

Unit Operations of Chemical Engineering

一、《化工原理A2》学时与学分

序号	名称	学时	学分
1	第六章液体蒸馏	14	学分：3 课内学时少 小结复习在课外 总评成绩： 平时40%+期末60%
2	第七章塔设备	2+4(补)	
3	第五章气体吸收	14	
4	第八章液液萃取	8	
5	第九章固体干燥	10	
	合计	48+4=52	

	二、化工原理实验A	三、化工原理课程设计	教师信息
1	精馏	筛板精馏塔工艺设计	武文良
2	吸收		13851401998(微信)
3	干燥		沉毅北楼435室
	总评：报告40%+考试60%	总评：平时30%+报告70%	

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述 (Overview)

7.2 双组分体系的气液平衡

(Vapor-liquid equilibrium in binary systems)

7.3 双组分物系的简单蒸馏

(Differential distillation of binary systems)

7.4 双组分液体连续精馏

(Continuous distillation of binary systems)

7.5 双组分间歇精馏

(Batch distillation of binary systems)

7.6 特殊精馏 (Special distillation)

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述 (Overview)

7.1.1 蒸馏原理与蒸馏操作

- (1) 古代应用
- (2) 现代工业应用
- (3) 蒸馏特点和原理
- (4) 蒸馏分类

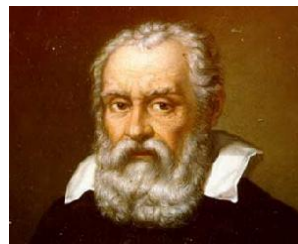
7.1.2 闪蒸(平衡蒸馏)

- (1) 闪蒸过程
- (2) 全塔物料衡算
- (3) 闪蒸应用

7.1.1 蒸馏原理与蒸馏操作

(1)古代应用

①**海水淡化**。古希腊哲学家、科学家、教育家**亚里士多德** (公元前384-322, 柏拉图的学生、亚历山大的老师)曾经写到: “通过蒸馏, 先使水变成蒸汽继而使之变成液体状, 可使海水变成可饮用水”



Aristotélēs

②**酒的蒸馏**。在**中世纪**(约公元476~1453年)早期, **阿拉伯人**发明了酒的蒸馏。世界上最早的**蒸馏酒**, 是公元前由爱尔兰和苏格兰的古代居民**凯尔特人**发明的。他们使用陶制蒸馏器酿造出酒清含量较高的烈性**威士忌酒**。到公元10世纪, 威士忌酒酿造工艺已基本成熟。



东汉青铜蒸馏

中国**汉代**(公元前206年~公元220年), **杜康**最早发明了高粱酒, 当时粮食酿酒还都是**黄酒**, 直到公元10世纪, 中国人掌握了蒸馏技术之后才开始酿造白酒。



③世界名酒

- Whisk —谷物为原料经发酵、蒸馏而得, 酒度40%, 有苏格兰, 爱尔兰, 加拿大, 美国
- Brandy—葡萄为原料, 酒清40%~50%, 原产地西亚, 十字军东侵把酿造技术带回欧洲
- Rum —蔗糖汁或浆经发酵和蒸馏而成, 酒度45%, 1650年诞生于西印度群岛的巴巴多斯
- Spirits —中国白酒: **清香型**山西汾酒, **浓香型**泸州老窖, **酱香型**贵州茅台等

(2)现代工业应用

在工厂，蒸馏用于有机物间的分离，以**热为推动力**，约占车间操作总费用的70%~90%，在石化、轻工、制药等行业广泛应用

800万吨/年常减压装置



产品	沸程范围℃	碳数范围
石油气	<40	C1~4
石油醚(轻石脑油)	40~60	C5~6
汽油 (重石脑油)	70~190	C5~10
煤油	190~240	C9~14
柴油	常235~280 减280~343	C15~20
凡士林	>350	C16~24
石蜡(轻, 重)	>350	C18~28
沥青	>350	>C28
石油焦	>350	>C28

①**常压减压蒸馏炼油(AVD)**。

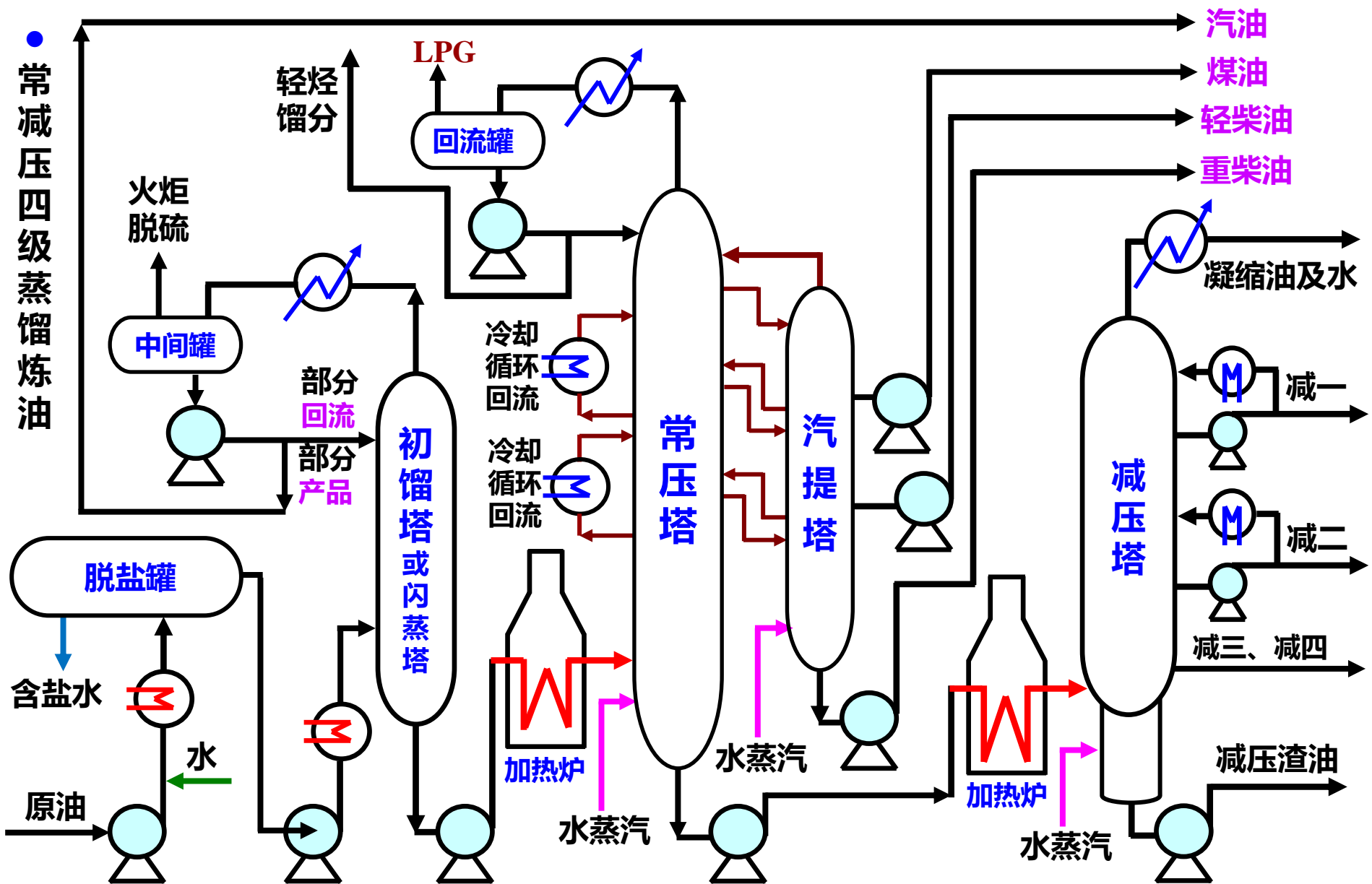
②**空气分离(Air Separation)**: Ar、N₂、O₂(医用氧)

