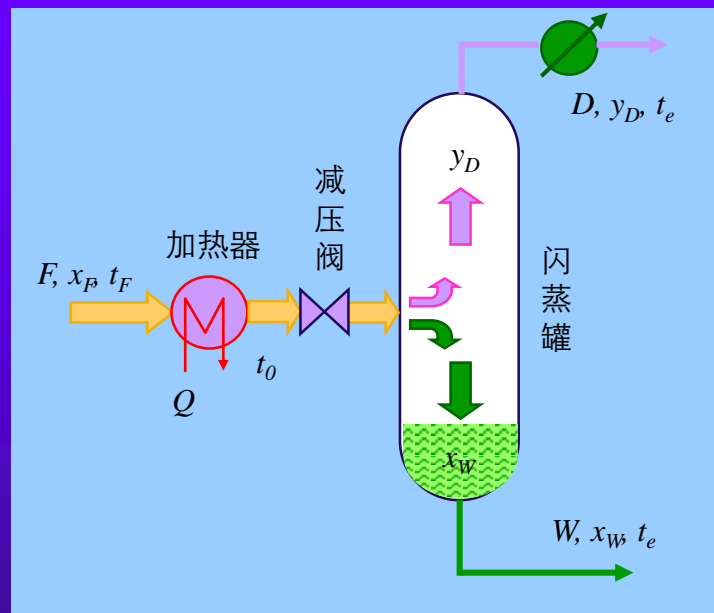
$$Fx_F = Dy_D + Wx_W$$

两式联立可得

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{y_D - x_W}$$

式中：  $F$ 、 $D$ 、 $W$  —— 分别为进料流率和出塔汽、液相产物的流率， $\text{kmol/s}$ ；

$x_F$ 、 $y_D$ 、 $x_W$  —— 分别为进料料液组成以及出塔汽、液相产物的摩尔分数。



# 平衡蒸馏

## 物料衡算

设液相产物占总加料量的分率为  $q$ ，即  $W/F=q$ ，则汽化率为  $D/F=(1-q)$ ，代入上式整理可得

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

汽化率与汽、液相组成的关系

## 平衡关系

平衡蒸馏过程可认为经部分汽化或部分冷凝后所得的汽、液两相呈平衡，即  $y_D \sim x_W$  符合平衡关系。若用相对挥发度来表示，则

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

若已知进料组成  $x_F$  和生产任务所要求的汽化率  $(1-q)$ ，结合物料衡算式可求得汽、液相组成  $y_D$ 、 $x_W$ 。

# 平衡蒸馏

## 热量衡算

料液由进料温度  $t_F$  升至  $t_0$  需供给的热量  $Q$  为

$$Q = FC_{pm}(t_0 - t_F)$$

闪蒸后，料液温度由  $t_0$  降至平衡温度  $t_e$ ，若不计热损失，则料液放出的显热全部用于料液的部分汽化，即

$$FC_{pm}(t_0 - t_e) = (1 - q)F\gamma$$

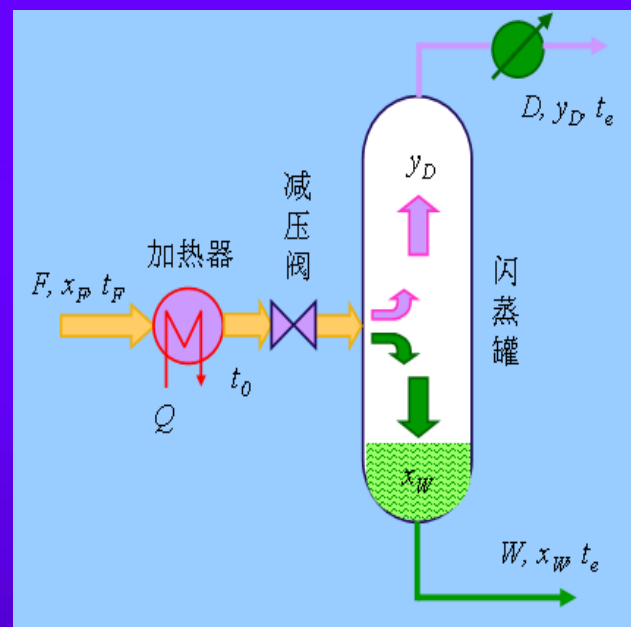
式中： $C_{pm}$ ——混合液的平均摩尔比热，kJ/(kmol·K)；  
 $\gamma$ ——平均摩尔汽化热，kJ/kmol。

由上式可得

$$t_0 = t_e + (1 - q) \frac{\gamma}{C_{pm}}$$

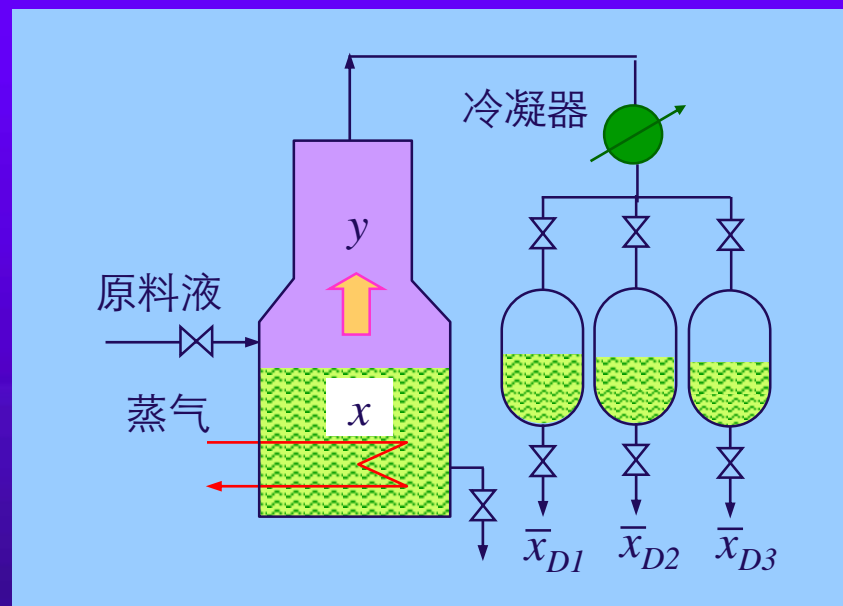
若  $q$  为已知，由物料衡算求得汽、液两相组成  $y_D$ 、 $x_W$  后，可由平衡关系（如温度-组成相图）求得  $t_e$ ，进而求得  $t_0$ 。

汽化量大，闪蒸前料液温度需加热至更高的  $t_0$  值。



# 简单蒸馏

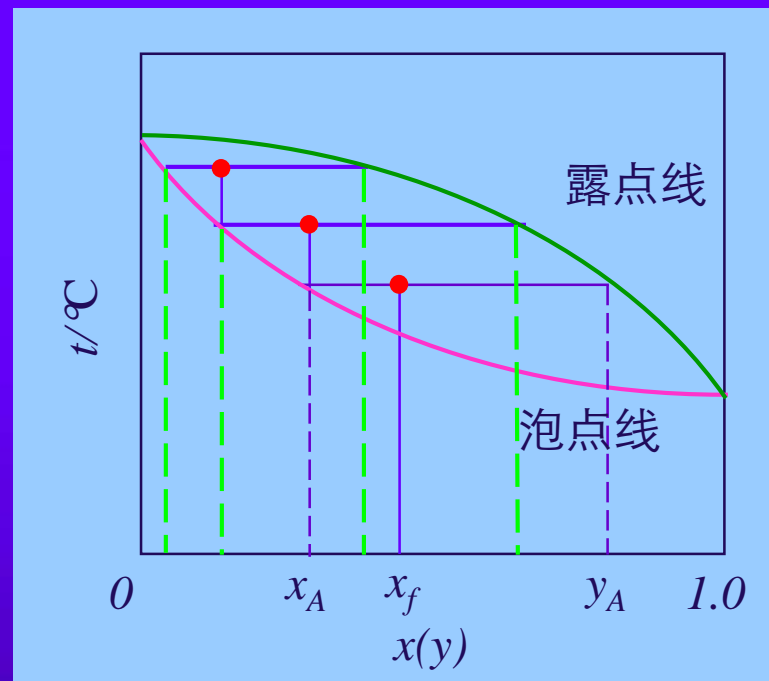
简单蒸馏也称微分蒸馏，为间歇非稳态操作（unsteady batch operation）。加入蒸馏釜的原料液持续吸热沸腾汽化，产生的蒸汽由釜顶连续引入冷凝器得馏出液产品。



**特点：**釜内任一时刻的汽、液两相组成互成平衡。蒸馏过程中系统的温度和汽、液相组成均随时间改变。

# 简单蒸馏

任一时刻，易挥发组分在蒸汽中的含量  $y$  始终大于剩余在釜内的液相中的含量  $x$ ，釜内组分含量  $x$  由原料的初始组成  $x_F$  沿泡点线不断下降直至终止蒸馏时组成  $x_E$ ，釜内溶液的沸点温度不断升高，蒸汽相组成  $y$  也随之沿露点线不断降低。



简单蒸馏的分离效果很有限，工业生产中一般用于混合液的初步分离或除去混合液中不挥发的杂质。

**简单蒸馏的过程特征：**任一瞬时釜内的汽、液相互成平衡。过程计算与平衡蒸馏并无根本差异，均以物料衡算式、热量衡算式以及相平衡关系作为计算的基本依据。操作为非稳态，需在一微元时间段  $d\tau$  内进行衡算。

## 简单蒸馏

设  $d\tau$  时间内塔顶引出的蒸汽量为  $dV$ ，釜液变化量为  $dW$ ；  
 $\tau$  时刻釜内液体量为  $W$ ，汽、液相组成为  $y$ 、 $x$ ；  
 $\tau + d\tau$  时刻釜内液体量及组成为  $W + dW$  及  $x + dx$ 。  
在  $d\tau$  时间内由物料衡算可得

$$dV = -dW$$

$$Wx = (W + dW)(x + dx) + ydV$$

整理上两式，并略去高阶微分  $dx$ 、 $dW$  项，得

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y - x}$$

$$Wx = Wx + xdW + Wdx + dWdx + ydV$$

在操作初始的  $W_1$ 、 $x_1$  至终止时刻的  $W_2$ 、 $x_2$  间积分得

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

式中  $y$  与  $x$  互成平衡，只要有汽、液两相的平衡关系，就可积分得到任意时刻釜液量与组成的关系式。



# 简单蒸馏

如果在  $x_1$  到  $x_2$  的操作范围内，相对挥发度  $\alpha$  可视为常数，即相平衡关系为

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

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

积分可得：

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

釜液由  $W_1$  减少  $W_2$ ，釜内蒸馏出的液量  $D$  (kmol) 及平均组成  $\bar{x}_D$  可根据整个过程的物料衡算求得。

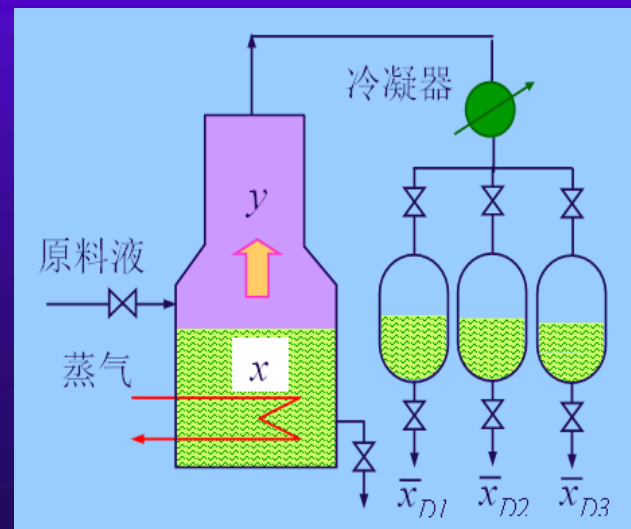
总物料衡算

$$D + W_2 = W_1$$

易挥发组分的衡算

$$D\bar{x}_D + W_2x_2 = W_1x_1$$

两式联解即可求得  $D$  和  $\bar{x}_D$ 。



## 简单蒸馏

**例 2** 对某两组分理想溶液进行简单蒸馏，已知 $x_F=0.5$ （摩尔分率），若汽化率为60%，试求釜残液组成和馏出液平均组成。已知常压下该混合液的平均相对挥发度为2.16。

解：设原料液量为100kmol，则

$$D = 100 \times 0.6 = 60 \text{ kmol}$$

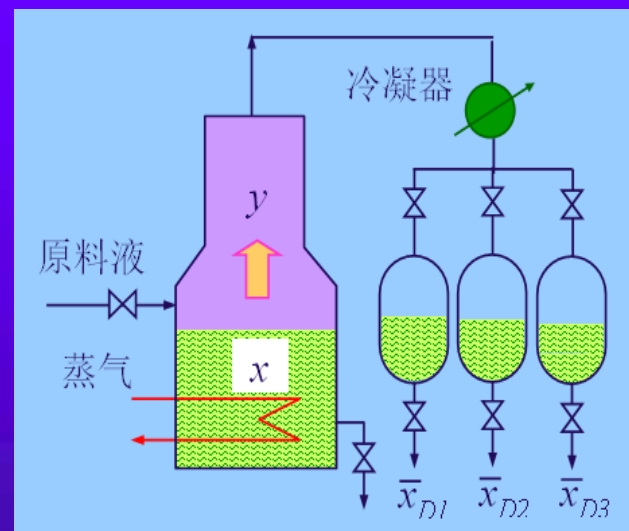
$$W = F - D = 100 - 60 = 40 \text{ kmol}$$

因该混合液平均相对挥发度为 $\alpha=2.16$

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

$$\ln \frac{100}{40} = 0.916 = \frac{1}{2.16 - 1} \left[ \ln \frac{0.5}{x_2} + 2.16 \ln \frac{1 - x_2}{1 - 0.5} \right]$$

试差解得  $x_2 \approx 0.328$





# 精馏

## 精馏原理

平衡蒸馏以及简单蒸馏只能使混合液得到部分分离。

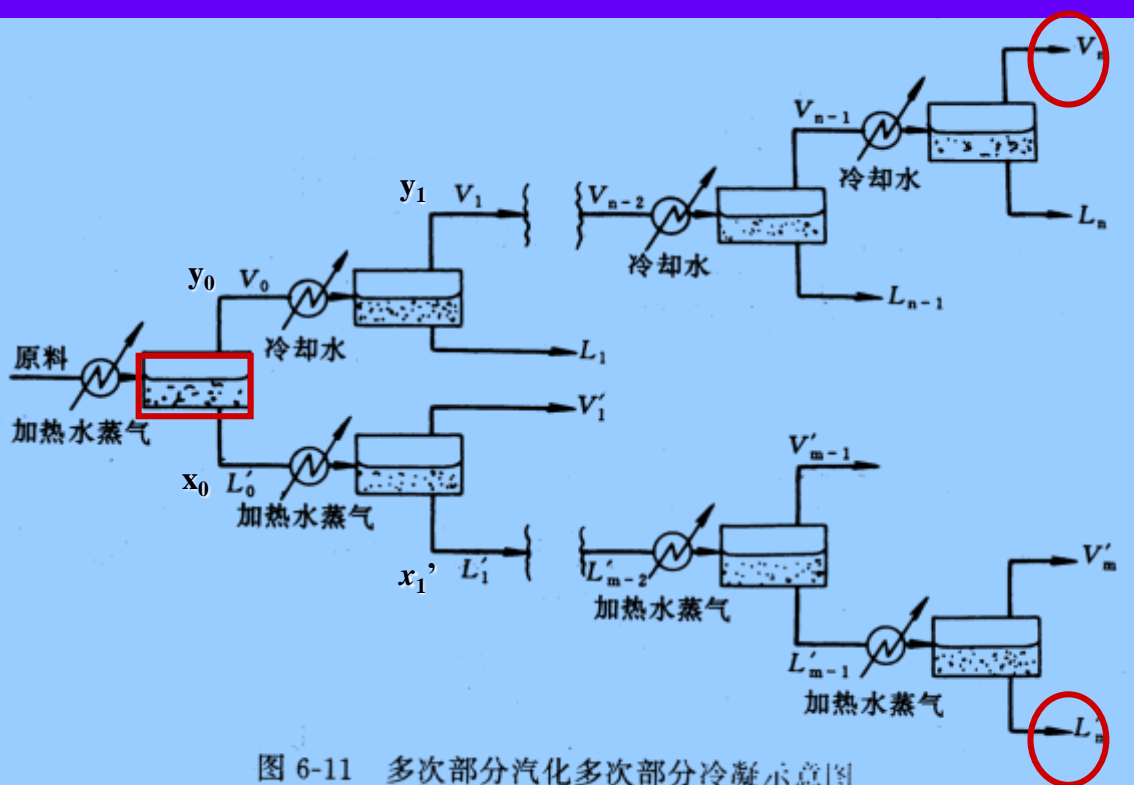
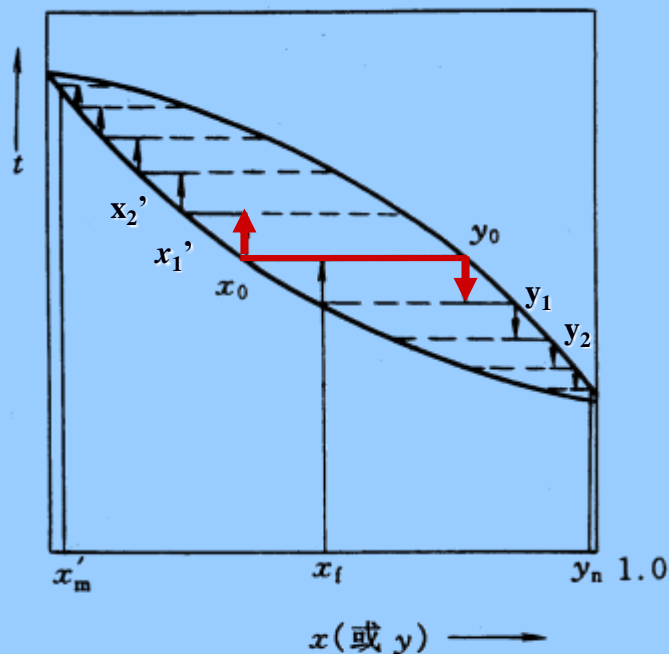
简单蒸馏操作是对液体的连续部分汽化，釜液组成沿  $t$ - $x(y)$  相图的泡点线变化，其结果可得难挥发组分（重组分）含量很高而易挥发组分（轻组分）摩尔分数  $x$  很低的釜液。

在一定压力下，将混合蒸汽进行连续部分冷凝，蒸汽相的组成沿  $t$ - $x(y)$  相图的露点线变化，结果可得到难挥发组分（重组分）含量很低而易挥发组分（轻组分）摩尔分数  $y$  很高的蒸汽。

