

目录

第 9 章 液体精馏 / 49

9.1 蒸馏概述	49	9.5 双组分精馏的设计型计算	68
9.2 双组分溶液的汽液平衡	50	9.5.1 理论板数的计算	68
9.2.1 理想物系的汽液平衡	50	9.5.2 回流比的选择	72
9.2.2 非理想物系的汽液平衡	53	9.5.3 加料热状态的选择	75
9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏	58	9.5.4 双组分精馏过程的其他类型	77
9.3.1 平衡蒸馏	58	9.5.5 平衡线为直线时理论板数的解析 计算	80
9.3.2 简单蒸馏	59	9.6 双组分精馏的操作型计算	81
9.4 精馏	60	9.6.1 精馏过程的操作型计算	81
9.4.1 精馏过程	60	9.6.2 精馏塔的温度分布和灵敏板	83
9.4.2 精馏过程数学描述的基本方法 ...	61	9.7 间歇精馏	86
9.4.3 塔板上过程的数学描述	62	9.7.1 间歇精馏过程的特点	86
9.4.4 塔段的数学描述	66		

9.7.2 保持馏出液组成恒定的间歇精馏	86	9.10.1 多组分精馏流程方案的选择	93
9.7.3 回流比保持恒定的间歇精馏	88	9.10.2 多组分的汽液平衡	94
9.8 恒沸精馏与萃取精馏	89	9.10.3 多组分精馏的关键组分和物料衡算	97
9.8.1 恒沸精馏	90	9.10.4 多组分精馏理论板数的计算	99
9.8.2 萃取精馏	91	习题	102
9.9 热耦精馏与分壁式精馏	92	符号说明	105
9.10 多组分精馏基础	93		

第9章

液体精馏

9.1 蒸馏概述 >>>

化工生产常遇到液体混合物的分离，以达到提纯或回收有用组分的目的。互溶液体混合物的分离有多种方法，蒸馏及精馏是最常用的。

蒸馏分离的依据 在一定的温度下，液体均具有挥发而成为蒸汽的能力，但各种液体的挥发性不同。若 A 组分的挥发性大于 B 组分的，则液体混合物部分汽化所生成的汽相组成与液相组成将有差别，即

$$y_A/y_B > x_A/x_B \quad (9-1)$$

式中， y_A 、 y_B 为汽相中 A、B 两组分的摩尔分数； x_A 、 x_B 为液相中 A、B 两组分的摩尔分数。

这样，可将液体混合物加热沸腾使之部分汽化，所得的汽相不仅满足式(9-1)，且必有 $y_A > x_A$ ，此即为蒸馏操作。可见，蒸馏操作是利用混合液中各组分挥发性的差异来达到分离目的的。通常，混合物中的易挥发组分称为轻组分（如 A），难挥发组分则称为重组分（如 B）。

工业蒸馏过程 最简单的蒸馏过程是平衡蒸馏和简单蒸馏。

平衡蒸馏又称闪蒸，是连续定态过程，流程如图 9-1 所示。原料连续地进入换热器，被加热至一定温度，然后经节流阀减压至预定压强。因压强突然降低，过热液体发生自蒸发，液体部分汽化。汽、液两相在分离器中分开，汽相为顶部产物，其中轻组分较为富集；液相为底部产物，其中重组分获得了增浓。

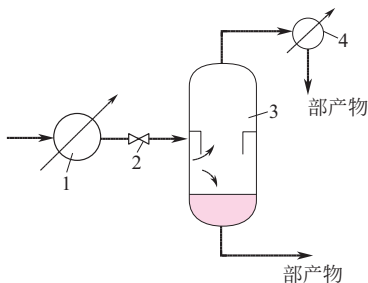


图 9-1 平衡蒸馏

1—加热炉；2—节流阀；
3—分离器；4—冷凝器

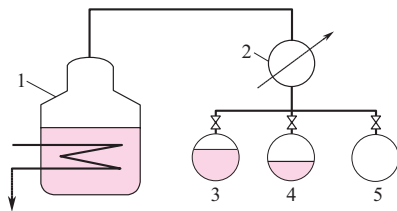


图 9-2 简单蒸馏

1—蒸馏釜；2—冷凝器；
3,4,5—产品受槽

简单蒸馏为间歇操作过程。如图 9-2 所示，将一批料液加入蒸馏釜中，在恒压下加热至沸腾，使液体不断汽化。持续产生的蒸汽经冷凝后作为顶部产物，其中轻组分相对地富集。

在蒸馏过程中,釜内液体的轻组分浓度不断下降,蒸汽中的轻组分的浓度也相应地随之降低。因此,通常是分罐收集顶部产物,最终将釜液一次排出。

由于混合液中轻、重组分都具有一定的挥发性,上述两个过程只能达到一定程度的提浓而不可能满足高纯度分离的要求。如何根据组分挥发性的差异开发一个过程,以实现高纯度的分离是蒸馏方法能否广泛应用的核心问题。精馏过程是实现高纯度分离的方法,本章在简单介绍平衡蒸馏与简单蒸馏之后,将着重讨论混合液的精馏过程。

蒸馏/精馏操作的费用和操作压强 蒸馏操作借汽化、冷凝达到提浓的目的。加热汽化需要耗热,汽相冷凝则需要提供冷却量。因此,加热和冷却费用是蒸馏过程的主要操作费用。以最少的加热量和冷却量获得最大程度的提纯是蒸馏和精馏过程研究的重要任务。

此外,对于同样的加热量和冷却量,所需费用还与加热温度和冷却温度有关。汽相冷凝温度如低于常温,不能用冷却水,而须使用其他冷冻剂,费用将增加。加热温度超出一般水蒸气加热的范围,就要用高温载热体加热,加热费用也将增加。

蒸馏过程中的液体沸腾温度和蒸汽冷凝温度均与操作压强有关,所以应适当选择操作压强。加压蒸馏可使冷凝温度提高以避免使用冷冻剂;减压蒸馏则可使沸点降低以避免使用高温载热体。另外,当组分在高温下容易发生分解聚合等变质现象时,须采用减压蒸馏以降低温度;相反,若混合物在通常条件下为气体,则首先须加压与冷冻使其液化后才能进行精馏,如空气的精馏分离。

考题

9-1 蒸馏的目的是什么?蒸馏操作的基本依据是什么?

9-2 蒸馏的主要操作费用花费在何处?

9.2 双组分溶液的汽液平衡 >>>

9.2.1 理想物系的汽液平衡

在蒸馏或精馏设备中,汽液两相共存,首先要讨论汽液两相平衡组成之间的关系。

汽液两相平衡共存时的自由度 根据相律,平衡物系的自由度 F 为

$$F = N - \Phi + 2 \quad (9-2)$$

现组分数 $N=2$,相数 $\Phi=2$,故平衡物系的自由度为2。

平衡物系涉及的参数为温度、压强与汽、液两相的组成。汽液两相组成常以摩尔分数表示。对双组分物系,一相中某一组分的摩尔分数确定后另一组分的摩尔分数也随之而定,液相或汽相组成均可用单参数表示。这样,温度、压强和液相组成(或汽相组成)三者之中任意规定两个,则物系的状态就唯一确定了,余下的参数已不能任意选择。

压强一旦确定,物系只剩下一个自由度。当指定了液相组成,则两相平衡共存时的温度及汽相组成就随之确定。换言之,在恒压下的双组分平衡物系中必存在着:

① 液相(或汽相)组成与温度间的一一对应关系;

② 汽、液组成之间的一一对应关系。

这是必须确立的重要观点。据此分析可以断定:随着简单蒸馏过程的进行,因液体中轻组分含量逐渐下降和重组分含量逐渐上升,釜内温度必随之升高,釜温将随组成的变化而变化。反之,只要釜液组成尚未发生明显变化,增、减加热速率只能增、减汽化速率而不能明显改变液相温度。同样,随着简单蒸馏过程的进行,汽相组成也随液相组成的变化而变化,

汽相中的轻组分浓度将逐渐下降，冷凝温度则逐渐上升。

研究汽液平衡的工程目的是对上述两个对应关系进行定量的描述。

双组分理想物系的液相组成——温度（泡点）关系式 理想物系包括两个含义：

- ① 液相为理想溶液，服从拉乌尔（Raoult）定律；
- ② 汽相为理想气体，服从理想气体定律或道尔顿分压定律。

根据拉乌尔定律，液相上方的平衡蒸气压为

$$p_A = p_A^\circ x_A \quad (9-3)$$

$$p_B = p_B^\circ x_B \quad (9-4)$$

式中， p_A 、 p_B 为液相上方 A、B 两组分的蒸气压； x_A 、 x_B 为液相中 A、B 两组分的摩尔分数； p_A° 、 p_B° 为在溶液温度（ t ）下纯组分 A、B 的饱和蒸气压，是温度的函数，即 $p_A^\circ = f_A(t)$ ， $p_B^\circ = f_B(t)$ 。

混合液的沸腾条件是各组分的蒸气压之和等于外压，即

$$p_A + p_B = p \quad (9-5)$$

$$p_A^\circ x_A + p_B^\circ (1 - x_A) = p \quad (9-6)$$

于是

$$x_A = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \quad (9-7)$$

只要 A、B 两纯组分的饱和蒸气压 p_A° 、 p_B° 与温度的关系为已知，则式(9-7) 给出了液相组成与温度（泡点）之间的定量关系。已知泡点，可直接计算液相组成；反之，已知液相组成也可算出泡点，但一般需经试差，这是由于 $f_A(t)$ 和 $f_B(t)$ 为非线性函数的缘故。

纯组分的饱和蒸气压 p° 与温度 t 的关系通常可表示成如下的经验式

$$\lg p^\circ = A - \frac{B}{t + C} \quad (9-8)$$

称为安托因（Antoine）方程。A、B、C 为该组分的安托因常数，常用液体的 A、B、C 值可由手册查得（见参考文献 [10]）。

汽液两相平衡组成间的关系式 由道尔顿分压定律和拉乌尔定律可得

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ x_A}{p} \quad (9-9)$$

定义相平衡常数 $K = y_A / x_A$ ，可将上式写成

$$y_A = K x_A \quad (9-10)$$

式中

$$K = \frac{p_A^\circ}{p} \quad (9-11)$$

由式(9-11) 可见，相平衡常数 K 实际并非常数。当总压不变时， K 随 p_A° 而变，因而也随温度而变。混合液组成的变化，必引起泡点的变化，故相平衡常数 K 不可能保持定值。总之，平衡常数 K 是温度和总压的函数。

汽相组成与温度（露点）的关系式 联立式(9-9) 和式(9-7) 即可得到汽相组成与温度（露点）的关系为

$$y_A = \frac{p_A^\circ}{p} \times \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{f_A(t)}{p} \times \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \quad (9-12)$$

【例 9-1】理想物系泡点及平衡组成的计算

某蒸馏釜的操作压强为 101.3kPa，其中溶液含苯 0.30（摩尔分数，下同），甲苯 0.70，求此溶液的泡点及平衡的汽相组成。

苯-甲苯溶液可作为理想溶液，纯组分的蒸气压为：

$$\text{苯} \quad \lg p_A^\circ = 6.031 - \frac{1211}{t + 220.8}$$

$$\text{甲苯} \quad \lg p_B^\circ = 6.080 - \frac{1345}{t + 219.5}$$

式中， p° 的单位为 kPa；温度 t 的单位为 $^\circ\text{C}$ 。

解： 已知 $x_A = 0.30$ ， $p = 101.3 \text{ kPa}$ ，由式(9-7) 可得

$$x_A = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad \text{或} \quad 0.30 = \frac{101.3 - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ}$$

假设一个泡点 t ，用题给的安托因方程算出 p_A° 、 p_B° ，代入上式作检验。设 $t = 98.4^\circ\text{C}$

$$\lg p_A^\circ = 6.031 - \frac{1211}{98.4 + 220.8} = 2.237, \quad p_A^\circ = 172.7 \text{ kPa}$$

$$\lg p_B^\circ = 6.080 - \frac{1345}{98.4 + 219.5} = 1.849, \quad p_B^\circ = 70.69 \text{ kPa}$$

$$\frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{101.3 - 70.69}{172.7 - 70.69} = 0.30 = x_A$$

假设正确，即溶液的泡点为 98.4°C 。按式(9-9) 可求得平衡汽相组成为

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ x_A}{p} = \frac{172.7 \times 0.30}{101.3} = 0.512$$

$t \sim x(y)$ 图和 $y \sim x$ 图 在总压 p 恒定的条件下，汽（液）相组成与温度的关系可表示成图 9-3 所示的曲线。该图的横坐标为液相（或汽相）的浓度，皆以轻组分的摩尔分数 x （或 y ）表示（以下所述均同）。

图 9-3 中曲线 \overline{AEBC} 称为泡点线。组成为 x 的液体在给定总压下降温至 B 点达到该溶液的泡点，产生第一个气泡的组成为 y_1 。曲线 \overline{ADFC} 称为露点线。组成为 x 的汽相冷却至 D 点达到该混合汽的露点，凝结出第一个液滴的组成为 x_1 。当某混合物的温度与总组成位于 G 点时，物系必分成平衡的汽液两相，液相组成在 E 点，汽相组成在 F 点。

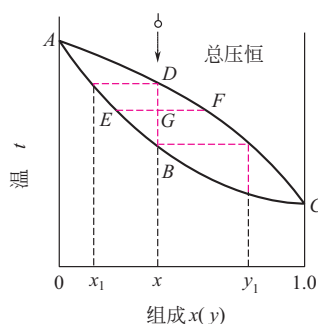


图 9-3 双组分溶液的温度-组成曲线

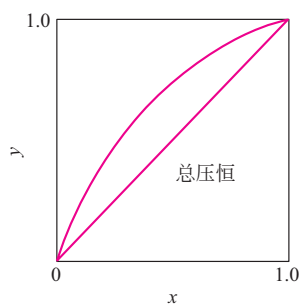


图 9-4 相平衡曲线

图 9-4 表示在恒定总压、不同温度下互成平衡的汽液两相组成 y 与 x 的关系。对于理想物系，汽相组成 y 恒大于液相组成 x ，故相平衡曲线必位于对角线的上方。显然， $y \sim x$ 曲线上各点所对应的温度是不同的。

$y \sim x$ 的近似表达式与相对挥发度 α 纯组分的饱和蒸气压只反映了纯液体挥发性的大小。在溶液中各组分的挥发性因受其他组分的影响而与纯组分不同，故不能用各组分的饱和

蒸气压表示。溶液中各组分的挥发性应使用各组分的平衡蒸气分压与其液相摩尔分数的比值来表示。

$$\nu_A = \frac{p_A}{x_A}, \quad \nu_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (9-13)$$

式中, ν_A 、 ν_B 称为溶液中 A、B 两组分的挥发度。

混合液中两组分挥发度之比称为相对挥发度 α

$$\alpha = \frac{\nu_A}{\nu_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (9-14)$$

若汽相服从道尔顿分压定律, $p = Py$, 上式可写成

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (9-15)$$

式(9-15) 表示汽相中两组分的浓度比是平衡液相中两组分浓度比的 α 倍。

对双组分物系, $y_B = 1 - y_A$, $x_B = 1 - x_A$, 代入式(9-15) 并略去下标 A 可得

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (9-16)$$

此式表示互成平衡的汽液两相组成间的关系, 称为相平衡方程。如能得知相对挥发度 α 的数值, 由上式可算得汽液两相平衡浓度 ($y \sim x$) 的对应关系。

对理想溶液, 用拉乌尔定律代入式(9-14) 可得

$$\alpha = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \quad (9-17)$$

式(9-17) 表示, 理想溶液的相对挥发度仅依赖于各纯组分的性质。纯组分的饱和蒸气压 p_A° 、 p_B° 均为温度的函数, 且随温度的升高而增大, 所以, α 原则上随温度而变化。但 p_A°/p_B° 与温度的关系较 p_A° 、 p_B° 与温度的关系小得多, 因而可在操作的温度范围内取某一平均的相对挥发度 α_m 并将其视为常数而与组成 x 无关, 这样可使相平衡方程式(9-16) 的应用更为方便。

为获得理想物系的相平衡数据, 平均相对挥发度的取法视具体情况有多种。如果在两纯组分的沸点下(或操作温度的上、下限) 物系的相对挥发度 α_1 与 α_2 差别不大, 则可取

$$\alpha_m = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (9-18)$$

相对挥发度为常数时, 溶液的相平衡曲线如图 9-5 所示。相对挥发度等于 1 时的相平衡曲线即为对角线 $y = x$ 。

α 值愈大, 同一液相组成 x 对应的 y 值愈大, 可获得的提浓程度愈大。因此, α 的大小可作为用蒸馏方法分离该物系的难易程度的标志。

9.2.2 非理想物系的汽液平衡

实际生产所遇到的大多数物系为非理想物系。对非理想物系, 当汽液两相达到相平衡时, 任一组分 i 在汽相中的逸度 $py_i\phi_i$ 与液相中的逸度 $f_i^L x_i \gamma_i$ 必然相等, 即

$$py_i\phi_i = f_i^L x_i \gamma_i \quad (9-19)$$

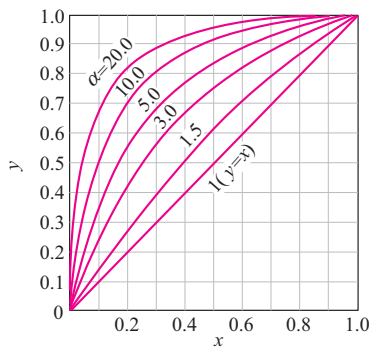


图 9-5 相对挥发度 α 为定值的相平衡曲线 (恒压)

$$f_i^L = p_i^\circ \phi_i^\circ \exp \left[V_i^L \frac{p - p_i^\circ}{RT} \right] \quad (9-20)$$

式中, ϕ_i 为汽相 i 组分的逸度系数; γ_i 为液相 i 组分的活度系数; f_i^L 为纯液体 i 在系统温度 T 、压力 p 下的逸度; p_i° 为温度 T 下组分 i 的饱和蒸气压; ϕ_i° 为该蒸汽的逸度系数; V_i^L 为纯液体 i 的摩尔体积; $\exp [\]$ 项为坡印廷 (Poynting) 因子。

非理想物系可分为: ①液相属非理想溶液; ②气相属非理想气体。当操作压强不是太高时, 气相偏离理想气体的程度较小。下面主要讨论液相属非理想溶液的情况。

非理想溶液 溶液的非理想性来源于异种分子间的作用力不同于同种分子间的作用力。其表现是溶液中各组分的平衡蒸气压偏离拉乌尔定律。此偏差可正可负, 分别称为正偏差溶液或负偏差溶液。实际溶液以正偏差居多。

非理想溶液与理想溶液的蒸气压比较如图 9-6 所示。从图中可见, 组分在高浓度范围内其蒸气压与理想溶液接近, 服从拉乌尔定律; 在低浓度范围内, 组分的蒸气压大致与浓度成正比, 为亨利定律所描述的区域。可见, 服从亨利定律只说明平衡蒸气压与浓度成正比, 并不说明溶液的理想性。服从拉乌尔定律才表明溶液的理想性。

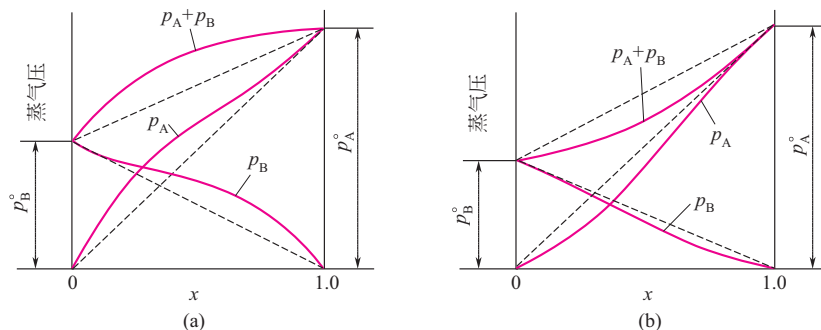


图 9-6 恒定温度下非理想溶液与理想溶液的蒸气压

在系统压力不很高时, 坡印廷因子接近于 1, 汽相逸度系数也接近于 1。这时, $f_i^L = p_i^\circ$ 。当汽相仍服从道尔顿分压定律时, 物系的汽液平衡关系为

$$p_A = p_A^\circ x_A \gamma_A \quad (9-21)$$

$$p_B = p_B^\circ x_B \gamma_B \quad (9-22)$$

或

$$y_A = \frac{p_A^\circ x_A \gamma_A}{p} \quad (9-23)$$

若溶液和理想溶液比较具有较大的正偏差, 使溶液在某一组成时其两组分的蒸气压之和出现最大值。这种组成的溶液的泡点比两纯组分的沸点都低, 为具有最低恒沸点的溶液。图 9-7 为 101.3kPa 下苯-乙醇溶液的 $t \sim x$ 图及相平衡曲线, 含苯 55.2% (摩尔分数) 的溶液具有最低恒沸点, 其值为 68.3℃。

与此相反, 氯仿-丙酮溶液为负偏差较大的溶液, 在含氯仿 65.0% (摩尔分数) 时形成最高沸点的恒沸物, 其恒沸点为 64.5℃。图 9-8 所示为这一物系的 $t \sim x$ 图及相平衡曲线。

在恒沸条件下汽、液两相的组成相同, 因此不能用一般的蒸馏方法将恒沸物中的两个组分加以分离。

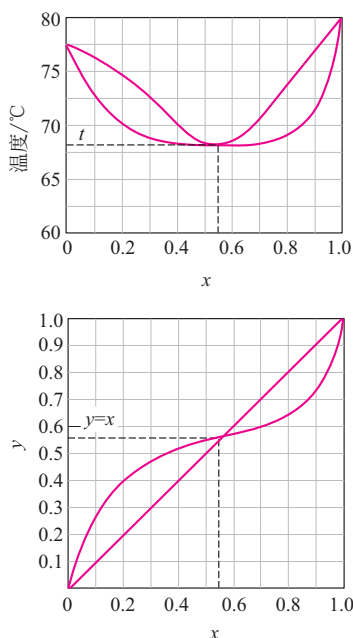


图 9-7 苯-乙醇溶液相图 (正偏差)

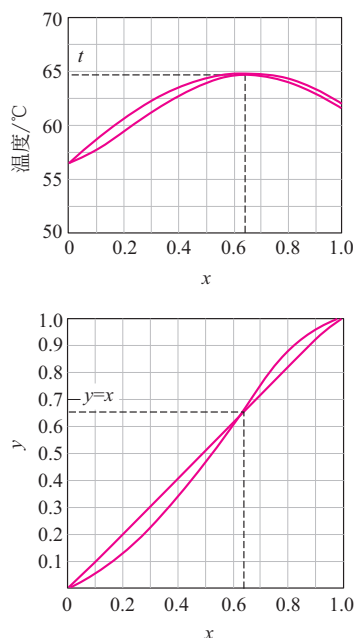


图 9-8 氯仿-丙酮溶液相图 (负偏差)

图 9-9、图 9-10 所示分别为乙醇-水及氨-水溶液的相平衡曲线。从相对挥发度的定义来看, 此两物系的相对挥发度 α 值随组成变化很大。

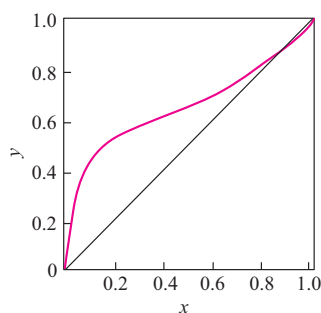


图 9-9 乙醇-水溶液的相平衡曲线 (0.1 MPa)

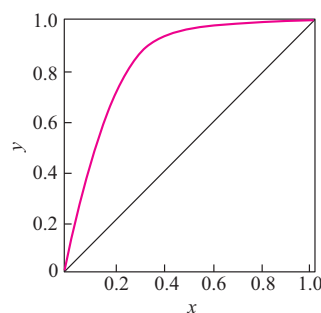


图 9-10 氨-水溶液的相平衡曲线 (2 MPa)

式(9-21)、式(9-22) 中组分的活度系数 γ_A 、 γ_B 并非定值而与组成有关, 一般可由实测数据或活度系数关联式获得。对于双组分物系较常用的关联式有范拉 (Van Laar) 方程、马古斯 (Margules) 方程。对 A、B 分子体积大小相差较大的物系可用范拉方程, 即

$$\ln \gamma_A = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_B}{A_{12} x_A + A_{21} x_B} \right)^2, \quad \ln \gamma_B = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_A}{A_{12} x_A + A_{21} x_B} \right)^2 \quad (9-24)$$

对 A、B 分子体积大小相差较小的物系可用马古斯方程, 即

$$\ln \gamma_A = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_A]x_B^2, \quad \ln \gamma_B = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_B]x_A^2 \quad (9-25)$$