③**物料提浓**。粮食发酵得6~8%的稀酒精，蒸馏至95%的酒精，与蒸馏水、香料勾兑成白酒

④**物质分离**。乙烯与乙烷、丙烯与丙烷分离等

⑤**溶剂回收**。药物类生产中大量有机溶剂回收，如醇类、酰胺类、芳烃等

● 常减压四级蒸馏炼油



(3) 蒸馏特点和原理

①蒸馏与蒸发的区别

- 蒸发: 水(A)挥发, 盐(B)不挥发
- 蒸馏: 甲醇(A)、水(B)都挥发, 程度有差异

在一定温度压力下 { 一种物质有一定的挥发度
不同物质挥发能力不一样

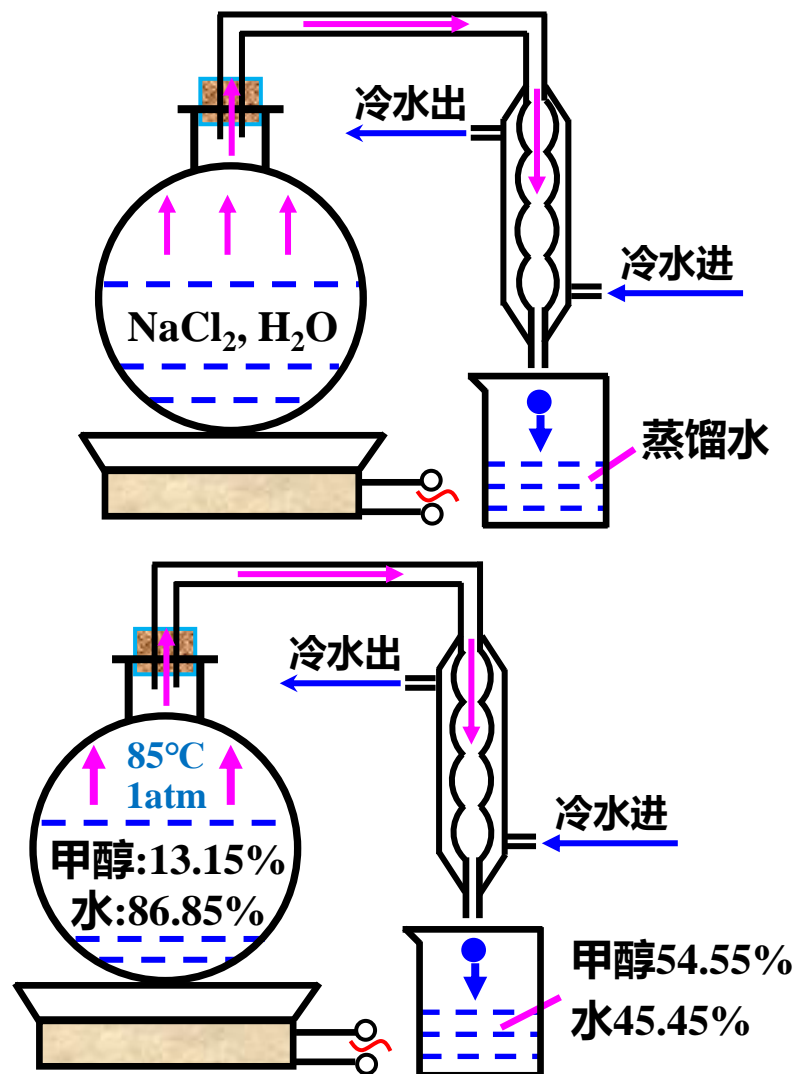
②单质挥发能力

- 两种表示法 {
- T 一定, 饱和蒸汽压 $P^0 \uparrow$, 挥发能力 \uparrow

100°C时 $P_{\text{苯}}^0 = 1352.27 \text{ mmHg}$
 $P_{\text{水}}^0 = 760.00 \text{ mmHg}$ \therefore 苯易挥发
 - P 一定, 沸点 $t_b \downarrow$, 挥发能力 \uparrow

1atm下 $t_{b\text{苯}} = 80.05 \text{ }^\circ\text{C}$
 $t_{b\text{水}} = 100.0 \text{ }^\circ\text{C}$ \therefore 苯易挥发

上面讨论的是单质, 混合物情况又如何?



③混合物中各组分的挥发度和相对挥发度

■挥发度 ν (Volatility of component i)

在一定 T 、 P 下, 当汽、液相浓度不再发生宏观变化时, 令:

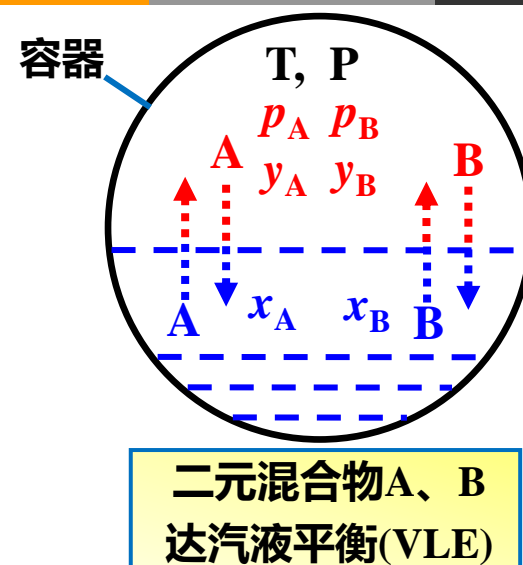
ν_i —VLE时某组分气相分压 p_i 与其在液相平衡摩尔分率 x_i 之比

$$\text{A组分: } \nu_A = \frac{p_A}{x_A} \quad \text{B组分: } \nu_B = \frac{p_B}{x_B}$$

两组分A、B挥发度
 ν_A 、 ν_B 通常有差异

■相对挥发度 α_{AB} (Relative Volatility)—A、B两组分挥发度之比

$$\alpha_{AB} = \frac{\nu_A}{\nu_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \xrightarrow{\text{Ideal Gas}} \frac{(P \cdot y_A)/x_A}{(P \cdot y_B)/x_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{y_A/(1-y_B)}{x_A/(1-x_A)}, \quad y_{AB} = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1)x_A}$$



④蒸馏分离

VLE时, 若 $\alpha_{AB} > 1$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{液相中 } x_A/x_B (=0.1514) < \text{汽相中 } y_A/y_B (=1.2002) \\ \text{液相浓度 } x_A (=0.1315) < \text{汽相冷凝液浓度 } y_A (0.5455) \end{array} \right\} \Rightarrow \text{组分获得初步分离}$

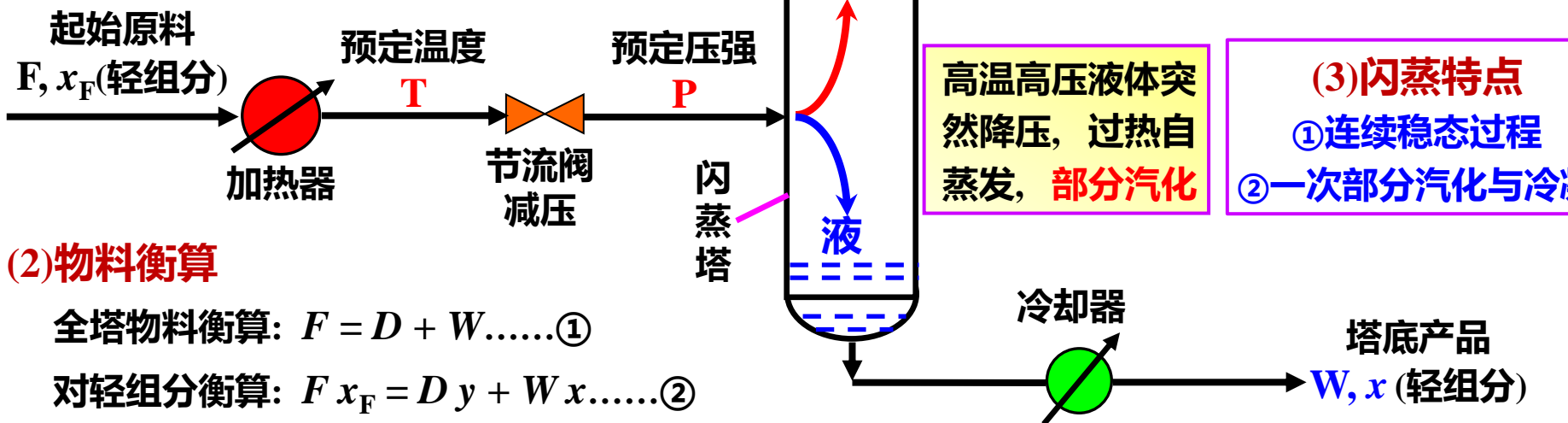
⑤蒸馏原理—利用液体混合物中各组分挥发度的差异, 通过部分汽化与冷凝, 而实现分离

(4)蒸馏分类



7.1.2 闪蒸(平衡蒸馏)

(1)闪蒸过程



(2)物料衡算

全塔物料衡算: $F = D + W \dots\dots ①$

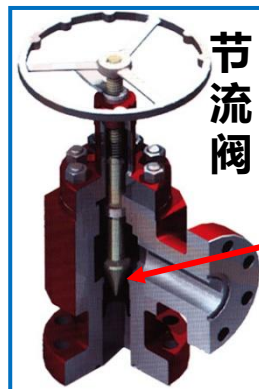
对轻组分衡算: $F x_F = D y + W x \dots\dots ②$

汽液平衡关系: $y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \dots\dots ③$

令 $q = \frac{W}{F}$ 液体比例 汽化率 $= \frac{D}{F} = 1 - q$

代入②得: $y = \frac{q}{q - 1} x - \frac{x_F}{q - 1} \dots\dots ④$

(4)应用—石油炼制, 甘油脱水, 氯化铵脱水

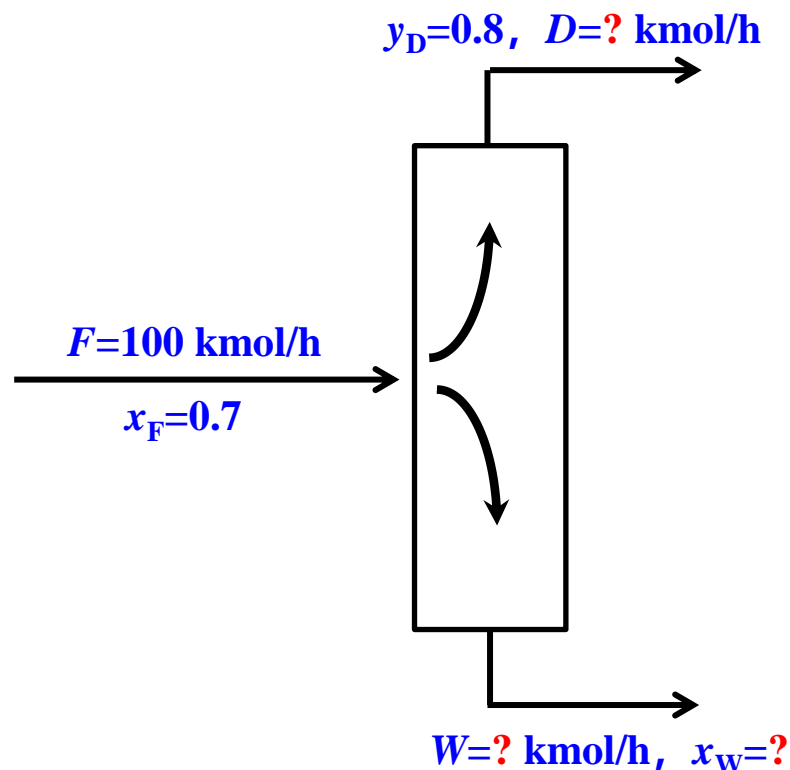


通过调节圆锥形阀芯, 改变通道截面积, 实现调节流量和压力



例：对苯、甲苯两组分混合物进行连续平衡蒸馏，进料量 F 为100kmol/h，原料组成含苯为 $x_F=0.7$ ，相对挥发度 $\alpha=2.46$ 。要求塔顶产品中含苯0.8的（以上均为摩尔分率）。问塔顶 D 、塔釜 W 产量各为多少？（ $D=44.75$ kmol/h, $W=55.25$ kmol/h）