精馏过程正是这二者的有机结合。

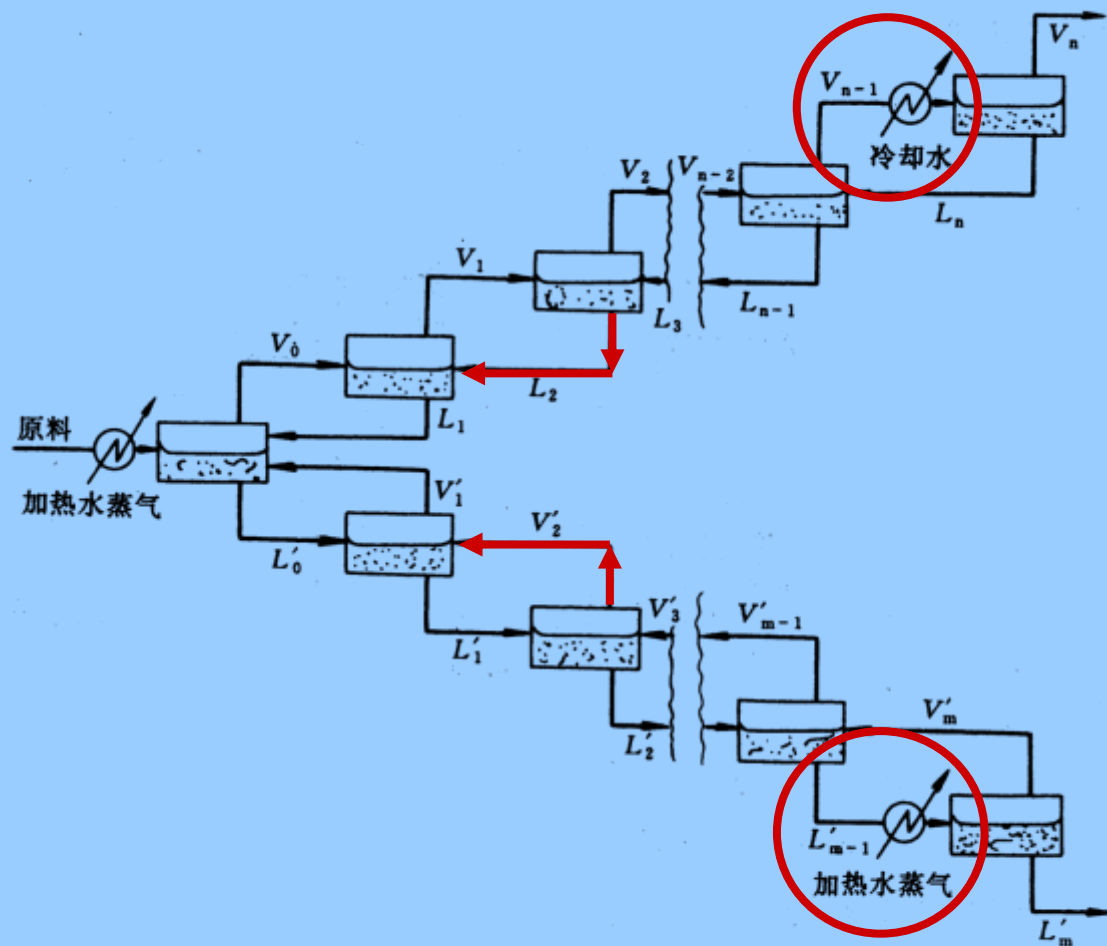
# 精馏原理

## 多次部分汽化和多次部分冷凝

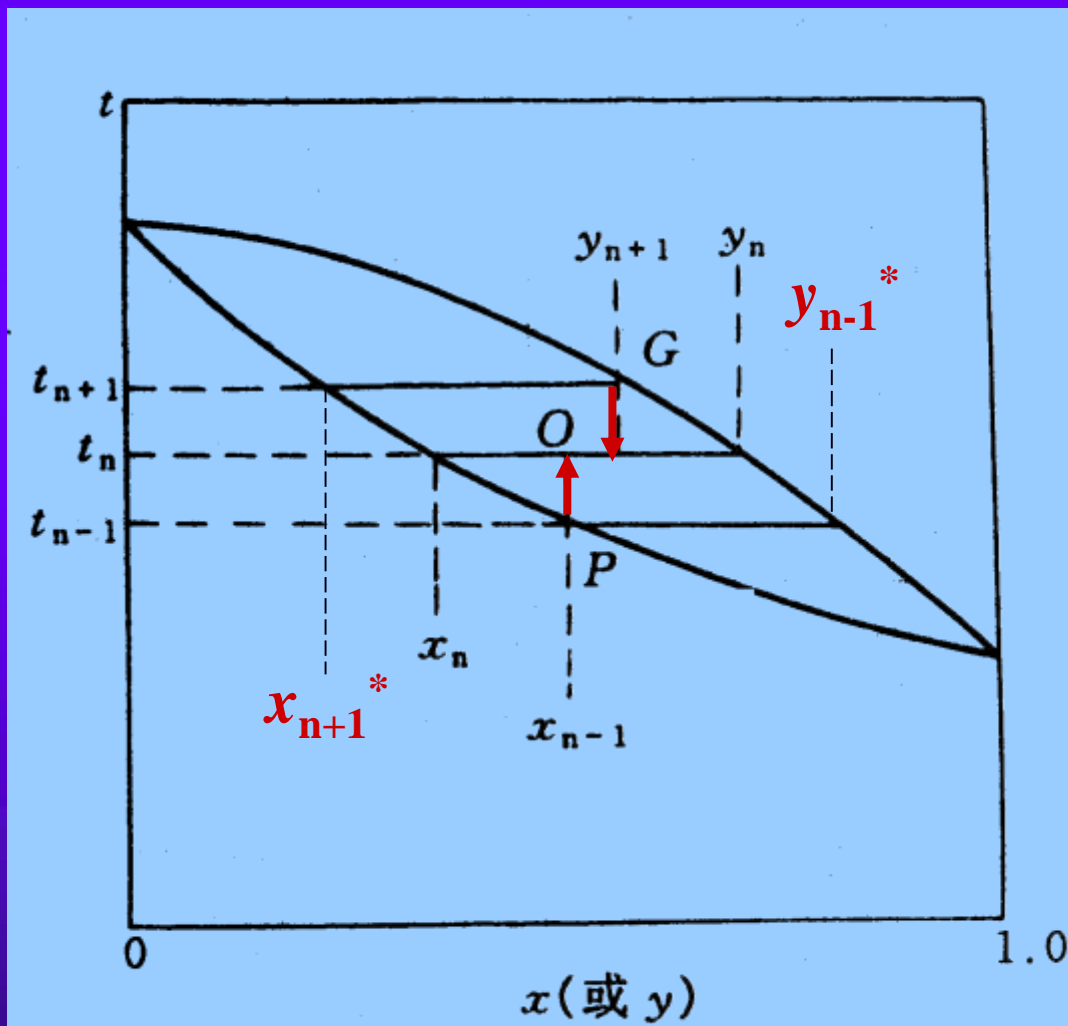
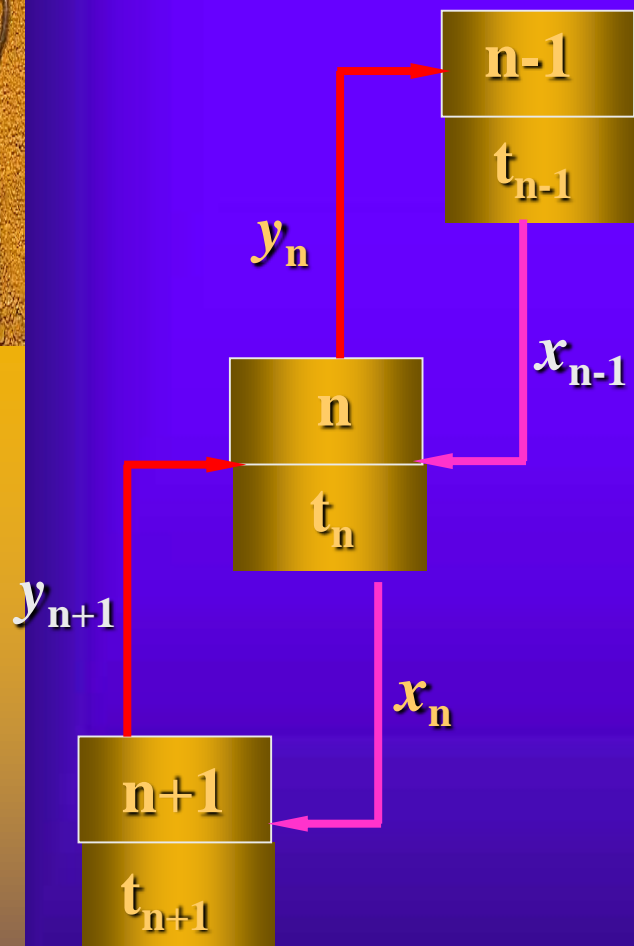


## 缺点:

- (1) 产品收率低
- (2) 设备投资大
- (3) 能耗高
- (4) 生产能力低
- (5) 管理复杂



有回流的多次部分汽化、冷凝示意图



$$t_{n-1} < t_{n+1} \quad y_{n-1}^* > y_{n+1} \quad x_{n+1}^* < x_{n-1}$$

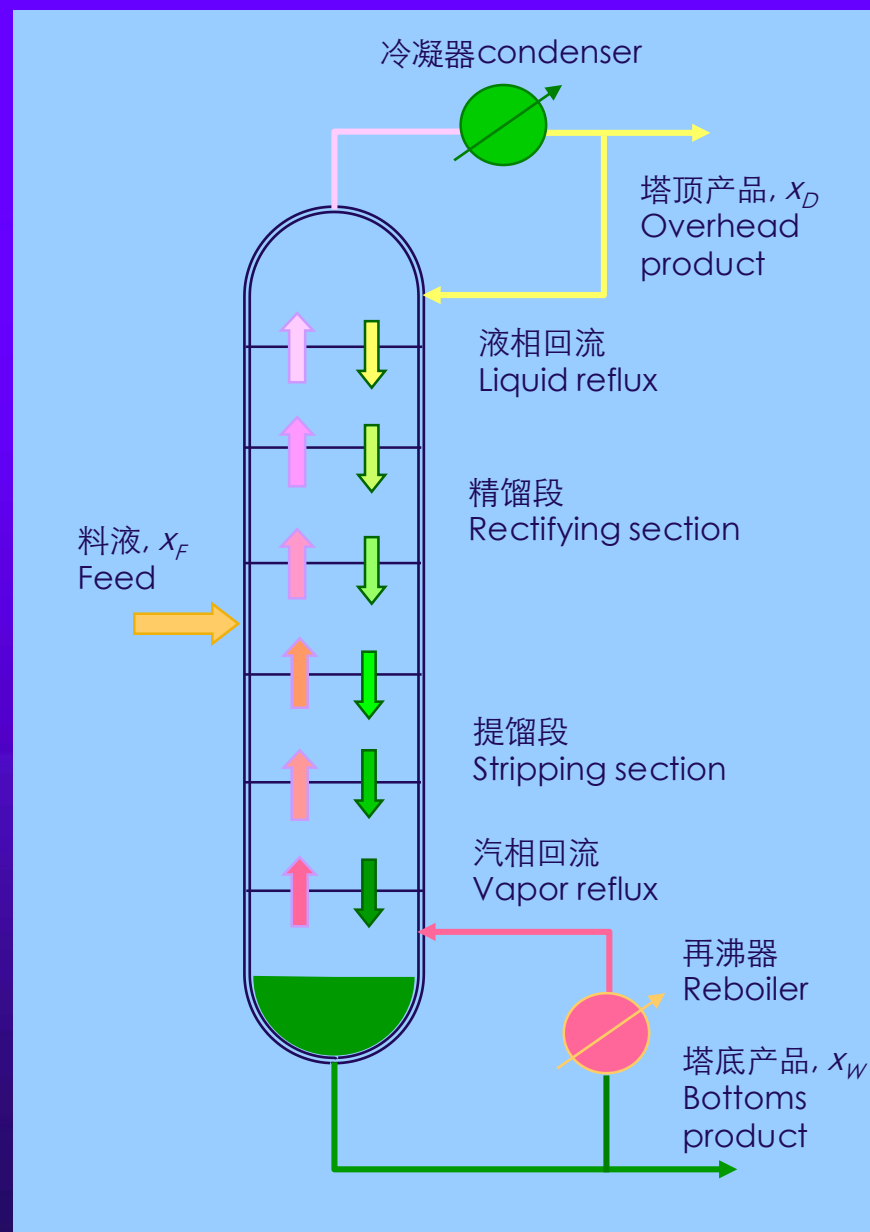


# 精馏原理

**精馏段：**汽相中的重组分向液相（回流液）传递，而液相中的轻组分向汽相传递，从而完成上升蒸气的精制。

**提馏段：**下降液体（包括回流液和料液中的液体部分）中的轻组分向汽相传递，而汽相中的重组分向液相传递，从而完成下降液体重组分的提浓。

**精馏与简单蒸馏的区别：**汽相和液相的部分回流。也是精馏操作的基本条件。





## 精馏原理

- Ø 由塔釜上升的蒸汽与塔顶下流的回流液（包括塔中部的进料）构成了沿塔高逆流接触的汽、液两相。
- Ø 只要相互接触的汽、液两相未达平衡，传质必然发生。
- Ø 在一定压力下操作的精馏塔，若入塔回流液中轻组分含量为塔内液相的最高值，而由塔釜上升蒸汽中轻组分含量为塔内蒸汽相的最低值，与之对应，塔顶温度最低，塔底则最高，即汽、液两相温度由塔顶至塔底递增。
- Ø 在微分接触式的塔（如填料塔和降膜塔）的任一截面上或分级接触式（如板式塔）的任一塔板上的汽、液两相不呈平衡，从而发生传热、传质。

# 精馏原理

例：多级逆流接触板式塔

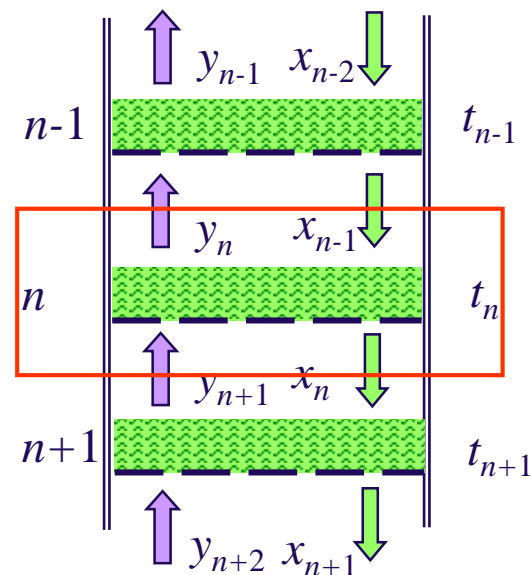
板式塔内相邻几块板的温度、组成的关系为

$$t_{n-1} < t_n < t_{n+1}$$

$$x_{n-1} < x_n < x_{n+1}$$

$$y_{n-1} > y_n > y_{n+1}$$

离开各板的汽、液两相的浓度取决于板上汽、液两相接触传质速率。由于板上的鼓泡传质过程非常复杂，故难以用数学模型进行描述。





## 精馏原理

如在塔顶进料则只有塔底的重组分产品可达高纯度，塔顶引出的蒸汽因没有经过精馏段的精制，纯度一般不会高。

如在塔底进料则只有塔顶的轻组分产品可达高纯度，塔底的液体因未经提馏段提浓，纯度一般也不会高。

只有包括了精馏段和提馏段的精馏塔才可能由塔顶和塔底连续地分别得到高纯度的轻、重组分产品。

气、液传质设备对吸收和蒸馏过程是通用的。

在吸收一章中对微分接触的气、液相间传质过程作了详细介绍，其过程的描述及填料层高度的计算方法同样适用于汽-液相间传质的精馏过程。

本章将以分级接触的板式塔为重点进行讨论，其分析和计算方法同样也可用于吸收过程。



# 理论板和板效率 (Ideal plate and plate efficiency)

## 理论板的概念 (Concept of ideal plate)

- (1) 汽、液两相在板上充分接触混合，塔板上不存在温度差和浓度差；
- (2) 离开塔板的汽、液两相达平衡，即离开理论板的两相温度相等，组成互成平衡。

表达理论板上传递过程特征的温度和汽、液组成可直接由相平衡关系描述，如  $t$ - $x(y)$  相图、泡点方程或露点方程。

实际塔板上气液两相难以达到平衡，且传递过程与物系的性质、操作条件以及塔板结构和安装状况等因素有关，很难用简单地确定离开实际塔板的汽、液两相温度和组成关系。

设计中，为了避免寻求这种难以确定的关系，一般是首先根据分离任务计算出所需的理论板数，然后再根据所选塔板类型以塔板效率进行修正，从而确定出所需的实际塔板数。

## 板效率 (Plate efficiency)

塔板效率 (板效率) 表征的是实际塔板的分离效果接近理论板的程度。单板效率与全塔板效率是常用的两种表示方法。

单板效率  $E_m$  又称默弗里 (Murphree) 板效率, 可用气相单板效率  $E_{mV}$  或液相单板效率  $E_{mL}$  表示, 其定义分别为

$$E_{mV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

$x_n, y_n$  —— 离开第  $n$  板的液相与汽相的实际组成;

$$E_{mL} = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*}$$

$y_n^*, x_n^*$  —— 与离开第  $n$  板的液(汽)相组成  $x_n$  ( $y_n$ ) 成平衡的汽(液)相组成;

分子代表经过一块板后组成的实际变化, 分母则为将该板视为理论板时的组成变化。单板效率通常由实验测定。

**注意:** 单板效率是一块板的平均效率, 板上各点的传质差异可进一步由点效率 (Local efficiency) 来表达。





## 全塔板效率（Overall efficiency）

全塔板效率  $E_T$ （总板效率）为完成一定分离任务所需的理论塔板数  $N$  和实际塔板数  $N_T$  之比

$$E_T = \frac{N}{N_T}$$

$E_T$  代表了全塔各层塔板的平均效率，其值恒小于1.0。一般由实验确定或用经验公式计算。

对一定结构形式的板式塔，由分离任务和工艺条件确定出理论板数后，若已知一定操作条件下的全塔效率，便可求得实际板数。



## 理论板和板效率（Ideal plate and plate efficiency）

引入理论板和板效率两个概念后，为达到规定的分离要求，确定精馏塔所需的实际板数就转变为确定所需理论板数和板效率两个问题。

对一定的分离任务，所需理论板数目只取决于物系的相平衡以及塔内汽、液两相的摩尔流率，与物系的其它性质，两相接触的传质传热情况及塔板的结构形式等复杂因素无关。

理论塔板数  $N$  是类似于填料塔高度计算中的传质单元数的一个量，代表了分离任务的难易程度。



## 理论板当量高度

理论板的概念也可引伸于填料塔中填料层高度的计算。

理论板当量高度(等板高度) $HETP$ ：分离效果相当于一块理论板填料层高度，即从  $HETP$  高的填料层流出的汽相与液相组成互为平衡。

理论板数乘以等板高度即可得所需的填料层的高度。

与板效率一样，等板高度通常由实验测定，在缺乏实验数据时，可用经验公式估算。

# 板式塔精馏过程的基本计算式

物料衡算式、热量衡算式以及过程特征方程，对理论板为相平衡方程。

总物料衡算式

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

易挥发组分衡算式

$$V_{n+1}y_{n+1} + L_{n-1}x_{n-1} = V_ny_n + L_nx_n$$

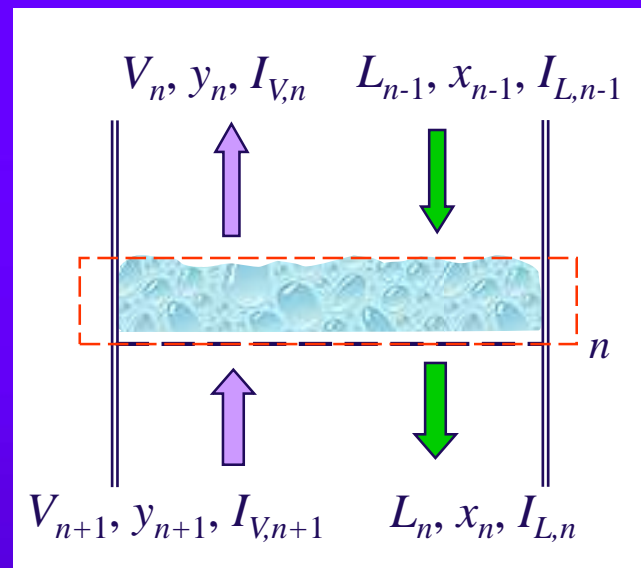
热量衡算式（忽略热损失）

$$V_{n+1}I_{V,n+1} + L_{n-1}I_{L,n-1} = V_nI_{V,n} + L_nI_{L,n}$$

相平衡关系式（对理论板成立）

$$y_n = K_n x_n$$

对一定的生产任务和分离要求，当塔顶回流量  $L_0$  和塔顶蒸汽组成  $y_1$  确定后，则可利用上述四个方程，从  $n=1$  开始逐板计算各板上的汽、液相组成，从而确定出以加料板分界的精馏段和提馏段所需的理论板数。