式(9-24) 或式(9-25) 中的 A_{12} 和 A_{21} 为一对模型参数, 可由实验数据回归算得或查有关手册 (见参考文献 [3])。

【例 9-2】 由实验数据确定马古斯方程参数

甲醇 (A) 与水 (B) 混合物在 101.3kPa 总压下的汽液平衡数据见表 9-1 前四列。且知甲醇的饱和蒸气压可按 $p_A^\circ = \exp[16.5723 - 3626.55/(T - 34.29)]$ 计, 水的饱和蒸气压可按 $p_B^\circ = \exp[16.2884 - 3816.44/(T - 46.13)]$ 计, 式中 p° 单位为 kPa; 温度 T 单位为 K。试确定该物系的马古斯方程参数。

表 9-1 例 9-2 附表

t /°C	x_A (摩尔分数)	y_A (摩尔分数)	x_B (摩尔分数)	$\ln \gamma_A / x_B^2$	$\ln \gamma_B / x_A^2$
96.4	0.02	0.134	0.98	0.7966	
93.5	0.04	0.230	0.96	0.7666	
91.2	0.06	0.304	0.94	0.7425	
89.3	0.08	0.365	0.92	0.7264	
87.7	0.10	0.418	0.90	0.7178	
84.4	0.15	0.517	0.85	0.6947	
81.7	0.20	0.579	0.80	0.6593	
78.0	0.30	0.665	0.70		
75.3	0.40	0.729	0.60		0.9922
73.1	0.50	0.779	0.50		0.9186
71.2	0.60	0.825	0.40		0.8345
69.3	0.70	0.870	0.30		0.7611
67.5	0.80	0.915	0.20		0.6753
66.0	0.90	0.958	0.10		0.6009
65.0	0.95	0.979	0.05		0.5887

解: 由式(9-23) 可得活度系数计算式为

$$\gamma_A = \frac{py_A}{p_A^\circ x_A} \quad (a)$$

同理

$$\gamma_B = \frac{py_B}{p_B^\circ x_B} = \frac{p(1 - y_A)}{p_B^\circ x_B} \quad (b)$$

将马古斯方程线性化, 即由式(9-25) 可得

$$\frac{\ln \gamma_A}{x_B^2} = A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_A \quad (c)$$

$$\frac{\ln \gamma_B}{x_A^2} = A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_B \quad (d)$$

以 $\ln \gamma_A / x_B^2$ 对 x_A 作图由截距可得 A_{12} , 以 $\ln \gamma_B / x_A^2$ 对 x_B 作图由截距可得 A_{21} 。以第一组数据为例, 将 $T = 96.4 + 273.15 = 369.55$ (K) 代入安托因方程可得 $p_A^\circ = \exp[16.5723 - 3626.55/(T - 34.29)] = \exp[16.5723 - 3626.55/(369.55 - 34.29)] = 315.8$ (kPa)

则

$$\gamma_A = \frac{py_A}{p_A^\circ x_A} = \frac{101.3 \times 0.134}{315.8 \times 0.02} = 2.149$$

$$\frac{\ln \gamma_A}{x_B^2} = \frac{\ln 2.149}{0.98^2} = 0.7966$$

其他数据计算结果见附表第 5、第 6 列。由 $\ln \gamma_A/x_B^2$ 对 x_A 作图可得截距 $A_{12} = 0.794$ ，由 $\ln \gamma_B/x_A^2$ 对 x_B 作图可得截距 $A_{21} = 0.534$ (见图 9-11)。

非理想气体 当蒸馏过程在高压、低温下进行，物系的汽相与理想气体相比有较大的差异，应对气相的非理想性进行修正，此处从略。

总压对相平衡的影响 上述相平衡曲线 $y \sim x$ (包括理想系及非理想系) 均以恒定总压为条件。同一物系，混合物的温度愈高，各组分间挥发度的差异愈小。因此，蒸馏操作的压强增高，泡露点也随之升高，相对挥发度减小，分离变困难。

图 9-12 表示了压强对相平衡曲线的影响。当总压低于两纯组分的临界压强时，蒸馏可在全浓度范围 ($x=0 \sim 1.0$) 内操作。当压强高于轻组分的临界压强时，汽、液两相共存区缩小，蒸馏分离只能在一定浓度范围内进行，即不能得到轻组分的高纯度产物。

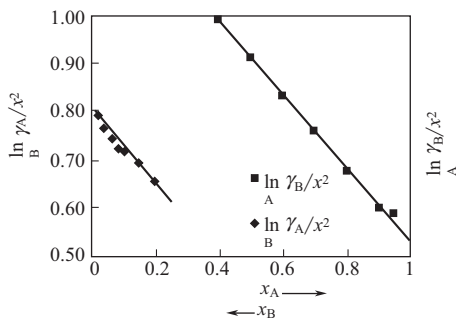


图 9-11 $\ln \gamma/x^2$ 与 x 的关系

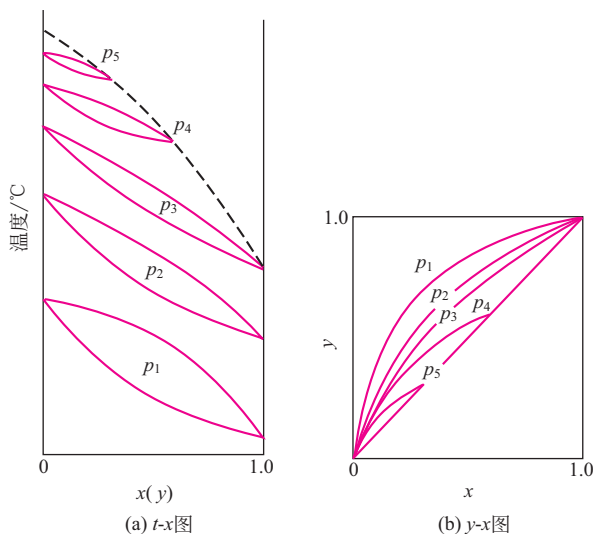


图 9-12 总压对相平衡的影响

实际所用的各种溶液的汽液平衡数据一般均由实验测得，大量物系的实验数据已列入专门书籍和手册以供查阅或检索 (见参考文献 [11、12])。

考题

- 9-3 双组分汽液两相平衡共存时自由度为多少?
- 9-4 何谓泡点、露点? 对于一定的组成和压力，两者大小关系如何?
- 9-5 非理想物系何时出现最低恒沸点，何时出现最高恒沸点?
- 9-6 常用的活度系数关联式有哪几个?
- 9-7 总压对相对挥发度有何影响?
- 9-8 为什么 $\alpha=1$ 时不能用普通精馏的方法分离混合物?

9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏 >>>

9.3.1 平衡蒸馏

过程的数学描述 蒸馏过程的数学描述是物料衡算式、热量衡算式和反映过程特征的方程，具体如下。

(1) **物料衡算** 对连续定态过程作物料衡算可得 (见图 9-13)

$$\text{总物料衡算} \quad F = D + W \quad (9-26)$$

$$\text{轻组分的物料衡算} \quad Fx_F = Dy + Wx \quad (9-27)$$

式中, F 、 x_F 为加料流率 (kmol/s) 及料液组成 (摩尔分数); D 、 y 为汽相产物流率 (kmol/s) 及组成 (摩尔分数); W 、 x 为液相产物流率 (kmol/s) 及组成 (摩尔分数)。

两式联立可得

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x}{y - x}$$

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

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \quad (9-28)$$

显然, 将组成为 x_F 的料液分为两部分时都须满足此物料衡算式。

以上计算中各股物料流率的单位也可用 kg/s, 但各组成均须相应用质量分数表示。

(2) **热量衡算** 图 9-13 所示的加热器的热流量 Q 为

$$Q = Fc_{pm}(T - t_0) \quad (9-29)$$

式中, t_0 、 T 为分别为料液温度与加热后的液体温度; K。

节流减压后, 物料放出显热即供自身的部分汽化, 故

$$Fc_{pm}(T - t_e) = (1-q)Fr$$

式中, t_e 为闪蒸后汽、液两相的平衡温度, K; c_{pm} 为混合液的平均摩尔比热容, kJ/(kmol · K); r 为平均摩尔汽化热, kJ/kmol。

由上式可求得料液加热温度为

$$T = t_e + (1-q)\frac{r}{c_{pm}} \quad (9-30)$$

(3) **过程特征方程式** 平衡蒸馏中可设汽、液两相处于平衡状态, 即两相温度相同, 且 y 与 x 应满足相平衡方程式。若为理想溶液应满足

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (9-16)$$

平衡温度 t_e 与组成 x 应满足泡点方程, 即

$$t_e = \Phi(x) \quad (9-31)$$

相平衡方程、泡点方程皆为平衡蒸馏过程特征的方程式。

平衡蒸馏过程的计算 当汽化率 $(1-q)$ 给定时, 联立求解方程式 (9-28)、式 (9-16)

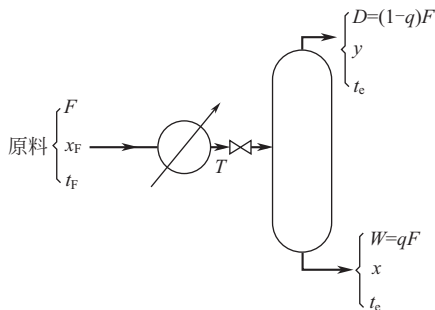


图 9-13 平衡蒸馏的物料与热量衡算

可得汽、液相组成 y 、 x 。再由方程式(9-31)可求出平衡温度 t_e 。根据平衡温度 t_e ，可由热量衡算式(9-30)解出加热温度 T ，然后代入式(9-29)计算所需热流量。

9.3.2 简单蒸馏

简单蒸馏过程的数学描述 简单蒸馏是个非定态过程，而平衡蒸馏为定态过程。因此，对简单蒸馏必须选取一个时间微元 $d\tau$ ，对该时间微元的始末作物料衡算。

取 W 为某瞬时釜中的液体量，它随时而变，由初态 W_1 变至终态 W_2 ； x 为某瞬时釜中液体的浓度，它由初态 x_1 降至终态 x_2 ； y 为某一瞬时由釜中蒸出的汽相浓度，它也随时间而变。若 $d\tau$ 时间内蒸出物料量为 dW ，釜内液体组成相应地由 x 降为 $x-dx$ ，对该时间微元作轻组分的物料衡算可得

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

略去二阶无穷小量，上式整理为

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

上式积分得

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y-x} \quad (9-32)$$

简单蒸馏过程的特征是任一瞬时的汽、液相组成 y 与 x 互成平衡，故描述此过程的特征方程式仍为相平衡方程式。

简单蒸馏的过程计算 若为理想溶液，将平衡式 $y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$ 代入式(9-32)，积分结果

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \right) \quad (9-33)$$

原料量 W_1 及原料组成 x_1 一般已知，当给定 x_2 即可由上式求出残液量 W_2 。由于釜液组成 x 随时变化，每一瞬时的汽相组成 y 也相应变化。若将全过程的汽相产物冷凝后汇集一起，则馏出液的平均组成 \bar{y} 及数量可对全过程的始末作物料衡算而求出。全过程轻组分的物料衡算式为

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

故

$$\bar{y} = x_1 + \frac{W_2}{W_1 - W_2} (x_1 - x_2) \quad (9-34)$$

【例 9-3】平衡蒸馏与简单蒸馏的比较

将含苯 60%、甲苯 40%（摩尔分数）的溶液加热汽化，汽化率为 1/3。已知物系的相对挥发度为 2.47，试计算：（1）作平衡蒸馏时，汽相与液相产物的组成；（2）作简单蒸馏时，汽相产物的平均组成及残液组成。

解：（1）平衡蒸馏

$$q = \frac{2}{3}$$

$$\text{物料衡算式} \quad y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} = \frac{2/3}{2/3-1}x - \frac{0.6}{2/3-1} = -2x + 1.80$$

$$\text{相平衡方程} \quad y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.47x}{1 + 1.47x}$$

$$\text{两式联立求得} \quad y = 0.737, \quad x = 0.532。$$

(2) 简单蒸馏

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right), \quad \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{2/3} = 1.5$$

$$\ln 1.5 = \frac{1}{1.47} \left(\ln \frac{0.6}{x_2} + 2.47 \ln \frac{1-x_2}{1-0.6} \right)$$

解得

$$x_2 = 0.520$$

由式(9-34) 可得

$$\bar{y} = x_1 + \frac{W_2}{W_1 - W_2} (x_1 - x_2) = 0.6 + \frac{2/3}{1 - 2/3} (0.6 - 0.520) = 0.760$$

从本例可以看出, 同一物系在汽化率相同的条件下, 简单蒸馏的分离程度大于平衡蒸馏的。

考题

9-9 平衡蒸馏与简单蒸馏有何不同?

9.4 精馏 >>>

9.4.1 精馏过程

精馏原理 简单蒸馏及平衡蒸馏只能达到组分的部分增浓。如何利用两组分挥发度的差异实现连续的高纯度分离, 是以下将要讨论的基本内容。

图 9-14 所示为连续精馏塔, 为定态过程。料液自塔的中部某适当位置连续地加入塔内, 塔顶设有冷凝器将塔顶蒸汽冷凝为液体。冷凝液的一部分回入塔顶, 称为回流液, 其余作为塔顶产品 (馏出液) 排出。在塔内上半部 (加料位置以上) 上升蒸汽和回流液体之间进行着逆流接触和物质传递。塔底部装有再沸器 (蒸馏釜) 以加热液体产生蒸汽, 蒸汽沿塔上升, 与下降的液体逆流接触并进行传质, 塔底排出部分液体作为塔底产品。

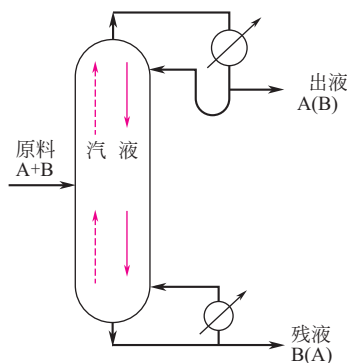


图 9-14 连续精馏过程

在塔的加料位置以上, 上升蒸汽中所含的重组分向液相传递, 而回流液中的轻组分向汽相传递。如此传质的结果, 使上升蒸汽中轻组分的浓度逐渐升高。只要有足够的相际接触表面和足够的液体回流量, 到达塔顶的蒸汽将成为高纯度的轻组分。塔的上半部完成了上升蒸汽的精制 (相当于重组分的吸收), 称为精馏段。

在塔的加料位置以下, 下降液体 (包括回流液和加料中的液体) 中的轻组分向汽相传递, 上升蒸汽中的重组分向液相传递。这样, 只要两相接触面和上升蒸汽量足够, 到达塔底的液体中轻组分浓度可降至很低, 从而获得高纯度的重组分。塔的下半部完成了下降液体中重组分的提浓 (相当于轻组分的解吸), 称为提馏段。

一个完整的精馏塔应包括精馏段和提馏段, 在这样的塔内可将一个双组分混合物连续

地、高纯度地分离为轻、重两组分。

由此可见，精馏与蒸馏的区别就在于“回流”，包括塔顶的液相回流与塔釜的汽相回流。回流是构成汽、液两相接触传质的必要条件，没有汽液两相的接触就无法进行传质。另一方面，组分挥发度的差异造成了有利的相平衡条件 ($y > x$)。这使上升蒸汽在与自身冷凝回流液之间的接触过程中，重组分向液相传递，轻组分向汽相传递。相平衡条件 $y > x$ 使必需的回流液的数量小于塔顶冷凝液量的总量，即只需部分回流而无需全部回流。唯其如此，才有可能从塔顶抽出部分凝液作为产品。因此，精馏过程的基础仍然是组分挥发度的差异。

全塔物料衡算 连续精馏过程的塔顶和塔底产物的流率和组成与加料的流率和组成有关。无论塔内汽液两相的接触情况如何，这些流率与组成之间的关系均受全塔物料衡算的约束。

若采用图 9-15 所示的命名，其中流率均以 kmol/s 表示，浓度均以轻组分的摩尔分数表示，对定态的连续过程作总物料衡算可得

$$F = D + W \quad (9-35)$$

作轻组物料衡算可得

$$F x_F = D x_D + W x_W \quad (9-36)$$

$$\text{由以上两式可求出} \quad \frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W} \quad (9-37)$$

$$\frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F} \quad (9-38)$$

式中， D/F 和 W/F 分别为馏出液和釜液的采出率。

通常，进料组成 x_F 是给定的。因受式(9-37)、式(9-38)的约束，则：

- ① 当塔顶、塔底产品组成 x_D 、 x_W 即产品质量已规定，产品的采出率 D/F 和 W/F 亦随之确定而不能再自由选择；
- ② 当规定塔顶产品的产率 D/F 和质量 x_D ，则塔底产品的产率 W/F 和质量 x_W 亦随之确定而不能自由选择（当然也可以规定塔底产品的产率和质量）。

回流比和能耗 设置精馏段的目的是除去蒸汽中的重组分。由第 8 章可知，回流液量与上升蒸汽量的相对比值大，有利于提高塔顶产品的纯度。回流量的相对大小通常以回流比即塔顶回流量 L 与塔顶产品量 D 之比表示。

$$R = L/D \quad (9-39)$$

在塔的处理量 F 已定的条件下，若规定了塔顶及塔底产品的组成，根据全塔物料衡算，塔顶和塔底产品的量也已确定。因此增加回流比并不意味着产品流率 D 的减少而意味着上升蒸汽量的增加。增大回流比的措施是增大塔底的加热速率和塔顶的冷凝量。增大回流比的代价是能耗的增加。

提馏段的目的是液体中轻组分的解吸，提馏段内的上升蒸汽量与下降液量的比值越大，越有利于塔底产品的提纯。加大回流比本来就是靠增大塔底加热速率达到的，因此加大回流比既增加精馏段的液、汽比，也增加了提馏段的汽、液比，对提高两组分的分离程度都起积极作用。

9.4.2 精馏过程数学描述的基本方法

逆流多级的传质操作 精馏设备可以是微分接触式或分级接触式，本章将以分级接触式

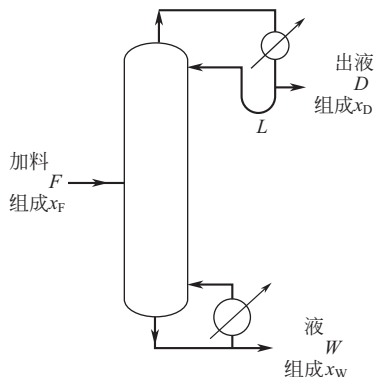


图 9-15 全塔物料衡算

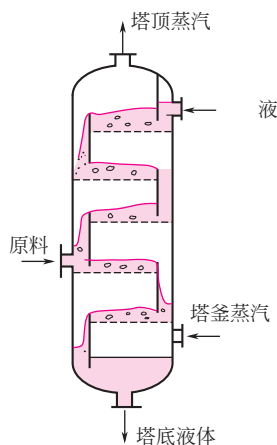


图 9-16 板式精馏塔

为主进行讨论。

板式精馏塔如图 9-16 所示。汽相借压差穿过塔板上的小孔与板上液体接触，两相进行传热、传质。汽相离开液层后升入上一块塔板，液相则自上而下逐板下降。两相经多级逆流传质后，汽相中的轻组分浓度逐板升高，液相在下降过程中其轻组分浓度逐板降低。整个精馏塔由若干块塔板组成，每块塔板为一个汽液接触单元。

过程描述的基本方法 描述精馏过程的基本方法仍然是物料衡算、热量衡算及过程特征方程。描述分级式接触的精馏过程，应以单块塔板作为考察单元，对每一块板（级）列出物料衡算式、热量衡算式及过程特征方程式，然后求解由多块塔板构成的数学方程。这是描述各种级式接触过程的基本方法。以下分别讨论每块塔板上过程的数学描述，并引进某些简化假定，其中有的是数学描述本身的需要，有的只是使尔后的求解更为简便。

9.4.3 塔板上过程的数学描述

单块塔板的物料衡算 图 9-17 所示为精馏塔内自塔顶算起的任意第 n 块塔板（非加料板），进、出该塔板的汽液两相流量（ kmol/s ）及组成（摩尔分数）。

对第 n 块塔板作物料衡算可得：

$$\text{总物料衡算式} \quad V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \quad (9-40)$$

轻组分衡算式

$$V_{n+1}y_{n+1} + L_{n-1}x_{n-1} = V_ny_n + L_nx_n \quad (9-41)$$

单块塔板的热量衡算及恒摩尔流假定 进出任意第 n 块塔板的饱和蒸汽焓 I 及饱和液体的焓 i （ kJ/kmol ）如图 9-17 所示。若不计热损失，对第 n 块塔板作热量衡算可得

$$V_{n+1}I_{n+1} + L_{n-1}i_{n-1} = V_nI_n + L_ni_n \quad (9-42)$$

因饱和蒸汽的焓 I 为泡点液体的焓 i 与汽化热 r 之和，上式可写为

$$V_{n+1}(r_{n+1} + i_{n+1}) + L_{n-1}i_{n-1} = V_n(r_n + i_n) + L_ni_n \quad (9-43)$$

若忽略组成与温度所引起的饱和液体焓 i 及汽化热 r 的差别，即假设

$$i_{n+1} = i_{n-1} = i_n = i$$

$$r_{n+1} = r_n = r$$

则热量衡算式可简化为

$$(V_{n+1} - V_n)r = (L_n + V_n - L_{n-1} - V_{n+1})i \quad (9-44)$$

将总物料衡算式(9-40)代入式(9-44)，可得

$$V_{n+1} = V_n \quad (9-45)$$

由式(9-40)求得

$$L_n = L_{n-1} \quad (9-46)$$

这样的简化获得了一个重要结果：在精馏塔内没有加料和出料的任一塔段中，各板上升的蒸汽摩尔量均相等，各板下降的液体摩尔量也均相等。从分子扩散的角度分析，精馏过程是等分子反向扩散的过程，有一个 A 分子从液相传质至汽相，就有一个 B 分子从汽相传质

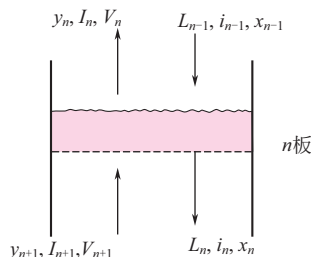


图 9-17 塔板的热量衡算和物料衡算

至液相。无论精馏段还是提馏段，都是 B 组分吸收、A 组分解吸同时进行的过程。这样，汽、液流量可以省去下标，用 V 、 L 表示精馏段内各板上升的蒸汽流量和下降的液体流量，用 \bar{V} 、 \bar{L} 表示提馏段内各板的蒸汽流量和液体流量。由于加料的缘故，两段之间的流量不一定相等。

关于热量衡算的上述简化适用于被分离组分沸点相差较小，各组分摩尔汽化热相近的情况。一般说来，在热量衡算式中由于不计液体焓差而引起的显热项误差与潜热项比较是次要的，故这一简化的主要条件是两组分的摩尔汽化热相等。上述简化称为恒摩尔流假定。

理论板和板效率 为了简化对塔板上汽液两相传热、传质过程的数学描述，采用理论板的概念，离开的汽液两相达到相平衡的塔板称为理论板。这里当然包括了传热平衡和传质平衡。这样，表达塔板上传递过程的特征方程式可简化为：

$$\text{泡点方程} \quad t_n = \Phi(x_n) \quad (9-47)$$

$$\text{相平衡方程} \quad y_n = f(x_n) \quad (9-48)$$

为表达实际塔板与理论板的差异，采用板效率的概念。汽相默弗里板效率定义如下：

$$E_{mV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (9-49)$$

式中， y_n^* 为与离开第 n 板液相组成 x_n 成平衡的汽相组成。上式分母表示汽相经过一块理论板后组成的增浓程度，分子则为实际的增浓程度。

使用理论板的概念，可将复杂的精馏问题分解为两个部分，然后分步解决。对于具体的分离任务，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，而与物系的其他性质、两相的接触情况以及塔板的结构型式等复杂因素无关。这样在解决具体精馏问题时，便可以在塔板结构型式尚未确定之前方便地求出所需理论板数，事先了解分离任务的难易程度。然后，根据分离任务的难易，选择适当的塔型和操作条件，并根据具体塔型和操作条件确定塔板效率及所需实际塔板数。

本章只限于讨论理论板的计算，即把整个精馏塔看作是由许多理论板所构成，有关板效率的讨论则列入气液传质设备的章节内。

综上所述，通过理论板概念及恒摩尔流的假定使塔板过程的物料、热量衡算及传递速率式最终简化为：

$$\text{物料衡算式} \quad Vy_{n+1} + Lx_{n-1} = Vy_n + Lx_n \quad (9-50)$$

$$\text{相平衡方程} \quad y_n = f(x_n) \quad (9-48)$$

此方程组对精馏段、提馏段每一块塔板均适用，但对有物料加入或引出的塔板不适用。

加料板过程分析 加料板因有物料自塔外加入，其物料衡算式和热量衡算式与普通板不同。可采用上述方法，导出加料板相应的方程式。

(1) 加料的热状态 组成一定的原料液可在常温下加入塔内，也可预热至一定温度，甚至在部分或全部汽化的状态下进入塔内。原料入塔的温度或状态称为加料的热状态。加料的热状态不同，精馏段与提馏段两相流量的差别也不同。