Solution



第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述 (Overview)

7.2 双组分体系的气液平衡

✓ 7.2.1 理想体系的汽液平衡

- (1) 理想体系
- (2) 有关汽液平衡相参量
- (3) 汽液平衡图线
- (4) 总压对二元体系VLE影响

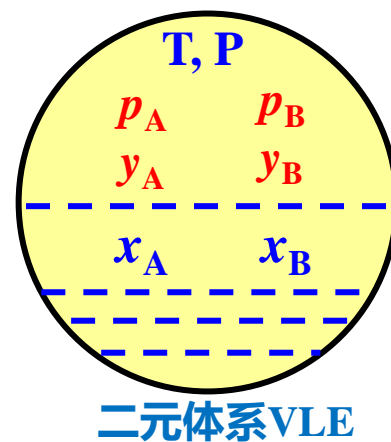
7.2.2 非理想体系的汽液平衡

7.2.1 理想体系的VLE

(1) 理想体系(Ideal system)

液相为理想溶液且服从**拉乌尔定律**;
汽相为理想气体且服从**道尔顿分压定律**

总压<10atm, 汽相为理想,
重点讨论液相非理想性



(2) 有关平衡汽液相参量

①两定律

$$\begin{array}{ll} \text{液相: } x_A + x_B = 1 & \text{汽相: } \left\{ \begin{array}{l} y_A + y_B = 1, \quad P = p_A + p_B \\ y_A = p_A/P, \quad y_B = p_B/P \end{array} \right. \end{array}$$

道尔顿定律

$$\text{汽液相间: } \left\{ \begin{array}{l} p_A = p_A^0 \cdot x_A \\ p_B = p_B^0 \cdot x_B \end{array} \right. \quad \text{拉乌尔定律}$$

$$\text{总压: } P = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A) = (p_A^0 - p_B^0) x_A + p_B^0$$

$$\text{汽液两相组成 } x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0}, \quad y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{p_A^0 x_A}{P} \quad \text{【P283, 例7-1】}$$

②相律(Phase rule)

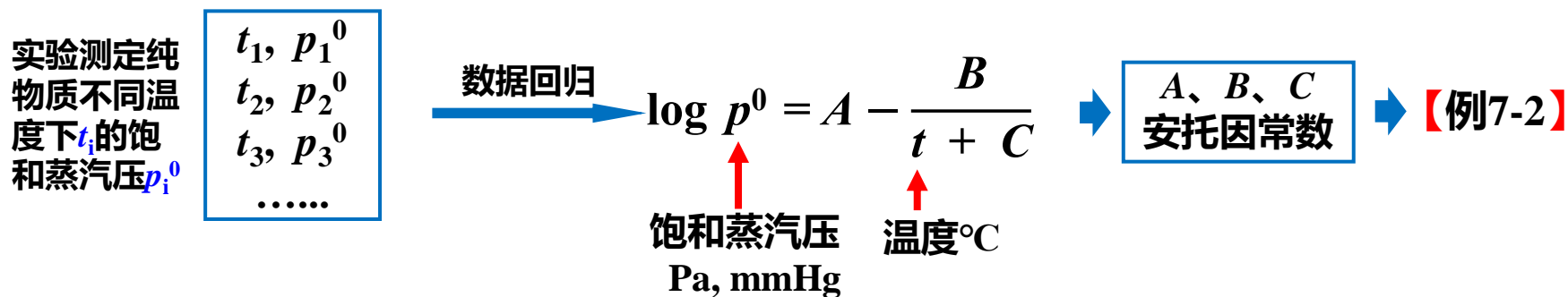
VLE时, 体系四个独立变量: P, t, x, y

平衡体系**自由度** = 组分数 - 相数 + 2 = 2 - 2 + 2 = 2

只要确定其中两个变量, VLE状态就确定

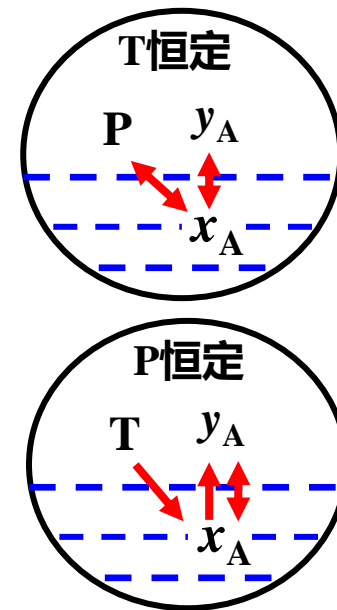
第七章 液体蒸馏 7.2双组分体系汽液平衡—1理想体系VLE

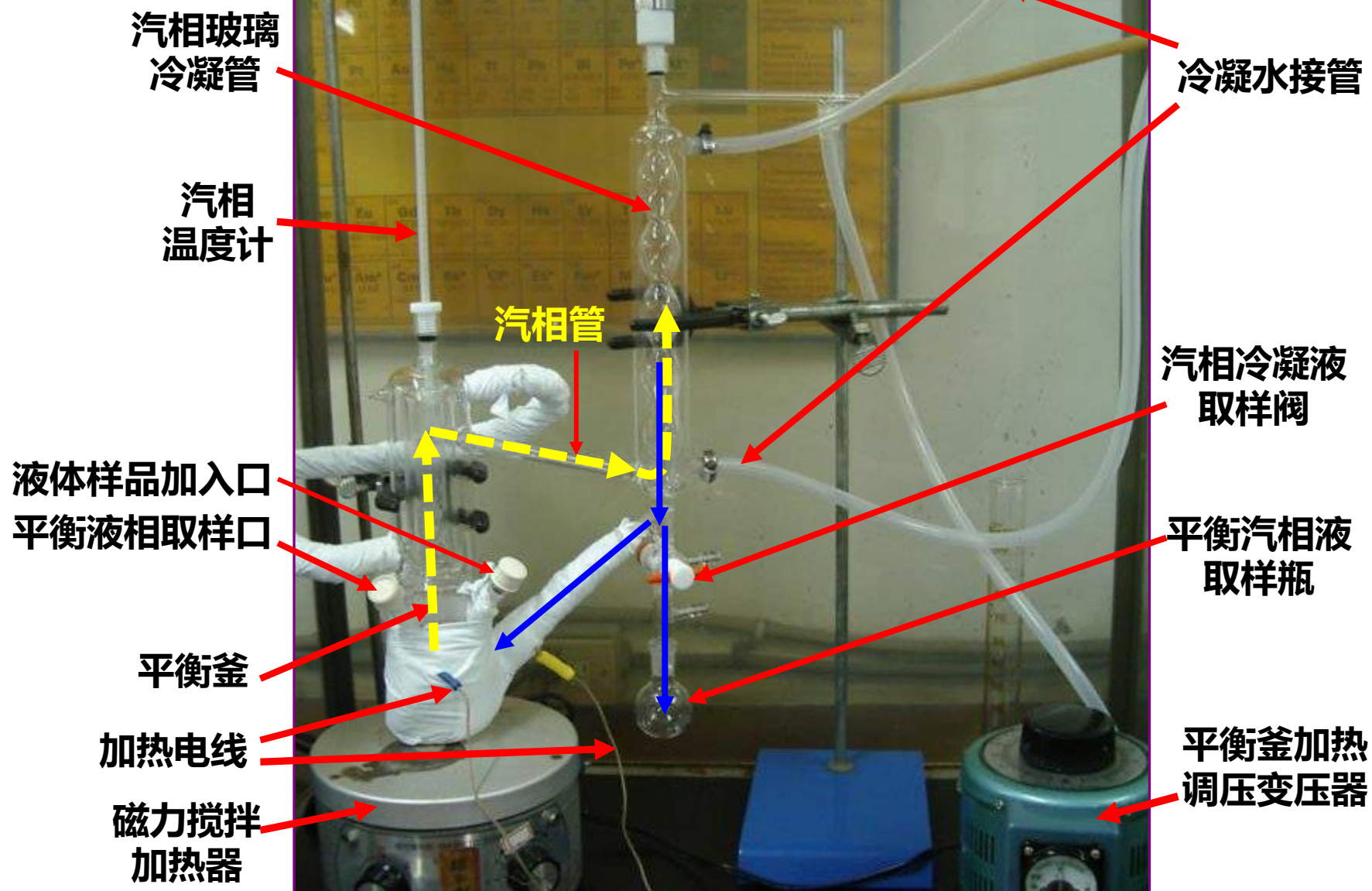
③安托因方程(Antoine equation) 一定 t 下纯物质有一定的饱和蒸汽压: $p_i^0 = f(t_i)$



(3)汽液平衡图线 二元体系VLE数据类型:

- 等温数据: 体系T恒定, 测P、 x 、 y 间关系 作 {
① P~ x 图
② x ~ y 图(等T)
- 等压数据: 体系P恒定, 测 t 、 x 、 y 间关系 作 {
③ t ~ x ~ y 图
④ x ~ y 图(等P)