## 恒摩尔流假定 (Constant molal overflow hypothesis)

若  $V_n$  和  $L_n$  为精馏段离开第  $n$  板的汽、液相摩尔流率，因饱和蒸汽焓  $I_V$  为饱和液体焓  $I_L$  与汽化潜热  $\gamma$  之和，对精馏段有

$$V_{n+1}(I_{L,n+1} + \gamma_{n+1}) + L_{n-1}I_{L,n-1} = V_n(I_{L,n} + \gamma_n) + L_nI_{L,n}$$

若忽略组成与温度改变引起的饱和液体焓的差别和两组分汽化潜热差别，即假设

$$I_{L,n+1} = I_{L,n} = I_{L,n-1} = I_L$$

$$\gamma_{n+1} = \gamma_n$$

则可简化为

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

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

$$V_{n+1} = V_n$$

$$L_{n-1} = L_n$$

## 恒摩尔流假定 (Constant molal overflow hypothesis)

如果上述推导对精馏段每块板均成立，且整个精馏段显热与汽化潜热相比均可忽略不计，则

$$V_1 = V_2 = \cdots = V_{m-1} = V$$

$$L_0 = L_1 = L_2 = \cdots = L_{m-1} = L$$

精馏段恒摩尔流假定 (m为进料板序号)：每层板上升的蒸汽摩尔流率和下降的液体摩尔流率相等。

同理，当提馏段满足上述推导条件时，可得

$$V'_{m+1} = V'_{m+2} = \cdots = V'_N = V'$$

$$L'_{m+1} = L'_{m+2} = \cdots = L'_N = L'$$

提馏段的恒摩尔流假定。 $V'$  和  $L'$  分别表示提馏段内的汽、液相摩尔流率， $N$ 为塔板的总数。

服从恒摩尔流假定的精馏过程，塔板上汽液两相接触时，有多少摩尔的蒸汽冷凝，相应就有多少摩尔的液体汽化。因此该精馏过程属等摩尔反向扩散传质过程。

## 恒摩尔流假定 (Constant molal overflow hypothesis)

由上述推导过程可知，恒摩尔流假设只适用于被分离组分的沸点和汽化潜热相差不大的情况。

因显热与潜热相比其影响一般要小很多，通常只要被分离组分的汽化潜热接近，就可认为恒摩尔流假定成立。

恒摩尔流假定的引入，使得连续精馏过程基本计算式中的变量减少，所需方程数也随之减少，过程的计算大大简化。

对双组分连续精馏过程的计算，仅需易挥发组分物料衡算式与相平衡关系式两个方程。

对精馏段而言

$$Vy_{n+1} + Lx_{n-1} = Vy_n + Lx_n$$

$$y_n = K_n x_n$$





## 双组分连续精馏塔的计算

精馏塔计算可分为设计型与操作型，其计算原则在各单元操作中是共同的。

板式精馏塔的设计型计算主要包括以下内容：

- (1) 根据给定的分离要求，计算进、出精馏装置各股物料的数量和组成；
- (2) 选择合适的操作条件：包括操作压强、回流比（塔顶回流液量与馏出液量的比值）和加料热状态等；
- (3) 确定精馏塔所需的理论板数和加料位置；
- (4) 选择精馏塔的类型（即塔板类型），确定塔径、塔高；
- (5) 进行塔板结构尺寸的计算及塔板流体力学验算；
- (6) 计算冷凝器和再沸器的热负荷，确定其类型和尺寸。

# 物料衡算与操作线方程

## 全塔物料衡算 (Overall material balance)

对稳定操作连续精馏塔，无论塔顶的回流液量与塔釜的再沸蒸汽量多大，料液加入量必等于塔顶和塔釜所得产品量之和。

产品流量、组成和进料流量、组成之间的关系可通过全塔物料衡算求得。

总物料衡算

$$F = D + W$$

易挥发组分物料衡算

$$Fz_F = Dx_D + Wx_W$$

$$\frac{D}{F} = \frac{z_F - x_W}{x_D - x_W}$$

$$\frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F}$$

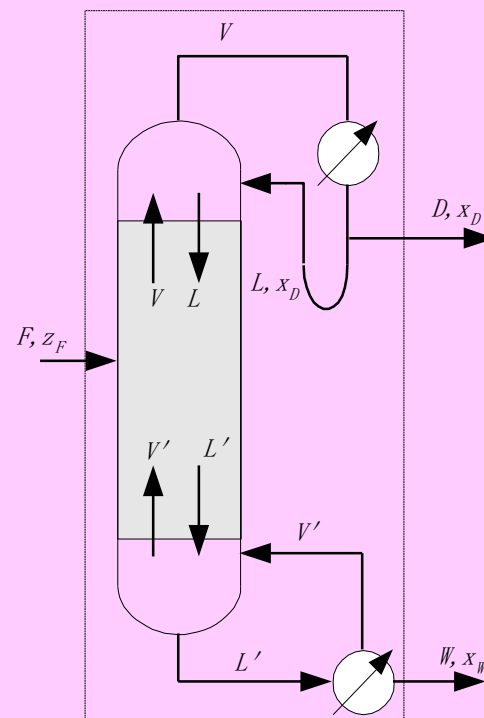


图10-11 全塔物料衡算

# 全塔物料衡算 (Overall material balance)

$$\frac{D}{F} = \frac{z_F - x_W}{x_D - x_W}$$

$$\frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F}$$

- Ø 当进料流率  $F$  和组成  $z_F$  以及釜液组成  $x_W$  一定时, 要求塔顶馏出液中轻组分含量  $x_D$  值越大, 馏出液的流率  $D$  值就越小。
- Ø 塔釜产品的流率和组成之间也存在类似关系。
- Ø 对进料浓度一定的精馏过程, 提高产品品质是以降低产品产率为代价的。

## 全塔物料衡算 (Overall material balance)

**例 3** 将5000kg/h含乙醇0.4（摩尔分数，下同）和水0.6的混合物在常压连续精馏塔中分离。要求馏出液含乙醇0.85，釜液含乙醇不高于0.02，求馏出液、釜液的流量及塔顶易挥发组分的回收率和采出率。

解： 进料平均摩尔质量：

$$M_F = M_A x_F + M_B (1 - x_F) = 46 \times 0.4 + 18 \times 0.6 = 29.2 \text{ kg/kmol}$$

$$F = \frac{5000}{29.2} = 171.23 \text{ kmol/h}$$

$$F = D + W$$

$$F x_F = D x_D + W x_W$$

# 全塔物料衡算 (Overall material balance)

解:

$$171.23 = D + W$$

$$171.23 \times 0.4 = D \times 0.85 + W \times 0.02$$

$$D = \frac{F(x_F - x_W)}{(x_D - x_W)} = \frac{171.23 \times (0.4 - 0.02)}{0.85 - 0.02} = 78.39 \text{ kmol/h}$$

$$W = F - D = 171.23 - 78.39 = 92.84 \text{ kmol/h}$$

$$\eta = \frac{Dx_D}{Fx_F} = \frac{78.39 \times 0.85}{171.23 \times 0.4} = 97.3\%$$

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W} = \frac{0.4 - 0.02}{0.85 - 0.02} = 0.458$$

$$\frac{W}{F} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_W} = \frac{0.85 - 0.4}{0.85 - 0.02} = 0.542$$

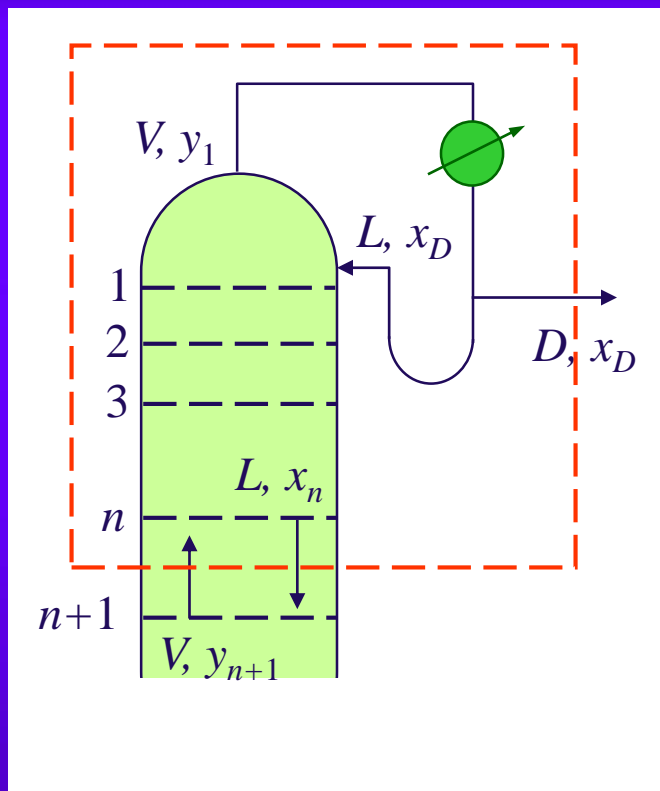
## 操作线方程 (Operating line)

在恒摩尔流假定下，双组分连续精馏的基本计算式为：

$$Vy_{n+1} - Lx_n = Vy_n - Lx_{n-1}$$
$$Vy_{n+1} + Lx_{n-1} = Vy_n + Lx_n$$

即进入任一板汽相中轻组分的摩尔流率与离开该板的液相中轻组分的摩尔流率的差值均相等。

对精馏段这个差值应等于塔顶产品中轻组分的摩尔流率



$$Vy_{n+1} - Lx_n = Vy_n - Lx_{n-1} = \dots = Vy_1 - Lx_D = Dx_D$$

对控制体作物料衡算有：

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

回流比:  $R = L/D$

泡点回流:  $V = L + D = (R + 1)D$

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

—— 精馏段操作线方程

## 操作线方程 (Operating line)

提馏段内，进入任一板的蒸汽相中的轻组分摩尔流率与离开该板的液相中的轻组分摩尔流率的差值均相等。

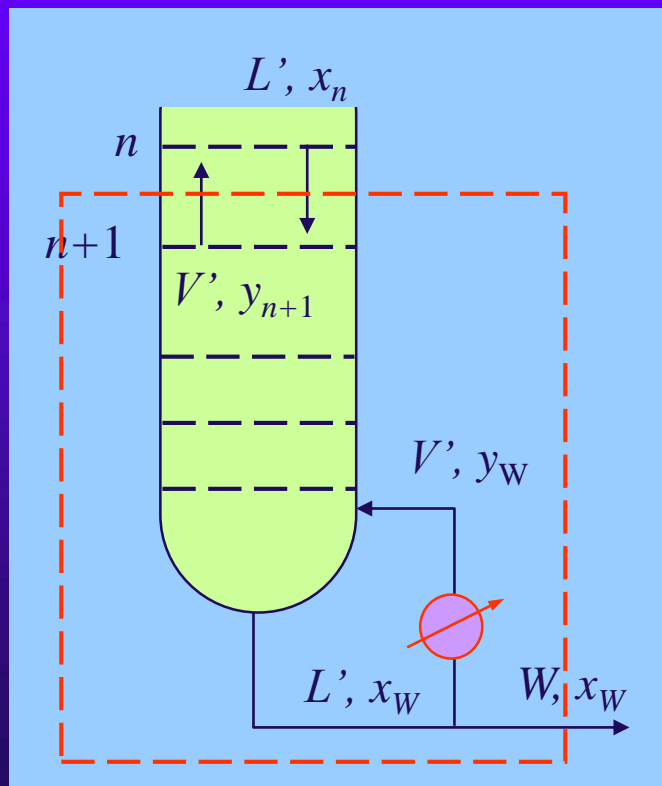
对提馏段这个差值应等于塔底产品中轻组分的摩尔流率

$$L'x_n - V'y_{n+1} = L'x_{n+1} - V'y_{n+2} = \dots = L'x_N - V'y_W = Wx_W$$

对控制体作物料衡算有：

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

—— 提馏段操作线方程





# 操作线方程的在图上的画法

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

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

精馏操作线:

$a$ 点:  $y=x=x_D$

斜率:  $R/(R+1)$

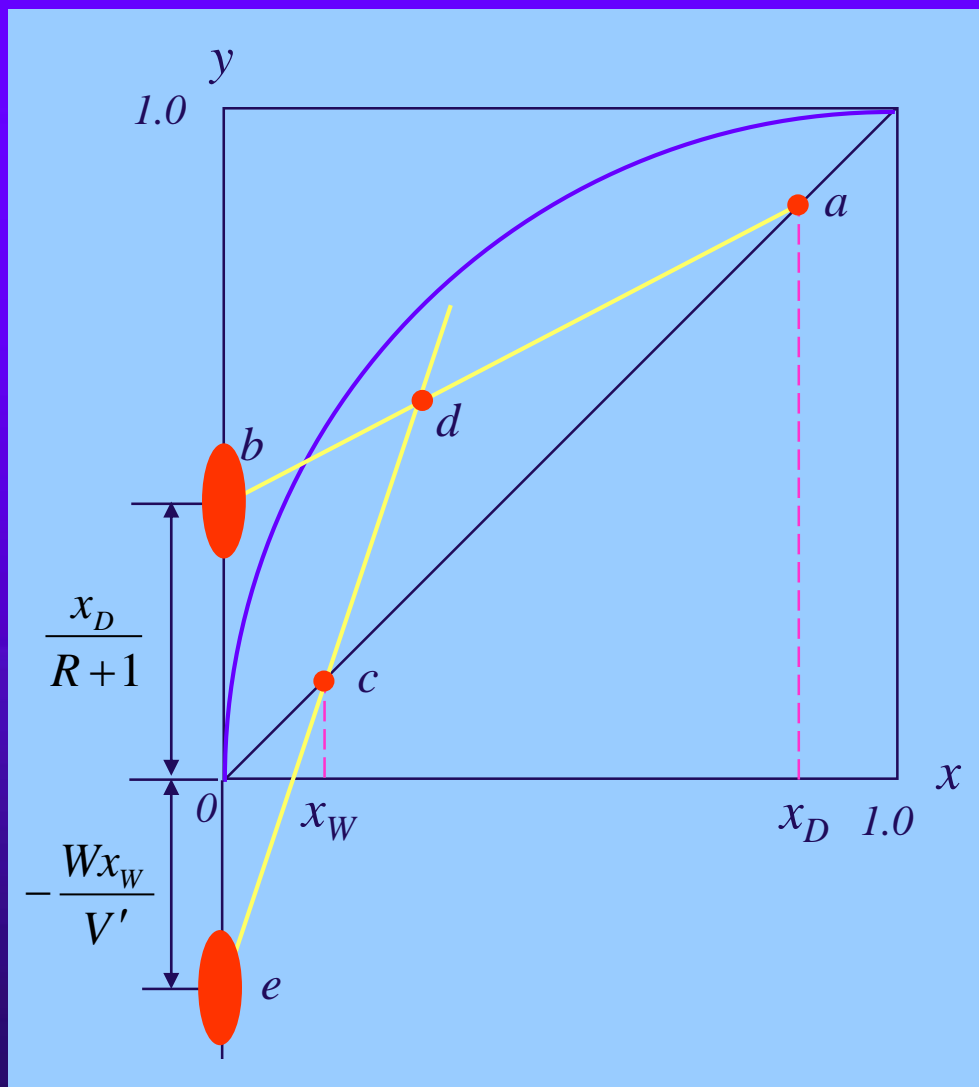
截距:  $x_D/(R+1)$

提馏操作线:

$c$ 点:  $y=x=x_W$

斜率:  $L'/V'$

截距:  $-Wx_W/V'$



## 全塔物料衡算 (Overall material balance)

**例 4** 将含量为0.24（摩尔分数，下同）易挥发组分的某液体混合物送入一连续精馏塔，要求馏出液含0.95易挥发组分，釜液含0.03易挥发组分，送入冷凝器的蒸汽量为850kmol/h，流入精馏塔的回流液为670kmol/h，试求：

- (1) 每小时能获得多少千摩尔的馏出液？多少千摩尔的釜液？
- (2) 回流比 $R$ 为多少？
- (3) 写出精馏段操作线方程

## 全塔物料衡算 (Overall material balance)

解： (1) 每小时能获得的馏出液

对冷凝器做物料衡算，有：  $V = L + D$

每小时获得馏出液为：  $D = V - L = 850 - 670 = 180 \text{ kmol/h}$

全塔作物料衡算：  $F = D + W$

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W$$

$$F \times 0.24 = 180 \times 0.95 + (F - 180) \times 0.03$$

$$F = 788.6 \text{ kmol/h}$$

## 全塔物料衡算 (Overall material balance)

解： (2) 回流比R

$$R = \frac{L}{D} = \frac{670}{180} = 3.72$$

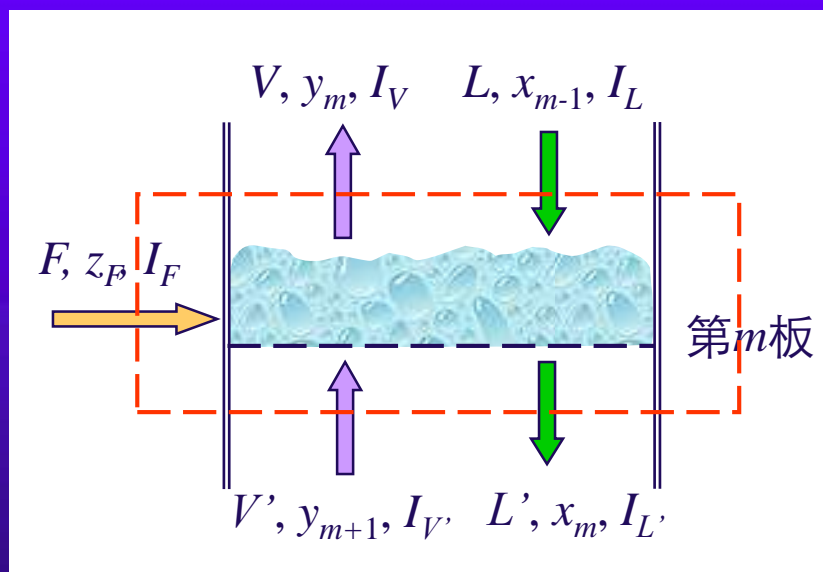
(3) 精馏段操作线方程

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1} = \frac{3.72}{3.72+1} x_n + \frac{0.95}{3.72+1} = 0.788x_n + 0.201$$