(2) 理论加料板 无论进入加料板各物流的组成、热状态及接触方式如何，离开加料板的汽液两相温度相等，组成达到相平衡。

设第 m 块板为加料板，进出该板各股物流的流量、组成、焓如图 9-18 所示，对加料板可得到与式(9-50)、式(9-48)相对应的关系式：

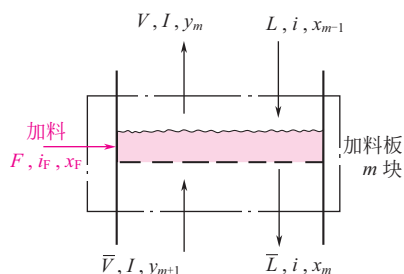


图 9-18 加料板的物料衡算、热量衡算

物料衡算式

$$F x_F + \bar{V} y_{m+1} + L x_{m-1} = V y_m + \bar{L} x_m \quad (9-51)$$

$$\text{相平衡方程} \quad y_m = f(x_m) \quad (9-52)$$

(3) 精馏段与提馏段两相流量的关系 为找出精馏段流量 V 、 L 与提馏段流量 \bar{V} 、 \bar{L} 之间的关系，可对图 9-18 所示的加料板作物料衡算和热量衡算如下

$$F + L + \bar{V} = \bar{L} + V \quad (9-53)$$

$$F i_F + L i + \bar{V} I = \bar{L} i + V I \quad (9-54)$$

式中， F 、 i_F 分别为加料流量与每 1kmol 原料所具有的焓。联立式(9-53)、式(9-54) 可得

$$\frac{\bar{L} - L}{F} = \frac{I - i_F}{I - i} \quad (9-55)$$

$$\text{若定义} \quad q = \frac{I - i_F}{I - i} = \frac{\text{原料变成饱和蒸汽所需的热(kJ/kmol)}}{\text{原料的汽化热 } r(\text{kJ/kmol})} \quad (9-56)$$

则由式(9-55)、式(9-53) 可得

$$\bar{L} = L + qF \quad (9-57)$$

$$V = \bar{V} + (1 - q)F \quad (9-58)$$

式中， q 称为加料热状态参数，其数值大小等于每加入 1kmol 的原料使提馏段液体所增加的量 (kmol)。

因此，从 q 值的大小可以看出加料的状态及温度的高低：

$q=0$ ，为饱和蒸汽加料；

$0 < q < 1$ ，为汽液混合物加料；此时的 q 值等于液体量占总量的摩尔分数；

$q=1$ ，为泡点加料；

$q > 1$ ，冷液加料，此时进料液体的温度低于泡点，入塔后由提馏段上升蒸汽部分冷凝所放出的相变热将其加热至泡点，因此 q 值大于 1，此时的 q 值为

$$q = 1 + \frac{c_{pL}(t_S - t_F)}{r} \quad (9-59)$$

式中， c_{pL} 为进料液的平均比热容； r 为进料的摩尔汽化热； t_S 为进料液的泡点； t_F 为进料温度。

$q < 0$ ，为过热蒸汽加料，入塔后将放出显热成为饱和蒸汽，使加料板上的液体部分汽化，因此 q 值小于零，此时的 q 值为

$$q = - \frac{c_{pV}(T_F - T_S)}{r} \quad (9-60)$$

式中， c_{pV} 为进料汽的平均比热容； T_S 为进料汽的露点； T_F 为进料温度。

塔内汽液摩尔流量 若精馏塔顶的冷凝器将来自塔顶的蒸汽全部冷凝，这种冷凝器称为全凝器，凝液在泡点温度下部分地回流入塔（泡点回流）。根据恒摩尔流假定，回流液流量 L 即为精馏段逐板下降的液体流量。由此可得塔内各段汽液两相的摩尔流量为

$$\text{精馏段} \quad \begin{cases} L = RD \\ V = L + D = (R + 1)D \end{cases} \quad (9-61)$$

$$\text{提馏段} \quad \begin{cases} \bar{L} = L + qF \\ \bar{V} = V - (1 - q)F \end{cases} \quad (9-62)$$

塔顶蒸汽全部冷凝为泡点液体时，冷凝器的热负荷为

$$Q_C = V r_c \quad (9-63)$$

塔釜热负荷为

$$Q_B = \bar{V} r_b \quad (9-64)$$

式中， r_c 为组成为 x_D 的混合液的平均汽化热； r_b 为组成为 x_W 的混合液的平均汽化热。

【例 9-4】精馏塔内的汽液摩尔流量

用一常压连续精馏塔分离苯-甲苯混合液。原料液中含苯 0.30（摩尔分数，下同），于 40℃ 加入塔中。塔顶设全凝器，泡点回流，所用回流比为 2。塔顶馏出液含苯 0.98，釜液含苯 0.02。试以 1 kmol/s 加料为基准计算塔内汽、液两相的流量。

解：已知 $x_F = 0.30$ ， $x_D = 0.98$ ， $x_W = 0.02$ ， $F = 1$ kmol/s。由全塔物料衡算得

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W} = \frac{0.30 - 0.02}{0.98 - 0.02} = 0.292$$

$$D = 0.292 \text{ kmol/s}$$

$$W = F - D = 0.708 \text{ kmol/s}$$

$$\text{精馏段液相流量} \quad L = RD = 2 \times 0.292 = 0.584 \text{ (kmol/s)}$$

$$\text{精馏段汽相流量} \quad V = (R + 1)D = 3 \times 0.292 = 0.876 \text{ (kmol/s)}$$

由例 9-1 可知，组成 $x_F = 0.3$ 的苯-甲苯溶液泡点为 98.4℃。在平均温度 $(98.4 + 40)/2 = 69.2^\circ\text{C}$ 下，查得苯与甲苯的有关物性为

$$\text{苯的比热容} \quad c_{pA} = 148 \text{ kJ/(kmol} \cdot ^\circ\text{C)}$$

$$\text{苯的汽化热} \quad r_A = 31380 \text{ kJ/kmol}$$

$$\text{甲苯的比热容} \quad c_{pB} = 174 \text{ kJ/(kmol} \cdot ^\circ\text{C)}$$

$$\text{甲苯的汽化热} \quad r_B = 34220 \text{ kJ/kmol}$$

比较苯与甲苯的摩尔汽化热可知，系统基本满足恒摩尔流的假定。加料液的平均比热容

$$c_{pm} = c_{pA}x_A + c_{pB}x_B = 148 \times 0.3 + 174 \times 0.7 = 166.2 \text{ [kJ/(kmol} \cdot ^\circ\text{C)]}$$

平均汽化热

$$r = r_A x_A + r_B x_B = 31380 \times 0.3 + 34220 \times 0.7 = 33368 \text{ (kJ/kmol)}$$

$$q = 1 + \frac{c_{pm}}{r}(T - t) = 1 + \frac{166.2}{33368} \times (98.4 - 40) = 1.291$$

$$\text{提馏段液相流量} \quad \bar{L} = L + qF = 0.584 + 1.291 \times 1 = 1.875 \text{ (kmol/s)}$$

$$\text{提馏段汽相流量} \quad \bar{V} = \bar{L} - W = 1.875 - 0.708 = 1.167 \text{ (kmol/s)}$$

塔釜和冷凝器的物料衡算 如图 9-20 所示，釜内液体在精馏塔釜内部分汽化，离开塔釜的汽液两相组成 y_N 与 x_W 可认为达到平衡，故蒸馏釜可视作一块理论板。对蒸馏釜作物料衡算（参见图 9-20）可得

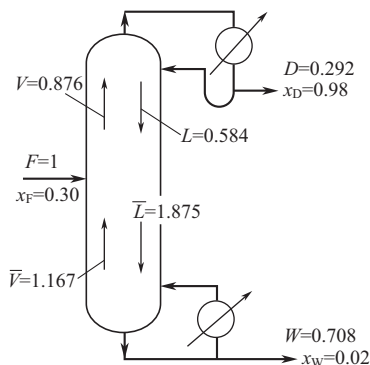


图 9-19 例 9-4 附图

$$\bar{L}x_{N-1} = \bar{V}y_N + Wx_W \quad (9-65)$$

冷凝器如图 9-21 所示，回流液体组成为 x_0 ，冷凝器的物料衡算式为

$$Vy_1 - Lx_0 = Dx_D \quad (9-66)$$

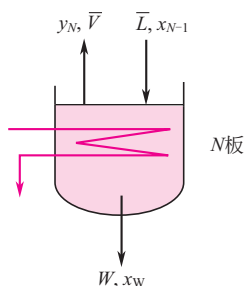


图 9-20 塔釜的物料衡算

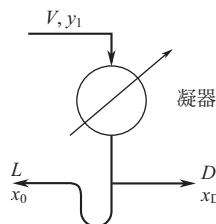


图 9-21 冷凝器的物料衡算

若冷凝器为全凝器，则 $y_1 = x_0 = x_D$ 。

9.4.4 塔段的数学描述

精馏段操作方程 任一塔截面的上升蒸汽组成 y_{n+1} 与下降液体组成 x_n 的关系可通过从塔顶（包括全凝器）至精馏段第 n 块板下方的塔段为控制体作物料衡算获得，如图 9-22 所示，可得

$$Vy_{n+1} = Lx_n + Dx_D \quad (9-67)$$

各项除以 V 可得

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D \quad (9-68)$$

设塔顶为泡点回流， $L = RD$ ， $V = (R+1)D$ ，上式成为

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1} \quad (9-69)$$

式(9-69)表明精馏段任一塔截面（板间）处，上升蒸汽组成 y_{n+1} 与下降液体组成 x_n 两者关系受该物料衡算式的约束，称为精馏段操作方程。

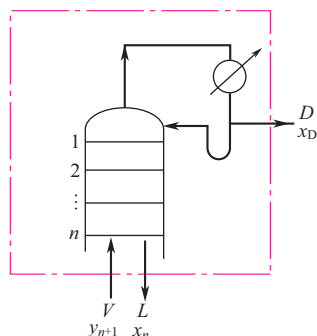


图 9-22 精馏段的物料衡算

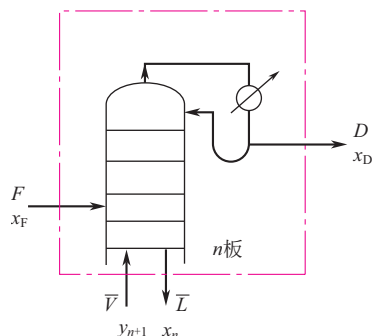


图 9-23 提馏段的物料衡算

提馏段操作方程 同样，若取塔顶至提馏段某一块板（自塔顶算起第 n 板）下方的塔段为控制体直接作物料衡算（参见图 9-23），可得

$$\bar{V}y_{n+1} - \bar{L}x_n = Dx_D - Fx_F \quad (9-70)$$

$$\text{或} \quad y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}} x_n + \frac{Dx_D - Fx_F}{\bar{V}} \quad (9-71)$$

将式 $\bar{L} = RD + qF$, $\bar{V} = (R+1)D - (1-q)F$ 代入上式, 则

$$y_{n+1} = \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F} x_n + \frac{Dx_D - Fx_F}{(R+1)D - (1-q)F} \quad (9-72)$$

因 $Dx_D - Fx_F = -Wx_W = -(F-D)x_W$, 上式可写成

$$y_{n+1} = \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F} x_n - \frac{F-D}{(R+1)D - (1-q)F} x_W \quad (9-73)$$

以上两式称为提馏段操作方程, 提馏段任意塔截面 (板间) 上的汽、液两相组成 y_{n+1} 与 x_n , 皆受此物料衡算式的约束。

操作线 将操作方程在 $y \sim x$ 图中表达, 即为操作线。如图 9-24 所示, 精馏段操作线的端点坐标为 $y = x_D$ 、 $x = x_D$ (位于对角线 a 点), 斜率为 L/V 或 $R/(R+1)$, 截距为 $x_D/(R+1)$ 。提馏段操作线的端点坐标为 $y = x_W$ 、 $x = x_W$ (位于对角线 c 点), 斜率为 \bar{L}/\bar{V} 。

两操作线的交点可由操作方程式 (9-69)、式 (9-73) 联立求得, 令此交点坐标为 (y_q, x_q) , 则有

$$y_q = \frac{Rx_F + qx_D}{R+q} \quad (9-74)$$

$$x_q = \frac{(R+1)x_F + (q-1)x_D}{R+q} \quad (9-75)$$

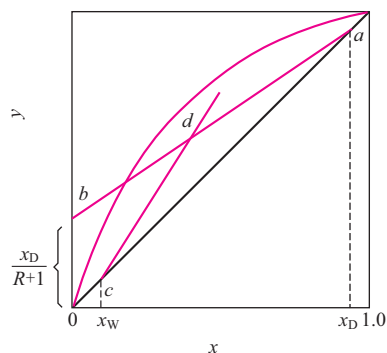


图 9-24 精馏段和提馏段操作线

理论板的增浓度 如 9.4.3 所述, 离开理论板的汽相组成 y_n 和液相组成 x_n 必满足相平衡方程。这样, 在 $y \sim x$ 图上表征某一块理论板的点必定在平衡线上, 如图 9-25 中的 B 点。

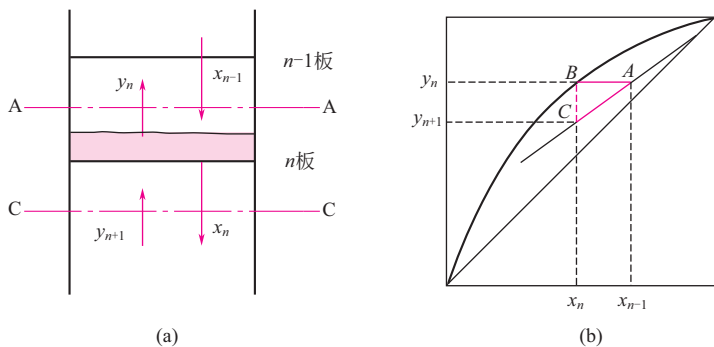


图 9-25 塔板组成的表示

塔截面上的两相浓度必须服从操作线方程。这样, 在 $y \sim x$ 图上表征某一截面的点必落在操作线上, 如表征截面 A—A 的点 A 与表征截面 C—C 的点 C 。三角形 ABC 表达了某一理论板的工作状态。边长 AB 表示液体经过该理论板的增浓程度, 边长 BC 表示汽相经该理论板后的增浓程度。

考题

- 9-10 为什么说回流的逐板下降和蒸汽逐板上升是实现精馏的必要条件?
9-11 什么是理论板? 默弗里板效率有什么含义?

- 9-12 恒摩尔流假设指什么？其成立的主要条件是什么？
 9-13 q 值的含义是什么？根据 q 的取值范围，有哪几种加料热状态？
 9-14 建立操作线的依据是什么？操作线为直线的条件是什么？

9.5 双组分精馏的设计型计算 >>>

9.5.1 理论板数的计算

精馏设计型计算的命题 根据规定的分离要求，选择精馏的操作条件，计算所需的理论板数。

规定的分离要求是对塔顶、塔底产品的质量和数量（产率）提出一定的要求。工业上有时规定分离过程中某个产物（如轻组分）的回收率 η 。轻组分的 η 定义为

$$\eta = \frac{Dx_D}{Fx_F} \quad (9-76)$$

如 9.4.1 所述，由于全塔物料衡算的约束，规定分离要求时只能指定两个（独立的）条件，如指定塔顶产品的数量 D 与质量 x_D ，则塔底产品的数量 W 与质量 x_W 受全塔物料衡算约束，不能再任意指定。

待选择的精馏条件除操作压强外，还有回流比 R 和进料的热状态 q 。这三个参数选定后，相平衡关系和操作方程也随之确定，然后，可用相平衡方程和操作方程计算所需的理论板数。

逐板计算法 图 9-26 所示为一连续精馏塔，塔顶设全凝器，泡点回流。最直接的设计型计算方法是逐板计算法，通常从塔顶开始进行计算。

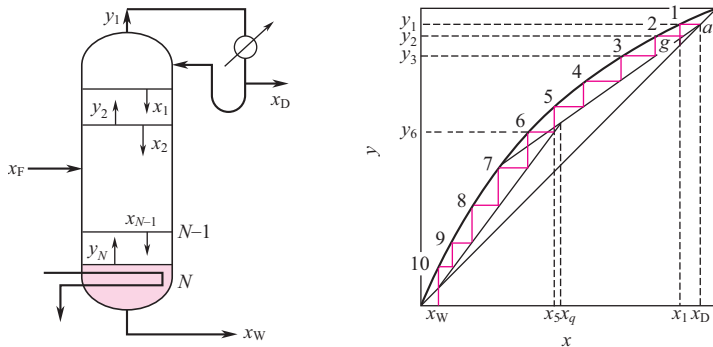


图 9-26 逐板计算法示意图

自第一块板上升的蒸汽组成应等于塔顶产品的组成，即 $y_1 = x_D$ 。

自第一块板下降的液体组成 x_1 与 y_1 成相平衡，可由相平衡方程以 y_1 计算 x_1 。

自第二块板上升的蒸汽组成 y_2 与 x_1 满足操作方程，可由操作方程以 x_1 计算 y_2 。

如此交替使用相平衡方程和精馏段操作方程进行逐板向下计算，当算至某块板（第 m 块）的 x_m 刚小于 x_q 时，第 m 块即为加料板。然后，交替使用相平衡方程和提馏段操作方程继续逐板向下计算，当计算至离开某块板（第 N 块）的 x_N 刚小于 x_W 时，第 N 块即为塔釜，从而得出所需理论板数 N 。

图解法 上述计算过程可在 $y \sim x$ 图上用图解法进行，且更为简捷明了。为此可在 $y \sim x$ 图上作出相平衡曲线和两条操作线（参见图 9-26）。

图解可自对角线上的 a 点 ($x_D, y_1 = x_D$) 开始。自 a 点作水平线使之与平衡线相交, 由交点 1 的坐标 (x_1, y_1) 可得知 x_1 。

自点 1 作垂直线与精馏段操作线相交, 交点 g 的坐标 (x_1, y_2)。

如此交替地在平衡线与操作线之间作水平线和垂直线, 相当于交替地使用相平衡方程和操作线方程。直至 $x_m \leq x_q$, 换用提馏段操作线, 继续作图。直至 $x_N \leq x_W$ 为止, 图中阶梯数即为所需理论板数。

最优加料位置的确定 自上而下逐板计算中有一个加料板位置的确定问题。在计算中, 跨过加料板由精馏段进入提馏段的表现是以提馏段操作方程代替精馏段操作方程, 在图解法中表现为改换操作线。问题是如何选择加料板位置可使所需的总理论板数最少。

图 9-26 上加料板位置选择为第 5 块, 当用 x_5 求 y_6 时改用提馏段操作线。

如果第 5 块板上不加料, 如图 9-27(a) 所示, 则仍由精馏段操作线求取 y_6 。不难看出, 其汽相提浓程度 (线段 ba) 小于该板加料时的提浓程度 (线段 ca)。由此可知, 加料过晚是不利的。

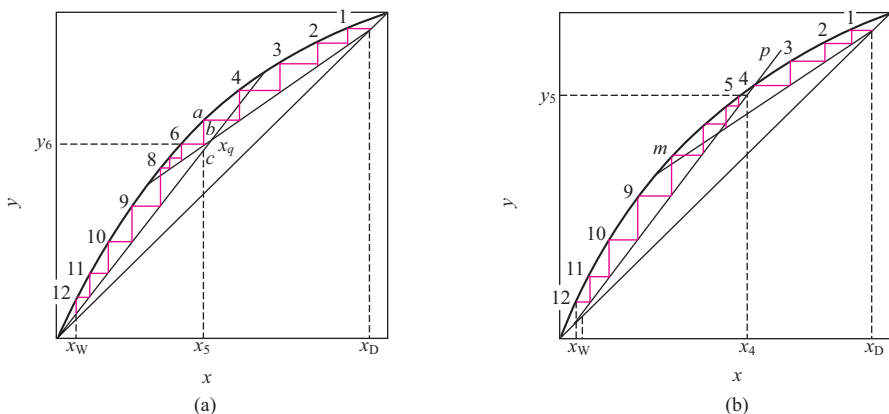


图 9-27 加料板位置选择不当

反之, 当加料板选在第 4 块, 即由 x_4 求 y_5 时改用提馏段操作线, 同样可以看出第 4、第 5、第 6 块板的提浓程度有所减少, 说明加料过早也不利。

由此可见, 最优加料板位置是该板的液相组成 x 等于或略低于 x_q (操作线交点的横坐标), 此处即为第 5 块。

加料位置的选择本质上是个优化的问题。但当超出某个范围时, 则不再是优化问题, 此时将不可能达到规定的设计要求。例如, 若加料位置选在第 3 块, 参见图 9-27(b), 则由 x_3 用提馏段操作线求取 y_4 时, 组成在平衡线的上方, 这显然是不可能的。换言之, 若加料板位置在第 3 块板, 则塔顶产品纯度不可能达到指定的要求。

类似的问题也可发生在提馏段, 当提馏段板数过少时, 即使精馏段板数很多也不能使塔底产品达到指定的纯度要求。

由此可知, 设计时加料板位置的可变范围在图 9-27(b) 所示的 p 、 m 两点之间。

操作线的实际作法 在用图解法计算理论板数时, 可从图 9-28 的 a 点 (x_D, x_D) 出发, 以 $\frac{x_D}{R+1}$ 为截距作出精馏段操作线; 从 c 点 (x_W, x_W) 出发, 以 $\frac{L}{V}$ 为斜率作出提馏段操作

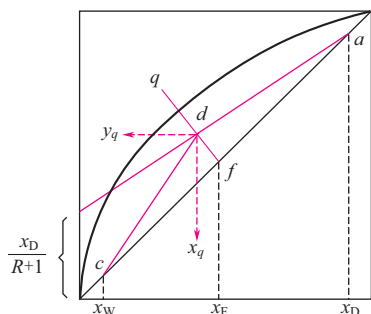


图 9-28 操作线的实际作法

线。在回流比 R 规定后, 提馏段操作线的斜率与加料热状态 (q 值) 有关。为简便起见, 常在精馏段操作线上找出两操作线的交点 $d (y_q, x_q)$, 然后联结 \overline{cd} 即得提馏段操作线。

交点 d 的坐标已由式 (9-74)、式 (9-75) 给出, 从该两式中消去参数 x_D 即得

$$y_q = \frac{q}{q-1}x_q - \frac{x_F}{q-1} \quad (9-77)$$

此式为交点 d 的轨迹方程, 称为 q 线方程。在 $y \sim x$ 图上 q 线是通过点 $f (x=x_F, y=x_F)$ 的一条直线, 斜率为 $\frac{q}{q-1}$ 。因此, 可从对角线上的 f 点出发, 以 $\frac{q}{q-1}$ 为斜率作出 q 线, 找出该线与精馏段操作线的交点 d , 联接 \overline{dc} 即为提馏段操作线。

【例 9-5】逐板计算法求理论板数

在常压下将例 9-4 中的含苯摩尔分数 0.30 的苯-甲苯混合液连续精馏, 要求馏出液中含苯 0.98, 釜液中含苯 0.02。操作时所用回流比为 2, 加料热状态 $q=1.291$, 泡点回流, 塔顶为全凝器, 求所需理论板数。

常压下苯-甲苯混合物可视为理想物系, 相对挥发度为 2.47。

解: 相平衡方程

$$y_n = \frac{\alpha x_n}{1 + (\alpha - 1)x_n}$$

或

$$x_n = \frac{y_n}{\alpha - (\alpha - 1)y_n} = \frac{y_n}{2.47 - 1.47y_n} \quad (a)$$

精馏段操作线

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1} = \frac{2}{2+1}x_n + \frac{0.98}{2+1} = 0.6667x_n + 0.3267 \quad (b)$$

$q=1.291$, 则提馏段操作线

$$\begin{aligned} y_{n+1} &= \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F}x_n - \frac{W}{(R+1)D - (1-q)F}x_W \\ &= \frac{2 \times 0.292 + 1.291}{3 \times 0.292 + 0.291}x_n - \frac{0.708 \times 0.02}{3 \times 0.292 + 0.291} = 1.607x_n - 0.01213 \end{aligned} \quad (c)$$

$$x_q = \frac{(R+1)x_F + (q-1)x_D}{R+q} = \frac{3 \times 0.3 + 0.291 \times 0.98}{2 + 1.291} = 0.360$$