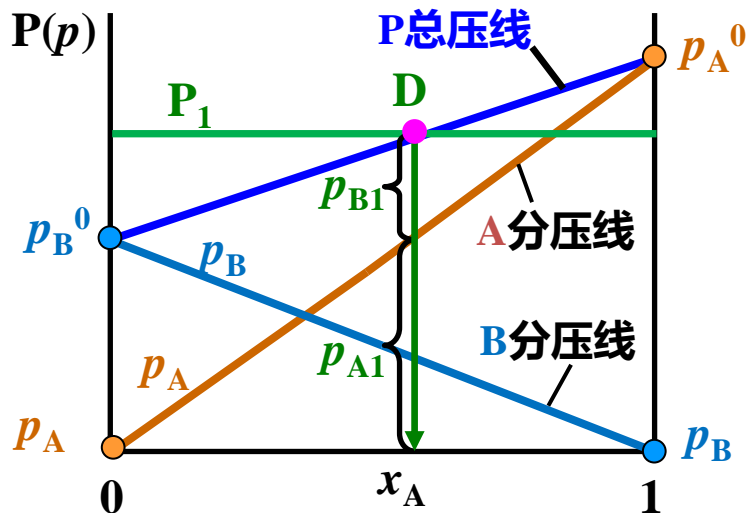


汽液平衡数据测定装置

(1)二元体系等温 p - x 图

①由饱和蒸汽压数据作P-x图

- 当 $x_A=0$, 纯B, $p_B=p_B^0$, $p_A=0$
- 随 $x_A \uparrow$, $p_B=p_B^0 \cdot (1-x_A) \downarrow$, $p_A=p_A^0 \cdot x_A \uparrow$
- 当 $x_A=1$, 纯A, $p_B=0$, $p_A=p_A^0$
- 总压线: $P = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B$



②P-x图的应用

已知某总压 P_1 , 求汽相组成 y_1 则: $y_{A1} = p_{A1}/P_1$

- P-x图优点: 可看出各组分是否符合拉乌尔定律: $p_B=p_B^0 x_B$, $p_A=p_A^0 x_A$
- P-x图不足: 精馏操作塔内总压 P 变化不大, 而塔顶 T_T 、塔底 T_B 温度变化较大, 故不用 p - x 图分析精馏塔内各组份含量变化趋势。

(2)二元等压 t - x - y 图

①由VLE数据作t-x-y图

- 甲醇VLE数据P506表(5)

甲醇-水汽液平衡数据 ($P=101.3\text{kPa}$)				
$t/^{\circ}\text{C}$	92.9	85.0	77.8	66.9
x	0.0531	0.1315	0.2909	0.8741
y	0.2834	0.5455	0.6801	0.9194

作92.9°C等温线 { 从横标作0.0531垂直线, 交92.9°C等温线 ●
从横标作0.2834垂直线, 交92.9°C等温线 ●

t	92.9°C	85.0°C	77.8°C	66.9°C
x	0.0531	0.1315	0.2909	0.8741
y	0.2834	0.5455	0.6801	0.9141

● **t-y线**: 饱和蒸汽线, 露点线

t-y线以上区域为过热蒸汽

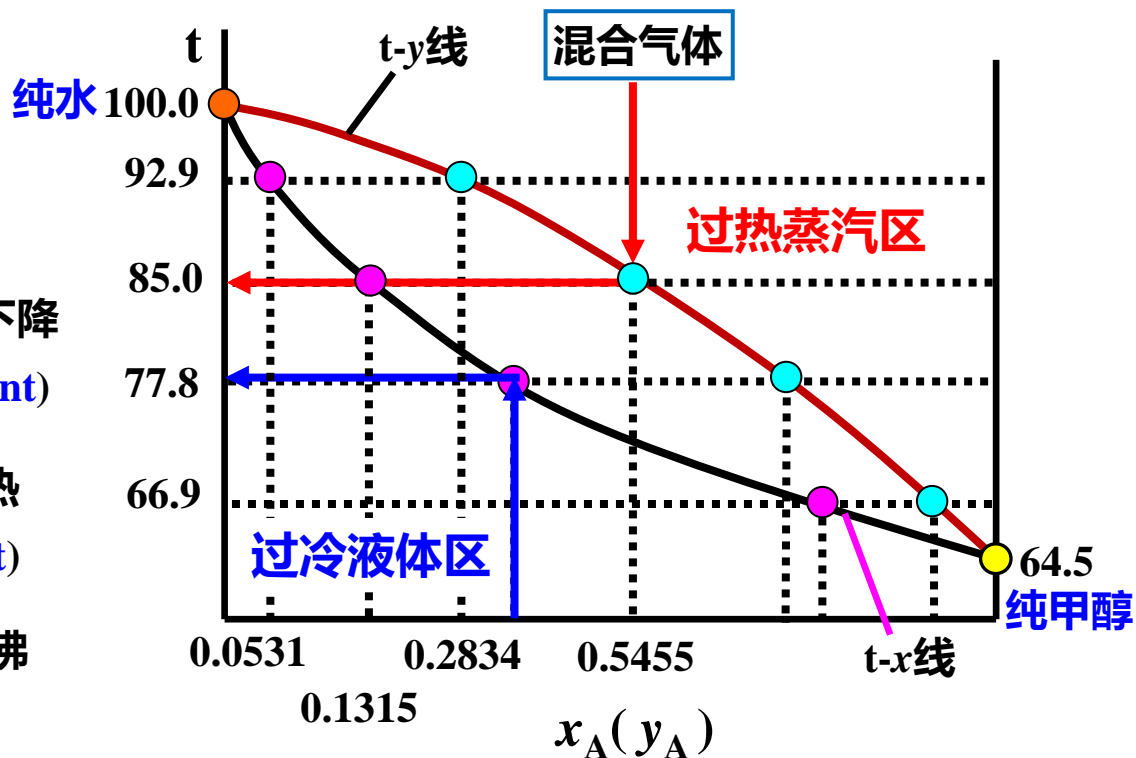
● **t-x线**: 饱和液体线, 泡点线

t-x线以下区域为过冷液体

● **露点**: 在一定压强下, 混合气体温度下降到产生**第一滴液珠**时的温度 t_d (dew point)

● **泡点**: 在一定压强下, 多组份液体受热产生**第一个气泡**的温度 t_b (bubble point)

● **沸点**: 在一定压强下, 纯组份液体的沸腾温度 t_b (boiling point)



第七章 液体蒸馏 7.2双组分体系汽液平衡—1理想体系VLE

② A点(t_1, x_{A1})过冷液体加热

● A点液体恒P加热至泡点B

同时产生一定量平衡蒸汽C,
汽相中轻组分最多, y_{A1} 最大

● 蒸汽 y_{A1} 不移走, 保持恒P对液体继续加热

液相量↓, 液相轻组分浓度 x_A ↓

液相点沿泡点线向 x_A 减小方向移动

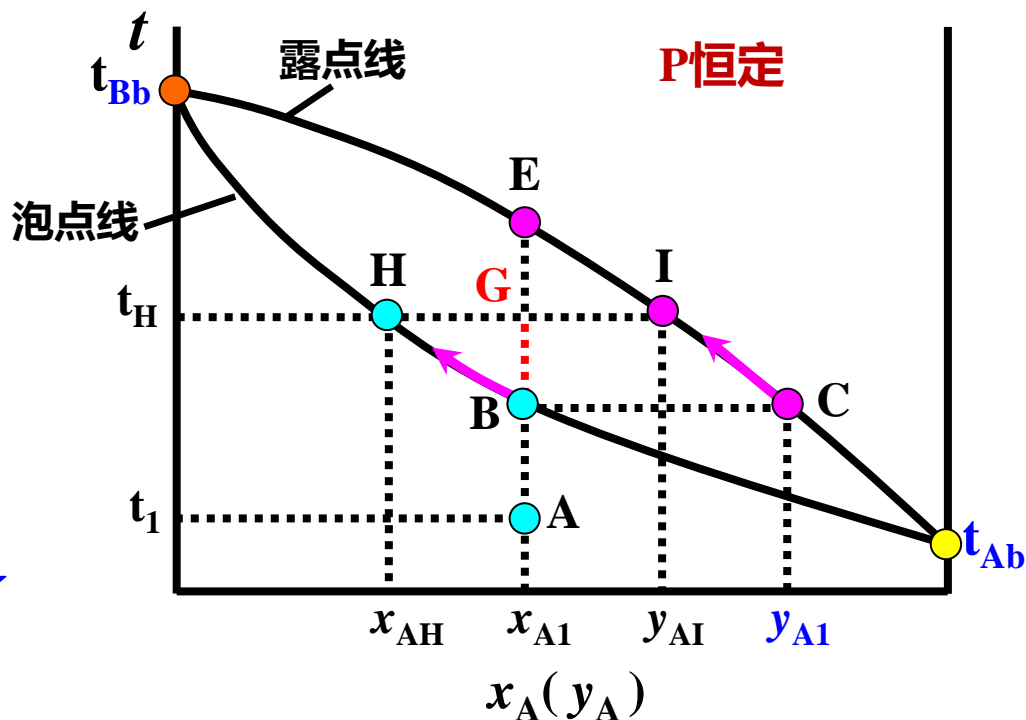
汽相量↑, 汽相重组分↑, 轻组分浓度 y_A ↓

汽相点沿露点线向 y_A 减小方向移动

● 当温度达 t_H 时, 液相浓度为 x_{AH} , 平衡汽相

浓度为 y_{AI} , 此时整个汽液相的平均浓度 x_G
仍等于 x_{A1}

● 继续加热, 液体全部汽化成饱和蒸汽, 状态点为E, 汽相组成仍 x_{A1}



t_1 时A组份量: 总 $1\text{mol} \times 0.47(x_{A1}) = 0.47\text{mol}$
 t_H 时汽相A量: $0.5\text{mol} \times 0.65(y_{AI}) = 0.325\text{mol}$
 t_H 时液相A量: $0.5\text{mol} \times 0.29(x_{AH}) = 0.145\text{mol}$
 t_H 时汽液相平均浓度 $x_G = (0.325 + 0.145) / (0.5 + 0.5)$
 $= 0.47 = x_{A1}$