# 进料状态的影响

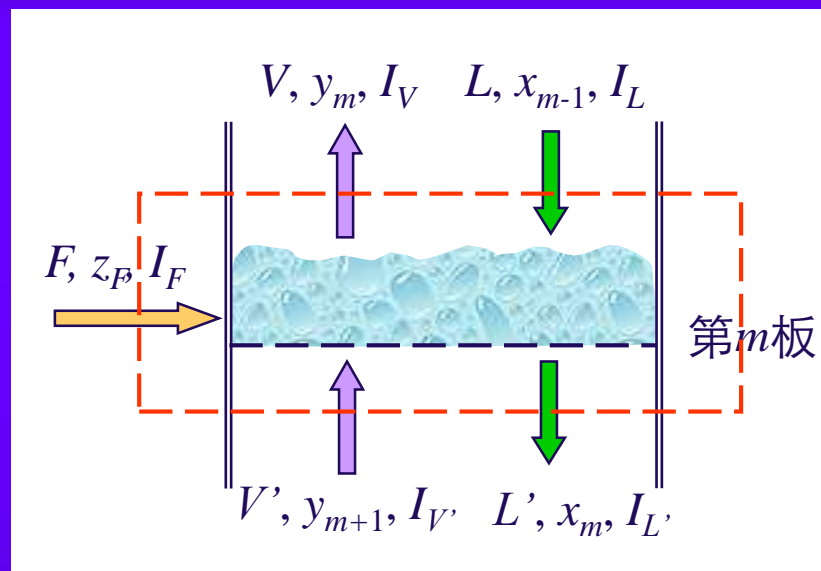
## 加料板的基本计算式

因有物料自塔外引入，故进、出加料板的汽液两相摩尔流率一般不相等。变量增多使得该板计算所需相关方程数增加，其基本计算式仍由三个衡算式和相平衡关系式组成。



设第  $m$  块板为加料板，进、出该板各股的摩尔流率、组成与热焓可由物料衡算与热量衡算得出

# 加料板的基本计算式



总物料衡算：

$$F + L + V' = L' + V$$

轻组分物料衡算：

$$Fz_F + Lx_{m-1} + V'y_{m+1} = L'x_m + Vy_m$$

热量衡算：

$$FI_F + LI_L + V'I_{V'} = L'I_{L'} + VI_V$$

液汽呈饱和状态，且  
相邻板的温度及组成  
相差不大

$$\begin{aligned} I_V &\approx I_{V'} \\ I_L &\approx I_{L'} \end{aligned}$$

$$FI_F + LI_L + V'I_V = L'I_L + VI_V$$

# 加料热状态对塔内摩尔流率的影响

精馏塔内的汽、液相摩尔流率不仅取决于塔顶的回流比和塔底再沸器的汽化量，而且与加料的热状态（即入塔原料的热状态）直接相关。

加料热状态影响的大小通常用加料热状态参数来表征。

$$\left\{ \begin{array}{l} F + L + V' = L' + V \\ FI_F + LI_L + V'I_V = L'I_L + VI_V \end{array} \right. \Rightarrow \frac{L' - L}{F} = \frac{I_V - I_F}{I_V - I_L}$$

若定义

$$q = \frac{I_V - I_F}{I_V - I_L} = \frac{\text{1kmol进料变成饱和蒸汽所需的热}}{\text{进料液的摩尔汽化热}}$$

—— 加料热状态参数

加料热状态参数的大小与进料焓值  $I_F$  直接相关。

可得：

$$L' = L + qF$$

$$V = V' + (1 - q)F$$



# 加料热状态对塔内摩尔流率的影响

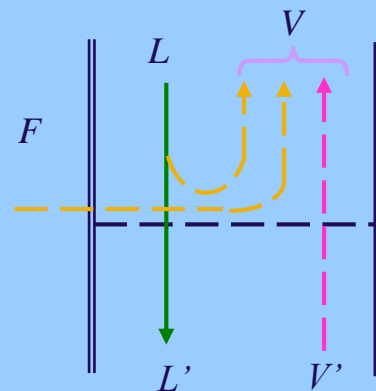
实际生产中，入塔原料可有五种不同的热状态：

- (1) 温度低于泡点的冷液体， $I_F < I_L$ ；
- (2) 泡点下的饱和液体， $I_F = I_L$ ；
- (3) 温度介于泡点和露点之间的汽液两相混合物， $I_L < I_F < I_V$ ；
- (4) 露点下的饱和蒸汽， $I_F = I_V$ ；
- (5) 温度高于露点的过热蒸汽， $I_F > I_V$ 。

$$q = \frac{I_V - I_F}{I_V - I_L}$$

上述各进料热状态下的  $q$  值，以及受此影响的汽、液摩尔流率分别为

- |           |                             |
|-----------|-----------------------------|
| (1) 冷液体   | $q > 1, L' > L + F, V < V'$ |
| (2) 饱和液体  | $q = 1, L' = L + F, V = V'$ |
| (3) 汽液混合物 | $0 < q < 1, L' > L, V > V'$ |
| (4) 饱和蒸汽  | $q = 0, L' = L, V = F + V'$ |
| (5) 过热蒸汽  | $q < 0, L' < L, V > F + V'$ |



(5) 过热蒸气， $q < 0$

## 加料热状态对操作线交点的影响

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

$$L' = L + qF$$

$$V' = L' - W = L + qF - W$$



$$y_{n+1} = \frac{L + qF}{L + qF - W} x_n - \frac{Wx_W}{L + qF - W}$$

提馏段操作线与加料热状态有关，两操作线交点的坐标也与加料热状态（ $q$ 值）有关。

应用两操作线方程可导出以  $q$  值为参变量的交点轨迹方程。

由两操作线方程，有

$$Vy = Lx + Dx_D$$

$$V'y = L'x - Wx_W$$

两式相减

$$L' - L = qF$$

$$V = V' + (1 - q)F$$

$$(V' - V)y = (L' - L)x - (Wx_W + Dx_D)$$

$$(q - 1)Fy = qFx - Fz_F$$

代入相应关系式

$$y = \frac{q}{q - 1} x - \frac{z_F}{q - 1}$$

——  $q$  线方程或进料方程

加料热状态一定时， $q$  线方程式为一直线方程。

不同加料热状态对应不同的  $q$  值，也就对应着不同的  $q$  线。

## A large, ornate metal key with a decorative bow and a complex bit, resting on a textured, golden-brown surface.

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{z_F}{q-1}$$

进料焓值(温度)增加,  $q$  值减小, 则  $q$  线与精馏操作线的交点(相应加料热状态下两操作线的交点)沿着精馏操作线朝  $x$ 、 $y$  减小的方向移动。从塔设备的角度, 这意味着加料板位置下移。

$q$  线与精馏段操作线的交点即为两操作线的交点，仅需将此点与对角线上的  $x=x_W, y=x_W$  点联结，即得提馏段操作线。

**实际应用中，常用此法作提馏段操作线。**



# 理论板数的求法

对符合恒摩尔流假设的双组分精馏过程， $N$  的计算只需应用由易挥发组分衡算得出的操作线方程和相平衡关系。

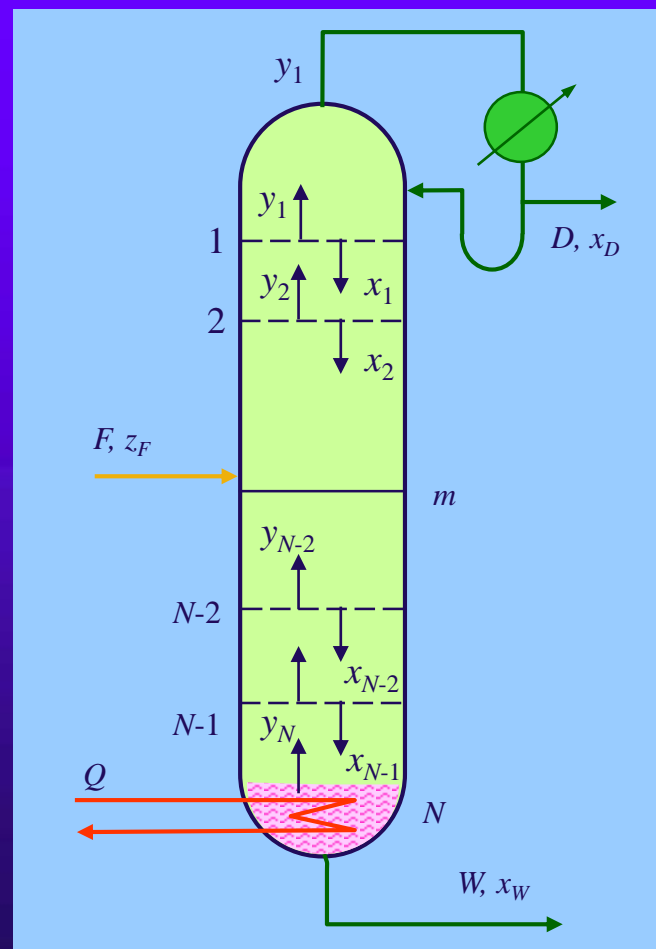
## 逐板计算法

$$y_n = K_n x_n$$

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

$$y = \frac{q}{q-1} x - \frac{z_F}{q-1}$$

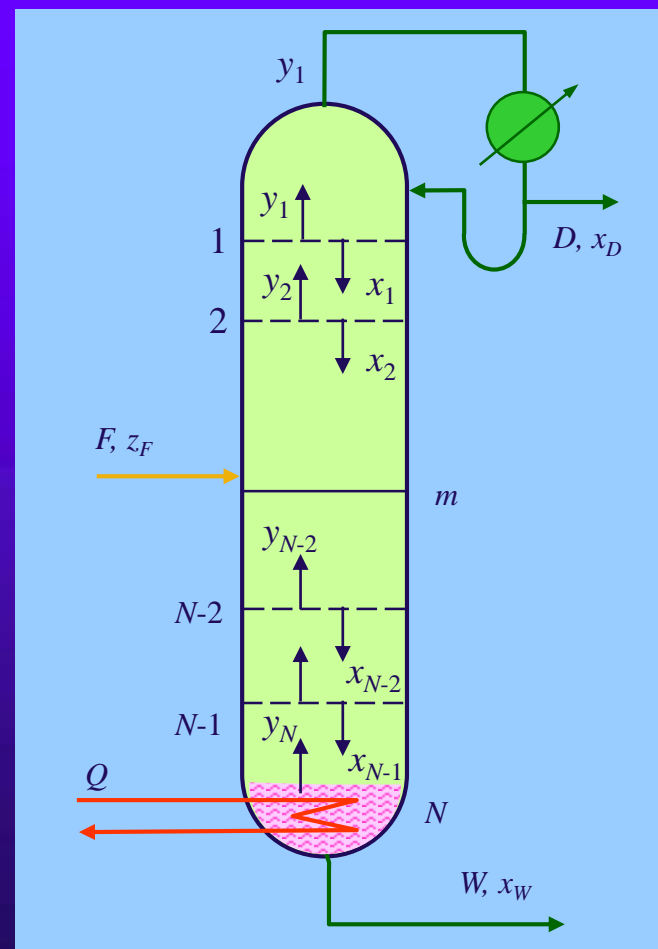
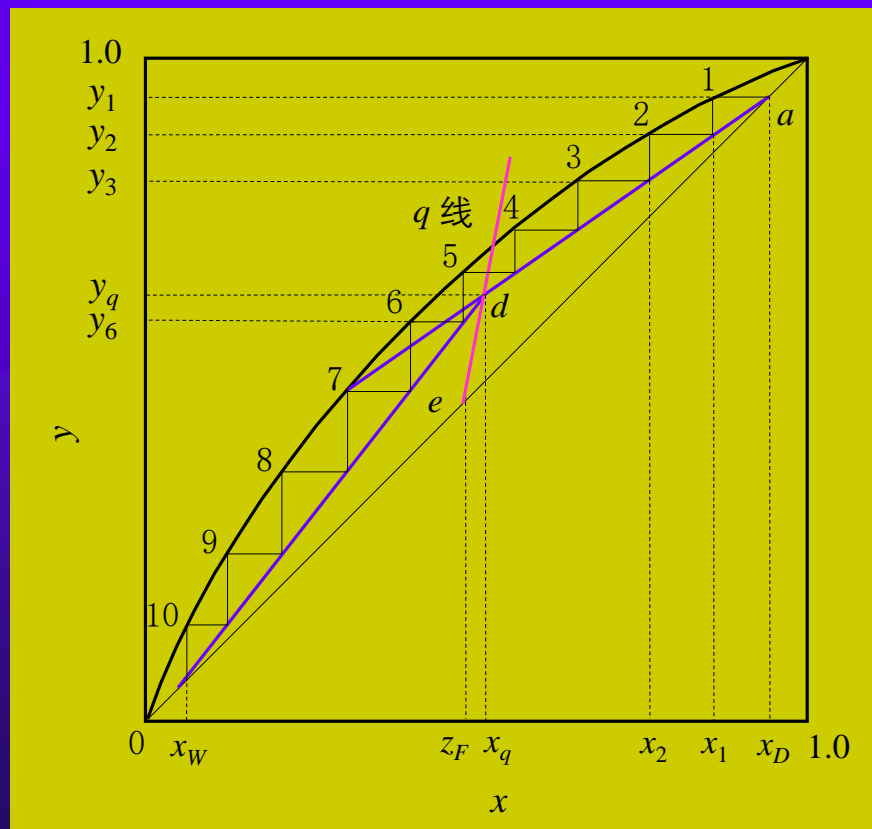
$$y_{n+1} = \frac{L'}{V'} x_n - \frac{Wx_W}{V'}$$



# 理论板数的求法

对符合恒摩尔流假设的双组分精馏过程， $N$  的计算只需应用由易挥发组分衡算得出的操作线方程和相平衡关系。

## 图解法

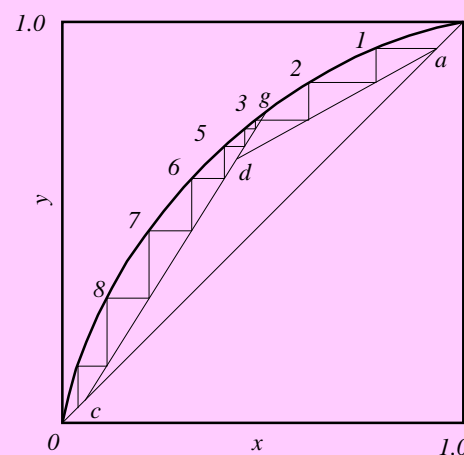
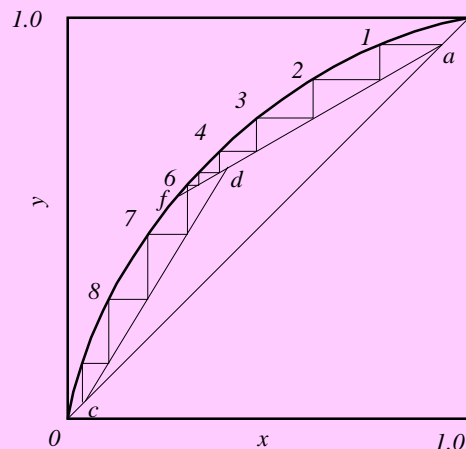
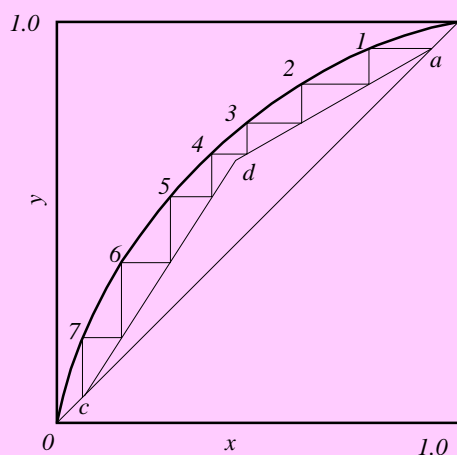


# 最宜的加料位置 (Feed-plate location)

图解法求理论板数时，操作线的更换以某梯级跨过两操作线交点来判断。

将跨过交点的梯级定为加料板，板上汽、液组成与进料组成最为相近，对一定分离任务，作图所得的梯级最少。

最适宜的加料位置是板上汽、液组成与进料组成最接近处。



适宜的加料位置

# 回流比的选择 (Determination of reflux ratio)

回流比是精馏过程计算不可缺的重要参数，塔所需的理论板数，塔顶冷凝器和塔釜再沸器的热负荷均与回流比有关。精馏过程的**投资费用**和**操作费用**都取决于回流比的值。

## 全回流与最少理论板数

Total reflux and minimum number of plate

全回流时：  $R \rightarrow \infty$      $D=0$      $W=0$      $F=0$

精馏段操作线：

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

提馏段操作线：

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

$$y_{n+1} = x_n$$

$$y_{n+1} = x_n$$

对角线

全回流时操作线和平衡线的距离为最远，达到相同的分离程度所需的理论板数最少，以  $N_{min}$  表示。



# 最少理论板数 (Minimum number of plate)

全回流时的理论板数  $N_{min}$  可用逐板计算法或图解法求得。  
对理想溶液，可由芬斯克 (Fenske) 方程直接计算得。

## 芬斯克 (Fenske) 方程

第  $n$  板汽液相平衡关系：

$$\left( \frac{y_A}{y_B} \right)_n = \alpha_n \left( \frac{x_A}{x_B} \right)_n$$

全回流操作线：

$$y_{A,n+1} = x_{A,n}, \quad y_{B,n+1} = x_{B,n}$$

$$\left( \frac{y_A}{y_B} \right)_{n+1} = \left( \frac{x_A}{x_B} \right)_n$$

塔顶为全凝器时， $y_1 = x_D$

$$\left( \frac{y_A}{y_B} \right)_1 = \left( \frac{x_A}{x_B} \right)_D$$

离开第 1 块板的汽液平衡为：

$$\left( \frac{y_A}{y_B} \right)_1 = \alpha_1 \left( \frac{x_A}{x_B} \right)_1$$

$$\left( \frac{x_A}{x_B} \right)_D = \alpha_1 \left( \frac{y_A}{y_B} \right)_2$$

$$\left( \frac{x_A}{x_B} \right)_D = \alpha_1 \alpha_2 \left( \frac{x_A}{x_B} \right)_2$$

$$\left( \frac{x_A}{x_B} \right)_D = \alpha_1 \alpha_2 \left( \frac{y_A}{y_B} \right)_3$$

## 芬斯克 (Fenske) 方程

如此类推，可得第  $N$  块板  
(塔釜) 上升蒸汽组成为

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D = \alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{n-1} \left(\frac{y_A}{y_B}\right)_n$$

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_N = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{N-1}} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$$

即塔釜的液体组成

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_W = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_N = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{N-1} \alpha_N} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$$

式中的塔板数  $N$  即为全回流时所需的最少理论板数  $N_{min}$ 。  
若取平均相对挥发度

$$\alpha_m = \sqrt[N]{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N}$$



$$N_{min} = \frac{\log \left[ \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D / \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_W \right]}{\log \alpha_m}$$