第一块塔板上升的气相组成

$$y_1 = x_D = 0.98$$

从第一块板下降的液体组成由式 (a) 求取

$$x_1 = \frac{y_1}{2.47 - 1.47y_1} = \frac{0.98}{2.47 - 1.47 \times 0.98} = 0.9520$$

由第二板上升的汽相组成用式 (b) 求取

$$y_2 = 0.6667x_1 + 0.3267 = 0.6667 \times 0.952 + 0.3267 = 0.9613$$

第二板下降的液体组成

$$x_2 = \frac{0.9613}{2.47 - 1.47 \times 0.9613} = 0.9097$$

如此反复计算

$$\begin{aligned} y_3 &= 0.9331, x_3 = 0.8496; y_4 = 0.8930, x_4 = 0.7717; y_5 = 0.8411, x_5 = 0.6819; \\ y_6 &= 0.7813, x_6 = 0.5912; y_7 = 0.7208, x_7 = 0.5110; y_8 = 0.6673, x_8 = 0.4482; \\ y_9 &= 0.6255, x_9 = 0.4034; y_{10} = 0.5956, x_{10} = 0.3735; y_{11} = 0.5757, x_{11} = 0.3545 < 0.36 \end{aligned}$$

因 $x_{11} < x_q$ ，第 12 块板上升的汽相组成由提馏段操作方程 (c) 计算

$$y_{12} = 1.607x_{11} - 0.01213 = 1.607 \times 0.3545 - 0.01213 = 0.5578$$

第 12 板下降的液体组成

$$x_{12} = \frac{0.5578}{2.47 - 1.47 \times 0.5578} = 0.3380$$

$$\begin{aligned} y_{13} &= 0.5312, x_{13} = 0.3145; y_{14} = 0.4934, x_{14} = 0.2828; y_{15} = 0.4425, x_{15} = 0.2432; \\ y_{16} &= 0.3787, x_{16} = 0.1979; y_{17} = 0.3060, x_{17} = 0.1515; y_{18} = 0.2314, x_{18} = 0.1086; \\ y_{19} &= 0.1625, x_{19} = 0.0728; y_{20} = 0.1049, x_{20} = 0.0453; y_{21} = 0.0607, x_{21} = 0.0255; \\ y_{22} &= 0.0288, x_{22} = 0.0119 < x_w = 0.02 \end{aligned}$$

所需总理论板数为 22 块，第 11 块加料，精馏段需 10 块板。

【例 9-6】 用一常压连续精馏塔分离乙醇-水混合物，加料热状态 $q=1.103$ 。料液含乙醇 0.40（摩尔分数）。塔顶设全凝器，泡点回流，回流比为 3。塔顶馏出液含乙醇 0.78，釜液含乙醇 0.02。进料 $F=1\text{kmol/s}$ 。用作图法求精馏塔的理论板数，已知乙醇-水的汽液平衡数据如表 9-2 所示。

表 9-2 乙醇-水的汽液平衡数据

x (摩尔分数)/%	y (摩尔分数)/%	$t/^{\circ}\text{C}$	x (摩尔分数)/%	y (摩尔分数)/%	$t/^{\circ}\text{C}$
0.0	0.0	100.0	60.0	69.8	79.1
5.0	31.0	90.6	70.0	75.5	78.7
10.0	43.0	86.4	80.0	82.0	78.4
20.0	52.5	83.2	89.4	89.4	78.15
30.0	57.5	81.7	95.0	94.2	78.3
40.0	61.4	80.7	100.0	100.0	78.3
50.0	65.7	79.9			

解：已知 $x_F=0.40$ ， $x_D=0.78$ ， $x_w=0.02$ ；回流比 $R=3$ ， $q=1.103$ 。按题给的平衡数据可作出平衡曲线如图 9-29 所示。在对角线上找到 a 点，该点横坐标为 $x_D=0.78$ 。由精馏段操作线截距 $\frac{x_D}{R+1} = \frac{0.78}{3+1} = 0.195$ ，找出 b 点，连结 ab 即为精馏段操作线。以对角线上 f 点 ($x_F=0.40$) 为起点，作斜率为 $\frac{q}{q-1} = \frac{1.103}{1.103-1} = 10.74$ 的 q 线， q 线与精馏段操作线的交点为 d 。由 $x_w=0.02$ 在对角线上确定点 c ，连结 c 、 d 两点可得提馏段操作线。从 a 点起在平衡线与操作线之间作梯级，求出总理论板数为 7 块，第 5 块板为加料板。

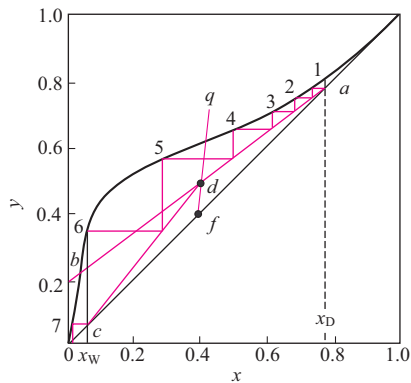


图 9-29 例 9-6 附图

9.5.2 回流比的选择

增大回流比，既加大了精馏段的液汽比 L/V ，也加大了提馏段的汽液比 \bar{V}/\bar{L} ，两者均有利于精馏过程中的传质。若设计时采用的回流比较大，则在 $y \sim x$ 图上两条操作线均移向对角线，达到指定的分离要求所需的理论板数较少。但是，增大回流比是以增加能耗为代价的。因此，回流比的选择是一个经济问题，即应在操作费用（能耗）和设备费用（板数及塔釜传热面、冷凝器传热面等）之间作出权衡。

回流比可以在零至无穷大之间变化，前者对应于无回流，后者对应于全回流，但实际上对指定的分离要求（设计型问题），回流比不能小于某一下限，否则即使有无穷多个理论板也达不到设计要求。回流比的这一下限称为最小回流比，这是技术上对回流比选择的限制。

全回流与最少理论板数 全回流时精馏塔不加料也不出料，自然也无精馏段与提馏段之分。在 $y \sim x$ 图上，精馏段与提馏段操作线都与对角线重合。从塔段物料衡算或操作线都可看出全回流的特点是：任一塔截面上，上升蒸汽的组成与下降液体的组成相等 $y_n = x_{n-1}$ ，为达到指定的分离程度（ x_D 、 x_W ）所需的理论板数最少 [参见图 9-30(a)]。

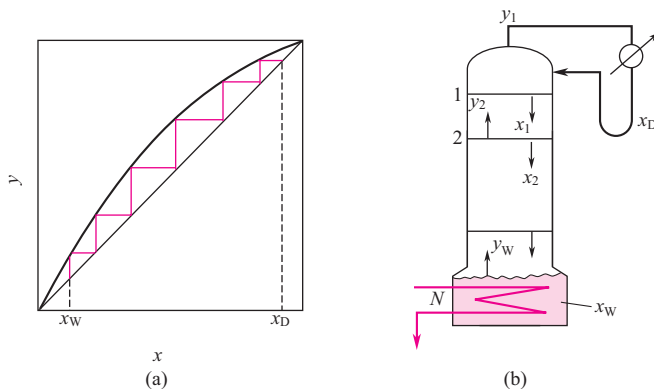


图 9-30 全回流时的理论板数

全回流时的理论板数可按前述逐板算法或图解法求出；当物系为理想溶液时，用下述的解析计算更为方便。

由图 9-30(b) 可见，塔顶蒸汽中轻、重两组分浓度之比为 $\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1 = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$ 。根据相对挥发度的定义式(9-14)，可由 $\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1$ 求出第一块板下降的液体中轻、重两组分之比 $\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_1$ ，即

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_1 = \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1 = \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$$

式中， α_1 为第一块板上液体的相对挥发度。

$$\text{全回流时} \quad \left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_1 = \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$$

再次应用相对挥发度定义可得离开第二板液体组成为

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_2 = \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$$

如此类推，可得第 N 块板（塔釜）的液体组成为

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_N = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D \quad (9-78)$$

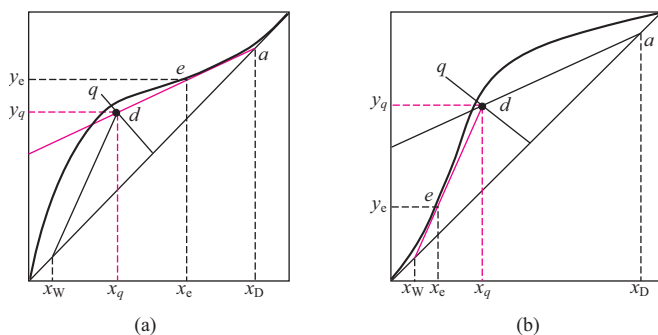


图 9-32 不同平衡线形状的最小回流比

关。对于指定物系，最小回流比只取决于混合物的分离要求，故最小回流比是设计型计算中特有的问题。

最适宜回流比的选取 最小回流比对应于无穷多塔板数，此时的设备费用无疑过大而不经济。增加回流比起初可显著降低所需塔板数（图 9-33），设备费用的明显下降能补偿能耗（操作费）的增加。再增大回流比，所需理论板数下降缓慢，此时塔板费用的减少将不足以补偿能耗的增长。此外，回流比的增加也将增大塔顶冷凝器和塔底再沸器的传热面积，设备费用反随回流比增加而有所上升。

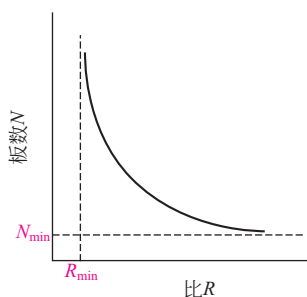


图 9-33 回流比与理论板数的关系

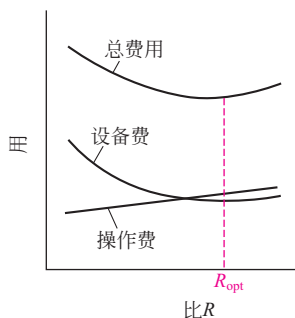


图 9-34 最适宜回流比的选择

回流比与费用的关系如图 9-34 所示，显然存在着一个总费用的最低点，与此对应的即为最适宜的回流比 R_{opt} 。一般最适宜回流比的数值范围是

$$R_{opt} = (1.2 \sim 2) R_{min} \quad (9-83)$$

理论板数的捷算法 为对指定的分离任务所需的理论板数作出大致的估计，或简略地找出塔板数与回流比之关系，以供经济分析的需要，可用如下的经验方法求取理论板数。

先按设计条件求出最小回流比 R_{min} 及最少理论板数 N_{min} ，然后用某种经验关联求出指定回流比下的理论板数。常用的是吉利兰（Gilliland）图，如图 9-35 所示。图中曲线在 $\left(\frac{R-R_{min}}{R+1}\right) < 0.17$ 范围内可用下式代替

$$\lg \frac{N - N_{min}}{N + 1} = -0.9 \left(\frac{R - R_{min}}{R + 1} \right) - 0.17 \quad (9-84)$$

式(9-84)与图中的板数 N 与 N_{min} 均指全塔（包括塔釜）的理论板数。这一经验式（图）对甲醇-水一类非理想溶液也可适用。

【例 9-7】 捷算法求理论板数

试由捷算法求取例 9-5 所示的苯-甲苯溶液精馏过程所需要理论板数 N 。已知： $x_F = 0.30$ ， $x_D = 0.98$ ， $x_W = 0.02$ ， $R = 2$ ； $q = 1.291$ ， $\alpha = 2.47$ 。

解：将 q 线方程与相平衡方程联立求解 y_e 、 x_e

$$y_e = \frac{\alpha x_e}{1 + (\alpha - 1)x_e} = \frac{2.47x_e}{1 + 1.47x_e}$$

$$y_e = \frac{q}{q-1}x_e - \frac{x_F}{q-1} = \frac{1.291}{0.291}x_e - \frac{0.3}{0.291} = 4.436x_e - 1.031$$

得 $y_e = 0.5862$ ， $x_e = 0.3645$ 。最小回流比

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} = \frac{0.98 - 0.5862}{0.5862 - 0.3645} = 1.776$$

全回流下的最少理论板数

$$N_{\min} = \frac{\lg \left[\left(\frac{x_D}{1-x_D} \right) \left(\frac{1-x_W}{x_W} \right) \right]}{\lg \alpha} = \frac{\lg \left[\frac{0.98}{1-0.98} \times \frac{1-0.02}{0.02} \right]}{\lg 2.47} = 8.61$$

$$\frac{R - R_{\min}}{R + 1} = \frac{2 - 1.776}{2 + 1} = 0.0747$$

查吉利兰图可得

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 0.55$$

解出

$$N = 21 \text{ 块}$$

与例 9-5 所得结果 22 块相近。

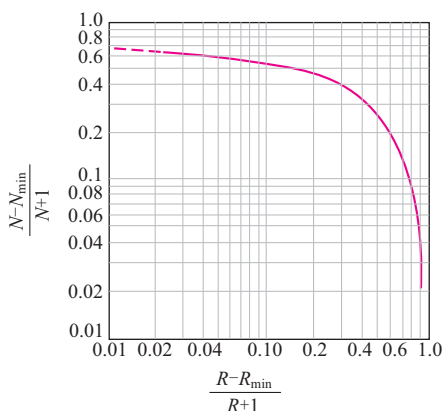


图 9-35 吉利兰关联图

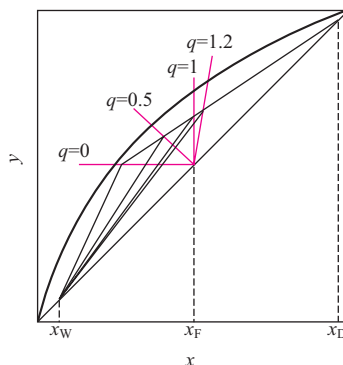


图 9-36 回流比确定后 q 值对提馏段操作线的影响

9.5.3 加料热状态的选择

加料热状态用 q 值表示， q 值是加料中饱和液体所占的分率。若原料经预热或部分汽化，则 q 值较小。在给定的回流比 R 下， 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。

图 9-36 表示不同 q 值时的 q 线及相应的提馏段操作线的位置。以该图为例，用图解法

求得所需的理论板数如表 9-3 所示（图解过程从略）。可见， q 值愈小，即进料前经预热或部分汽化，所需理论板数反而愈多。

表 9-3 不同 q 值所需的理论板数

q 值	1.2(冷加料)	1.0(沸点加料)	0.5(汽液混合加料)	0(饱和蒸汽加料)
理论板数	10	11	12	16

为理解这一点，应明确比较的基准。由全塔热量衡算可知，塔底加热量、进料带入热量与塔顶冷凝量三者之间有一定关系。以上对不同 q 值进料所作的比较是以固定回流比 R 即以固定的塔顶冷凝量为基准的。这样，为保持塔顶冷凝量不变，进料带热愈多，塔底供热则愈少，塔釜上升的蒸汽量亦愈少；提馏段的操作线斜率增大，其位置向平衡线移近，所需理论板数增多。

若塔釜加热量不变，进料带热增多，则塔顶冷凝量增大，回流比相应增大，所需的塔板数将减少。但须注意，这是以增加热耗为代价的。

一般而言，在热耗不变的情况下，热量应尽可能在塔底输入，使所产生的汽相回流能在全塔中发挥作用；而冷凝量应尽可能施加于塔顶，使所产生的液体回流能经过全塔而发挥最大的效能。

工业上有时采用热态甚至汽态进料，其目的不是为了减少塔板数，而是为了减少塔釜的加热量。尤当塔釜温度过高、物料易产生聚合或结焦时，这样做更为有利。

【例 9-8】 常压下，将乙醇-水混合物（其恒沸物含乙醇的摩尔分数为 0.894）用精馏塔分离。加料 $F=100\text{kmol/h}$ ， $x_F=0.3$ （乙醇摩尔分数，下同），进料状态为气液混合物状态，其中气相含乙醇 $y=0.48$ ，液相含乙醇 $x=0.12$ 。要求 $x_D=0.75$ ， $x_W=0.1$ 。塔釜间接用蒸汽加热，塔顶采用全凝器，泡点回流，设回流比 $R=1.6R_{\min}$ ，夹紧点不是平衡线与操作线的切点。系统符合恒摩尔流假定。

试求：（1）最小回流比；（2）提馏段操作线方程；（3）若 F 、 x_F 、 q 、 D 、 R 不变，理论板数不受限制，且假定平衡线与操作线不相切，则馏出液可能达到的最大浓度为多少？釜液可能达到的最低浓度为多少？

解：（1）设进料中乙醇在液相、气相物质的量分别为 n_1 、 n_2 。根据已知条件，有

$$\frac{n_1 + n_2}{\frac{n_1}{0.12} + \frac{n_2}{0.48}} = 0.3$$

解得 $n_1 = n_2/4$ 。

进料的热状态为
$$q = \frac{n_1/0.12}{n_1/0.12 + n_2/0.48} = 0.5$$

q 线方程
$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} = -x + 0.6$$

由进料时乙醇气相和液相的摩尔分数分别为（ $x=0.12, y=0.48$ ），此点即为 q 线与相平衡线的交点，即挟点坐标（ $x_e=0.12, y_e=0.48$ ）。求得最小回流比

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} = 0.75$$

（2）回流比 $R=1.6R_{\min}=1.2$ ，由全塔物流衡算

$$\begin{cases} Fx_F = Dx_D + Wx_W \\ F = W + D \end{cases}$$

解得 $D = 30.77 \text{ kmol/h}$, $W = 69.23 \text{ kmol/h}$ 。

提馏段操作线方程为

$$y = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x - \frac{Wx_W}{\bar{V}} = \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F}x - \frac{Wx_W}{(R+1)D - (1-q)F} = 4.91x - 0.39$$

(3) 当理论板数不受限制时, 即精馏塔按最小回流比操作

$$R'_{\min} = \frac{x'_D - y_e}{y_e - x_e} = 1.2, \quad x'_D = 0.912$$

因恒沸物含乙醇摩尔分数为 $0.894 < 0.912$, 所以馏出液可能达到的最大浓度 0.894 , 此时塔釜的最低浓度为

$$x'_W = \frac{Fx_F - Dx_D}{W} = 0.036$$



本例中, 当理论板数不受限制时, 塔顶出塔液体的最大浓度受恒沸组成的制约。

9.5.4 双组分精馏过程的其他类型

直接蒸汽加热 当待分离物系为某种轻组分与水的混合物时, 往往可将加热蒸汽直接通入塔釜以汽化釜液, 这样可省去一个再沸器。

为便于计算, 通常设通入的加热蒸汽为饱和蒸汽。按恒摩尔流假定, 塔釜蒸发量 \bar{V} 与加入蒸汽量 S 相等。

若塔内各有关物流以图 9-37(a) 所示的符号表示, 对精馏段作物料衡算, 所得操作线方程与间接蒸汽加热时完全相同。提馏段物料衡算式为

$$\bar{L} + S = \bar{V} + W \quad (9-85)$$

及
$$\bar{V}y_{n+1} + Wx_W = \bar{L}x_n \quad (9-86)$$

由此得提馏操作方程为
$$y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x_n - \frac{W}{\bar{V}}x_W \quad (9-87)$$

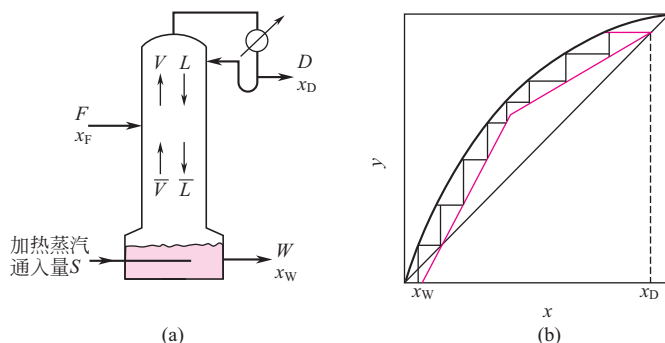


图 9-37 直接蒸汽加热

此式与间接蒸汽加热时相同。由恒摩尔流假定, 直接蒸汽加热时 $\bar{V} = S$, $\bar{L} = W$; 于是, 上式可写为

$$y_{n+1} = \frac{W}{S}x_n - \frac{W}{S}x_w \quad (9-88)$$

此提馏段操作线在 $y \sim x$ 图上通过 $x = x_w$ 、 $y = 0$ 的点, 如图 9-37(b) 所示。

比较直接蒸汽加热与间接蒸汽加热可知, 在设计时 x_F 、 x_D 及釜液排放浓度 x_w 相同的情况下, 因加热蒸汽的凝液排出时也带走少量轻组分, 将使轻组分的回收率降低。因此, 为了减少塔底轻组分的损失, 加热蒸汽在进塔釜前应尽可能除去其中所夹带的水。

反之, 由于直接蒸汽的通入使釜液排放量 W 增加, 为保持两种加热情况下的轻组分回收率不变, 釜液组成 x_w 比间接加热时为低。这样, 使用直接蒸汽加热所需要的理论板数将稍有增加。

直接蒸汽加热时, 一定的塔顶冷凝量对应于一定的直接蒸汽用量 S 。换言之, 当加料热状态与塔顶产物 D 一定的条件下, 加热蒸汽量取决于回流比。

多股加料 两股成分相同但浓度不同的料液可在同一塔内进行分离, 两股料液应分别在适当的位置加入塔内, 如图 9-38(a) 所示。

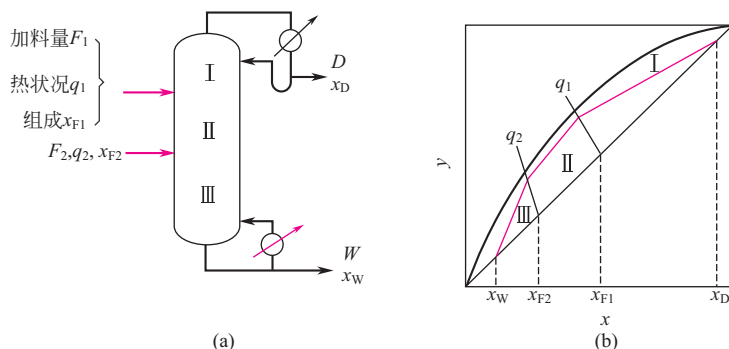


图 9-38 两股加料时的操作线

此时的精馏塔可分成三段, 每段均可按图中所示的符号用物料衡算推出其操作线方程。无论加料热状态如何, 塔中第Ⅱ段操作线斜率必较第Ⅰ段大, 第Ⅲ段操作线斜率较第Ⅱ段为大。各股加料的 q 线方程仍与单股加料时相同, 图 9-38(b) 表示三段操作线的相对位置。

减少回流比时, 三段操作线均向平衡线靠拢, 所需的理论板数将增加。当回流比减小到某一限度即最小回流比时, 夹点可能在Ⅰ-Ⅱ两操作线的交点, 也可能出现在Ⅱ-Ⅲ两操作线的交点。对非理想性很强的物系, 夹点也可能出现在某个中间位置。

当然也可将两股浓度不同的物料预先混合, 然后加入塔中某适当位置进行精馏分离, 但这样做是不利的。须知混合与分离是两个相反的过程, 在分离过程中任何混合现象, 必意味着能耗的增加。

侧线出料 若要获得组成不同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抽出产品。侧线抽出的产品可为塔板上的泡点液体或板上的饱和蒸汽。

侧线出料时的三条操作线方程可用图 9-39(a) 所示的符号, 用物料衡算方法导出。若侧线产物为组成 x_θ 的泡点液体, 各段操作线相对位置示于图 9-39(b)。当侧线产物为组成 y_θ 的蒸汽, 其操作线示于图 9-39(c)。但无论何种情况, 第Ⅱ段操作线斜率必小于第Ⅰ段。在最小回流比时, 恒浓区一般出现在 q 线与平衡线的交点处。