③D点过热蒸汽降温

- 过热蒸汽D冷却至露点E
微量液体冷凝析出, 状态点F, 液相浓度 x_{A2} 与 y_{A2} 成平衡, 冷凝液重组分最多, x_{A2} 最小
- 冷凝液不移走, 保持恒P对汽体继续冷却
汽相重组分冷凝快, 轻组分浓度越来越高
 $y_A \uparrow$, 汽相点沿露点线向 y_A 增大方向移动
液相轻组分越来越多 $x_A \uparrow$, 液相点沿泡点线向 x_A 增大方向移动
- 当降温至 t_H , 液相浓度 x_{AH} , 平衡汽相浓度 y_{AI} ,
整个汽液相平均浓度 x_G 仍为 x_{A1}

液相摩尔数
及摩尔分率

体系总摩尔数
及平均浓度

汽相摩尔数
及摩尔分率

m_H 、 x_H

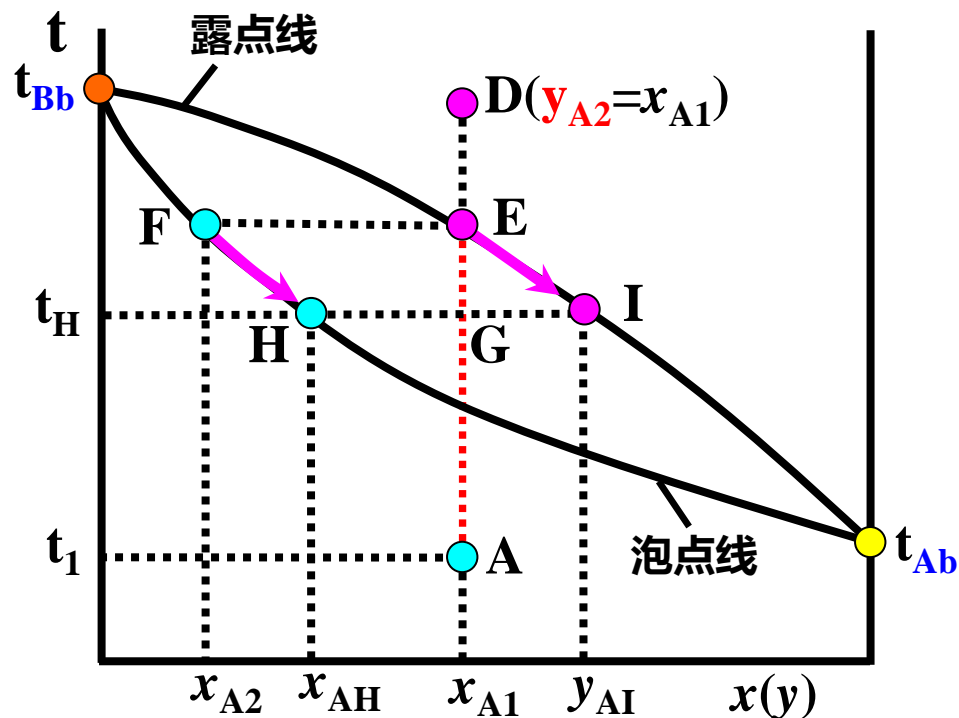
m_G 、 x_G

m_I 、 y_I

H

G

I



整个体系物衡: $m_G = m_I + m_H$

对轻组分衡算: $m_G x_G = m_I y_I + m_H x_H$

$$\frac{m_I}{m_H} = \frac{\overline{GH}}{\overline{IG}} = \frac{x_G - x_H}{y_I - x_G} \quad \frac{m_I}{m_G} = \frac{\overline{GH}}{\overline{IH}} = \frac{x_G - x_H}{y_I - x_H}$$

【例1】 对于某理想溶液的平衡蒸馏，若现在维持进料 F 、 x_F 和蒸发室压强 P 不变，而使物料温度 t_F 上升，则液相组成 x_W _____，汽相量 D _____。

- (1) 上升 (2) 不变 (3) 下降 (4) 不确定

(3)二元体系等压x-y图

①作等压x-y图

将VLE数据点 (x_i, y_i) 在图中标出

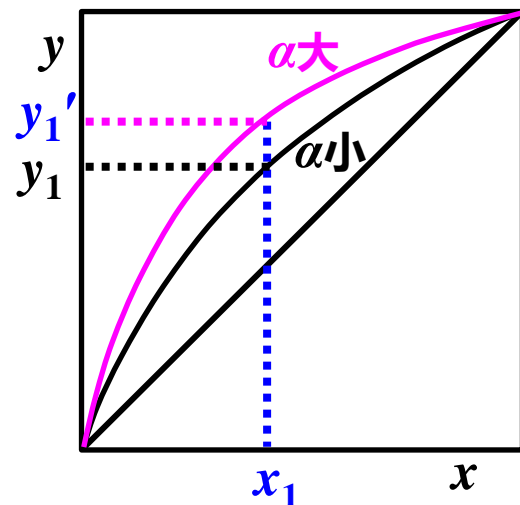
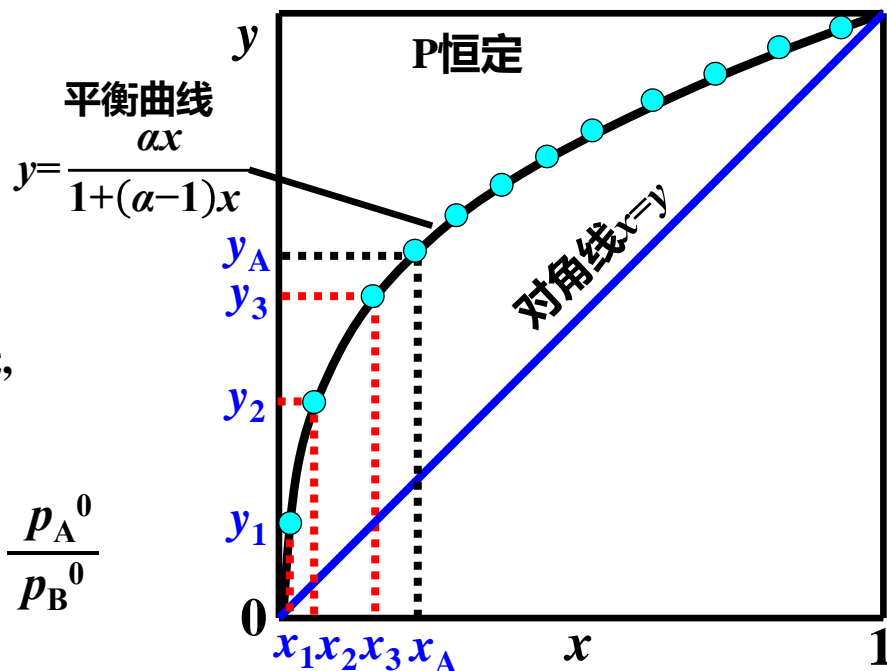
将所有点 (x_i, y_i) 光滑连接成曲线

②相对挥发度的计算

由液相浓度 x_A 作垂直线，交平衡线，
由交点作水平线，读取汽相浓度 y_A

$$\alpha_{AB} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{(p_A/P)/x_A}{(p_B/P)/x_B} = \frac{(p_A^0 \cdot x_A)/x_A}{(p_B^0 \cdot x_B)/x_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