对双组分溶液可  
略去下标A、B

$$N_{min} = \frac{\log \left[ \left(\frac{x_D}{1-x_D}\right) \left(\frac{1-x_W}{x_W}\right) \right]}{\log \alpha_m}$$

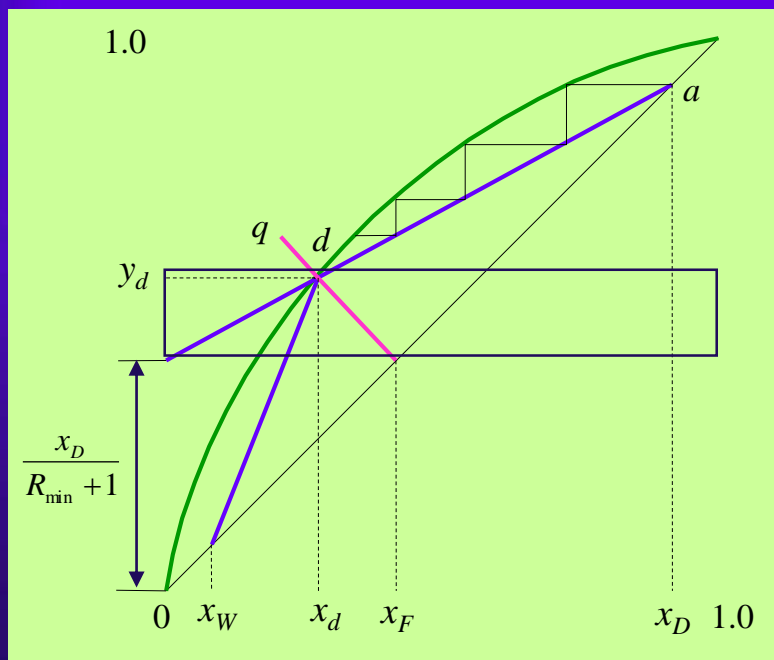
芬斯克方程

# 最小回流比 (Minimum reflux ratio)

对于一定的进料和分离要求：

- $R \downarrow$ ，精馏段操作线截距增大，操作线向平衡线移动；
- 进料不变则  $q$  线不变。操作线交点  $d$  将向平衡线靠近。  
 $R \downarrow$ ，提馏段操作线也向平衡线移动。

**结论：**  $R \downarrow$ ，达到指定分离程度所需理论板数将增多。



**最小回流比( $R_{min}$ ):**  $R \downarrow$ ，两操作线交点  $d$  落在平衡线上，所需的理论板数为无穷多。

$d$  点称为**挟点**，其附近称为**恒浓区**或**挟紧区**。

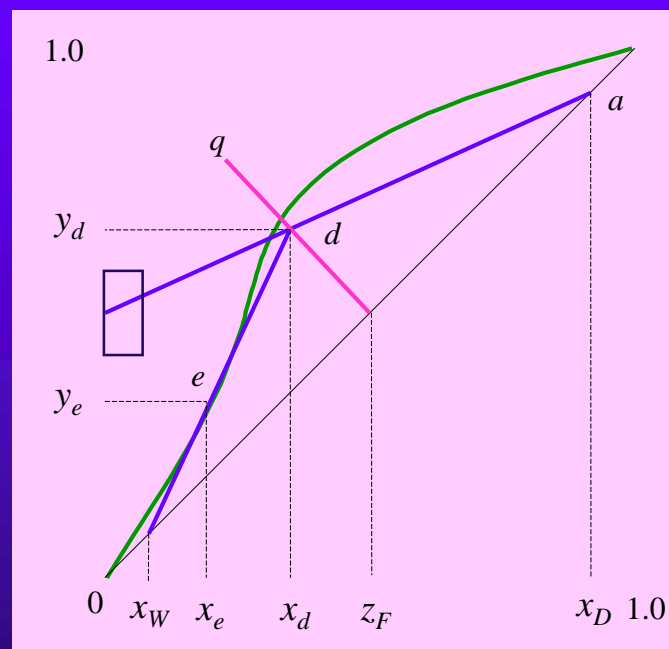
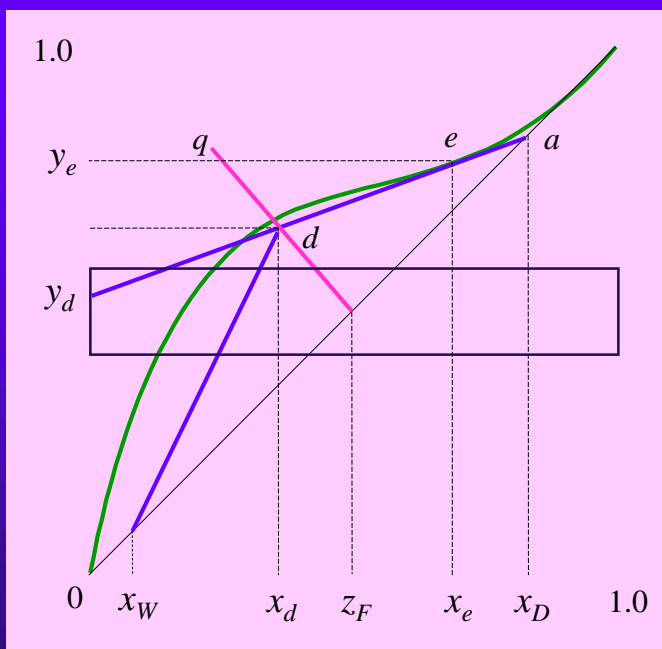
$$\frac{R_{min}}{R_{min} + 1} = \frac{x_D - y_d}{x_D - x_d}$$

$$R_{min} = \frac{x_D - y_d}{y_d - x_d}$$

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

# 最小回流比 (Minimum reflux ratio)

一般情况下， $x_d$  与  $y_d$  互成平衡（交点  $d$  在平衡线上）。平衡线有下凹部分时， $R \downarrow$ ，交点  $d$  未落到平衡线上之前，操作线已与平衡线相切（ $e$  点）。此时恒浓区出现在  $e$  点附近，对应的回流比为最小回流比。



$R_{min}$  公式计算同前，但式中  $x_d$  与  $y_d$  不是一对平衡数据，需由图上读出。

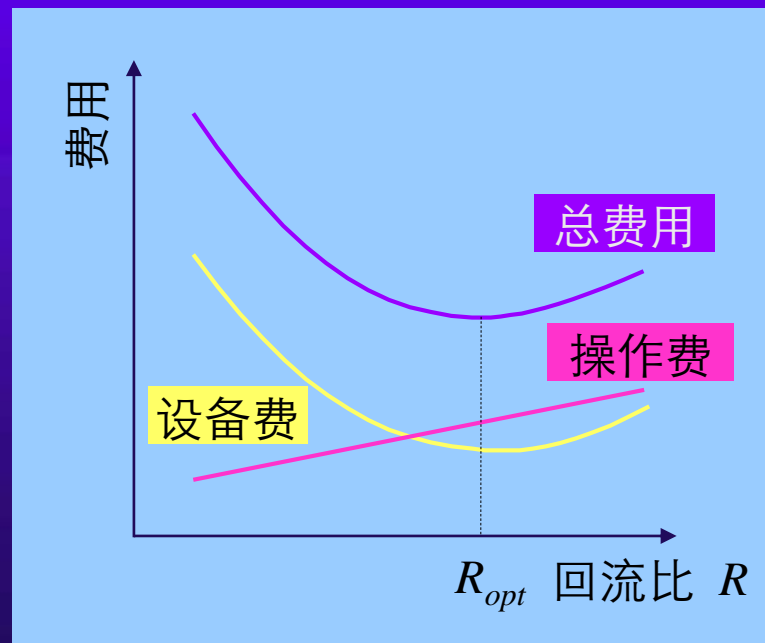
# 适宜回流比的选择 (Optimum reflux ratio)

实际操作的回流比应介于全回流与最小回流比两者之间。  
适宜的回流比根据经济核算来确定，即应在**操作费用**和**设备费用**之间作出权衡。

**操作费用：**精馏的操作费用主要决定于再沸器中产生上升蒸汽  $V'$  所消耗加热介质的量和冷凝器中冷凝塔顶蒸汽  $V$  所消耗的冷却介质的量。而塔内蒸汽量与回流比有关，即

$$V = L + D = (R + 1)D$$
$$V' = V - (1 - q)F$$

可见，当  $F$ 、 $q$ 、 $D$  一定时， $R$  增大，塔内上升蒸汽量增加，加热和冷却介质的消耗量亦随之增多，操作费用相应增加。



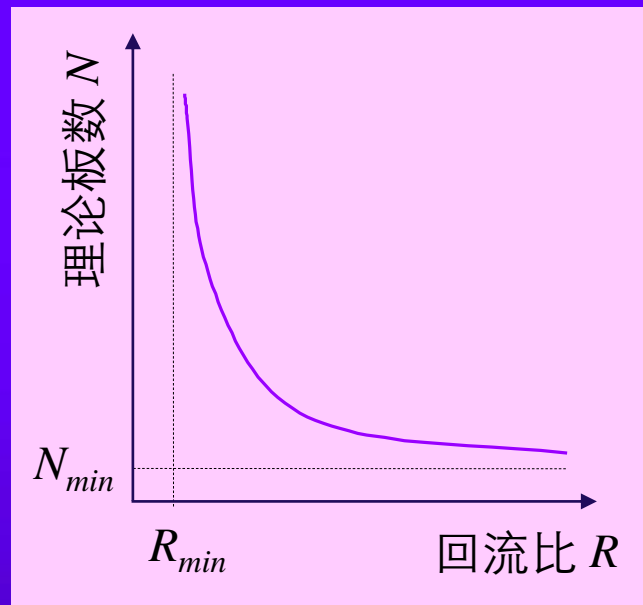
# 适宜回流比的选择 (Optimum reflux ratio)

## 设备费用：

$R=R_{min}$  时，需无穷多块塔板数，故设备费用为无穷大。

只要  $R$  稍大于  $R_{min}$ ，所需理论板数急剧减少，设备费用随之剧减。

随  $R$  的增大，理论板数减小的趋势渐缓。



$R$  进一步增大，上升蒸汽  $V'$  和  $V$  增大，塔径、塔板面积、再沸器及冷凝器换热面积增大，设备费用又开始上升。

**最适宜的回流比：**精馏过程总费用（操作费用与设备费用之和）最低时的回流比。

根据实验和生产数据统计

$$R_{opt} = (1.2 - 2) R_{min}$$



## 适宜回流比的选择 (Optimum reflux ratio)

例 9 在常压连续精馏塔中分离某理想混合液, 已知  $x_F=0.4$  (摩尔分数, 下同),  $x_D=0.97$ ,  $x_w=0.04$ , 相对挥发度为 2.47, 试分别计算以下三种进料方式的最小回流比和全回流下的最少理论板数。

(1) 冷液进料  $q=1.387$

(2) 泡点进料

(3) 饱和蒸汽进料



## 适宜回流比的选择 (Optimum reflux ratio)

解： (1) 冷进料  $q=1.387$ ,  $q$ 线方程

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} = \frac{1.387}{1.387-1}x - \frac{0.4}{1.387-1} = 3.584x - 1.034$$

相平衡方程

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.47x}{1 + 1.47x}$$

两式联立：

$$x_q = 0.483, y_q = 0.698$$

得：

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_q}{y_q - x_q} = \frac{0.97 - 0.698}{0.698 - 0.483} = 1.265$$

## 适宜回流比的选择 (Optimum reflux ratio)

解： (2) 泡点进料,  $q=1$ , 则  $x_q = x_F = 0.4$

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.47 \times 0.4}{1 + 1.47 \times 0.4} = 0.622$$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_q}{y_q - x_q} = \frac{0.97 - 0.698}{0.698 - 0.4} = 1.568$$

(3) 饱和蒸汽进料,  $q=0$  则  $y_q = x_F = 0.4$

$$x_q = \frac{y_q}{\alpha - (\alpha - 1)y_q} = \frac{0.4}{2.47 - 1.47 \times 0.4} = 0.213$$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_q}{y_q - x_q} = \frac{0.97 - 0.4}{0.4 - 0.213} = 3.048$$

## 适宜回流比的选择 (Optimum reflux ratio)

解： (4) 全回流时最小理论板数

$$N_{\min} = \frac{\lg \left[ \left( \frac{x_D}{1-x_D} \right) \left( \frac{1-x_W}{x_W} \right) \right]}{\lg \alpha} - 1 = \frac{\lg \left[ \left( \frac{0.97}{0.03} \right) \left( \frac{0.96}{0.04} \right) \right]}{\lg 2.47} - 1 = 6.36$$

不包括再沸器，在分离要求一定的情况下，最小回流比与进料热状况 $q$ 有关， $q$ 增加，在满足同样的分离要求的条件下，最小回流比减小。

# 理论板数的简捷求法

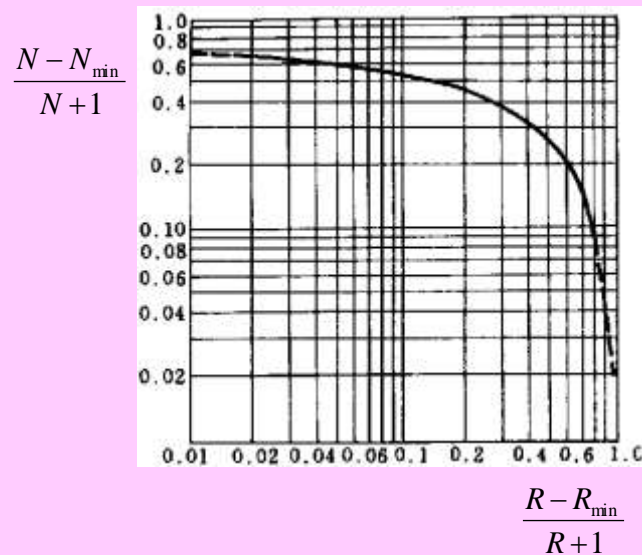
在精馏塔设计中，常借助于最小回流比  $R_{min}$  以及全回流时对应的最少理论板数  $N_{min}$  的概念初步估算所需的理论塔板数。

## 吉利兰 (Gilliland) 关联图

用8个物系，由逐板计算得出的结果绘制而成。

精馏条件：

- (1) 组分数目=2~11；
- (2) 进料热状态包括冷液至过热蒸汽的五种情况；
- (3)  $R_{min}=0.53\sim7.0$ ；
- (4) 组分间相对挥发度=1.26~4.05；
- (5) 理论板数=2.4~43.1。



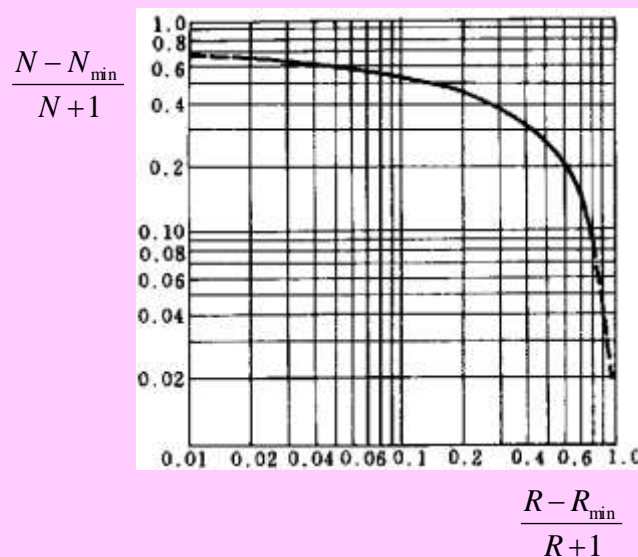
吉利兰图

**注意：**使用该图计算时，条件应尽量与上述条件相近。

# 理论板数的简捷求法

将该图用于双组分和多组分精馏的计算，其大致步骤是：

- (1) 根据物系性质及分离要求，求出  $R_{min}$ ，并选择适宜的  $R$ ；
- (2) 求出全回流下的  $N_{min}$ ，对于接近理想物系的溶液，可用 Fenske 方程计算；
- (3) 计算出  $(R-R_{min})/(R+1)$ ，查吉利兰图得  $(N-N_{min})/(N+1)$ ，即可求得所需的  $N$ ；
- (4) 确定加料位置。



吉利兰图

**注意：**上述计算中，与实际回流比  $R$  对应的  $N$  和与全回流对应的  $N_{min}$ ，均指包括再沸器的全塔理论板数。

## 理论板数的简捷求法

例 12 在一常压连续精馏塔内分离苯—甲苯混合物，已知进料液流量为 $80\text{kmol/h}$ ，料液中苯含量为 $0.4$ （摩尔分数，下同），泡点进料，塔顶馏出液含苯 $0.90$ ，要求苯回收率不低于 $90\%$ 。塔顶为全凝器，回流比取 $2$ ，在操作条件下，物系的相对挥发度为 $2.47$ 。试用简捷算法求所需理论板数。

解：已知 $x_D=0.9$ ， $x_W=0.0667$ ， $x_F=0.4$ ，泡点进料， $q=1$ ， $R=2$ ， $a=2.47$

(1) 求最小回流比 $R_{\min}$  因泡点进料 $q=1$ ， $x_q=x_F=0.4$

$$y_q = \frac{\alpha x_q}{1 + (\alpha - 1)x_q} = \frac{2.47 \times 0.4}{1 + (2.47 - 1)0.4} = 0.622$$

# 理论板数的简捷求法

解：（1）求最小回流比 $R_{\min}$  因泡点进料 $q=1$ ,  $x_q=x_F=0.4$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_q}{y_q - x_q} = \frac{0.9 - 0.622}{0.622 - 0.4} = 1.252$$