回收塔 只有提馏段而没有精馏段的塔称为回收塔。当精馏的目的仅为回收稀溶液中的轻组分而对馏出液浓度要求不高, 或物系在低浓度下的相对挥发度较大, 不用精馏段亦可达

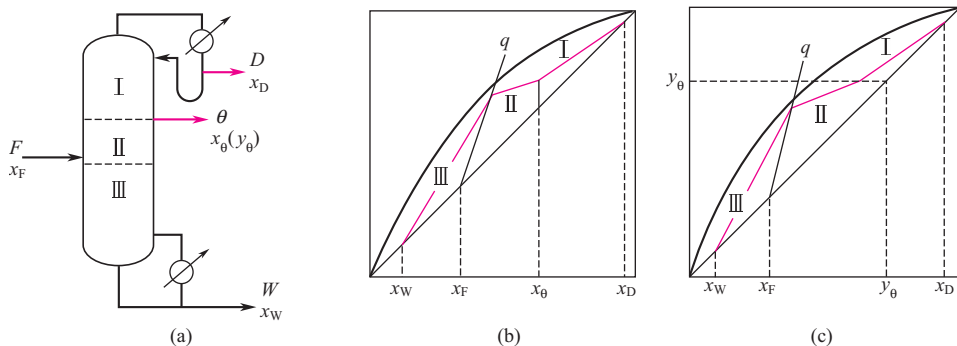


图 9-39 侧线出料时的操作线

到要求的馏出液浓度时，可用回收塔进行精馏操作。从稀氨水中回收氨即为一例。

当料液预热至泡点加入 [参见图 9-40(a)]，塔顶蒸汽冷凝后全部作产品，塔釜用间接加热，此为回收塔中最简单的情况。

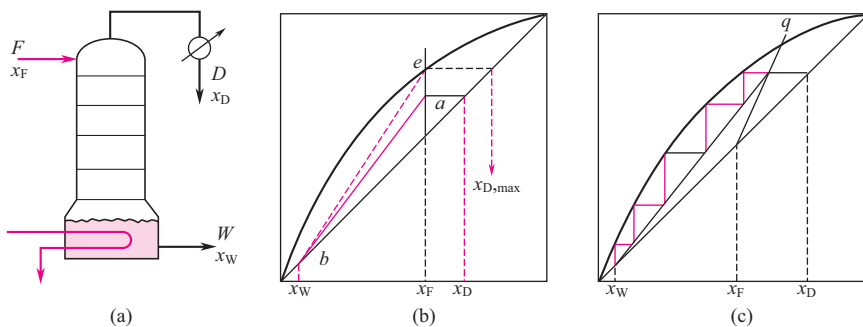


图 9-40 无回流的回收塔操作线

在设计计算时，已知原料组成 x_F ，规定釜液组成 x_W 及回收率，则塔顶产品的组成 x_D 及采出率 D/F 可由全塔物料衡算确定，与一般的完全精馏塔相同。

此时的操作方程也与完全精馏塔的提馏段操作方程相同

$$y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}} x_n - \frac{W}{\bar{V}} x_W$$

当为泡点加料 $\bar{L} = F$ ， $\bar{V} = D$ ，上式成为

$$y_{n+1} = \frac{F}{D} x_n - \frac{W}{D} x_W \quad (9-89)$$

此操作线上端通过图 9-40(b) 中的 a 点 ($x = x_F$ ， $y = x_D$)，下端通过 b 点 ($x = x_W$ ， $y = x_W$)，斜率为 F/D 。

欲提高馏出液组成，必须减少蒸发量，即减小汽液比，增大操作线斜率 F/D ，所需的理论板数将增加。当操作线上端移至 e 点，与 x_F 成平衡的汽相组成为可能获得的最大馏出液浓度。

当冷液进料时，可与完全的精馏塔一样先作出 q 线， q 线与 $y = x_D$ 的交点为操作线上端，如图 9-40(c) 所示。

【例 9-9】回收塔的计算

如图 9-41 所示精馏塔有一块实际板和一只蒸馏釜（可视为一块理论板）。原料预热到泡

点，由塔顶连续加入， $F=100\text{kmol/h}$ ， $x_F=0.20$ （摩尔分数、下同），泡点回流，回流比 $R=2$ ，物系的相对挥发度 $\alpha=2.5$ 。测得塔顶出料量 $D=57.2\text{kmol/h}$ ，且 $x_D=0.28$ 。

试求：（1）塔底出料量 W 及浓度 x_W ；（2）该塔板的默弗里板效率 E_{mV} 和 E_{mL} 。

解：（1）塔底出料量 $W=F-D=42.8\text{kmol/h}$ ，由全塔物流衡算；

$$\begin{cases} Fx_F = Dx_D + Wx_W \\ F = W + D \end{cases}$$

解得 $x_W=0.093$ 。

$$(2) y_1 = x_D = 0.28$$

$$x_0 = \frac{Fx_F + RDx_D}{F + RD} = 0.243, \quad x_2 = x_W = 0.0931$$

$$y_2 = y_2^* = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1)x_2} = 0.204$$

$$Wx_W + Vy_2 = (F + L)x_1$$


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

解得 $x_1=0.182$ 。

$$y_1^* = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1} = 0.357, \quad E_{\text{mV}} = \frac{y_1 - y_2}{y_1^* - y_2} = 49.6\%, \quad y_1 = \frac{\alpha x_1^*}{1 + (\alpha - 1)x_1^*}$$

解得 $x_2^*=0.135$ 。

$$E_{\text{mL}} = \frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_1^*} = \frac{0.243 - 0.182}{0.243 - 0.135} = 56.5\%$$

 本题是没有精馏段只有提馏段且有回流的回收塔，属于精馏操作型命题，进入实际板的液相是进料液和回流液的混合物。因为蒸馏釜可视为一块理论板，所以离开塔釜的气相组成 $y_2 = y_2^*$ ，并与离开塔釜的液相组成（ $x_2 = x_W$ ）达到相平衡。

9.5.5 平衡线为直线时理论板数的解析计算

双组分溶液在很低的浓度范围内，汽液平衡关系近似为一直线，即

$$y = Kx \quad (9-90)$$

式中，平衡常数 K 为一常数。

根据恒摩尔流假定，操作线方程式

$$y = \frac{L}{V}x + \left(y_{N+1} - \frac{L}{V}x_N\right) \quad (9-91)$$

也是直线。交替使用以上两式进行逐板计算，可在指定的浓度范围（ $x_0 \sim x_N$ ）内解出所需要的理论板数（参见图 9-42）。与 8.5.5 的方法类似， $\triangle ABC$ 与 $\triangle CDE$ 为相似三角形。线段 BC 与线段 AB 之比等于 L/V ，即操作线的斜率；线段 BC 与线段 CD 之比等于 K ，即平

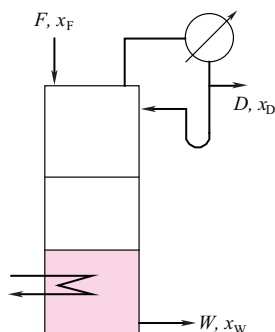


图 9-41 例题 9-9 附图

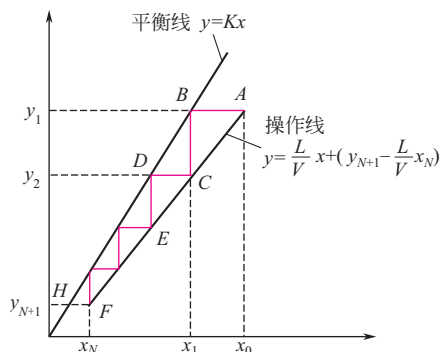


图 9-42 平衡线为直线时的理论板数

衡线的斜率。相似三角形的相似比就是线段 CD 与线段 AB 之比, 等于 $L/(KV)=A$ 。这样, 线段 FH 与线段 AB 之比等于 A^N , 即

$$x_N - y_{N+1}/K = (x_0 - x_1)A^N \quad (9-92)$$

整理上式, 可得所需理论板数

$$N = \frac{1}{\ln\left(\frac{L}{KV}\right)} \ln\left(\frac{x_N - y_{N+1}/K}{x_0 - y_1/K}\right) = \frac{1}{\ln\left(\frac{L}{KV}\right)} \ln\left(\frac{Kx_N - y_{N+1}}{Kx_0 - y_1}\right) \quad (9-93)$$

式(9-93) 与式(8-93) 是一致的。它主要用于高纯度分离过程所需理论板数的计算。有时为了使用方便, 可以结合全塔物料衡算式

$$y_1 = \frac{L}{V}x_0 + (y_{N+1} - \frac{L}{V}x_N) \quad (9-94)$$

消去式(9-93) 中的一个浓度, 如 y_1 。

考题

9-15 用芬斯克方程所求出的 N 是什么条件下的理论板数?

9-16 何谓最小回流比? 夹点恒浓区的特征是什么?

9-17 最适宜回流比的选取须考虑哪些因素?

9.6 双组分精馏的操作型计算 >>>

9.6.1 精馏过程的操作型计算

操作型计算的命题 计算任务是在设备(精馏段板数及全塔理论板数)已确定的条件下, 由指定的操作条件预计精馏操作的结果。

计算所用的方程与设计时相同, 此时的已知量为: 全塔总板数 N 及加料板位置(第 m 块板); 相平衡曲线或相对挥发度; 原料组成 x_F 与热状态 q ; 回流比 R ; 并规定塔顶馏出液的采出率 D/F 。待求的未知量为精馏操作的最终结果——产品组成 x_D 、 x_W 以及全塔各板的组成分布。

操作型计算的特点有: ①由于众多变量之间的非线性关系, 使操作型计算一般须通过试差(迭代), 即先假设一个塔顶(或塔底)组成, 再用物料衡算及逐板计算至塔底(或塔顶)契合的方法来解决; ②加料板位置(或其他操作条件)一般不满足最优化条件。

下面以两种情况为例, 讨论此类问题的计算方法。

回流比增加对精馏结果的影响 设某塔的精馏段有 $(m-1)$ 块理论板, 提馏段为 $(N-m+1)$ 块板, 在回流比 R' 操作时获得塔顶组成 x'_D 与釜液组成 x'_W [参见图 9-43(a)]。

现将回流比加大至 R , 精馏段液汽比增加, 操作线斜率变大; 提馏段汽液比加大, 操作线斜率变小。当操作达到稳定时馏出液组成 x_D 必有所提高, 釜液组成 x_W 必将降低, 如图 9-43(b)所示。

定量计算的方法是: 先设定某一 x_W 值, 可按物料衡算式求出

$$x_D = \frac{x_F - x_W(1-D/F)}{D/F} \quad (9-95)$$

然后, 自组成为 x_D 起交替使用精馏段操作方程

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

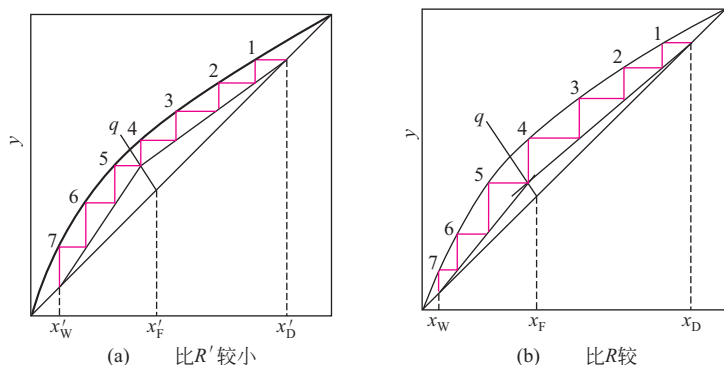


图 9-43 增加回流比对精馏结果的影响

及相平衡方程

$$x_n = \frac{y_n}{\alpha - (\alpha - 1)y_n}$$

进行 m 次逐板计算，算出离开第 $1 \sim m$ 板的汽、液两相组成。直至算出离开加料板液体的组成 (x_m)。跨过加料板以后，须改用提馏段操作方程

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

及相平衡方程再进行 $N - m$ 次逐板计算，算出最后一块理论板的液体组成 x_N 。将此 x_N 值与所假设的 x_W 值比较，两者接近则计算有效，否则重新试差。

产品浓度的限制 塔顶、塔底产品的浓度受到两方面的制约，即塔的分离能力和物料衡算。必须注意，在采出率 D/F 规定的条件下，增加回流比 R 以提高 x_D 的方法并非总是有效：

① x_D 的提高受精馏塔分离能力的限制。对一定板数，即使回流比增至无穷大（全回流）时， x_D 也有确定的最高极限值；在实际操作的回流比下不可能超过此极限值。

② x_D 的提高受全塔物料衡算的限制。加大回流比可提高 x_D ，但其极限值为 $x_D = Fx_F/D$ 。对一定塔板数，即使回流比很大， x_D 也只能趋近于此极限值。若 $x_D = Fx_F/D$ 的数值大于 1，则只能取 x_D 的极限值为 1。

此外，加大操作回流比意味着加大蒸发量与冷凝量，这些量还受到塔釜及冷凝器的传热面的限制。

因此，为提高产品纯度，在操作中必须选用适宜的采出率。当 $D/F > x_F$ 时，塔底产品 x_W 容易达到高纯度；当 $D/F < x_F$ 时，塔顶产品 x_D 容易达到高纯度。

【例 9-10】 改变回流比求全塔组成分布

某精馏塔具有 22 块理论板，加料位置在第 11 块塔板，用以分离原料组成为 30%（摩尔分数）的苯-甲苯混合液，物系相对挥发度为 2.47。已知在 $R = 2$ ， $q = 1.291$ 时 $x_D = 0.98$ ， $x_W = 0.02$ 。今改用回流比 2.5，塔顶采出率 D/F 及物料热状态均不变，求塔顶、塔底产品组成有何变化？

解：原工况 ($R = 2$) 时

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W} = \frac{0.30 - 0.02}{0.98 - 0.02} = 0.292$$

新工况 ($R = 2.5$) 时，假定初值 $x_W = 0.0128$ ，由物料衡算式得

$$x_D = \frac{x_F - x_W(1 - D/F)}{D/F} = \frac{0.30 - 0.0128 \times (1 - 0.292)}{0.292} = 0.996$$

精馏段操作方程为

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1} = 0.7143x_n + 0.2846$$

提馏段操作方程为

$$y_{n+1} = \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F}x_n - \frac{Wx_W}{(R+1)D - (1-q)F} = 1.5392x_n - 0.006902$$

相平衡方程为

$$x_n = \frac{y_n}{2.47 - 1.47y_n}$$

由 $y_1 = x_D = 0.996$ 开始, 将 y_1 代入相平衡方程, 求出 $x_1 = 0.9910$, 用精馏段操作线方程求出 $y_2 = 0.9925$; 将 y_2 代入相平衡方程, 求出 $x_2 = 0.9817$, 用精馏段操作线方程求出 $y_3 = 0.9859$; 如此反复计算, 用精馏段操作方程共 11 次, 求出 $y_1 \sim y_{11}$, 用相平衡方程 11 次, 求出 $x_1 \sim x_{11}$ 。然后用提馏段操作方程和相平衡方程各 11 次, 得全塔汽、液组成。 $x_{22} = 0.0128$ 与假设初值 $x_W = 0.0128$ 相符, 计算有效。显然, 回流比 R 增加, x_D 升高而 x_W 降低, 塔顶与塔底产品的纯度皆提高了。

进料组成变动的影响 一个操作中的精馏塔, 若进料组成 x_F 下降至 x'_F , 则在同一回流比 R 及塔板数下塔顶馏出液组成 x_D 将下降至 x'_D , 塔釜组成也将由 x_W 降至 x'_W 。进料组成变动后的精馏结果 x'_D 、 x'_W 可用前述试差方法确定。

图 9-44 表示进料组成变动后操作线位置的改变。此时欲要维持原馏出液组成 x_D 不变, 一般可加大回流或减少采出率 D/F 。

必须指出, 以上两种情况的操作型计算中, 加料板位置都不一定是最优的。图 9-44 说明了这一问题。

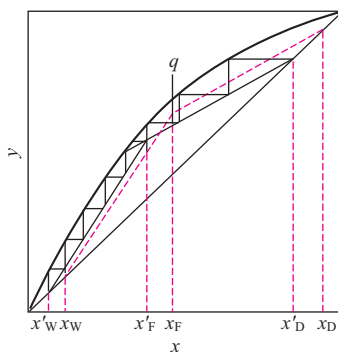


图 9-44 进料组成下降对精馏结果的影响

9.6.2 精馏塔的温度分布和灵敏板

精馏塔的温度分布 溶液的泡点与总压及组成有关。精馏塔内各块塔板上物料的组成及总压并不相同, 因而从塔顶至塔底形成某种温度分布。

在加压或常压精馏中, 各板的总压差别不大, 形成全塔温度分布的主要原因是各板组成不同。图 9-45(a) 表示各板组成与温度的对应关系, 由此可求出各板的温度并将它标绘在图 9-45(b) 中, 即得全塔温度分布曲线。

减压精馏中, 蒸汽每经过一块塔板有一定压降, 如果塔板数较多, 塔顶与塔底压强的差别与塔顶绝对压强相比, 其数值相当可观, 总压降可能是塔顶压强的几倍。因此, 各板组成与总压的差别都是影响全塔温度分布的重要原因, 且后一因素的影响往往更大。

灵敏板 若正常操作的精馏塔受到某外界因素的干扰 (如回流比、进料组成发生波动等), 全塔各板的组成将发生变动, 全塔的温度分布也将发生相应变化。因此, 可用测量温度的方法预示塔顶馏出液组成和塔釜液组成的变化。

在高纯度分离时, 在塔顶 (或塔底) 相当高的一个塔段中温度变化极小, 典型的温度分

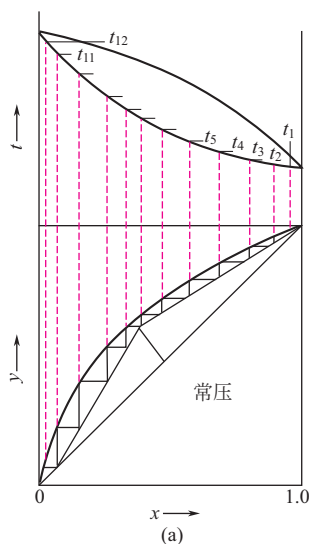


图 9-45 精馏塔的温度分布

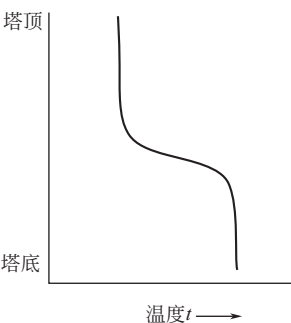
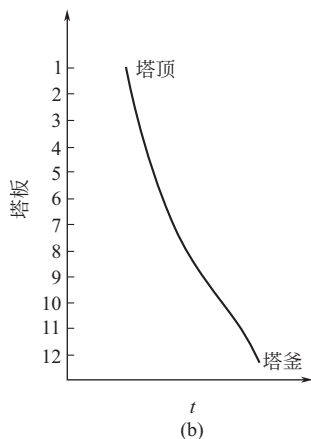


图 9-46 高纯度分离时全塔的温度分布

布曲线如图 9-46 所示。这样，当塔顶温度有了可觉察的变化，馏出液组成的波动早已超出允许的范围。以乙苯-苯乙烯在 8kPa 下减压精馏为例，当塔顶馏出液中含乙苯由 99.9% 降至 90% 时，泡点变化仅为 0.7℃。可见高纯度分离时一般不能用测量塔顶温度的方法来控制馏出液的质量。

考察操作条件变动前后的温度分布的变化，可发现在精馏段或提馏段的某些塔板上，温度变化较为显著。或者说，这些塔板的温度对外界干扰因素的反映较灵敏，这些塔板称为灵敏板。将感温元件安置在灵敏板上可以较早觉察精馏操作所受的干扰；灵敏板较靠近加料板，但又须与加料板有一定间隔，以使灵敏板温度不受进料温度波动干扰。可在塔顶馏出液组成尚未产生变化之前先感受到操作参数的变动并及时采取调节手段，以稳定馏出液的组成。

【例 9-11】灵敏板位置的确定

已知操作压强为 101.3kPa，试根据例 9-5 及例 9-10 所得到的两种不同回流比时各板上的组成分布，确定此精馏过程灵敏板的位置。

例 9-9 附表 两种回流比下全塔的组分分布和温度分布

序号	R=2		R=2.5		温度变化 $\Delta t/^\circ\text{C}$
	液相组成 x	泡点 $t/^\circ\text{C}$	x	$t/^\circ\text{C}$	
1	0.95201	81.016	0.99098	80.221	-0.794
4	0.77169	84.981	0.93937	81.277	-3.703
7	0.51102	91.745	0.74888	85.520	-6.226
10	0.37352	95.948	0.45557	93.380	-2.568
13	0.3145	97.918	0.33978	97.060	-0.857
16	0.19794	102.15	0.20192	102.00	-0.153
19	0.07282	107.29	0.06883	107.46	0.1755
22	0.01187	110.05	0.01278	110.01	-0.043

解：将例 9-5 及例 9-8 所算出的各板液体组成列于附表的第 2 和第 4 列（为篇幅所限，只列部分）。

苯-甲苯溶液可看作理想溶液，故可按式(9-7)

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

由各板上的液相组成求取对应的泡点。因常压操作，各板总压均取 $p = 101.3 \text{ kPa}$ 。纯苯和甲苯的饱和蒸气压（kPa）可分别用以下两式计算：

$$\text{苯} \quad \lg p_A^\circ = 6.031 - \frac{1211}{t + 220.8}$$

$$\text{甲苯} \quad \lg p_B^\circ = 6.080 - \frac{1345}{t + 219.5}$$

用试差法由已知组成 x 求取各板液体的泡点（℃），计算方法见例 9-1。对两种回流比，分别求出各板温度列于附表的第 3、第 5 列，温度分布曲线如图 9-47 所示。由第 6 列的温度变化不难看出，灵敏板位于第 7 板上下。

综合型计算 在实际工作中，一般的精馏问题可分为设计型计算和操作型计算，复杂点的精馏问题不局限于此。综合型计算问题没有固定模式，需按具体情况综合应用所学知识寻找解决途径。比如，原有精馏塔的扩容，增加处理能力，设备需要部分改造，等等。

【例 9-12】 精馏塔增加产能

某厂用一常压精馏塔分离苯-甲苯混合液，原工况为 $F = 500 \text{ kmol/h}$ ， $x_F = 0.5$ ， $q = 1$ ， $D/F = 0.5$ ， $\alpha = 2.47$ ， $R = 3.137$ 。全塔理论板数（含釜） $N = 16$ ，进料板位置 $m = 7$ 。操作结果为 $x_D = 0.99$ ， $x_W = 0.01$ 。

现为了增加处理量 20%，用适当增加塔高（增加理论板数）、减少回流比，而不增加汽液负荷（不改塔径）的方法来实现，进料板位置可适当调整。为保证产品质量仍达到原要求，试求：需增加多少块理论板？回流比应为多少？

解：先计算原工况下的汽液负荷，数据见附表第 2 行。在保持原采出率的条件下，减小回流比至 2.072，并逐板计算，得 $N = 18$ ， $m = 9$ 时， $x_D = 0.99$ ， $x_W = 0.01$ ，达到原要求。新工况的汽液负荷见附表第 3 行。

例 9-10 附表

项目	$F/(\text{kmol/h})$	N	m	R	$L/(\text{kmol/h})$	$V/(\text{kmol/h})$	$\bar{L}/(\text{kmol/h})$	$\bar{V}/(\text{kmol/h})$
原工况	500	16	7	3.137	784.3	1034	1284	1034
新工况	600	18	9	2.0715	621.5	922	1222	921

结果表明，只需要增加 2 块理论板就可以达到要求。新工况的汽液负荷没有超过原工况的，所以不需要改塔径，而且还有一定的余量。

考题

- 9-18 精馏过程能否在填料塔内进行？
- 9-19 何谓灵敏板？

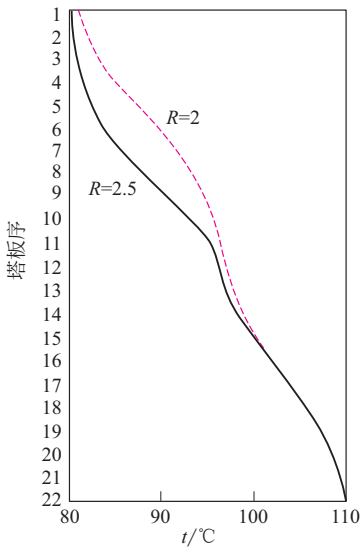


图 9-47 两种回流比时的温度分布

9.7 间歇精馏 >>>

9.7.1 间歇精馏过程的特点

若混合液的分离要求较高而料液品种或组成经常变化,采用间歇精馏的操作方式比较灵活机动。

间歇精馏装置与连续精馏装置大致相同。间歇精馏时,料液批量投入精馏釜,加热逐步汽化,待釜液组成降至规定值后将其一次排出。间歇精馏过程具有如下特点。

① 间歇精馏为非定态过程。在精馏过程中,釜液组成随时间不断降低。若在操作时保持回流比不变,则馏出液组成将随之下降;反之,为使馏出液组成保持不变,则在精馏过程中应不断加大回流比。为达到预定的分离要求,实际操作可以灵活多样。例如,在操作初期可逐步加大回流比以维持馏出液组成大致恒定;但回流比过大,在经济上并不合理。故在操作后期可保持回流比不变,若所得的馏出液不符合要求,可将此部分产物并入下一批原料再次精馏。