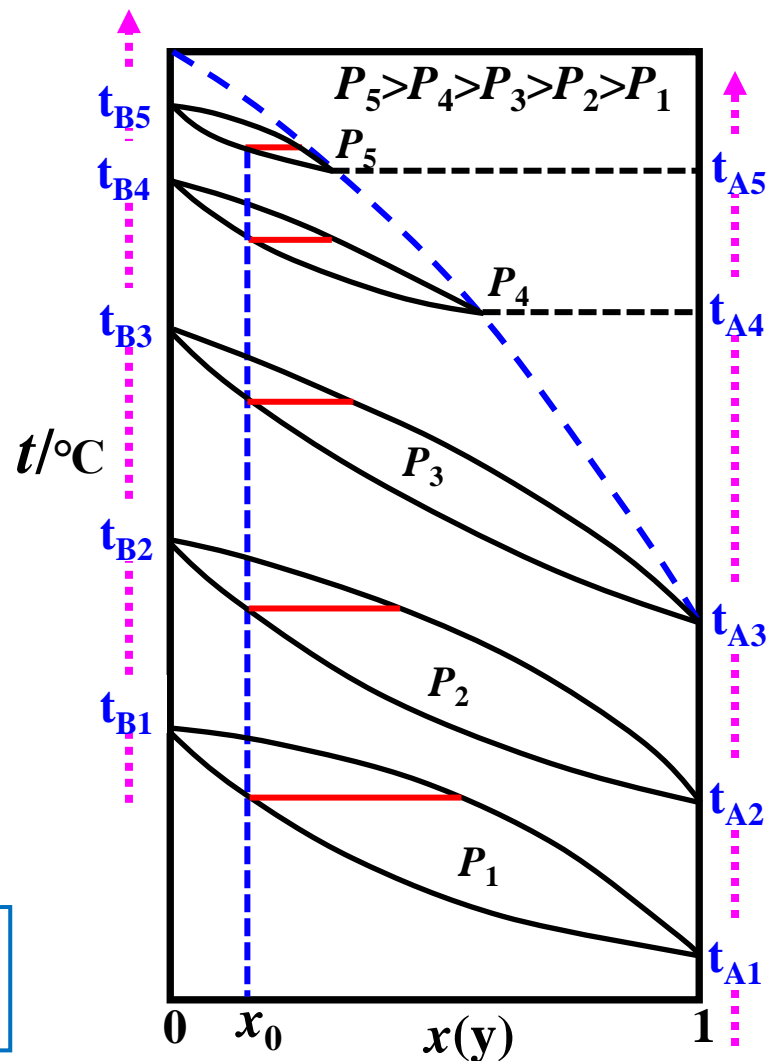
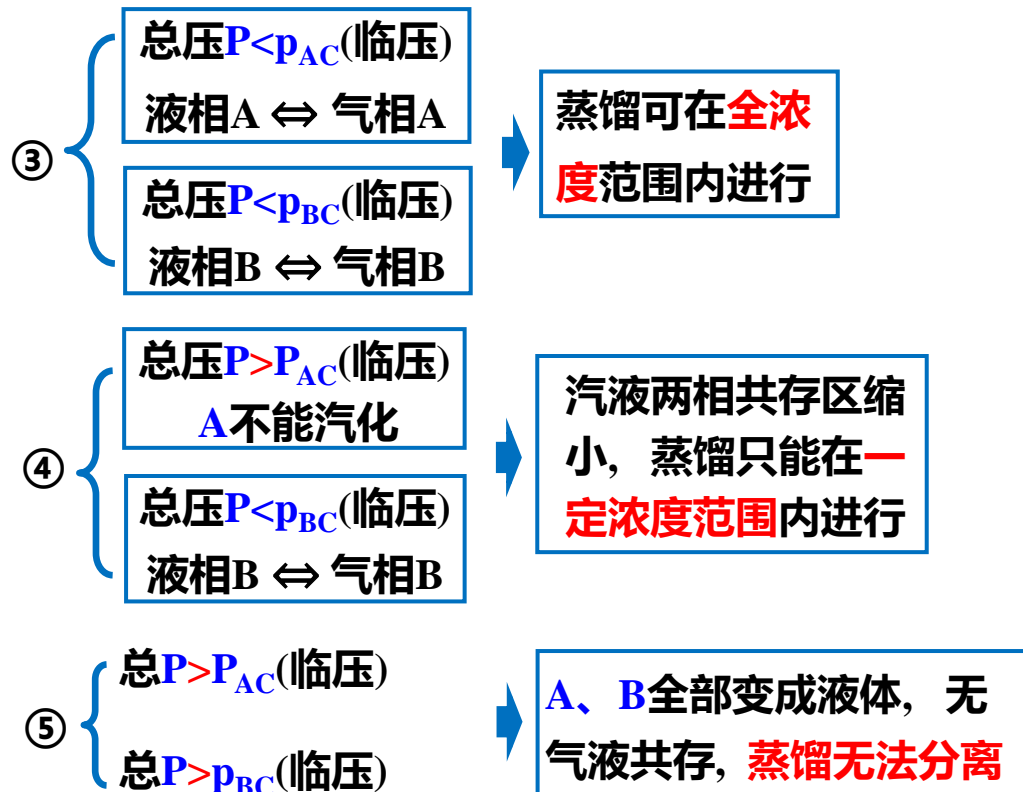
- #### ③说明
- ◆ $\alpha = (p_A^0/p_B^0)$ 是温度 t 的函数, $t \uparrow$, $p_A^0 \uparrow$, $p_B^0 \uparrow$
 - ◆ 若 α 随温度变不大, $\alpha_m(\text{平均}) = [\alpha_1(\text{上限}) + \alpha_2(\text{下限})]/2$
 - ◆ 操作范围内 α_1 与 α_2 差值 $<30\%$, $\alpha = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1)x$
 - ◆ 体系 α 越大, 平衡线离对角线越远, 气相 y 比液相 x 更大, 用蒸馏方法易分离



(4)总压对二元体系VLE影响

①总P↑，露点线与泡点线上移，纯组分沸点↑

②总P↑，露点线与泡点线靠近， $\alpha \downarrow$ 液难挥发



第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述 (Overview)

7.2 双组分体系的气液平衡

7.2.1 理想体系的汽液平衡

- (1) 理想体系
- (2) 有关汽液平衡相参量
- (3) 汽液平衡图线
- (4) 总压对二元体系VLE影响

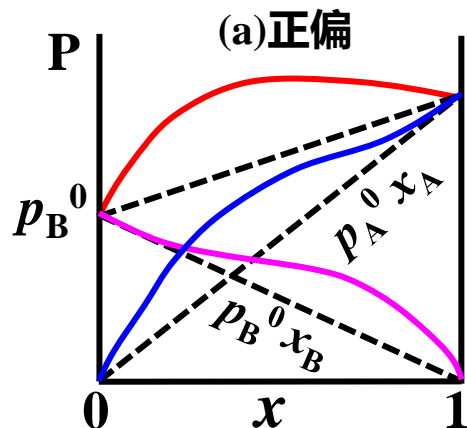
✓7.2.2 非理想体系的汽液平衡

- (1) 溶液非理想性
- (2) 正偏差溶液
- (3) 负偏差溶液
- (4) 非理想溶液蒸汽压

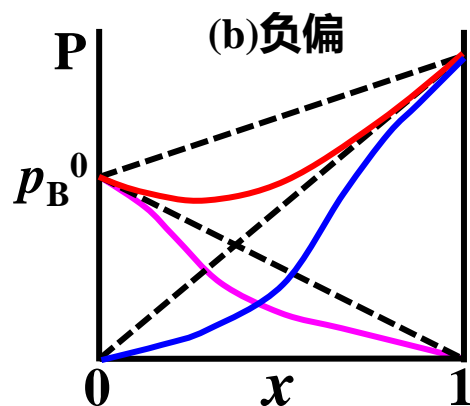
7.2.2 非理想体系的VLE

(1) 溶液非理想性

①非理想体系 液相非理想溶液，不服从拉乌尔定律；或汽相为非理想气体，不服从道尔顿分压定律



$$\begin{aligned} p_A &> p_A^0 x_A \\ p_B &> p_B^0 x_B \\ P &> p_A^0 x_A + p_B^0 x_B \end{aligned}$$

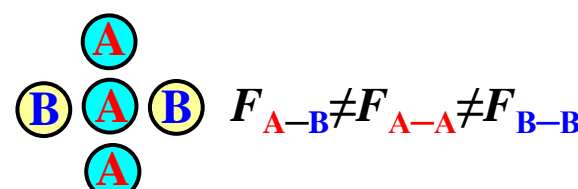
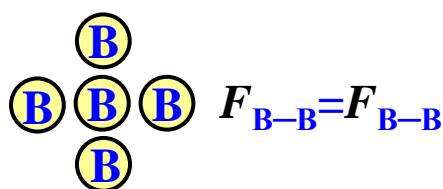


$$\begin{aligned} p_A &< p_A^0 x_A \\ p_B &< p_B^0 x_B \\ P &< p_A^0 x_A + p_B^0 x_B \end{aligned}$$

正偏差或
负偏溶液

对B为稀溶液，当 x_A 接近1时， $p_A = p_A^0 x_A$ ，A组分符合拉乌尔定律
对A为稀溶液，当 x_B 接近1时， $p_B = p_B^0 x_B$ ，B组分符合拉乌尔定律

②溶液不服拉乌尔定律原因——相同分子与不同分子间的作用力不同



• 正偏差 $F_{\text{吸A-B}} < F_{\text{吸A-A}}$

由于分子间的
排拆作用

A逸出能力↑, $p_A > p_A^0 x_A$

• 负偏差 $F_{\text{吸A-B}} > F_{\text{吸A-A}}$

由于分子间的
吸引作用

A逸出能力↓, $p_A < p_A^0 x_A$

③理想溶液 $F_{\text{A-B}} = F_{\text{A-A}} = F_{\text{B-B}}$, 分子间作用力均相等

(2)正偏差溶液

大多数非理想溶液属正偏差

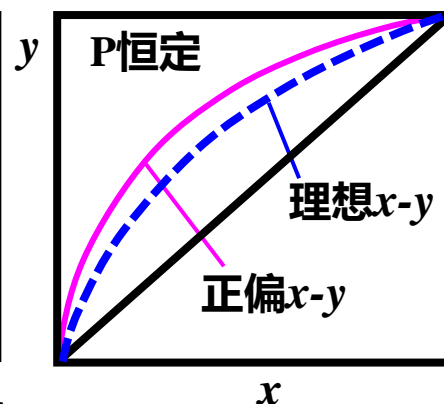
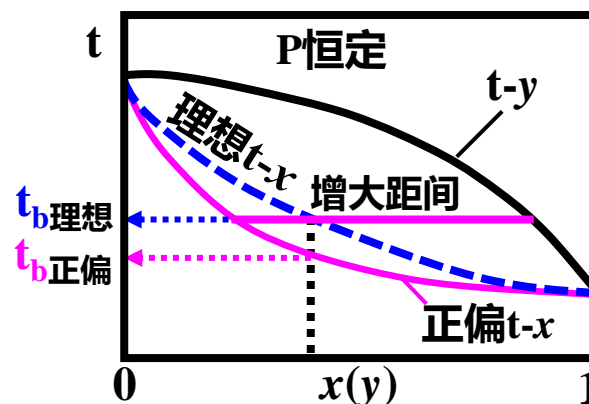
①泡点↓, α ↑ (以甲醇-水体系为例)