（2）全塔的理论板数

最少理论板数 $N_{\min}$

$$N_{\min} = \frac{\lg \left[ \left( \frac{x_D}{1-x_D} \right) \left( \frac{1-x_W}{x_W} \right) \right]}{\lg \alpha} - 1 = \frac{\lg \left[ \left( \frac{0.9}{1-0.9} \right) \left( \frac{1-0.0667}{0.0667} \right) \right]}{\lg 2.47} - 1 = 4.35$$

$$\frac{R - R_{\min}}{R + 1} = \frac{2 - 1.252}{2 + 1} = 0.249$$

查吉利兰图得

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 2} = 0.42$$

解得 $N=9$ （不包括再沸器）



# 理论板数的简捷求法

解：（3）求精馏段理论板数

$$N_{\min} = \frac{\lg \left[ \left( \frac{x_D}{1-x_D} \right) \left( \frac{1-x_W}{x_W} \right) \right]}{\lg \alpha} - 1 = \frac{\lg \left[ \left( \frac{0.9}{1-0.9} \right) \left( \frac{1-0.4}{0.4} \right) \right]}{\lg 2.47} - 1 = 1.88$$

$$\frac{R - R_{\min}}{R + 1} = \frac{2 - 1.252}{2 + 1} = 0.249$$

已查吉利兰图得

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 2} = 0.42$$

解得  $N = 4.7$

所以是第五块为进料板，全塔共有9块理论塔板，不包括再沸器。（第五块还是第六块进料？）

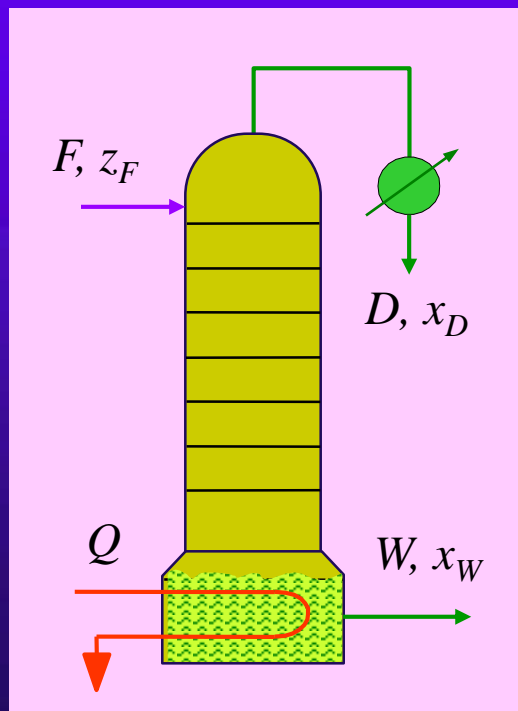
# 其它类型精馏塔理论板数的确定

## 提馏塔 (Stripping tower)

亦称回收塔，是只有提馏段的精馏塔。一般用于回收稀溶液中的轻组分而对馏出液浓度要求不高，或不用精馏段亦可满足馏出液要求的情况。从稀氨水中回收氨即为一例。

自塔顶加入的料液与塔釜上升的蒸汽进行两相逆流传质，塔顶蒸汽冷凝后全部作为产品。塔釜可得高纯度的难挥发组分产品。

理论板数的确定与一般精馏塔相同，即符合恒摩尔流假设时，由操作线方程和相平衡方程逐板计算或由作图法求解。



# 提馏塔 (Stripping tower)

以进料液作液相流时

$$D=V, \quad V' = D - (1-q)F, \quad L' = qF$$

提馏段操作线方程为

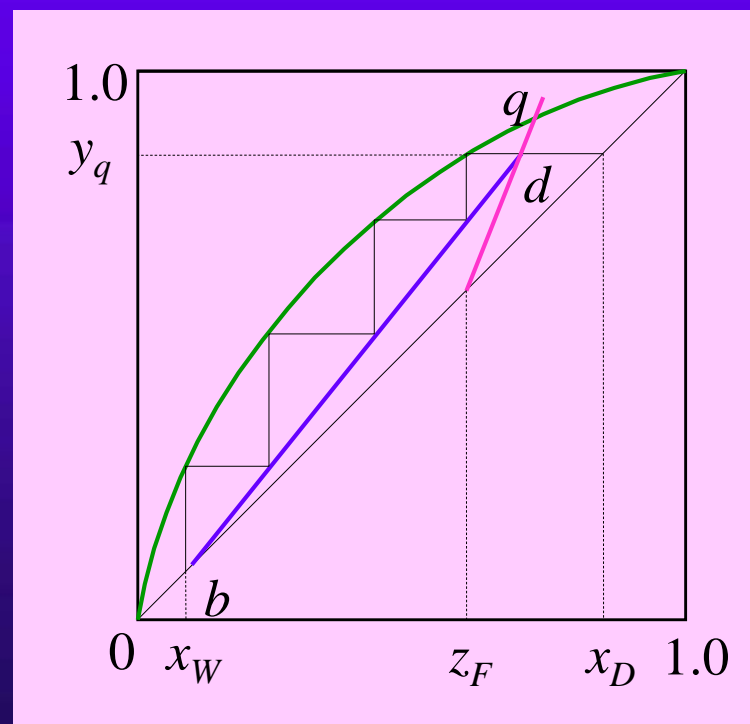
$$y_{n+1} = \frac{qF}{D - (1-q)F} x_n - \frac{Wx_W}{D - (1-q)F}$$

$q$  线方程联立求解可得提馏段操作线与  $q$  线交点坐标

$$x_q = \frac{q-1}{q} x_D + z_F, \quad y_q = x_D$$

理论板数图解：

$y=x_D$  与  $q$  线的交点即为提馏段操作线的起点，联结点  $d$  与点  $b$  ( $x_W, x_W$ ) 得提馏段操作线，由点  $d$  开始在两线间作梯级至  $b$  点得所需理论板数。



# 提馏塔 (Stripping tower)

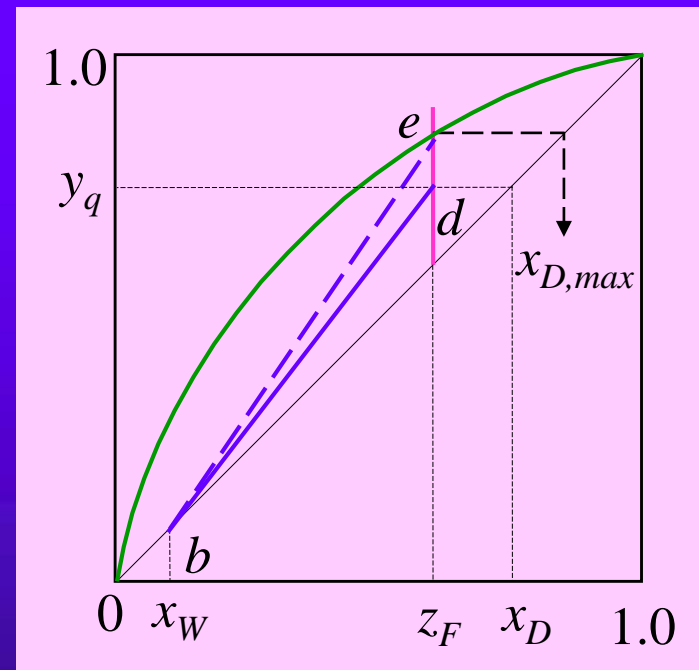
当泡点进料时  $q=1$ ，交点为  $x_q = z_F$ ,  $y_q = x_D$

提馏段操作线方程为

$$y_{n+1} = \frac{F}{D} x_n - \frac{Wx_W}{D}$$

欲提高馏出液组成，必须减少蒸发量，增大操作线斜率  $F/D$ ，所需理论板数将增加。

当操作线上端移至  $e$  点，与成平衡的汽相组成为  $x_{D,max}$



# 直接蒸汽加热的精馏塔

分离水为重组分的物料时可将加热蒸汽直接通入塔釜加热。

直接蒸汽加热不影响精馏操线。

由于塔底多了一股直接蒸汽，使提馏段的操作线与间接蒸汽加热精馏过程略有差异。

总物料衡算

$$L' + V_0 = V' + W$$

易挥发组分衡算

$$L'x_n = V'y_{n+1} + Wx_W$$

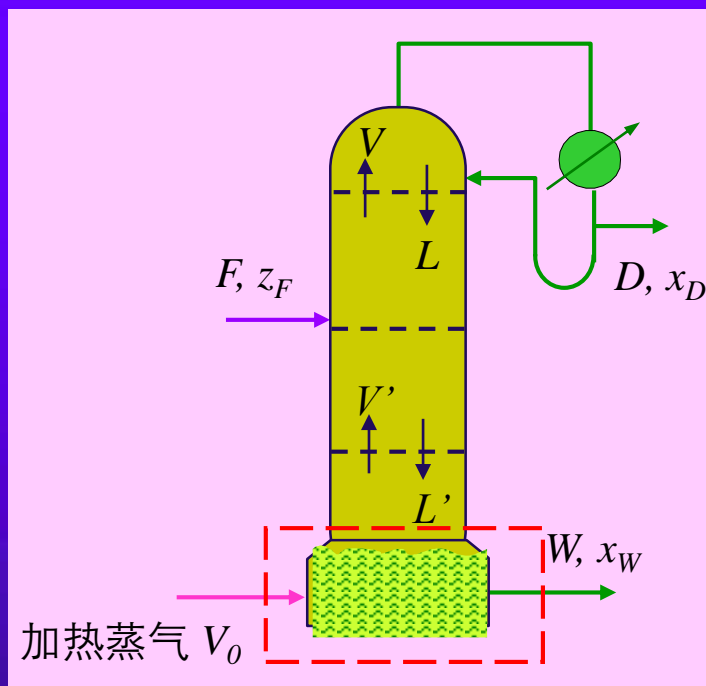
$V_0$  为加热蒸汽量， $\text{kmol/s}$ 。

若恒摩尔流假设仍成立，则  $V' = V_0$ ， $L' = W$ ，上式可改写为

$$Wx_n = V_0 y_{n+1} + Wx_W$$

$$y_{n+1} = \frac{W}{V_0} x_n - \frac{W}{V_0} x_W$$

—— 提馏段操作线

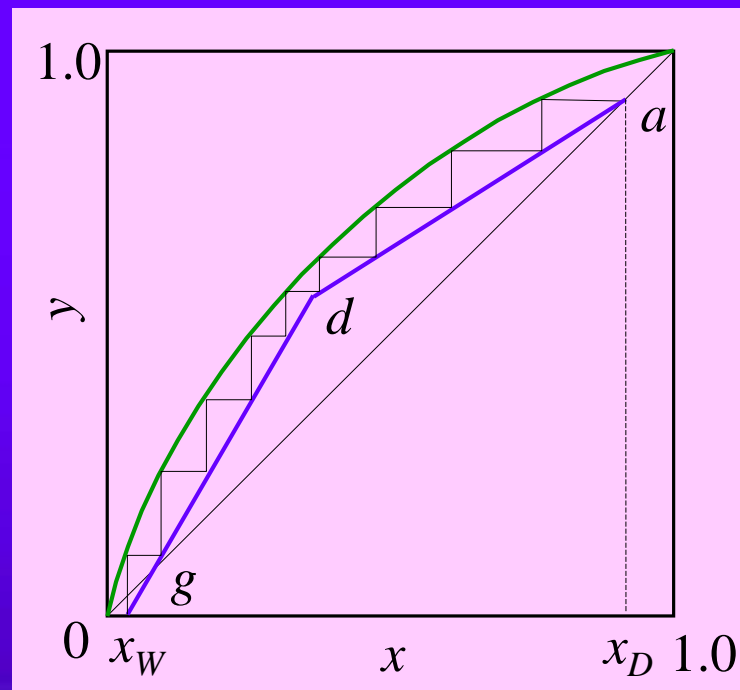


## 直接蒸汽加热的精馏塔

$$y_{n+1} = \frac{W}{V_0} x_n - \frac{W}{V_0} x_W$$

两操作线的交点仍由精馏段操作线与  $q$  线交点确定；

因  $x_n = x_W$  时  $y_{n+1} = 0$ ，提馏段操作线的终点在  $x$  轴上  $g$  点  $(x_W, 0)$  处。



由图中  $a$  点出发绘梯级至  $g$  点可得所需的理论板数。

直接加热精馏所需的理论板数较间接精馏稍有增加。这是因为直接加热蒸汽的稀释作用，使得塔内物料分离任务增加，当达到相同的馏出液组成及回收率时就需更多的塔板。

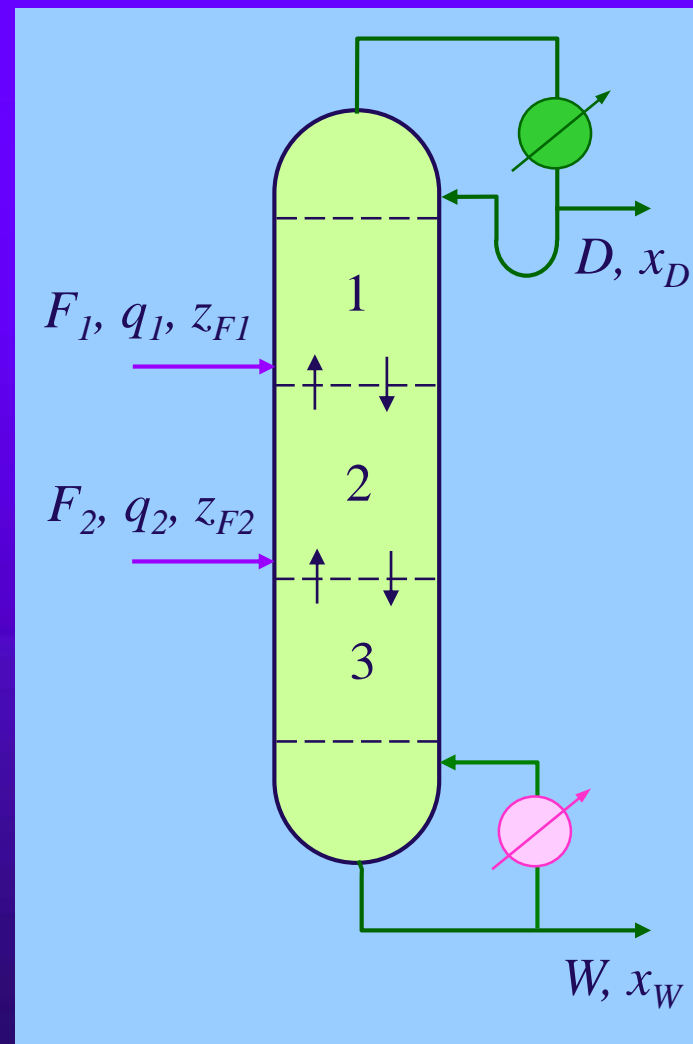
# 多股加料的精馏塔

对不同浓度的料液要在同一塔内同时进行分离的情况，一般不将料液混为一股后加入塔内，而是按各股料液的浓度及热状态分别确定相应的加料位置。

**原因：**任何混合后的再分离都将引入不必要的能量消耗。

**以有两股进料的精馏塔为例：**

精馏塔以两进料板为界分为上、中、下三段，各段内上升与下降的汽、液相摩尔流率互不相同，相应有三条操作线，两条  $q$  线。



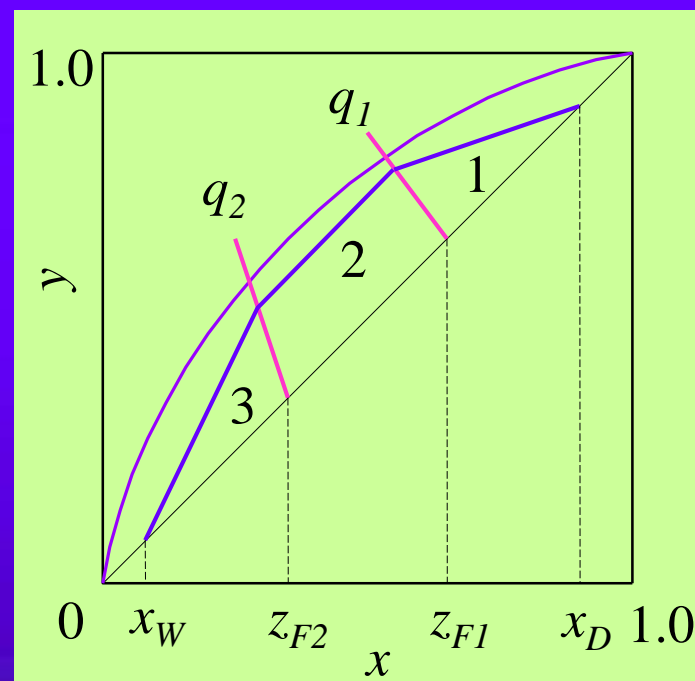


# 多股加料的精馏塔

各操作线仍由相关塔段对易挥发组分的物料衡算导出， $q$  线则根据加料的热状态确定。

$R_{\min}$  根据操作线与平衡线的挟点来确定，只是该挟点可能为平衡线与 1-2 两条操作线，或与 2-3 两条操作线的交点。

平衡线有拐点时，挟点可为某一段操作线与平衡线的切点。



## 多股加料的精馏塔

例 7 有两股原料，一股为  $F_1 = 10 \text{ kmol/h}$ ， $X_{f1} = 0.5$ （摩尔分数，下同）， $q_1 = 1$  的饱和液体，另一股为  $F_2 = 5 \text{ kmol/h}$ ， $x_{F2} = 0.4$ ， $q_2 = 0$  的饱和蒸汽，现拟采用精馏操作进行分离，要求馏出轻组分含量为 0.9，釜液含轻组分为 0.05，塔顶为全凝器，泡点回流，塔釜间接蒸汽加热。若两股原料分别在其泡点、露点下由最佳加料板进入，求：

- (1) 塔顶塔底的产品量  $D$  和  $W$  ？
- (2) 回流比  $R = 1$  时各段操作线方程 ？

## 多股加料的精馏塔

解：（1）对全塔进行物料衡算

$$F_1 + F_2 = D + W$$

$$F_1 x_{F_1} + F_2 x_{F_2} = D x_D + W x_W$$

$$10 + 5 = D + W$$

$$10 \times 0.5 + 5 \times 0.4 = D \times 0.9 + W \times 0.05$$

解得：

$$D = 7.35 \text{ kmol/h}$$

$$W = 7.65 \text{ kmol/h}$$

（2）精馏塔被分为三段，第一段与一般精馏塔相同，操作

线为：

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1} = 0.5x_n + 0.45$$

## 多股加料的精馏塔

第二段为两股进料之间的塔段，其上升气体量和下降液体量与第一段进料热状况有关，第一段上升蒸汽量和下降液体量为：

$$L = RD = 1 \times 7.35 = 7.35 \text{ kmol/h}$$

$$V = (R + 1)D = 2 \times 7.35 = 14.7 \text{ kmol/h}$$

第一股为饱和液体进料，则 $q_1 = 1$ ，则第二股进料口以上部分的上升气体量和下降液体量为：

$$L' = L + q_1 F_1 = 7.35 + 1 \times 10 = 17.35 \text{ kmol/h}$$

$$V' = V + (1 - q_1) F_1 = 14.7 \text{ kmol/h}$$

第二股进料以上的第二段塔，做物料衡算：

$$F_1 x_{F_1} + V' y_{S+1} = L' x_s + D x_D$$

## 多股加料的精馏塔

第二股进料以上的第二段塔，做物料衡算：

$$F_1 x_{F_1} + V' y_{S+1} = L' x_s + D x_D$$

第二段操作线方程为：

$$\begin{aligned} y_{S+1} &= \frac{L'}{V'} x_s + \frac{D x_D - F_1 x_{F_1}}{V'} \\ &= \frac{17.35}{14.7} x_s + \frac{7.35 \times 0.9 - 10 \times 0.5}{14.7} \\ &= 1.18 x_s + 0.11 \end{aligned}$$

第二股进料口以下与一般精馏塔提馏段相同，该段上升的蒸汽量与下降液体量与第二股进料热状况有关。第二股为饱和蒸汽进料， $q_2 = 0$ ，则第三段上升蒸汽与下降的液体量为：

$$L' = L + q_2 F_2 = L + q_1 F_1 + q_2 F_2 = 17.35 \text{ kmol/h}$$

$$V'' = V' - (1 - q_2) F_2 = V - (1 - q_1) F_1 - (1 - q_2) F_2 = 14.7 - 5 = 9.7 \text{ kmol/h}$$