此外,由于过程的非定态性,塔身积存的液体量(持液量)的多少将对精馏过程及产品的数量有影响。为尽量减少持液量,间歇精馏往往采用填料塔。

② 通常,间歇精馏时全塔均为精馏段,没有提馏段。因此,获得同样的塔顶、塔底组成的产品,间歇精馏的能耗大于连续精馏。

间歇精馏的设计计算方法,首先是选择基准状态(一般为操作的始态或终态)作设计计算,求出塔板数。然后按给定的塔板数,用操作型的计算方法,求取精馏中途其他状态下的回流比或产品组成。

为简化起见,在以下计算中均不计塔板上液体的持液量对过程的影响,即取持液量为零。

9.7.2 保持馏出液组成恒定的间歇精馏

设计计算的命题为:已知投料量 F 及料液组成 x_F ,保持指定的馏出液组成 x_D 不变,操作至规定的釜液组成 x_W 或回收率 η ,选择回流比的变化范围,求理论板数。

确定理论板数 间歇精馏塔在操作过程中的塔板数为定值。 x_D 不变但 x_W 不断下降,即分离要求逐渐提高。因此,所设计的精馏塔应能满足过程的最大分离要求,设计应以操作终了时的釜液组成 x_W 为计算基准。

间歇精馏的操作线如图 9-48 所示。操作终了时,从釜液组成 x_W 至塔顶组成 x_D 之间有一最小回流比,在此回流比下需要的理论板数为无穷多。由图 9-48(b) 可知,通常情况下此最小回流比 R_{\min} 为

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_W}{y_W - x_W} \quad (9-96)$$

为使塔板数保持在合理范围内,操作终了时的回流比 $R_{\text{终}}$ 应大于上式 R_{\min} 的某一倍数。此最终回流比的选择由经济因素决定。

$R_{\text{终}}$ 选定后,即可从图 9-48(c) 中 a 点开始,以 $\frac{x_D}{R_{\text{终}} + 1}$ 为截距作出操作终了的操作线并求出理论板数。在操作初期可采用较小的回流比,此时的操作线如图 9-48(c) 中虚线所示。

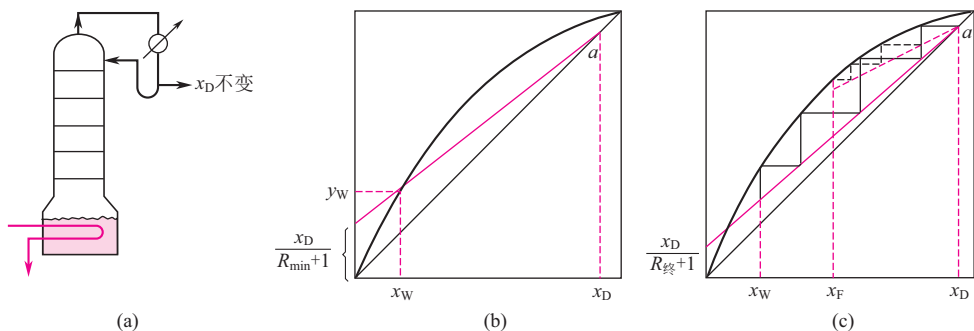


图 9-48 馏出液组成不变时的间歇精馏

每批料液的操作时间 记每批料液的投料量为 F (kmol)；馏出液量为 D (kmol)，其值随精馏时间而变；釜液组成为 x (摩尔分数)，其值在操作中由 x_F 降为 x_W ；蒸馏釜的汽化能力为 V (kmol/s)，在操作中可保持为某一常数。

在 $d\tau$ 时间内的汽化量为 $Vd\tau$ ，此汽化量应等于塔顶的蒸汽量 $(R+1)dD$

$$Vd\tau = (R+1)dD \quad (9-97)$$

任一瞬时 τ 之前已馏出的液体量 D 由物料衡算式(9-37) 确定，即

$$D = F \left(\frac{x_F - x}{x_D - x} \right), \quad dD = F \frac{x_F - x_D}{(x_D - x)^2} dx$$

将上式代入式(9-97)

$$Vd\tau = (R+1)F \frac{x_F - x_D}{(x_D - x)^2} dx$$

积分得

$$\tau = \frac{F}{V} (x_D - x_F) \int_{x_W}^{x_F} \frac{R+1}{(x_D - x)^2} dx \quad (9-98)$$

在操作过程中因塔板数不变，每一釜液组成必对应一回流比，用数值积分可从上式求出每批料液的精馏时间。

【例 9-13】 馏出液组成不变的间歇精馏计算

含正庚烷 0.40 的正庚烷-正辛烷混合液，在 101.3kPa 下作间歇精馏，要求塔顶馏出液组成为 0.90，在精馏过程中维持不变，釜液终了组成为 0.10（均为正庚烷的摩尔分数，下同）。在 101.3kPa 下正庚烷-正辛烷溶液可视为理想溶液，平均相对挥发度为 2.16。操作终了时的回流比取该时最小回流比的 1.32 倍。已知投料量为 15kmol，塔釜的汽化速率为 0.003kmol/s，求精馏时间及塔釜总汽化量。

解：(1) 理论板数计算

操作终了时的残液浓度 $x_W = 0.10$

$$y_W = \frac{\alpha x_W}{1 + (\alpha - 1)x_W} = \frac{2.16 \times 0.1}{1 + 1.16 \times 0.1} = 0.194$$

按式(9-96) 计算操作终了时的最小回流比 R_{\min}

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_W}{y_W - x_W} = \frac{0.90 - 0.194}{0.194 - 0.10} = 7.55$$

操作终了时的回流比为

$$R = 1.32 \times R_{\min} = 10$$

用逐板计算法求取理论板数。计算自塔顶 $x_D=0.90$ 开始，交替使用操作线方程

$$y=\frac{R}{R+1}x+\frac{x_D}{R+1}=\frac{10}{10+1}x+\frac{0.90}{10+1}=0.909x+0.0818 \tag{a}$$

及相平衡方程

$$x=\frac{y}{\alpha-(\alpha-1)y}=\frac{y}{2.16-1.16y} \tag{b}$$

依次计算，结果列于附表（1），需要 8 块理论板。

（2）精馏时间 τ

在保持馏出液组成不变的间歇精馏过程中，每一瞬时的釜液组成必对应于一定的回流比。故可设一瞬时的回流比 R ，由 $x_D=0.90$ 开始交替使用上述方程式(a) 及方程式(b) 各 8 次，便可得到该瞬时的釜液组成 x 。这样，假设一系列回流比可求出对应的釜液组成列于附表（2）。

例 9-11 附表（1） 操作终态时
($R=10, x=0.10$) 理论板数计算

汽相组成 y	液相组成 x
$y_1=0.90$	$x_1=0.806$
$y_2=0.815$	$x_2=0.671$
$y_3=0.692$	$x_3=0.509$
$y_4=0.545$	$x_4=0.357$
$y_5=0.406$	$x_5=0.241$
$y_6=0.300$	$x_6=0.166$
$y_7=0.233$	$x_7=0.123$
$y_8=0.194$	$x_8=0.100$

例 9-11 附表（2） $x_D=0.90$ 条件下
回流比与釜液组成的关系

回流比 R	釜液组成 x	$\frac{R+1}{(x_D-x)^2}$
1.79	0.400	11.18
2.16	0.350	10.43
2.64	0.300	10.10
3.30	0.250	10.19
4.30	0.200	10.84
6.10	0.150	12.62
10.0	0.100	17.19

该表同时列出 $\frac{R+1}{(x_D-x)^2}$ ，数值积分得

$$\int_{x_W}^{x_F} \frac{R+1}{(x_D-x)^2} dx = 3.39$$

精馏时间

$$\tau=\frac{F}{V}(x_D-x_F)\int_{x_W}^{x_F} \frac{R+1}{(x_D-x)^2} dx=\frac{15}{0.003}\times(0.90-0.40)\times 3.39=8470\text{ (s)}$$

或

$$\tau=2.35\text{h}$$

塔釜汽化量

$$G_1=\tau V=8470\times 0.003=25.4\text{ (kmol)}$$

9.7.3 回流比保持恒定的间歇精馏

因塔板数和回流比都不变，在精馏过程中塔釜组成 x 与馏出液组成 x_D 同时降低。因此，只有让操作初期的馏出液组成适当提高，才能使馏出液的平均浓度满足较高的产品质量要求。

设计计算的命题为：已知料液量 F 及组成 x_F ，最终的釜液组成 x_W ，馏出液的平均组成 \bar{x}_D 。选择适宜的回流比求理论板数。

计算可以操作初态为基准，假设一最初的馏出液浓度 $x_{D始}$ ，根据设定的 $x_{D始}$ 与釜液组成 x_F 求出所需的最小回流比 [参见图 9-49(a)]

$$R_{\min} = \frac{x_{D\text{始}} - y_F}{y_F - x_F} \quad (9-99)$$

然后，选择适宜的回流比 R ，计算理论板数 N 。

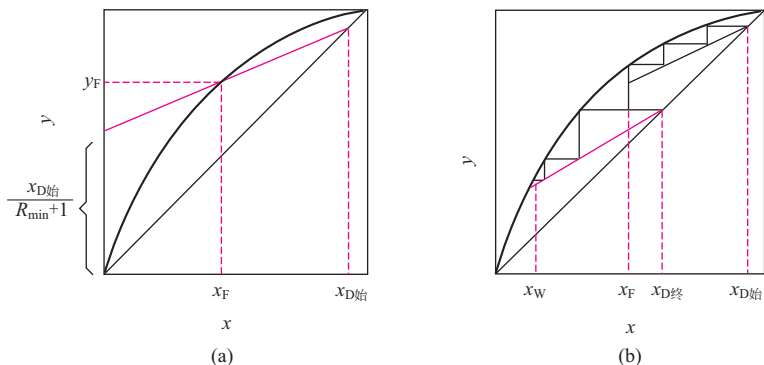


图 9-49 回流比不变的间歇精馏

$x_{D\text{始}}$ 的验算 设定的 $x_{D\text{始}}$ 是否合适，应以全精馏过程所得的馏出液平均组成 \bar{x}_D 满足分离要求为准。设 W 为瞬时的釜液量，操作时由投料量 F 降为残液量 W ； x 为瞬时的釜液组成，由 x_F 降为 x_W 。与简单蒸馏相同，对某一瞬间 $d\tau$ 作物料衡算，蒸馏釜中轻组分的减少量应等于塔顶蒸汽所含的轻组分量，这一衡算结果与式(9-32)相同。此时，式中的汽相组成 y 即为瞬时的馏出液组成 x_D ，故有

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{x_D - x} \quad (9-100)$$

从图 9-49(b) 可知，因板数及回流比 R 为定值，任一精馏瞬间的釜液组成 x 必与一馏出液组成 x_D 相对应，可通过数值积分由上式算出残液量 W 。馏出液平均组成 \bar{x}_D 由全过程物料衡算确定，即

$$\bar{x}_D = \frac{F x_F - W x_W}{D} \quad (9-101)$$

若此 \bar{x}_D 等于或稍大于规定值，则上述计算有效。

处理一批料液塔釜的总蒸发量为

$$G = (R + 1)D \quad (9-102)$$

由此可计算加热蒸汽的消耗量。

考题

9-20 间歇精馏与连续精馏相比有何特点？适用于什么场合？

9.8 恒沸精馏与萃取精馏 >>>

常压下乙醇-水为具有恒沸物的双组分物系，其恒沸组成为含乙醇 89.4%（摩尔分数），它是稀乙醇溶液用普通精馏所能达到的最高浓度。为将恒沸物中的两个组分分离，可采用特殊精馏的方法。此外，当物系的相对挥发度过低，采用一般精馏方法需要的理论板太多，回流比太大，使设备费和操作费两个方面都不够经济，此时也有必要采用特殊精馏。常用的特

殊精馏方法是恒沸精馏和萃取精馏，两种方法都是在被分离溶液中加入第三组分，以改变原溶液中各组分间的相对挥发度而实现分离。如果加入的第三组分能和原溶液中的一种组分形成最低恒沸物，以新的恒沸物形式从塔顶蒸出，称为恒沸精馏。如果加入的第三组分和原溶液中的组分不形成恒沸物而仅改变各组分间的相对挥发度，第三组分随高沸点液体从塔底排出，则称为萃取精馏。

9.8.1 恒沸精馏

双组分非均相恒沸精馏 某些双组分溶液的恒沸物是非均相的，即该溶液分成两个具有一定互溶度的液层，此类混合物的分离不必加入第三组分，而只要用两个塔联合操作，便可获得两个纯组分。

现以糠醛-水分离为例说明此种精馏过程。物系的相平衡曲线如图 9-50(a) 所示。在 101.3kPa 下恒沸组成为 9.19%（均为糠醛的摩尔分数），恒沸点为 97.9℃。现将含糠醛 0.71% 的原料液加入精馏塔 I 的中部，塔釜用水蒸气直接加热，该塔釜液的排出组成为 0.009%，几乎为纯水。塔顶汽相组成接近恒沸组成，经冷凝后分层，上层为水相，组成约 2.0%，作为 I 塔的回流。下层为醛相，组成约为 70.1%，可加入塔 II 的顶部进一步提纯。II 塔釜液组成可提高至含糠醛 99% 以上作为产品排出，塔顶汽相组成接近为恒沸物，经冷凝后一并进入分层器。

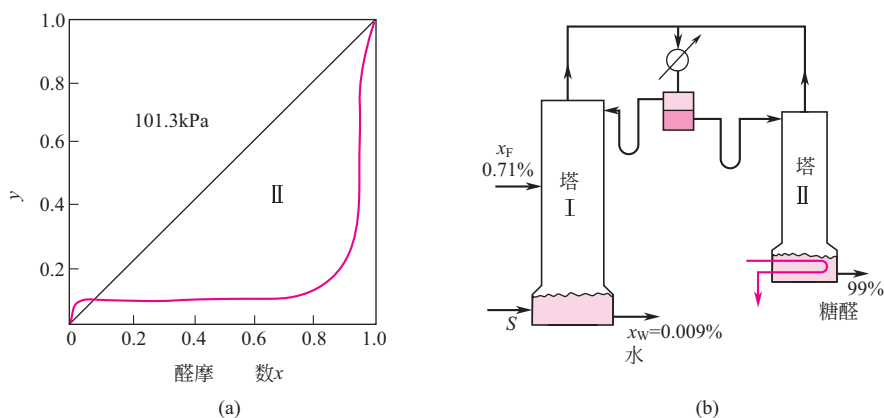


图 9-50 糠醛-水的恒沸精馏

此类精馏问题的计算方法与普通精馏相同，两个塔的操作范围分别在恒沸组成的两边，且在极低浓度下平衡线可作直线处理。

如果料液组成在两相区的范围，则可将原料加入塔顶倾析器分层，分层后分别进入两个塔的塔顶进行精馏。

三组分恒沸精馏 如果双组分溶液 A、B 的相对挥发度很小，或具有均相恒沸物，此时可加入某种恒沸剂 C（又称夹带剂）进行精馏。此夹带剂 C 与原溶液中的一个或两个组分形成新的恒沸物（AC 或 ABC），该恒沸物与纯组分 B（或 A）之间的沸点差较大，从而可较容易地通过精馏获得纯 B（或 A）。

以分离乙醇-水恒沸物为例，可用苯作恒沸剂，加入苯之后的溶液形成了苯-水-乙醇的三组分非均相恒沸物。此恒沸物的恒沸点为 64.9℃，其组成为：苯 0.539；乙醇 0.228；水 0.233。

恒沸精馏采用图 9-51 所示的流程，在恒沸精馏塔 I 中部加入接近二元恒沸组成的乙醇-水溶液，塔顶加入苯。精馏时，沸点最低的三组分恒沸物由塔顶蒸出，经冷凝并冷却至较低的温度后在倾析器中分层。在 20℃ 时两层液体的组成分别是：上层苯相含苯 0.745、乙醇 0.217 及少量水；下层水相含苯 0.0428、乙醇 0.350，其余为水。

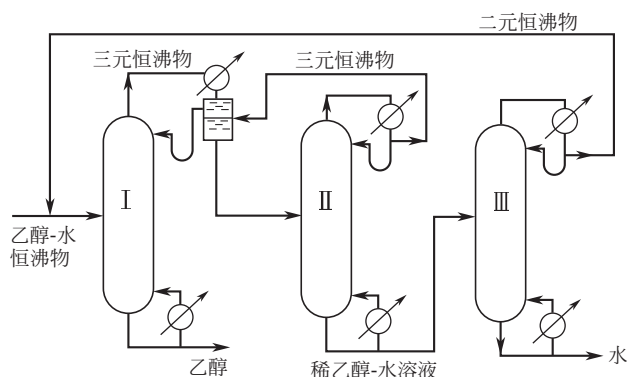


图 9-51 乙醇-水的恒沸精馏

其中苯相进 I 塔作回流液，苯作为夹带剂循环使用。I 塔釜液为高纯度乙醇。倾析器中的水相进 II 塔以回收其中的苯。II 塔塔顶所得的恒沸物并入分层器，塔底为稀乙醇-水溶液，可用普通精馏 III 塔回收其中的乙醇，塔釜废水送废水处理系统。

恒沸精馏夹带剂的选择 选择适当的夹带剂是恒沸精馏成败的关键，对夹带剂的基本要求是：

- ① 夹带剂能与待分离组分之一（或两个）形成最低恒沸物，并且希望与料液中含量较少的组分形成恒沸物从塔顶蒸出，以减少操作的热能消耗。
- ② 新形成的恒沸物要便于分离，以回收其中的夹带剂，如上例中乙醇-水-苯三组分恒沸物是非均相的，用简单的分层方法即可回收绝大部分的苯。
- ③ 恒沸物中夹带剂的相对含量少，即每份夹带剂能带走较多的原组分，这样夹带剂用量少，操作较为经济。

9.8.2 萃取精馏

在原溶液中加入某种萃取剂以增加原溶液中两个组分间的相对挥发度，从而使原料的分离变得很容易。所加入的萃取剂为挥发性很小的溶剂或溶质。

萃取精馏的流程 今以异辛烷-甲苯的分离为例加以说明。在常压下甲苯的沸点为 110.8℃，异辛烷为 99.3℃。其相平衡曲线如图 9-52(a) 所示，两者的分离较为困难。今在溶液中加入苯酚（沸点 181℃）从而使原溶液中两个组分间的相对挥发度大为增加，图 9-52(a) 同时表明酚的加入量对相平衡的影响。

图 9-52(b) 所示为萃取精馏的流程。原料加入萃取精馏塔的中部，萃取剂酚在靠近塔顶处加入，以使塔内各板的液相中均保持一定比例的酚。沸点最低的异辛烷由塔顶蒸出，在酚加入口以上设置少数塔板以捕获汽相中少量的酚，以免从塔顶逸出，塔顶这些少数塔板为酚的吸收段。因萃取剂的挥发性一般很小，吸收段只需一、两块板即可。

精馏塔的釜液为甲苯与苯酚的混合液，可将它送入另一精馏塔以回收添加剂酚。

萃取精馏萃取剂的选择 萃取剂可以是溶剂、盐、碱等物质，如乙醇-水混合液的分离，

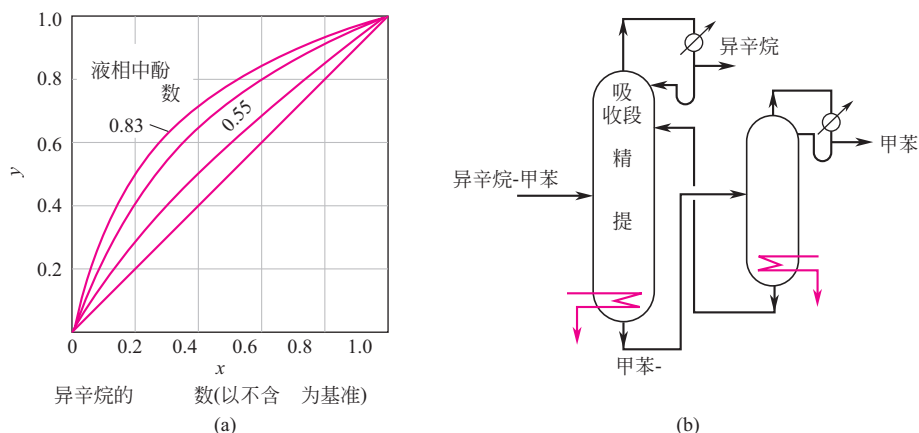


图 9-52 异辛烷-甲苯的萃取精馏

可用乙二醇作萃取剂；叔丁醇-水溶液的分离，可用醋酸钾作萃取剂；甲基胍-水溶液的分离可用氢氧化钠作萃取剂。作为萃取精馏萃取剂的主要条件是：

- ① 选择性要高，即加入少量溶剂后即能大幅度地增加溶液的相对挥发度。
- ② 挥发性要小，即具有比被分离组分高得多的沸点，且不与原溶液中各组分形成恒沸物，便于分离回收。
- ③ 萃取剂与原溶液的互溶度大，两者混合良好，以充分发挥每块板上液相中萃取剂的作用。

萃取精馏的操作特点 为增大被分离组分的相对挥发度，应使各板液相均保持足够的萃取剂浓度，当原料和萃取剂以一定比例加入塔内时，存在一个最合适的回流比。当回流过大时，非但不能提高馏出液组成，反而会降低塔内萃取剂的浓度而使分离变难。同样，当塔顶回流温度过低或萃取剂加入温度较低，都会引起塔内蒸汽部分冷凝而冲淡各板的萃取剂浓度。

在设计时，为使精馏段和提馏段的萃取剂浓度大致接近，萃取精馏的料液常以饱和蒸汽的热状态加入。若为泡点加料，精馏段与提馏段的萃取剂浓度不同，需采用不同的相平衡数据进行计算。

萃取精馏中的萃取剂加入量一般较多，沸点又高，精馏热能消耗中的相当部分用于提高萃取剂的温度。

萃取精馏与恒沸精馏的比较 加入某种萃取剂以增加被分离组分的相对挥发度，是这两种精馏方法的共同点，但其差别在于：

- ① 恒沸精馏添加剂须与被分离组分形成恒沸物，而萃取精馏添加剂须使原组分间的相对挥发度发生改变。
- ② 恒沸精馏的添加剂被汽化由塔顶蒸出，汽化热耗热较大，其经济性不及萃取精馏。

考题

9-21 恒沸精馏与萃取精馏的主要异同点是什么？

9.9 热耦精馏与分壁式精馏 >>>

热耦精馏 对于 A、B、C 三元混合物的分离，可以用如图 9-53 所示的一个全塔和一个

副塔代替两个完整的精馏塔，副塔避免了使用冷凝器和再沸器，实现了热量的耦合。当然，在塔设备的设计时，精度要求特别高，以保证全塔和副塔之间的气液分配保持合适的值。

分壁式精馏 热耦精馏再发展至将副塔和主塔制造在同一塔体内，就成了分壁式精馏塔。分壁式精馏塔顾名思义是用直立壁将塔器中间部分分开，如图 9-54 所示。在典型的操作中，三组分混合物进入精馏塔中间部分分壁的一侧，轻组分 A 和重组分 C 分别从塔顶和塔底被回收（与常规蒸馏一样），中间组分 B 通过位于进料口精馏塔背面一侧，从侧线被抽出。

分壁式精馏技术已成熟地应用于精细化学品生产、烷烃分离等领域。采用分壁式精馏塔可节能 20%~45%，投资可降低约 30%。当两座塔组合成一座塔时，因再沸器表面的热强度减小，故在热敏产品的精馏分离中，可获得较高的产率和较好的产品质量。

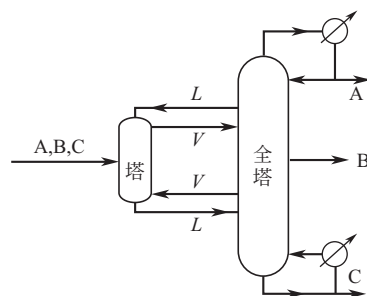


图 9-53 热耦精馏

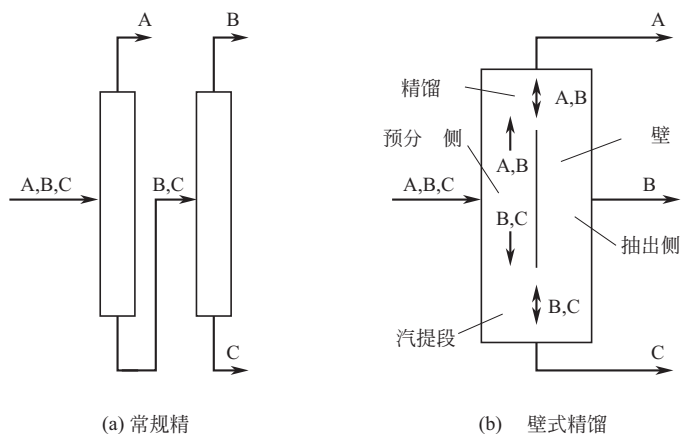


图 9-54 常规精馏与分壁式精馏流程

9.10 多组分精馏基础 >>>

工业常遇的精馏操作是多组分精馏。根据挥发度的差异，将各组分逐个分离。

9.10.1 多组分精馏流程方案的选择

双组分精馏塔通常只需一个塔，在塔顶得到轻组分，塔釜得到重组分。而对 n 个组分的混合物作精馏分离时，为获得 n 个高纯度的产品，需要 $(n-1)$ 个塔。因为一个多组分精馏塔只能分离出一个高纯度的组分，最后一个塔才能分得两个高纯度产品。这样，多个塔就可以不同的方案加以组织。例如，对 A、B、C 3 个组分（其挥发度依次降低）的混合物分离，有两种流程可供选择，见图 9-55。相应地，4 组分混合物的高纯度分离，需 3 个塔，有 5 种流程；5 组分混合物的高纯度分离，需 4 个塔，有 14 种流程。