• 混合体积 ΔV ↑, 吸热+Q

• 对一定 x 值, 两组分蒸汽压偏高 $p_i > p_i^0 x_i$

• 体系达到同样蒸汽压所需温度低, 溶液泡点↓,
 $t_{\text{b正偏}} < t_{\text{b理想}}$

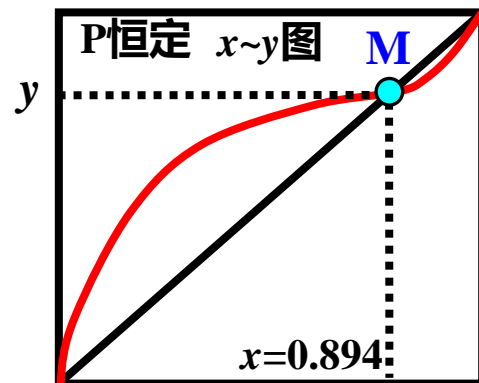
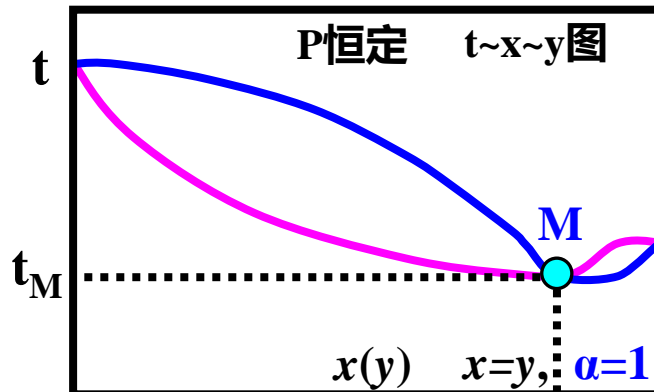
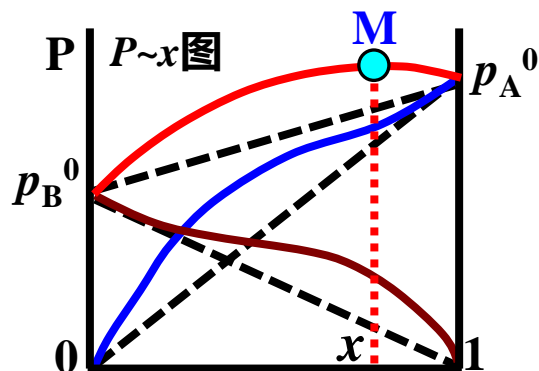
• 除端点外, 正偏泡点线 t - x 下移, t - x 线与 t - y 线间距增大, α ↑; 平衡线远离对角线



甲醇-水体系 $t \sim x(y)$ 图和 $x \sim y$ 图

②最低恒沸点(Minimum-boiling azeotrope, 以乙醇-水体系为例)

- P - x 图极大点: 正偏溶液两组分排拆倾向大, 总压 P - x 线出现极大点M
- t - x - y 图极小点: t - x 和 t - y 线相交出现极小点, 其温度为: 最低恒沸点M

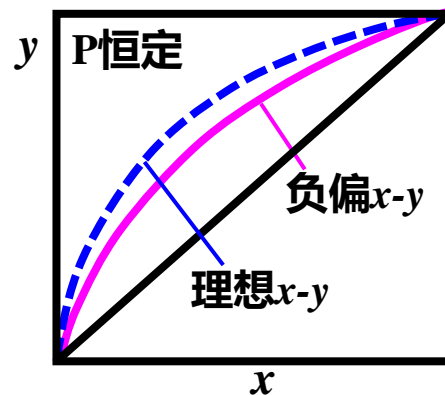
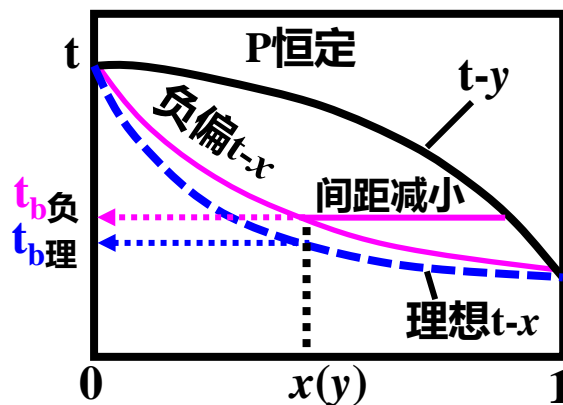


- x - y 图平衡线与对角线相交: 交点M处恒沸物 $x=y=0.894$, $x<0.894, y>x$; $x>0.894, y<x$
- 恒沸物不是化合物: $P \downarrow$, $x \uparrow$, 恒沸点向组成增大方向移动

(3)负偏差溶液

①泡点 \uparrow , $\alpha \downarrow$ (以 CS_2 - CCl_4 体系为例)

- 混合体积 $\Delta V \downarrow$, 放热 $-Q$
- 对一定 x 值, 两组分蒸汽压偏低 $p_i < p_i^0 x_i$
- 达到同样蒸汽压所需温度高, 溶液泡点 \uparrow ,
 $t_{b\text{负偏}} > t_{b\text{理想}}$

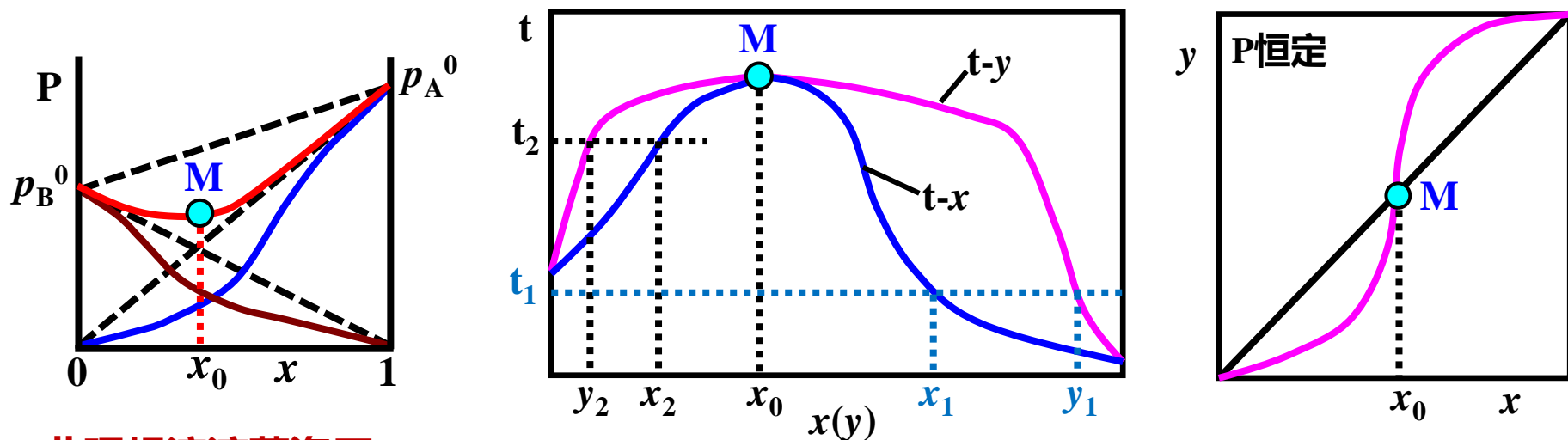


- 除端点外, 负偏泡点线 t - x 上移, t - x 线与 t - y 线间距减小, $\alpha \downarrow$; 平衡线向对角线靠拢

第七章 液体蒸馏 7.2双组分体系汽液平衡—2非理想体系VLE

②最高恒沸点(Maximum-boiling azeotrope, 以硝酸-水为例)

- P-x图极小点: 不同分子吸引力很强, 总压P-x线出现极小值M点
- t-x-y图极大点: t-x和t-y线相交出现极大值, 其温度为: 最高恒沸点M
- x-y图平衡线与对角线相交: 交点M处恒沸物 $x=y$, $\alpha=1$



(4)非理想溶液蒸汽压

非理想溶液的蒸汽压, 若仍用拉乌尔定律形式表示, 须引入活度系数进行修正:

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

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

称组份A、B的活度系数

正偏差: $\gamma_A, \gamma_B > 1$

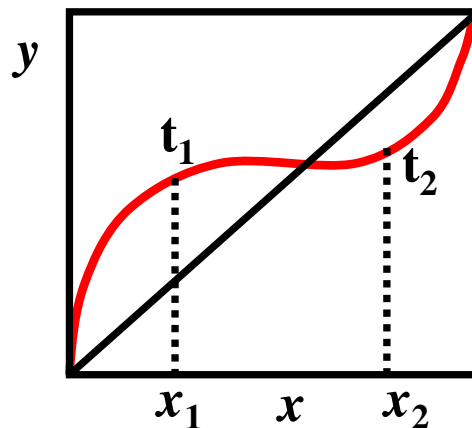
负偏差: $\gamma_A, \gamma_B < 1$

汽相仍服从道尔顿分压定律

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

【例2】：二元混合物汽液平衡关系如图所示, t_1 和 t_2 分别表示图中相应温度, 则_____。

(a) $t_1 < t_2$; (b) $t_1 > t_2$; (c) $t_1 = t_2$; (d) 无法判断



第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述 (Overview)

7.2 双组分体系的气液平衡

✓ 7.3 双组分物系的简单蒸馏

(1) 蒸馏试验

(2) 物料衡算

(3) 汽相产物平均浓度

(4) 工业应用

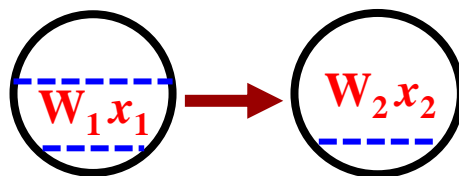
(1)简单蒸馏试验 (间歇、非稳定过程)

- 釜内装有二元溶液(如甲醇和水)
- 间接加热至泡点
- 若体系 $\alpha > 1$, 则平衡气相浓度 $y > x$ 液相浓度
- 釜内易挥发组分浓度 $x \downarrow$, 汽相易挥发组分浓度 $y \downarrow$
- 过程非定态, 建立微分式