## 多股加料的精馏塔

第三段塔的操作线为：

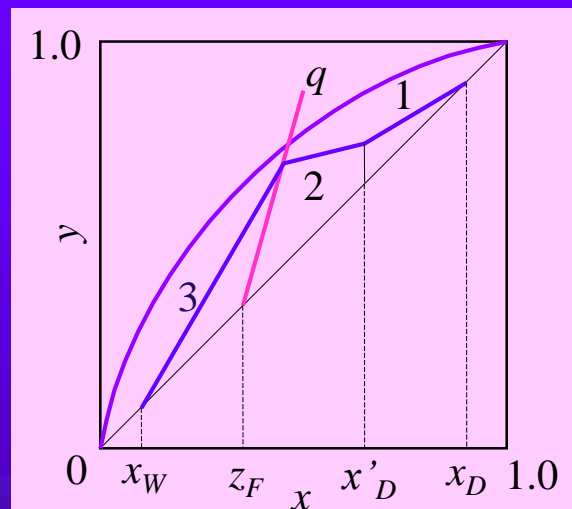
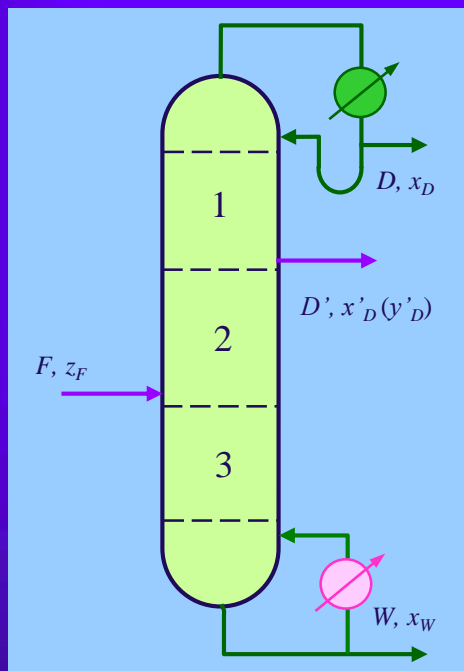
$$L'' = L' + q_2 F_2 = L + q_1 F_1 + q_2 F_2 = 17.35 \text{ kmol/h}$$

$$V'' = V' - (1 - q_2) F_2 = V - (1 - q_1) F_1 - (1 - q_2) F_2 = 14.7 - 5 = 9.7 \text{ kmol/h}$$

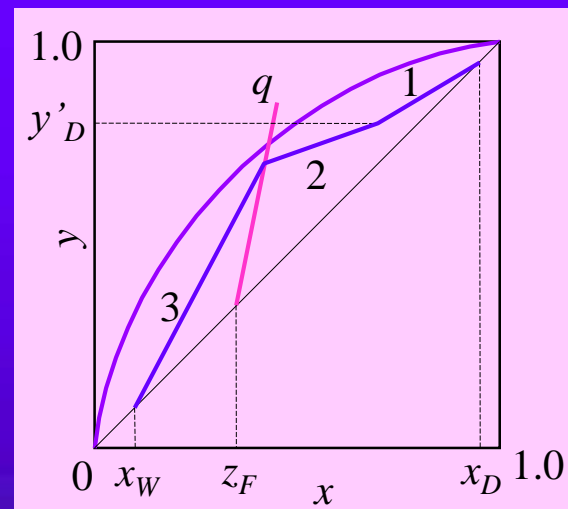
$$\begin{aligned} y_{m+1} &= \frac{L''}{V''} x_m - \frac{W x_W}{V''} \\ &= \frac{17.35}{9.7} x_m + \frac{7.65 \times 0.05}{9.7} \\ &= 1.789 x_m - 0.039 \end{aligned}$$

## 侧线出料的精馏塔

当需要获得不同组成的两种或多种产品时，可在塔内相应组成的塔板上安装侧线以抽出产品。侧线出料的产品可为板上的饱和液体或板间的饱和蒸汽。



饱和液体侧线出料



饱和蒸汽侧线出料

以有一个侧线出料的精馏塔为例：

精馏塔分为三段，各段操作线可通过相应的物料衡算导出。

上图所示分别为饱和液体和饱和蒸汽出料的情况。

图解理论板数的原则与前述相同。



# 连续精馏装置的热量衡算

**冷凝器：**塔顶冷凝得到回流液和产品；

**再沸器：**塔底供热产生回流蒸汽。

## 冷凝器的热量衡算

对全凝器作热量衡算，若忽略热损失

$$Q_c = V(I_V - I_L) = (R + 1)D(I_V - I_L)$$

冷却介质消耗量则为

$$W_c = \frac{Q_c}{C_{pc}(t_2 - t_1)}$$

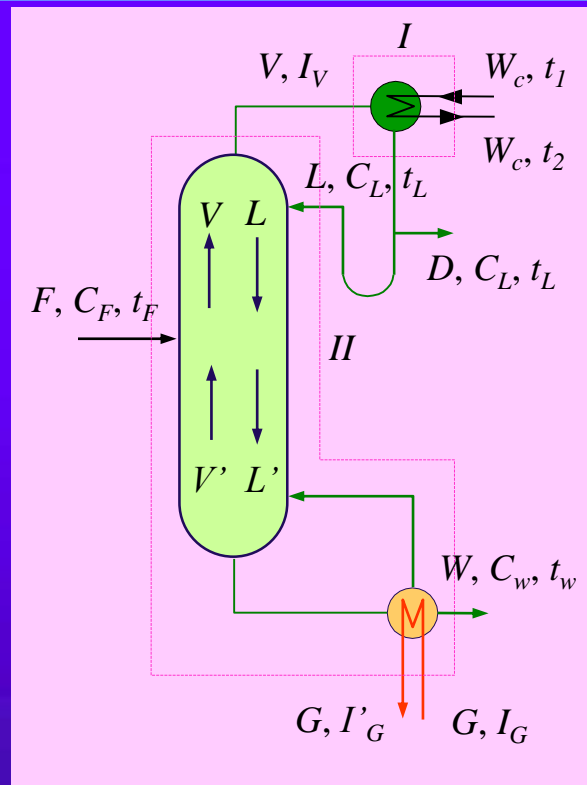
式中： $Q_c$  —— 全凝器的热负荷，kJ/s；

$I_V$   $I_L$  —— 塔顶上升蒸汽和馏出液的焓，kJ/kmol。

$W_c$  —— 冷却介质消耗量，kg/s；

$C_{pc}$  —— 冷却介质的比热，kJ/(kg·℃)；

$t_1$ 、 $t_2$  —— 冷却介质在冷凝器进、出口处的温度℃。



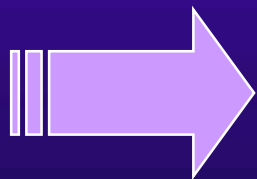
# 再沸器的热量衡算

再沸器的热负荷可由再沸器的热量衡算求得，也可由全塔的热量衡算求得。以全塔热量衡算为例：

离开系统的热量		进入系统的热量	
塔顶蒸汽带出	$Q_V = (R+1)DI_V$	加热介质带入	$Q_G = GI_G$
釜液带出	$Q_W = WC_W t_W$	原料液带入	$Q_F = FC_F t_F$
加热介质带出	$Q'_G = GI'_G$	回流液带入	$Q_L = RDC_L t_L$
热损失	$Q_\pi$		
热量衡算式	$Q_G + Q_F + Q_L = Q_V + Q_W + Q'_G + Q_\pi$		
再沸器的热负荷	$Q_B = Q_G - Q'_G = (Q_V + Q_W + Q_\pi) - (Q_F - Q_L)$		
加热介质消耗量	$G = Q_B / (I_G - I'_G)$		

若用饱和蒸汽加热且冷凝液于饱和温度下排出，则

$$I_G - I'_G = \gamma$$



$$G = \frac{Q_B}{\gamma}$$

$\gamma$  为加热蒸汽的摩尔汽化潜热，kJ/kmol。

# 精馏塔的调节与操作型计算

**进料浓度的影响：**当  $x_F$  降至  $x'_F$ ，若  $R$  和  $D/F$  不变，精馏操线斜率不变。但  $x_F$  下降使塔板上  $y, x$  均减小， $x_D$  和  $x_W$  也随之下降，精馏段操作线将平行下移。

要维持原  $x_D$  不变，可采取增大  $R$  或减少  $D/F$  的调节方法。

- (1)  $R \uparrow$ ，精操线斜率  $L/V \uparrow$ ；而提操线斜率  $L'/V' \downarrow$ ，两操作线与平衡线距离  $\uparrow$ ，传质推动力  $\uparrow$ ，塔板分离能力  $\uparrow$ 。若  $x'_F$  下降不大，可在  $D/F$  不变的情况下维持  $x_D$  不变，但塔顶冷凝器和塔釜再沸器的负荷增加，即能耗增加。
- (2) 若冷凝器负荷量  $V$  不变，减少  $D/F$ ，精馏段  $L/V \uparrow$ （等同于  $R$  增加），精馏段塔板的分离能力变大，故  $x'_F$  下降不大时，适当减少采出量  $D/F$  也可维持  $x_D$  不变。

**注意：**加大  $R$ ， $x_D$  虽可有所提高，但受塔板数的限制，提高程度一般很有限。

## 精馏塔操作的调节

当  $x_F$  变化较大而要维持  $x_D$  不变时，应适当下调进料位置，使精馏段的板数增加，并同时辅以加大  $R$  或减少  $D/F$  的调节手段。

一般精馏塔常设有几个进料位置，以保证进料状态变化时仍能在适宜位置进料。

**进料热状态的影响：**  $R$  相同， $q \downarrow$ ，进料带入的热量  $\uparrow$ ，相同分离程度( $x_D - x_W$ )所需理论板数  $\uparrow$ 。因  $R$  相同，为保持冷凝负荷  $V$  不变，进料热  $\uparrow$ ，塔底供热  $\downarrow$ ，塔釜上升蒸汽量  $\downarrow$ ，提馏线斜率  $\uparrow$  并向平衡线移动，提馏段每一塔板的分离能力  $\downarrow$ 。

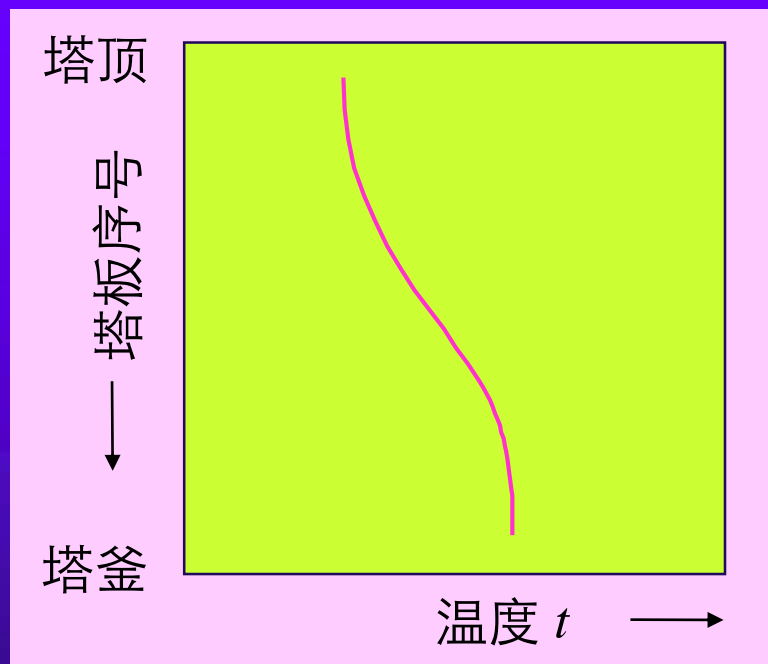
若  $V'$  不变，进料带入的热量  $\uparrow$  ( $q \downarrow$ )，精馏段上升汽量  $V \uparrow$ ，冷凝负荷  $\uparrow$ ， $R \uparrow$ ，对一定的  $x_D$  所需  $N \downarrow$ ，或对一定  $N$ ， $x_D \uparrow$ 。

**注意：**  $N \downarrow$  或  $x_D \uparrow$  都是以增加能耗为代价的。 $q$  变化时，应根据冷凝器和再沸器的负荷能力来调节塔顶的回流液量与塔釜的汽化量，以满足分离的要求。

# 精馏塔的灵敏板

精馏塔内温度不同分布：由塔底至塔顶逐渐降低。

原因：各塔板上物料组成不同，汽相的压强不同（压降）。



温度在塔顶（或塔底）相当一段高度内变化极小。操作中常通过监测塔顶和塔底温度来反映馏出液组成和釜残液组成。

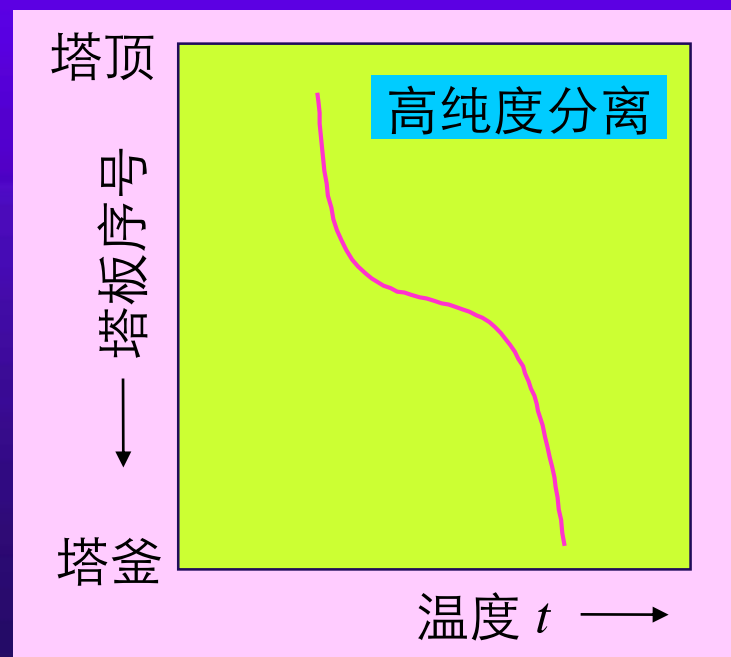
# 精馏塔的灵敏板

操作条件 ( $F$ ,  $q$ ,  $R$ , 再沸器与冷凝器的热负荷等) 改变必然引起分离效果的变化, 但每一块板改变的程度不等。

**灵敏板**: 温度改变最显著的塔板。以该塔板上的温度监控全塔的操作状态, 有利于对精馏塔进行预见性调节。

灵敏板通常靠近进料口。

**例**: 高纯度分离时, 塔顶 (或塔底) 若干块塔板间的温度差都很小, 若通过塔顶和塔釜温度来监控产品质量将发生严重的滞后。



# 间歇精馏

料液一次加入蒸馏釜中。加热产生的蒸汽经冷凝器冷凝，部分作为塔顶产品，部分作为回流。

间歇精馏过程的特点：

**非定态过程：**  $W$ 、 $x \downarrow$ ， $T \uparrow$ 。若保持  $R$  不变， $x_D$  将随  $x_W$  的下降而下降；若要维持  $x_D$  不变，则需不断加大  $R$ 。

**只有精馏段：** 为了获得同样的  $x_D$ 、 $x_W$  产品，能耗比连续精馏更大。因  $x_W \downarrow$ ，为维持  $x_D$  不变，需更大的回流比。

**塔内的存液量（持液量）对产品的产量和质量均有影响：** 例如精馏结束时，塔釜残液中轻组分组成  $x_W$  已降到很低的程度，但整个塔中存留的液体流入釜中后不仅残液量将增加， $x_W$  也将上升，从而降低了分离效果。为了减少塔中的存液量，间歇精馏往往采用填料塔。



# 馏出液组成保持恒定的间歇精馏

已知  $F$ 、 $x_F$ 、 $x_D$ 、 $x_W$  或回收率  $\eta$ ，确定回流比的变化范围和所需的理论板数。

## 馏出液量和釜残液量的确定

以一段时间为基准，且忽略塔板上液体的持液量

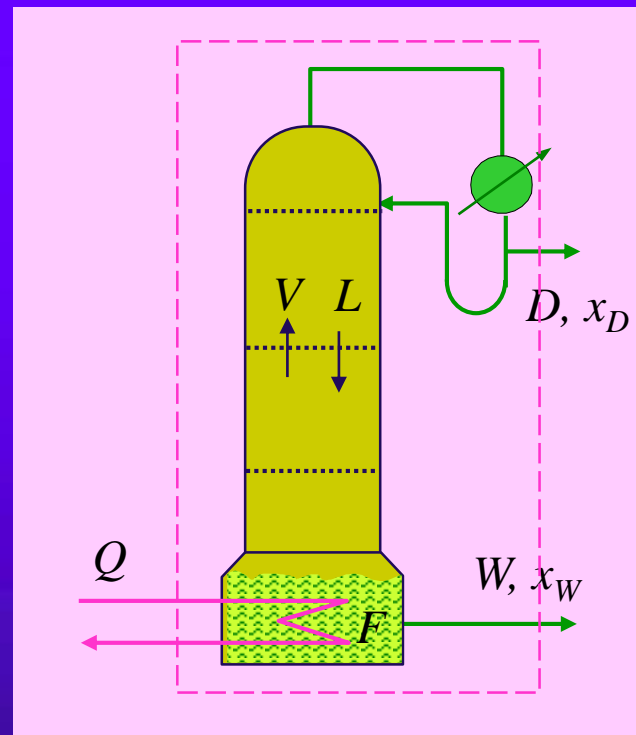
$$D = \left( \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W} \right) F$$

$$W = F - D$$

## 理论板数的确定

$x_D$  恒定，过程终了时  $x_W$  最低，相应分离程度  $(x_D - x_W)$  最高，故所需理论板数的计算应以终了时刻为准。

设终了时刻釜液组成为  $x_{We}$ ，可用图解法求理论板数。





# 理论板数的确定

最小回流比

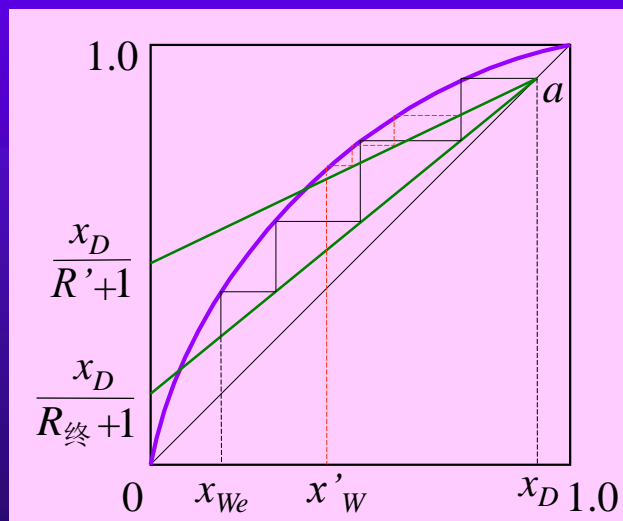
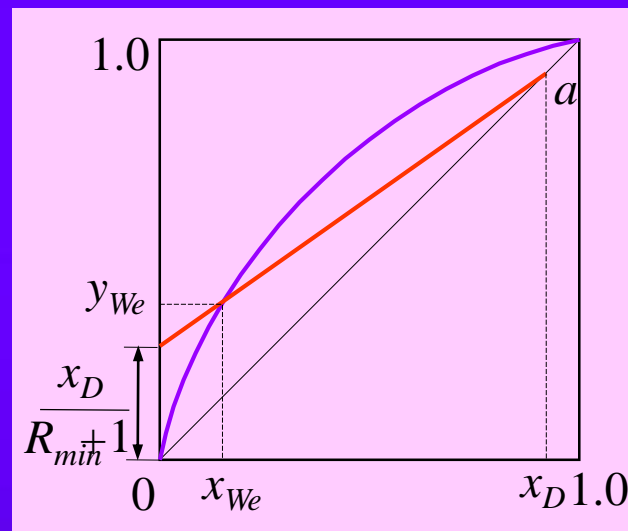
$$R_{\min} = \frac{x_D - y_{We}}{y_{We} - x_{We}}$$