流程的选择不仅要考虑经济上的优化，使设备费用与操作费用之和最少，同时还需兼顾所分离混合物的各组分性质（如热敏性，聚合结焦倾向等）以及对产品纯度的要求。

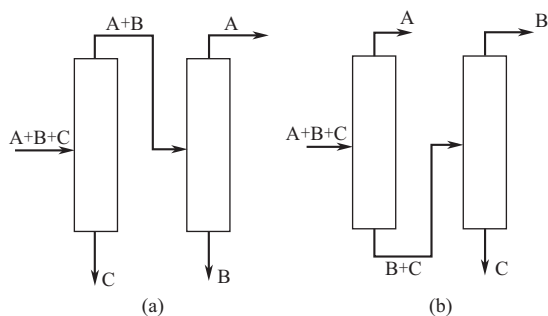


图 9-55 三组分精馏流程

通常可按如下规则制定流程的初选方案：

- ① 把进料组分首先按摩尔分数接近 0.5 对 0.5 进行分离；
- ② 当进料各组分摩尔分数相近且按挥发度排序两两间相对挥发度相近时，可按把组分逐一从塔顶取出排列流程；
- ③ 当进料各组分按挥发度排序两两间相对挥发度差别较大时，可按相对挥发度递减的方向排列流程；
- ④ 当进料各组分摩尔分数差别较大

时，按摩尔分数递减的方向排列流程；

- ⑤ 产品纯度要求高的留在最后分离。

必须根据具体情况，对多方案作经济比较，决定合理的流程。

9.10.2 多组分的汽液平衡

多组分精馏大多涉及非理想物系，当系统压力不很高且汽相仍服从道尔顿分压定律时，同式(9-21)类似可得

$$p_i = py_i = p_i^\circ x_i \gamma_i \quad (9-103)$$

式中， γ_i 为液相 i 组分的活度系数； p_i° 为系统温度下纯组分 i 的饱和蒸气压。

平衡常数 由式(9-103)可得 i 组分的相平衡常数则为

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^\circ \gamma_i}{p} \quad (9-104)$$

式中，各组分的活度系数 γ_i 由实验测得，其值与组成有关；也可按 Wilson 方程、NRTL 方程或 UNIQUAC 方程进行计算。对于烃类物系，工程上为方便使用，已将相平衡常数用列线图来表示，如图 9-56 所示。只要知道系统的温度和压强，就可以由图查得各组分的平衡常数 K 值。但由于此列线图仅考虑了 p 、 T 对 K 的影响，而忽略了组分之间的相互影响，故查得的 K 值仅为近似值。

相对挥发度 多组分物系也可用相对挥发度来表示汽液平衡关系，选定一组分的挥发度作为基准，将其他组分的挥发度与它比较。如选 j 组分为基准，则 i 组分的相对挥发度为

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (9-105)$$

一般计算中，常取下面要提到的重关键组分为基准组分。

当活度系数已知或可计算时，由式(9-103)和式(9-105)可得相对挥发度为

$$\alpha_{ij} = \frac{p_i^\circ \gamma_i}{p_j^\circ \gamma_j} \quad (9-106)$$

泡点温度计算 处于汽液平衡的两相，若已知液相组成和总压，液体的泡点温度和汽相组成必已规定而不能任意取值。通常可按归一条件 $\sum y_i = 1$ ，用试差法求解。即先设泡点温度，再查取或算出各组分的 K_i 值，则汽相组成为 $y_i = K_i x_i$ 。当计算结果满足如下归一条件

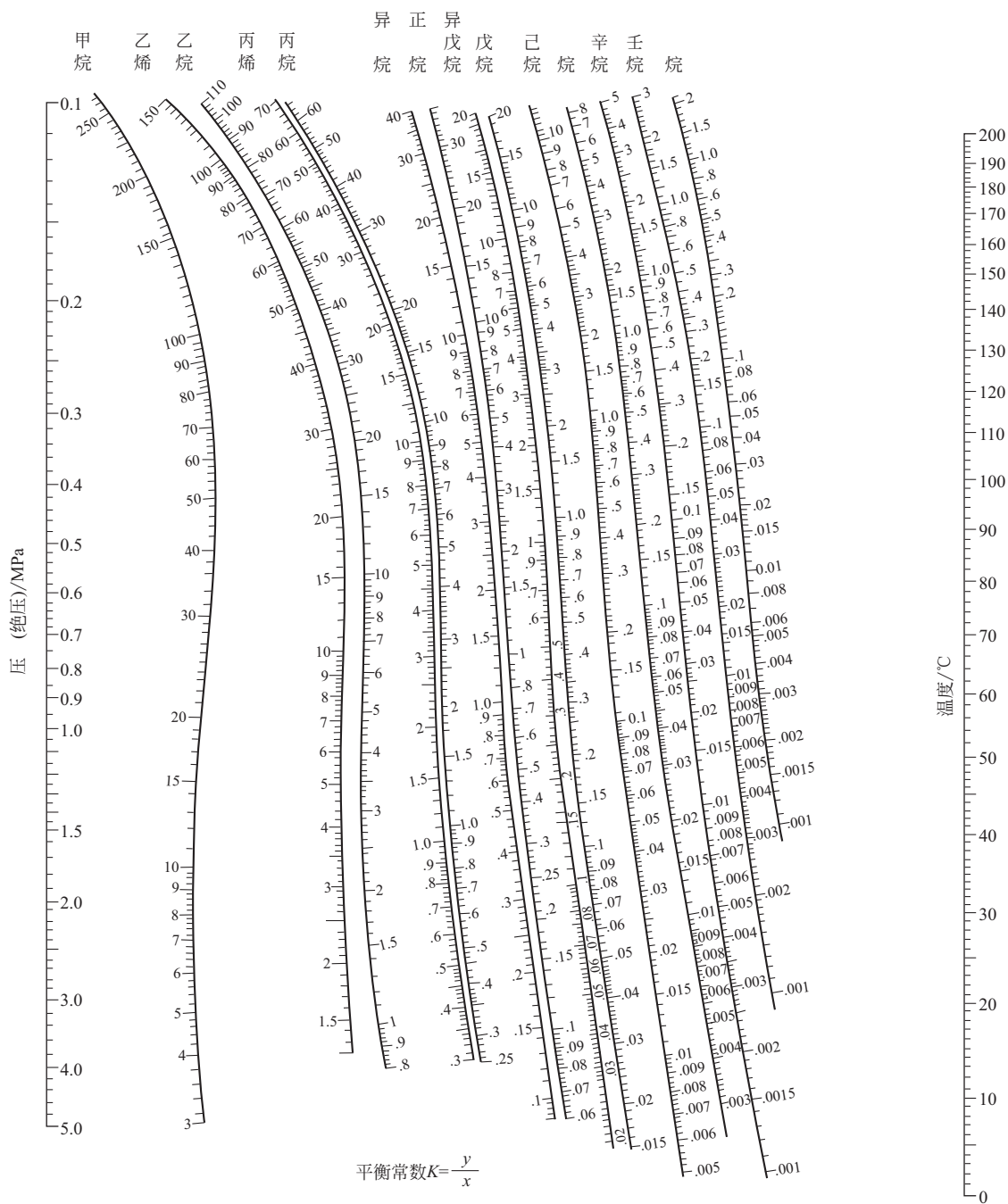


图 9-56 烃类的 p - T - K 图 ($-5 \sim 200^\circ\text{C}$)

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n K_i x_i = 1 \quad (9-107)$$

时，所设温度即为泡点温度，已算得的汽相平衡组成 y_i 得到确认。

在已知相对挥发度的情况下，也可由液相组成计算平衡的汽相组成。由式(9-105)可知

$$y_i = \alpha_{ij} \left(\frac{y_j}{x_j} \right) x_i \quad (9-108)$$

由归一条件

$$\sum_{i=1}^n y_i = \frac{y_j}{x_j} \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} x_i = 1 \quad (9-109)$$

可得

$$\frac{y_j}{x_j} = \frac{1}{\sum (\alpha_{ij} x_i)}$$

代入式(9-108) 得

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{\sum (\alpha_{ij} x_i)} \quad (9-110)$$

露点温度计算 当已知汽相组成和总压时, 由归一条件 $\sum x_i = 1$ 可以求得相平衡条件下的液相组成和温度, 该温度即为露点温度。具体计算可先设露点温度, 再由式(9-104) 算出各组分的 K_i 值, 则液相组成为 $x_i = y_i / K_i$, 当计算结果满足

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i / K_i = 1 \quad (9-111)$$

时, 所设露点温度正确, 相应的液相平衡组成即可确认。

在已知相对挥发度的情况下, 与式(9-110) 相类似, 可求得

$$x_i = \frac{y_i / \alpha_{ij}}{\sum (y_i / \alpha_{ij})} \quad (9-112)$$

即可由相对挥发度 α_{ij} 算出液相组成。

【例 9-14】多组分混合液泡点及平衡组成计算

已知混合液体组成为: 丙烷 (A) 0.29 (摩尔分数, 下同), 正丁烷 (B) 0.52, 正戊烷 (C) 0.19, 总压为 0.6MPa, 试求泡点及汽相平衡组成。

解: 先设泡点为 45℃, 查图 9-56 得 K_i 值列于附表中, 并算得 $\sum K_i x_i = 1.117$, 显然温度偏高。再设泡点为 40℃, 相应得 $\sum K_i x_i = 0.998$, 基本符合归一条件, 即泡点为 40℃, 经圆整后的汽相平衡组成见附表最后一列。

例 9-12 附表

名称	x_i	45℃		40℃		y_i
		K_i	$K_i x_i$	K_i	$K_i x_i$	
丙烷(A)	0.29	2.3	0.667	2.1	0.609	0.61
正丁烷(B)	0.52	0.76	0.395	0.66	0.343	0.34
正戊烷(C)	0.19	0.29	0.055	0.24	0.046	0.05
Σ	1.00		1.117		0.998	1.00

多组分物系的平衡蒸馏 (闪蒸) 当含 n 个组分的混合液经升温并节流减压后, 液体将部分汽化, 汽液两相处于相平衡状态, 过程参数示于图 9-57。仿照双组分物系的平衡蒸馏, 对过程作数学描述如下。

总物料衡算 $F = D + W \quad (9-113)$

任一组分 i 的物料衡算 $F x_{Fi} = D y_i + W x_i \quad (i = 1 \sim n-1) \quad (9-114)$

取液相产物 W 占总加料量 F 的分率为 q , 汽化率 $D/F = (1-q)$, 上述物料衡算式可改写成

$$x_{Fi} = (1-q) y_i + q x_i \quad (i = 1 \sim n) \quad (9-115)$$

显然, 将组分为 x_{Fi} 的料液分成 q 及 $1-q$ 两股物流时, 两物料的组成 y_i 、 x_i 必满足物料衡

算式(9-115)。表示过程特征的相平衡方程为

$$y_i = K_i x_i \quad (i=1 \sim n) \quad (9-116)$$

在指定进料组成 x_{Fi} 及汽化率 $(1-q)$ 时, 求解汽、液两相组成 y_i 、 x_i 的方法与双组分闪蒸完全相同, 这里联立求解物料衡算式(9-115)和相平衡方程式(9-116)。为方便起见, 将式(9-116)代入式(9-115)得

$$x_i = \frac{x_{Fi}}{K_i + q(1 - K_i)} \quad (i=1 \sim n) \quad (9-117)$$

计算时须先假设两相的平衡温度 t_e , 查取 K_i ,

使求出的 x_i 满足归一条件 ($\sum x_i = 1$), 然后用相平衡式(9-116)求出 y_i 。

闪蒸过程的热量衡算与 9.3.1 所述相同。

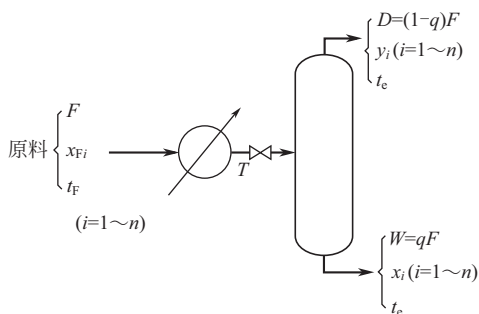


图 9-57 多组分物系的平衡蒸馏

9.10.3 多组分精馏的关键组分和物料衡算

与双组分精馏相同, 在计算理论板数时, 必须先规定分离要求, 即指定塔顶、塔底产品的组成。但在多组分精馏中, 塔顶、塔底产品中的各组分浓度不能全部规定, 而只能各自规定其中之一。因为在精馏塔分离能力一定的条件下, 当塔顶与塔底产品中规定某一组分的含量达到要求时, 其他组分的含量将在相同的分离条件下按其挥发度的大小而被相应地确定。

为简化塔顶、塔底产品组分浓度的估算, 常使用关键组分的概念。所谓关键组分就是在

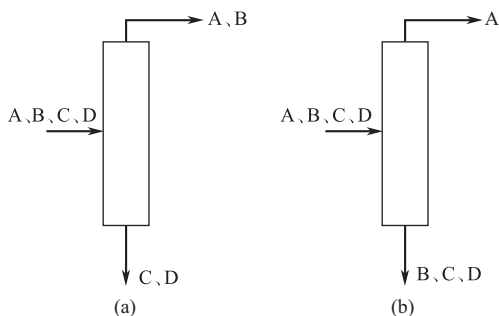


图 9-58 关键组分与分离方案的关系

进料中选取两个组分 (大多情况下是挥发度相邻的两组分), 它们对多组分的分离起着控制作用。挥发度大的关键组分称为轻关键组分 (l), 为达到分离要求, 规定它在塔底产品中的组成不能大于某给定值。挥发度小的关键组分称为重关键组分 (h), 为达到分离要求, 规定它在塔顶产品中的组成不能大于某给定值。以挥发度递减的 A、B、C、D 四组分的分离为例, 如图 9-58(a) 所示的方案, 要将 A、B 与 C、D 分开, 由于 A 比 B 更易挥发, D 比 C 更

难挥发, 所以关键是将 B 与 C 分开。因此, 此方案中 B 为轻关键组分, C 为重关键组分。必须指出, 同样的进料, 对不同的分离方案而言, 关键组分是不同的。如在图 9-58(b) 所示方案中, A 为轻关键组分, B 为重关键组分。

全塔物料衡算 与双组分精馏类似, n 组分精馏的全塔物料衡算式有 n 个, 即

$$\text{总物料衡算} \quad F = D + W \quad (9-118)$$

$$\text{任一组分 } (i) \text{ 的物料衡算} \quad Fx_{Fi} = Dx_{Di} + Wx_{Wi} \quad (i=1 \sim n-1) \quad (9-119)$$

以及归一方程 $\sum x_{Di} = 1$, $\sum x_{Fi} = 1$, $\sum x_{Wi} = 1$ 。通常, 进料组成 x_{Fi} ($i=1 \sim n-1$) 是给定的, 则有:

① 当塔顶重关键组分浓度、塔底轻关键组分浓度已规定时, 产品的采出率 D/F 、 W/F 及其他组分浓度亦随之确定而不能自由选择;

② 当规定塔顶产品的采出率 D/F 和塔顶重关键组分浓度时, 则其他组分在塔顶、塔底产物中的浓度亦随之确定而不能自由选择 (当然也可以规定塔底产品的采出率和轻关键组分

浓度)。

由于实际产品中各组分浓度的确定过程比较复杂,下面讨论两种极端情况下产品组分浓度的确定方法。

清晰分割法 当选取的关键组分按挥发度排序是两个相邻组分,而且两者挥发度差异较大,同时分离要求也较高,即塔顶重关键组分浓度和塔底轻关键组分浓度控制得都较低时,可以认为比轻关键组分还易挥发的组分(简称轻组分)全部从塔顶蒸出,在塔釜中含量极小,可以忽略;比重关键组分还难挥发的组分(简称重组分)全部从塔釜排出,在塔顶产品中含量极小,可以忽略。这样就可以由式(9-119)简明地确定塔顶、塔底产品中的各组分浓度。

【例 9-15】清晰分割法确定产品中各组分的浓度

在一连续操作精馏中,每小时处理 100kmol 含乙烯(A)、乙烷(B)、丙烯(C)、丙烷(D)的混合液,进料组成为 $x_{FA}=0.21$, $x_{FB}=0.22$, $x_{FC}=0.34$, $x_{FD}=0.23$ (均为摩尔分数)。相对挥发度为 $\alpha_{AC}=3.44$, $\alpha_{BC}=2.30$, $\alpha_{CC}=1.00$, $\alpha_{DC}=0.87$ 。现工艺要求塔顶产品中乙烷的回收率 0.997,塔底产品中丙烯的回收率 0.996。试确定塔顶、塔底产品的流量及各组分浓度。

解: 根据分离要求,应取乙烷(B)为轻关键组分,丙烯(C)为重关键组分。由清晰分割法可得 $x_{WA}=0$, $x_{DD}=0$,按物料衡算则有

$$\begin{aligned} D &= Dx_{DA} + Dx_{DB} + Dx_{DC} + Dx_{DD} \\ &= 100 \times 0.21 + 0.997 \times 100 \times 0.22 + (1 - 0.996) \times 100 \times 0.34 + 0 \\ &= 43.07 \text{ (kmol/h)} \end{aligned}$$

$$W = F - D = 100 - 43.07 = 56.93 \text{ (kmol/h)}$$

$$x_{DA} = (Fx_{FA} - Wx_{WA})/D = 100 \times 0.21/43.07 = 0.488$$

$$x_{DB} = Dx_{DB}/D = 0.997 \times 100 \times 0.22/43.07 = 0.509$$

$$x_{DC} = Dx_{DC}/D = (1 - 0.996) \times 100 \times 0.34/43.07 = 0.003$$

$$x_{WB} = (Fx_{FB} - Dx_{DB})/W = (1 - 0.997) \times 100 \times 0.22/56.93 = 0.001$$

$$x_{WC} = Wx_{WC}/W = 0.996 \times 100 \times 0.34/56.93 = 0.595$$

$$x_{WD} = Wx_{WD}/W = 100 \times 0.23/56.93 = 0.404$$

全回流近似法 全回流近似法假定:实际部分回流时,各组分在塔顶、塔底产品中的浓度与全回流时的相同。全回流时产品中的各组分浓度关系可按芬斯克方程[式(9-79)]计算。对于任意组分*i*和重关键组分*h*,则有

$$\lg \frac{x_{Di}}{x_{Wi}} = N_{\min} \lg \alpha_{ih} + \lg \frac{x_{Dh}}{x_{Wh}} \quad (9-120)$$

这时,也可写成

$$\lg \frac{x_{Di}}{x_{Wi}} = k \lg \alpha_{ih} + b' \quad (9-121)$$

或

$$\lg \frac{D_i}{W_i} = k \lg \alpha_{ih} + b \quad (9-122)$$

的直线形式,其中 D_i , W_i 分别表示组分*i*在塔顶与塔底产品中的流量,即 $D_i = Dx_{Di}$, $W_i = Wx_{Wi}$ 。具体计算产品浓度时,只要将两个组分(如轻关键组分*l*、重关键组分*h*)的数据代入直线方程,就可以确定斜率*k*和截距*b*。根据*k*和*b*并结合物料衡算就可以求出产品中其他各组分的浓度。

【例 9-16】全回流近似法确定产品中各组分的浓度

试按全回流近似法估算例 9-15 中的塔顶、塔底产品中各组分的浓度。

解：由题给条件已知

$$D_B = 0.997 F_{x_{FB}} = 0.997 \times 100 \times 0.22 = 21.934 \text{ (kmol/h)}$$

$$W_B = 0.003 F_{x_{FB}} = 0.003 \times 100 \times 0.22 = 0.066 \text{ (kmol/h)}$$

$$W_C = 0.996 F_{x_{FC}} = 0.996 \times 100 \times 0.34 = 33.864 \text{ (kmol/h)}$$

$$D_C = 0.004 F_{x_{FC}} = 0.004 \times 100 \times 0.34 = 0.136 \text{ (kmol/h)}$$

将 B、C 组分的数据代入式(9-122) 得

$$\lg \frac{21.934}{0.66} = k \lg 2.3 + b \quad (a)$$

$$\lg \frac{0.136}{33.864} = k \lg 1.0 + b \quad (b)$$

由式(a)、式(b) 两式可求得 $k = 13.595$, $b = -2.3962$ 。将式(9-122) 用于 A 组分可得

$$\lg \frac{D_A}{W_A} = k \lg \alpha_{AC} + b = 13.595 \lg 3.44 - 2.3962 = 4.898$$

$$\frac{D_A}{W_A} = 79125$$

联立物料衡算式

$$F_{x_{FA}} = D_A + W_A = 100 \times 0.21 = 21 \text{ (kmol/h)}$$

得

$$D_A = 20.9997 \text{ kmol/h}, \quad W_A = 2.65 \times 10^{-4} \text{ kmol/h}$$

同理, 对于 D 组分可得

$$\lg \frac{D_D}{W_D} = k \lg \alpha_{DC} + b = 13.595 \lg 0.87 - 2.3962 = -3.218$$

$$\frac{D_D}{W_D} = 6.05 \times 10^{-4}$$

$$F_{x_{FD}} = D_D + W_D = 100 \times 0.23 = 23 \text{ (kmol/h)}$$

解出

$$D_D = 0.0139 \text{ kmol/h}, \quad W_D = 22.986 \text{ kmol/h}$$

由此可得

$$D = D_A + D_B + D_C + D_D = 20.9997 + 21.934 + 0.136 + 0.0139 = 43.08 \text{ (kmol/h)}$$

$$W = W_A + W_B + W_C + W_D = 2.65 \times 10^{-4} + 0.066 + 33.864 + 22.986 = 56.92 \text{ (kmol/h)}$$

$$x_{DA} = D_A / D = 20.9997 / 43.08 = 0.488$$

以及 $x_{DB} = 0.509$, $x_{DC} = 0.0032$, $x_{DD} = 3.2 \times 10^{-4}$; $x_{WA} = 4.7 \times 10^{-6}$, $x_{WB} = 0.0012$, $x_{WC} = 0.595$, $x_{WD} = 0.404$ 。

9.10.4 多组分精馏理论板数的计算

严格计算多组分精馏的理论板数时必须对每一塔板列出各个组分的物料衡算、热量衡算、相平衡方程, 且各组分在任一板上组成必须满足归一条件。这种方法称为 MESH 方程求解法。此法不仅方程数很多, 解法也十分复杂。稍简化些的有基于恒摩尔流、由双组分精馏逐板计算法发展而来的 LM (Lewis-Matheson) 逐板计算法。本节简述基于经验基础上的 FUG (Fenske -Underwood-Gilliland) 捷算法。

最小回流比 同双组分精馏类似, 当塔顶与塔底产品中关键组分的浓度或回收率指定

后, 相应此分离要求有一个最小回流比。在最小回流比下, 要达到分离要求, 所需的理论板数为无穷多, 并出现恒浓区。在双组分精馏中, 如果物系 $y \sim x$ 曲线形状正常, 则最小回流比时的恒浓区出现在加料板附近。多组分精馏中, 由于非关键组分存在, 恒浓区将出现在两处, 一处在加料板以上称为上恒浓区, 一处在加料板以下称为下恒浓区。以例 9-13 的 A、B、C、D 四组分分离为例, B 为轻关键组分, C 为重关键组分。重组分 D 不出现在塔顶馏出液中, 轻组分 A 不出现在釜液中。在上恒浓区只含有塔顶馏出液中的各组分, D 组分浓度极小, 为使 D 组分从进料浓度降低到上恒浓区的低浓度, 需要一定的板数, 因此上恒浓区离进料板有一定的距离。同样, 下恒浓区只含有塔釜中的各组分, A 组分浓度极小, 为使 A 组分从进料浓度降至下恒浓区的低浓度, 也需一定的板数, 因此下恒浓区离进料板也有一定距离。由于存在两个恒浓区, 所以要精确计算最小回流比是非常繁复的, 通常采用一些简化式进行计算, 下面介绍常用的恩德伍德 (Underwood) 计算公式。恩德伍德公式由两个方程组成, 即