由  $R_{\min}$  确定操作終了时的实际回流比  $R_{\text{终}} = (1.1 \sim 2) R_{\min}$ 。

由截距  $x_D / (R_{\text{终}} + 1)$  及  $a$  点  $(x_D, x_D)$  作出操作終了时的操作线，作梯级求出所需的理论板数。

$R_{\text{终}}$  为  $x_D$  恒定的间歇操作終了时的最大回流比，初期可采用较小的  $R$ 。

在**一定塔板数**下，不同  $x_W$  与  $R$  有对应关系。某一  $R$  对应的  $x_W$  仍可由作图法求得，如  $R'$  对应的为  $x'_W$ 。



## 汽化量的确定

汽化量决定加热蒸汽用量、塔径与蒸馏釜传热面积。为保持  $x_D$  恒定，需不断增大  $R$  (汽化量)。

设在  $d\tau$  时间内，溶液汽化量为  $dV$ ，馏出液量为  $dD$

回流比：
$$R = \frac{dL}{dD}$$

汽化量：
$$dV = dL + dD = (R + 1)dD$$

对开始至任一时刻积分：
$$dD = F \frac{-(x_D - x_W)dx_W + (x_F - x_W)dx_W}{(x_D - x_W)^2}$$

$$D = \left( \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W} \right) F$$

$$dD = F \frac{x_F - x_D}{(x_D - x_W)^2} dx_W$$

$$dV = F(R + 1) \frac{x_F - x_D}{(x_D - x_W)^2} dx_W$$

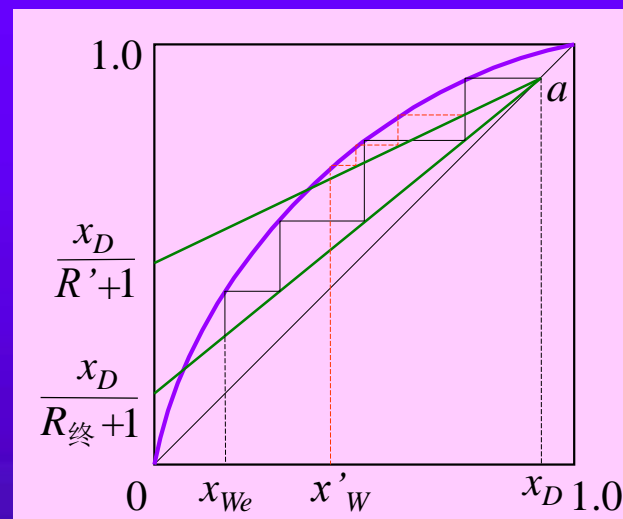
釜液由  $x_F$  降至  $x_{We}$  的总汽化量

$$V = F(x_D - x_F) \int_{x_{We}}^{x_F} \frac{R + 1}{(x_D - x_W)^2} dx_W$$

# 汽化量的确定

在操作过程中，塔板数一定，式中  $R$  与  $x_W$  的关系可参照图中所示的关系求得，然后由图解或数值积分解式中积分项。

$$V = F(x_D - x_F) \int_{x_{We}}^{x_F} \frac{R+1}{(x_D - x_W)^2} dx_W$$



若已知蒸馏釜的汽化能力  $\upsilon$  (kmol/s),  
则精馏一釜料液所需时间为

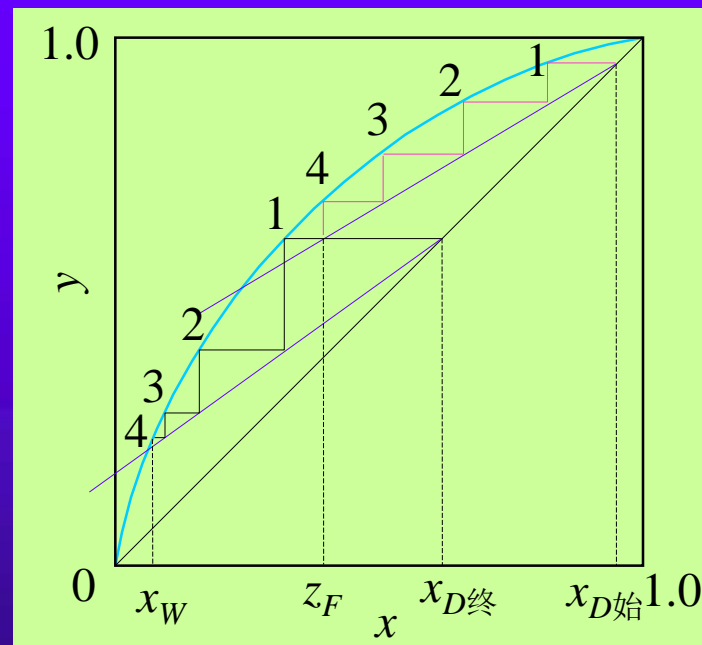
$$\tau = \frac{V}{\upsilon}$$

# 回流比保持恒定的间歇精馏

已知  $F$ 、 $x_F$ 、要求的最终  $x_{We}$  和馏出液平均组成，确定适宜的回流比和所需的理论板数。

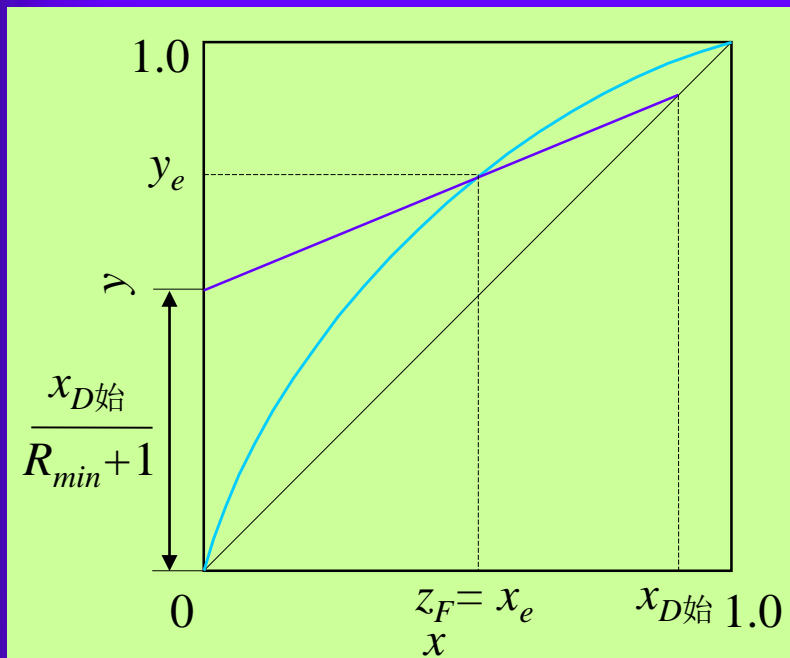
## 回流比与理论板数的确定

- $R$  恒定的间歇精馏， $x_D$  与  $x_W$  均随过程的进行而变。
- $N$  一定，任意时刻的  $x_D$  与  $x_W$  相互制约。
- 操作线随过程平行下移，即操作线的起点和截距均在变。



首先假设一最初的馏出液组成  $x_{D始}$ ，由设定的  $x_{D始}$  与料液组成  $x_F$  求出所需的最小回流比。

# 回流比与理论板数的确定



$$R_{\min} = \frac{x_{D\text{始}} - y_e}{y_e - x_e}$$

式中  $y_e$  为与  $x_e (x_e = x_F)$  成平衡的汽相组成。

由  $R_{\min}$  确定出适宜的操作回流比  $R$ ，进而求得理论板数  $N$ 。

由设定的  $x_{D\text{始}}$  求得的理论板数是否能满足过程的需要，即精馏终止（釜液量减少至  $W_e$ ，组成降至  $x_{We}$ ）时，馏出液的平均组成能否达到要求，是上述计算结果能否成立的判据。

## 回流比与理论板数的确定

$F$ 、 $x_F$  和  $x_{We}$  由分离任务给定

由全过程的物料衡算求得

$$\bar{x}_D = \frac{Fx_F - W_e x_{We}}{D} = \frac{Fx_F - W_e x_{We}}{F - W_e}$$

$W_e$  的计算:  $\tau: W, x_W, x_D$   
 $\tau + d\tau: W + dW, x_W + dx_W$  ( $dW < 0, dx_W < 0$ )

$$Wx_W = (W + dW)(x_W + dx_W) - x_D dW$$

略去高阶微分

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx_W}{x_D - x_W}$$

$$\ln \frac{F}{W_e} = \int_{x_{We}}^{x_F} \frac{dx_W}{x_D - x_W}$$

$x_D$  与同一时刻  $x_W$ ,  $R$  及  $N$  有关。可在  $x_F \sim x_{We}$  内取若干  $x_{Wi}$ , 由已确定的  $R$  和  $N$ , 由每一个  $x_{Wi}$  出发, 确定出对应的  $x_{Di}$ 。

得出的  $\bar{x}_D$  与任务给定的  $\bar{x}_D$  比较, 若相等或稍大即为所求, 否则应另设  $x_{D始}$ , 重新进行上述各步计算。



## 汽化量的确定

在回流比恒定的条件下，分离一釜料液的总汽化量为

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

根据总汽化量和操作所需时间可确定单位时间的汽化量，并由此确定精馏塔的塔径与蒸馏釜的传热面积。



## 恒沸精馏与萃取精馏

具有恒沸点或  $\alpha$  接近1的物系，受相平衡的限制或经济合理性的制约，不能或不宜采用普通精馏方法进行分离。

**解决方法一：**采用萃取、吸附以及膜分离等其它分离方法。

**解决方法二：**采用特殊精馏。向精馏系统添加第三组分，通过它对原溶液中各组分间的不同作用，提高原溶液各组分间的  $\alpha$ ，使原来难以用精馏分离的物系变得易于分离。

第三组分使物系组分数增加，操作流程更复杂，一般不再是单塔操作。

为了达到原溶液两组分的完全分离并回收加入的第三组分，通常采用特殊精馏与普通精馏或液-液萃取联合流程。

特殊精馏还有为降低高沸点或热敏性物系操作温度的**水蒸汽精馏**，以及反应和精馏分离同时进行的**反应精馏**等。





## 恒沸精馏

第三组分(恒沸剂或挟带剂)与原溶液中一或两个组分形成恒沸物,使原有组分间的  $\alpha$  增大,再用一般精馏方法分离。

最低恒沸物的体系:恒沸物为塔顶产品,塔底得纯组分;

最高恒沸物的体系:恒沸物为塔底产品,塔顶得纯组分。

恒沸精馏流程取决于挟带剂与原组分形成的恒沸液的性质。

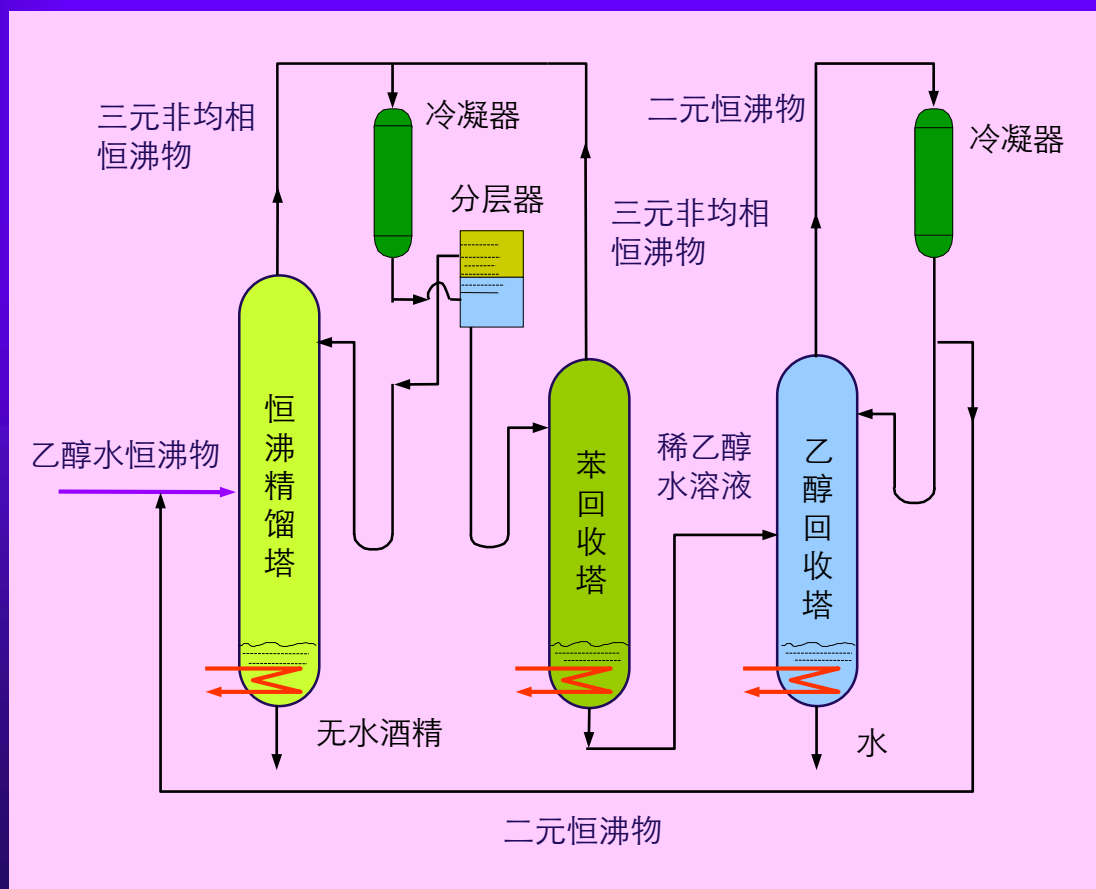
### 挟带剂的选用

- (1) 与原溶液的组分形成恒沸物的恒沸点要与该溶液中纯组分的沸点有相当的差值,一般不小于 $10^{\circ}\text{C}$ ;
- (2) 形成的恒沸物易于分离,以便回收挟带剂,且挟带剂的含量越少越好,这样可节省操作费用;
- (3) 热稳定性、腐蚀性、毒性、价格等因素。

# 恒沸精馏举例

工业酒精恒沸精馏（用苯作恒沸剂）制取无水酒精

乙醇-水二元恒沸物（恒沸点 $78.15^{\circ}\text{C}$ ，乙醇摩尔分率0.894）



苯、乙醇、水三元  
非均相恒沸物:

苯: 0.539

乙醇: 0.228

水: 0.233

沸点:  $64.85^{\circ}\text{C}$

上层苯相

苯: 0.745

乙醇: 0.217

少量水

下层水相

苯: 0.0428

乙醇: 0.35

其余为水



## 萃取精馏

第三组分**萃取剂(溶剂)**一般沸点较高、不与原溶液中任一组分形成恒沸物，仅改变原组分的 $\alpha$ 从而实现精馏分离。

塔顶可得一个纯组分，萃取剂与另一组分从塔底排出。

因不要求添加的溶剂与原溶液中的组分形成恒沸物，所以萃取剂的选择范围较宽，萃取精馏应用也更广。

### 萃取剂的选择

- (1) 选择性能好，即加入少量萃取剂后能使溶液的相对挥发度发生显著提高；
- (2) 挥发性小且不与原组分起化学反应，不形成恒沸物，以便于分离回收，减少损失。
- (3) 安全，无毒，无腐蚀性，热稳定性好以及价格便宜等。

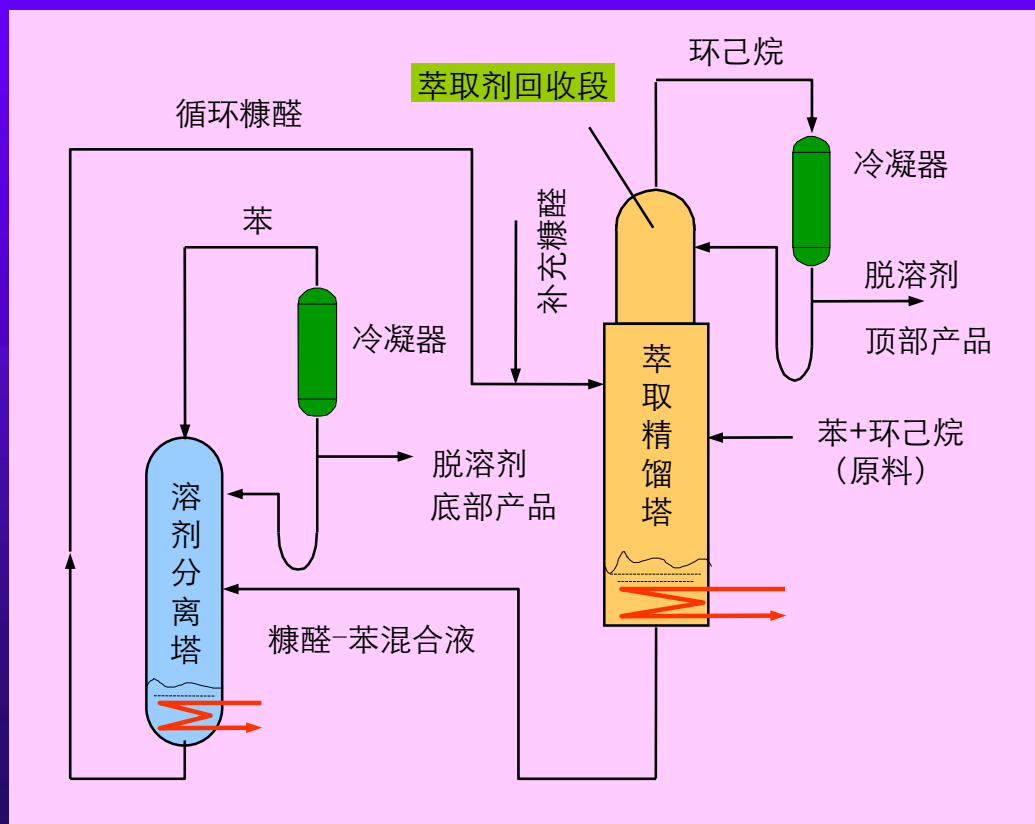
## 萃取精馏举例

### 苯-环己烷溶液的萃取分离

常压下苯的沸点为  $80.1^{\circ}\text{C}$ ，环己烷的沸点为  $80.73^{\circ}\text{C}$ ， $\alpha$  为 0.98，难于用普通精馏方法分离。

若在该溶液中加入沸点较高的糠醛（沸点  $161.7^{\circ}\text{C}$ ），则溶液的相对挥发度发生显著的变化。

$x_{\text{糠醛}}$	$\alpha$
0.0	0.98
0.2	1.38
0.4	1.86
0.5	2.07
0.6	2.36
0.7	2.7





# 多组分精馏 (Multi-component system)

**多组分精馏的原理：**与双组分物系相同。

**过程计算：**与双组分精馏无本质差异。但组分数目增多，故影响因素也增多，计算过程也就更加复杂。

## 多组分精馏流程方案的选择

- 用精馏塔分离有  $n$  个组分的溶液，由于只在塔顶和塔底出料，若需得到  $n$  个高纯度的组分，则需要  $(n-1)$  个塔。
- 除了最后一个塔为双组分精馏，可由塔顶和塔底同时得两个高纯度组分外，其余的塔均为多组分精馏，只能得到一个高纯度组分。
- 在  $(n-1)$  个塔中分离  $n$  个组分，组分分离的顺序排列 (分离流程的安排) 对整个过程的经济性有影响。