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_{Fi}}{\alpha_{ij} - \theta} = 1 - q \quad (9-123)$$

$$R_{\min} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_{Di}}{\alpha_{ij} - \theta} - 1 \quad (9-124)$$

式中, θ 为式(9-123) 的根, 且仅取介于轻关键组分相对挥发度与重关键组分相对挥发度之间的 θ 值, 即 $\alpha_{lj} > \theta > \alpha_{hj}$ 。将 θ 值代入式(9-124), 即可求取最小回流比 R_{\min} 。若轻、重关键组分为挥发度排序相邻的两个组分, 则 θ 值只有一个, R_{\min} 也只有一个。若在轻、重关键组分之间还有 p 个其他组分, 则 θ 值有 $p+1$ 个, R_{\min} 也有 $p+1$ 个, 设计时可取平均值作最小回流比。

恩德伍德公式是基于恒摩尔流假定和各组分相对挥发度 α_{ij} 为常数的条件下导出的, 当相对挥发度变化不大时, α_{ij} 可取塔顶、塔底的几何平均值。

理论板数的捷算法 由于采用了轻、重关键组分, 将多组分分离看作轻、重关键组分之间的分离, 就可以将双组分精馏中的捷算法推广到多组分精馏, 只是求最小回流比时须用多组分的方法计算, 求最少理论板数可用轻、重关键组分的芬斯克方程, 即

$$N_{\min} = \frac{\lg \left(\frac{x_{Dl}}{x_{Dh}} \times \frac{x_{Wh}}{x_{Wl}} \right)}{\lg \alpha_{lh}} \quad (9-125)$$

捷算法的具体步骤为:

- ① 根据工艺要求确定关键组分, 计算塔顶、塔底产品中各组分的浓度和饱和温度;
- ② 求取全塔平均相对挥发度, 用芬斯克方程计算最少理论板数;
- ③ 用恩德伍德公式计算最小回流比, 并选定适宜的回流比;
- ④ 用吉利兰图求取理论板数;
- ⑤ 用芬斯克方程和吉利兰图计算精馏段理论板数, 确定加料板位置。

由于捷算法将多组分精馏简化为轻、重关键组分的双组分精馏, 而使计算大大简化了, 但因忽略了其他组分对精馏的影响, 而使计算结果带有近似性。捷算法一般适用于作初步计算, 用以估计设备费用和操作费用, 以及为精确计算方法提供初值。

【例 9-17】 捷算法计算理论板数

由例 9-13 给出的四组分连续精馏, 进料为饱和液体, 回流比取最小回流比的 1.8 倍,

试用捷算法求取该塔所需的理论板数及加料位置。各组分在塔顶、塔底产物中的组成已由例 9-14 算出，详见附表。

例 9-15 附表

名称	x_{Fi}	x_{Di}	x_{Wi}	α_{ij}
乙烯(A)	0.21	0.488	4.6×10^{-6}	3.44
乙烷(B) l	0.22	0.509	0.0012	2.30
丙烯(C) h	0.34	0.0032	0.595	1.00
丙烷(D)	0.23	3.2×10^{-4}	0.404	0.87

解：(1) 计算全塔理论板数

由式(9-125) 求得最少理论板数为

$$N_{\min} = \frac{\lg\left(\frac{x_{Dl}}{x_{Dh}} \times \frac{x_{Wh}}{x_{Wl}}\right)}{\lg \alpha_{lh}} = \frac{\lg\left(\frac{0.509}{0.0032} \times \frac{0.595}{0.0012}\right)}{\lg 2.3} = 13.5$$

饱和液体加料 $q=1$ ，由式(9-123) 得

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_{Fi}}{\alpha_{ij} - \theta} = \frac{3.44 \times 0.21}{3.44 - \theta} + \frac{2.3 \times 0.22}{2.3 - \theta} + \frac{1 \times 0.34}{1 - \theta} + \frac{0.87 \times 0.23}{0.87 - \theta} = 1 - q = 0$$

试差解得 $\theta=1.4975$ ，代入式(9-124)，得

$$\begin{aligned} R_{\min} &= \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ij} x_{Di}}{\alpha_{ij} - \theta} - 1 \\ &= \frac{3.44 \times 0.488}{3.44 - 1.4975} + \frac{2.3 \times 0.509}{2.3 - 1.4975} + \frac{1 \times 0.0032}{1 - 1.4975} + \frac{0.87 \times 3.2 \times 10^{-4}}{0.87 - 1.4975} - 1 = 1.32 \end{aligned}$$

回流比 $R=1.8 \times 1.32=2.37$ ，则

$$\frac{R - R_{\min}}{R + 1} = \frac{2.37 - 1.32}{2.37 + 1} = 0.312$$

查图 9-35 得 $\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 0.38$ ，算得 $N=22.4$ ，即该塔所需理论板数为 22.4 块。

(2) 计算加料位置

由式(9-125) 计算精馏段最少理论板数为

$$N_{\min 1} = \frac{\lg\left(\frac{x_{Dl}}{x_{Dh}} \times \frac{x_{Fh}}{x_{Fl}}\right)}{\lg \alpha_{lh}} = \frac{\lg\left(\frac{0.509}{0.0032} \times \frac{0.34}{0.22}\right)}{\lg 2.3} = 6.6$$

因回流比和最小回流比未变，则由 $\frac{N_1 - N_{\min 1}}{N_1 + 1} = 0.38$ 算得 $N_1=11.3$ ，即加料位置在从塔顶往下数第 11.3 块理论板处。

考题

- 9-22 如何选择多组分精馏的流程方案？
- 9-23 何谓轻关键组分、重关键组分？何谓轻组分、重组分？
- 9-24 清晰分割法、全回流近似法各有什么假定？
- 9-25 芬斯克-恩德伍德-吉利兰捷算法的主要步骤有哪些？



第9章 液体精馏

9.1 蒸馏概述

9.2 双组分溶液的汽液平衡

9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

9.4 精馏

9.4.1 精馏过程

9.4.2 精馏过程数学描述的基本方法

9.4.3 塔板上过程的数学描述

9.4.4 塔段的数学描述

9.5 双组分精馏的设计型计算

9.6 双组分精馏的操作型计算

<<<< 习 题 >>>>

相平衡

9-1 总压为 101.3kPa 下,用苯、甲苯的安托因方程(见例 9-1),求:(1)温度为 108℃及 81℃时,苯对甲苯的相对挥发度;(2)用上述计算的相对挥发度的平均值 α_m ,计算苯-甲苯的汽液平衡数据,并与书末附表所列的实验值作比较(列表)。 [答:(1) 2.370, 2.596;(2) 2.483]

9-2 乙苯、苯乙烯混合物是理想物系,纯组分的蒸气压为:

$$\text{乙苯 } \lg p_A^\circ = 6.08240 - \frac{1424.225}{213.206 + t}, \quad \text{苯乙烯 } \lg p_B^\circ = 6.08232 - \frac{1445.58}{209.43 + t}$$

式中, p° 的单位是 kPa; t 的单位为 ℃。

试求:(1)塔顶总压为 8kPa 时,组成为 0.595(乙苯的摩尔分数)的蒸汽的温度;(2)与上述汽相成平衡的液相组成。 [答:(1) 65.33℃;(2) 0.512]

9-3 苯-甲苯混合液(理想溶液)中,苯的质量分数 $w_A = 0.3$ 。求体系总分压分别为 109.86kPa 和 5.332kPa 时的泡点温度和相对挥发度,并预测相应的气相组成。

已知苯和甲苯的蒸气压方程分别为: $\lg p_A^\circ = 6.031 - \frac{1211}{t + 220.8}$, $\lg p_B^\circ = 6.080 - \frac{1345}{t + 219.5}$ 。其中压强单位为 kPa,温度的单位为 ℃。 [答: 100℃, 2.43, 0.551; 20℃, 3.41, 0.633]

9-4 总压为 303.9kPa(绝压)下,含丁烷 0.80、戊烷 0.20(摩尔分数)的混合蒸汽冷凝至 40℃,所得的液、汽两相成平衡。已知丁烷(A)和戊烷(B)的混合物是理想物系,40℃下纯组分的饱和蒸气压为: $p_A^\circ = 373.3\text{kPa}$; $p_B^\circ = 117.1\text{kPa}$ 。求液相和汽相数量(摩尔)之比。 [答: 1.35]

9-5 某二元混合液 100kmol,其中含易挥发组分 0.40。在总压 101.3kPa 下作简单蒸馏。最终所得的液相产物中,易挥发物为 0.30(均为摩尔分数)。已知物系的相对挥发度为 $\alpha = 3.0$ 。试求:(1)所得汽相产物的数量和平均组成;(2)如改为平衡蒸馏,所得汽相产物的数量和组成。

[答:(1) 31.3kmol, 0.619;(2) 38.0kmol, 0.563]

物料衡算、热量衡算及操作线方程

9-6 某混合液含易挥发组分 0.24,在泡点状态下连续送入精馏塔。塔顶馏出液组成为 0.95,釜液组成为 0.03(均为易挥发组分的摩尔分数)。设混合物在塔内满足恒摩尔流条件。试求:(1)塔顶产品的采出率 D/F ;(2)采用回流比 $R=2$ 时,精馏段的液汽比 L/V 及提馏段的汽液比 \bar{V}/\bar{L} ;(3)采用 $R=4$ 时,求 L/V 及 \bar{L}/\bar{V} 。 [答:(1) 0.228;(2) 0.667, 0.470;(3) 0.8, 0.595]

9-7 在常压操作的连续精馏塔中分离含苯 30%(摩尔分数)的苯、甲苯混合液,其流量为 10kmol/h,塔顶馏出液中含苯 95%,残液含苯 3%,回流比 $R=3$ 。试求:(1)塔顶馏出液的流量;(2)进料温度为 40℃时,塔釜的蒸发量;(3)饱和蒸气进料时,塔釜的蒸发量。

[答:(1) 2.93kmol/h;(2) 21.7kmol/h;(3) 1.72kmol/h]

9-8 有如附图所示的精馏流程,以回收二元理想混合物中的易挥发组分 A。塔 I 和塔 II 的回流比都是 3,

加料、回流均为饱和液体。已知： $x_F = 0.6$ ， $x_D = 0.9$ ， $x_B = 0.3$ ， $x_T = 0.5$ （均为摩尔分数）， $F = 100 \text{ kmol/h}$ 。整个流程可使易挥发组分 A 的回收率达 90%。试求：（1）塔 II 的塔釜蒸发量；（2）写出塔 I 中间段（F 和 T 之间）的操作线方程。

[答：（1） 120 kmol/h ；（2） $y = 1.17x - 0.025$]

- 9-9 拟用一精馏塔分离某二元混合物 A、B，该塔塔顶设一分凝器和一全凝器，分凝器中的液相作为塔顶回流，气相作为产品在全凝器中冷凝。已知进料处于泡点状态，进料量为 200 kmol/h ，其中轻组分 A 的浓度为 0.5（摩尔分数，下同），A、B 间相对挥发度为 2.5，操作回流比为 2，现要求塔顶产品中 A 组分浓度为 95%，塔底产品中 B 组分浓度为 94%。试求：（1）分凝器的热负荷为多少？（2）再沸器的热负荷为多少？（3）塔顶第一块理论塔板的气相组成是多少？（4）若将塔板数不断增多，降低回流比且保持产品的组成和流率不变，则理论上再沸器的热负荷可降至多少？

（塔顶蒸汽的冷凝潜热为 21700 kJ/kmol ；塔釜液体的汽化潜热为 21800 kJ/kmol ）

[答：（1） $4.30 \times 10^6 \text{ kJ/h}$ ；（2） $6.47 \times 10^6 \text{ kJ/h}$ ；（3）0.9058；（4） $4.52 \times 10^6 \text{ kJ/h}$]

精馏设计型计算

- 9-10 欲设计一连续精馏塔用以分离含苯与甲苯各 50%（摩尔分数，下同）的料液，要求馏出液中含苯 96%，残液中含苯不高于 5%。泡点进料，间接蒸汽加热，泡点回流，选用的回流比是最小回流比的 1.2 倍，物系的相对挥发度为 2.5。试用逐板计算法求取所需的理论板数及加料板位置。

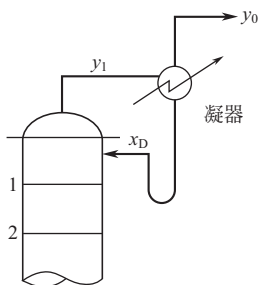
[答：16，第 8 块]

- * 9-11 如附图所示。某精馏塔顶采用的是冷回流（即回流液的温度低于泡点温度），其回流比为 $R' = L_0/D$ （摩尔比，下同），而塔顶第一块板下方的回流比即为塔内实际回流比 R （内回流）， $R = L/D$ ，试证明：（1） $R = R' \left[\frac{r + C_p(T_s - T)}{r} \right]$ ；（2）冷回流时精馏段的操作线方程形式不变，即

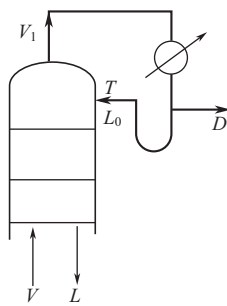
$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1}$$

式中， r 、 c_p 、 T_s 、 T 分别为摩尔汽化热，摩尔比热容，回流液的泡点及回流液入塔温度。

[答：略]



习题 9-10 附图



习题 9-11 附图

- 9-12 设计一连续精馏塔，在常压下分离甲醇-水溶液 15 kmol/h 。原料含甲醇 35%，塔顶产品含甲醇 95%，釜液含甲醇 4%（均为摩尔分数）。设计选用回流比为 1.5，泡点加料。间接蒸汽加热。用作图法求所需的理论板数、塔釜蒸发量及甲醇回收率。设没有热损失，物系满足恒摩尔流假定。

[答： $m = 5$ ， $N = 7$ ， 12.8 kmol/h ，92.5%]

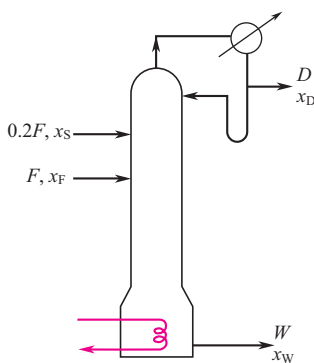
- 9-13 题 9-12 改用直接饱和蒸汽加热，（1）保持上述 x_D 、 x_w 、 R 不变，求理论板数、蒸汽消耗量、甲醇的回收率；（2）若保持 x_D 、回收率及 R 不变，求蒸汽消耗量、塔釜残留液的浓度。

9-14 欲设计一连续精馏塔用以分离环氧乙烷和环氧丙烷。已知： $x_D=0.98$ ， $x_F=0.60$ ， $x_W=0.05$ （以上均为以环氧乙烷表示的摩尔分数）。取回流比为最小回流比的1.5倍。常压下系统的相对挥发度为2.47，间接蒸汽加热，泡点回流。试用简捷算法分别计算以下两种情况下所需要的理论板数：（1）饱和液体进料；（2）物料采用汽液混合状态进料，液汽比为3:1。 [答：（1）15；（2）15]

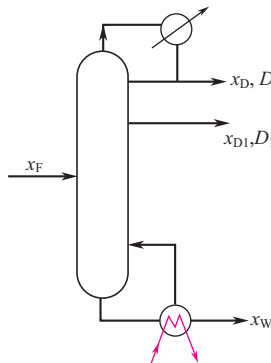
* **9-15** 附图所示为两股组成不同的原料液分别预热至泡点，从塔的不同部位连续加入精馏塔内。已知： $x_D=0.98$ ， $x_S=0.56$ ， $x_F=0.35$ ， $x_W=0.02$ （以上均为以易挥发组分表示的摩尔分数）。系统的 $\alpha=2.4$ ，较浓的原料液加入量为 $0.2F$ ，试求：（1）塔顶易挥发组分回收率；（2）为达到上述分离要求所需的最小回流比。 [答：（1）96.7%；（2）1.51]

9-16 含氨5%（摩尔分数，下同），流率为 1 kmol/h 的水溶液，预热至泡点后送入精馏塔顶以回收其中的氨。塔釜间接蒸汽加热，塔顶不回流。要求塔顶产品中含氨18.2%，塔釜排出废液中含氨0.664%。操作条件下，物系的相对挥发度为6.3。试求：（1）所需的理论板数；（2）在设计条件下若板数不限，塔顶产物可能达到的最高浓度 $x_{D,\max}$ 。 [答：（1）4；（2）0.249]

* **9-17** 今用连续精馏塔同时取得两种产品，浓度浓者取自塔顶 $x_D=0.9$ （摩尔分数，下同），淡者取自塔侧（液相抽出） $x_{D1}=0.7$ （如附图所示）。已知： $x_F=0.4$ ， $x_W=0.1$ ， $q=1.05$ ， $R=2$ ，系统 $\alpha=2.4$ ， $D/D_1=2$ （摩尔比）。试求所需的理论板数。 [答：18]



习题 9-15 附图



习题 9-17 附图

操作型计算

9-18 一精馏塔有五块理论板（包括塔釜），含苯50%（摩尔分数）的苯-甲苯混合液预热至泡点，连续加入塔的第三块板上。采用回流比 $R=3$ ，塔顶产品的采出率 $D/F=0.44$ 。物系的相对挥发度 $\alpha=2.47$ 。求操作可得的塔顶、塔底产品组成 x_D 、 x_W 。（提示：可设 $x_W=0.194$ 作为试差初值。）

[答：0.889，0.194]

* **9-19** 将习题 9-18 的加料口向上移动一块板，即第二块板上加料，求操作可得的 x_D 、 x_W ，并与习题 9-18 结果作比较。（提示：可设 $x_W=0.207$ 作为试差初值。） [答：0.873，0.207]

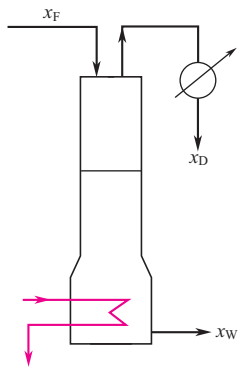
9-20 在连续精馏塔中分离苯-甲苯溶液。进料中含苯50%（摩尔分数，下同），以饱和蒸汽状态加入精馏塔的中部，塔顶馏出液中含苯90%，残液含苯5%，物系的相对挥发度 $\alpha=3$ ，回流比 $R=3.2$ 。塔顶设有全凝器，泡点回流，塔釜间接蒸汽加热。试求：（1）提馏段操作线方程；（2）进入第一块理论板（由顶往下数）的汽相浓度；（3）若因故塔釜停止加热，欲维持 x_D 不变应如何操作？此时塔釜排液 x_W 是多少？ [答：（1） $y=1.39x-0.019$ ；（2）0.786；（3）0.375]

9-21 在精馏塔内分离苯-甲苯的混合液，其进料组成为0.5（苯的摩尔分数），泡点进料。回流比为3，体系相对挥发度为2.5。当所需理论板数为无穷多时，试求：（1）若采出率 $D/F=60\%$ ，塔顶馏出液浓度最高可达多少？（2）若采出率 $D/F=40\%$ ，其他条件相同时，塔釜采出液轻组分最低含量为多少？（3）若采出率 $D/F=50\%$ ，其他条件相同时，塔顶和塔底浓度各为多少？

[答: (1) 0.83; (2) 0.167; (3) 1, 0]

- * 9-22 某精馏塔共有 3 块理论板, 原料中易挥发组分的摩尔分数为 0.002, 预热至饱和蒸汽连续送入精馏塔的塔釜。操作时的回流比为 $R=4.0$, 物系的平衡关系为 $y=6.4x$ 。求塔顶、塔底产物中的易挥发组分含量。
[答: 0.00869, 0.000327]

- * 9-23 如附图所示的精馏塔具有一块实际板及一只蒸馏釜, 原料预热至泡点, 由塔顶连续加入, $x_F=0.20$ (摩尔分数, 下同), 今测得塔顶产品能回收原料液中易挥发组分的 80%, 且 $x_D=0.28$, 系统的相对挥发度 $\alpha=2.5$ 。试求残液组成 x_W 及该块塔板的板效率。设蒸馏釜可视为一个理论板。
[答: 0.0935, 66.4%]



习题 9-23 附图

- * 9-24 某两组分混合液用精馏分离, 其进料摩尔分数为 0.5, 泡点进料, 系统的相对挥发度为 2, 塔顶出料量是进料量的 60% (摩尔比)。如果所采用的精馏塔的理论板数为无穷多块, 试计算: (1) $R=0.8$ 时, 塔顶与塔底的组成各为多少? (2) $R=1.5$ 时, 塔顶与塔底的组成各为多少? 试绘出表示精馏段和提馏段操作线的示意图。

[答: (1) 0.8, 0.05; (2) 0.833, 0, 图略]

间歇精馏

- * 9-25 拟将 100kmol 乙醇的水溶液于常压下进行间歇精馏。料液组成含乙醇 0.4 (摩尔分数, 下同), 当釜内残液中乙醇的含量降到 0.04 时停止操作。每批操作所花时间为 6h, 若保持馏出液的组成恒定为 0.8, 操作终了时回流比为最小回流比的 2 倍。试求: (1) 理论板数; (2) 蒸馏釜每小时汽化的蒸汽量 (kmol/h); (3) 操作终了时釜内残液量和馏出液量。

[答: (1) 7; (2) 20.3kmol/h; (3) 52.6kmol, 47.4kmol]

多组分精馏

- 9-26 已知总压 0.7MPa 下的混合气体组成为: 丙烷 (A) 0.490 (摩尔分数, 下同), 正丁烷 (B) 0.343, 正戊烷 (C) 0.167, 试求露点及液相平衡组成。
[答: 60°C , $x_A=0.188$, $x_B=0.361$, $x_C=0.451$]
- 9-27 已知混合液体的组成为: 乙烷 (A) 0.08 (摩尔分数, 下同), 丙烷 (B) 0.22, 正丁烷 (C) 0.53, 正戊烷 (D) 0.17, 试计算在 1.36MPa 总压下, 汽化率为 0.44 时的汽液平衡组成。

[答: $y(A\sim D)$: 0.141, 0.306, 0.465, 0.085。 $x(A\sim D)$: 0.030, 0.153, 0.581, 0.237]

- 9-28 用连续操作精馏分离某混合液, 其组成为含苯 (A) $x_{FA}=0.20$, 甲苯 (B) $x_{FB}=0.30$, 二甲苯 (C) $x_{FC}=0.35$, 异丙基苯 (D) $x_{FD}=0.15$ (均为摩尔分数)。工艺要求甲苯在塔顶产品中的回收率为 0.98, 二甲苯在塔底产品中的回收率为 0.99。操作条件下各组分的相对挥发度为 $\alpha_{AC}=6.82$, $\alpha_{BC}=3.0$, $\alpha_{CC}=1.00$, $\alpha_{DC}=0.64$ 。试用全回流近似法求算塔顶、塔底产品的采出率及各组分浓度。

[答: 0.4975, 0.5025。 $x_D(A\sim D)$: 0.402, 0.591, 0.007, 9.7×10^{-5} 。

$x_W(A\sim D)$: 1.4×10^{-5} , 0.012, 0.690, 0.298]

- 9-29 由习题 9-28 给出的四组分精馏, 进料为饱和液体, 回流比取最小回流比的 1.8 倍, 试用捷算法求取该塔所需的理论板数及加料位置。
[答: 14.1, 7.9]

符号说明

符号	意义	计量单位	符号	意义	计量单位
A, B, C	安托因常数		G	间歇精馏时塔釜的总汽化量	kmol
c_p	定压比热容	$\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$	i	泡点液体的热焓	kJ/kmol
D	塔顶产品流率	kmol/s	I	饱和蒸汽的热焓	kJ/kmol
E_{mV}	气相默弗里板效率		K	相平衡常数	
F	物系自由度		L	回流液流率	kmol/s
	加料流率	kmol/s	m	加料板位置 (自塔顶往下数)	

符号	意义	计量单位	符号	意义	计量单位
N	理论板数（包括塔釜）		y	汽相中易挥发组分的摩尔分数	
p	总压	Pa	α	相对挥发度	
p°	纯组分的饱和蒸气压	Pa	ν	挥发度	
q	加料热状态		τ	间歇精馏的操作时间	s
	平衡蒸馏中液相产物占加料的分率		γ	活度系数	
Q	传热量	kJ/s	下标		
r	汽化热	kJ/kmol	A	易挥发组分	
R	回流比		B	难挥发组分	
S	直接蒸汽的加入流率	kmol/s	D	馏出液	
t, T	温度	K	e	平衡	
V	塔内的上升蒸汽流率	kmol/s	F	加料	
	间歇精馏时塔釜的汽化率	kmol/s	m	加料板；平均值	
W	间歇操作中塔釜存液量	kmol	n	塔板序号	
x	液相中易挥发组分的摩尔分数		W	釜液	