(2)过程物料衡算

初始液量为 W_1 , 初始液相浓度 x_1

终了液量为 W_2 , 终了液相浓度 x_2



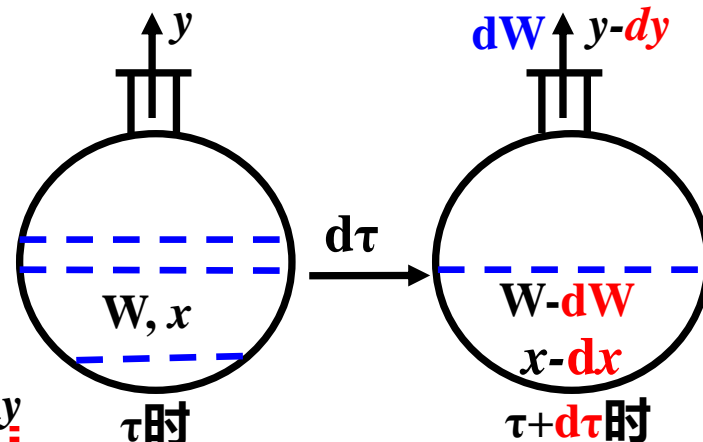
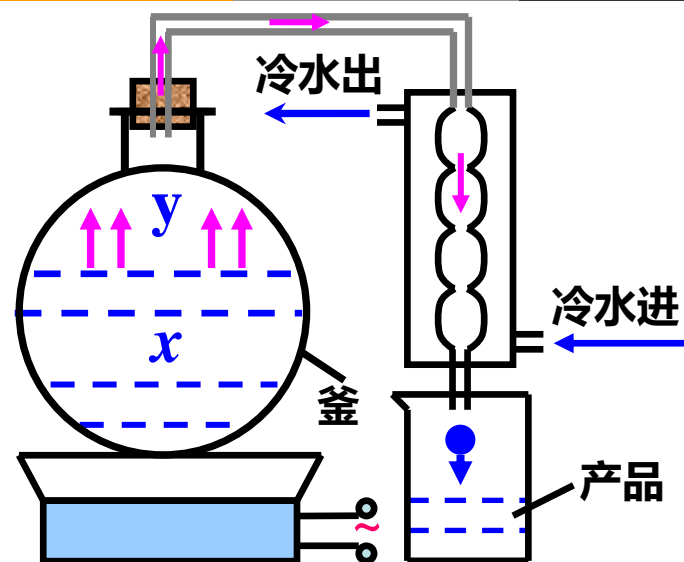
某瞬时 τ , 釜量 W , 釜浓 x , 汽浓 y

经 $\tau + d\tau$, 釜量 $W - dW$, 釜浓 $x - dx$, 汽浓 $y - dy$

$d\tau$ 时间釜液减少量 = 产生汽相量 = dW

$d\tau \rightarrow \tau + d\tau$ 对易 $Wx = (W - dW)(x - dx) + dW(y - dy)$

挥发组分物衡 $\underbrace{Wx}_{\text{消}} = \underbrace{Wx - Wdx}_{\text{合}} - \underbrace{xdW}_{\text{高}} + \underbrace{dWdx}_{\text{高}} + \underbrace{ydW}_{\text{高}} - \underbrace{dWdy}_{\text{高}}$



$$\begin{cases} Wdx = (y-x)dW \\ \frac{dW}{W} = \frac{dx}{y-x} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \int_{W_1}^{W_2} \frac{dW}{W} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{y-x} \\ y = \alpha x / [1 + (\alpha - 1)x] \end{cases} \Rightarrow \ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right]$$

(3) 汽相产物平均浓度 \bar{y}

$$\underbrace{W_1 x_1}_{\text{初始液相轻摩尔数}} = \underbrace{W_2 x_2}_{\text{终了液相轻摩尔数}} + \underbrace{(W_1 - W_2)}_{\text{汽相产物摩尔数}} \underbrace{\bar{y}}_{\text{平均浓度}} \xrightarrow{\text{方法①}} \bar{y} = \frac{W_1 x_1 - W_2 x_2}{W_1 - W_2}$$

方法②

$$\text{两边同: } -W_2 x_1 \Rightarrow (W_1 - W_2) \bar{y} = W_2 x_2 - W_2 x_1 + (W_1 - W_2) \bar{y} \Rightarrow \bar{y} = x_1 + \frac{W_2 (x_1 - x_2)}{(W_1 - W_2)}$$

[例3]: 将含苯70%、甲苯30%(摩尔分率)的溶液加热汽化, 汽化率为(1/3)。已知体系的相对挥发度为2.47, 试计算:

- ① 作简单蒸馏时, 汽相产物平均组成 y_1 ;
- ② 作闪蒸(平衡蒸馏)时的汽相产物组成 y_2 。

(4)工业应用

- 用于脱色、脱重金属、脱溶剂等简单分离
- 只进行了一次部分汽化与冷凝，分离程度不高

白酒蒸馏设备



蒸馏水设备



立式蒸馏装置



卧式蒸馏釜



4. 在精馏操作中，增大操作压强，则相对挥发度_____；塔顶温度_____；塔釜温度_____。
5. 原料的数量和浓度相同，用简单蒸馏得汽相点组成为 x_{D1} ，用平衡蒸馏得汽相点组成为 x_{D2} ，两种方法所得汽相量相同，则_____ ($>$, $=$, $<$)。平衡蒸馏与简单蒸馏的区别在于_____。

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述

7.2 双组分物系的汽液相平衡

7.3 双组分简单蒸馏

✓7.4 双组份液体连续精馏

✓7.4.1 精馏原理和过程分析

7.4.2 连续精馏塔设计型计算

7.4.3 连续精馏塔操作型计算

7.4.4 其它类型连续精馏

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.4.1 精馏原理和过程分析

7.4.1.1 精馏原理

7.4.1.2 精馏过程分析

7.4.1.3 精馏塔内汽液流量关系

7.4.1.4 操作线方程

7.4.1.5 理论板与总板效率

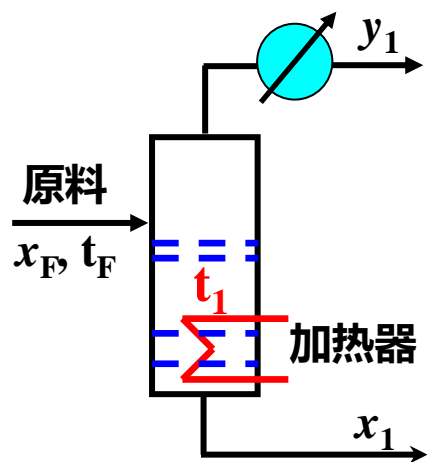
7.4.1 精馏原理和过程分析

闪蒸 (平衡蒸馏)连续**稳态**过程
简单蒸馏属于间歇**非稳态**过程

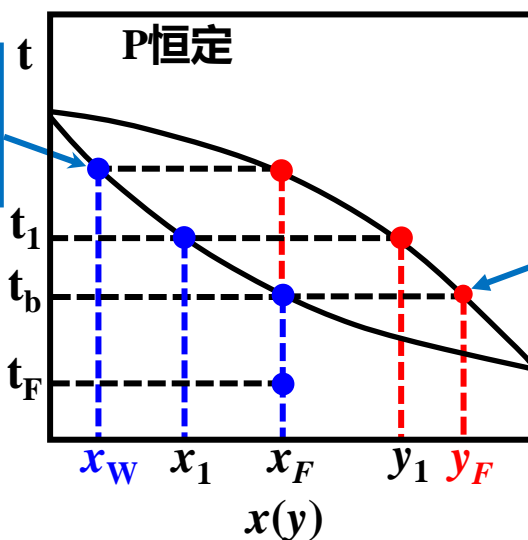
一次部分汽化与冷凝
物料组分的**初步分离**

如何实现物料的高度分离?
原理、计算、设备

一次部分汽化与冷凝的相图分析



饱和液体汽化剩余的最后一滴液体



饱和液体产生的第一个气泡



从 $t\sim x\sim y$ 图看出:
 $y_1 > x_F > x_1$
原料获得初步分离

- 但气相浓度: $y_1 < y_F$ (永远)
- 而液相浓度: $x_1 > x_W$ (永远)

$t\sim x\sim y$ 图
分析表明

闪蒸、简单蒸馏属单级
分离, 只能粗分或初分,
不能获得高纯度分离

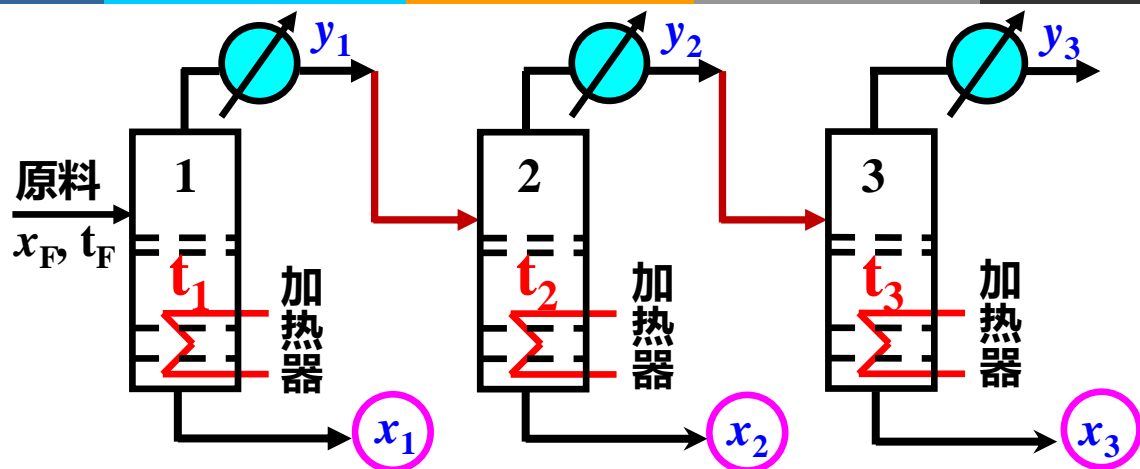
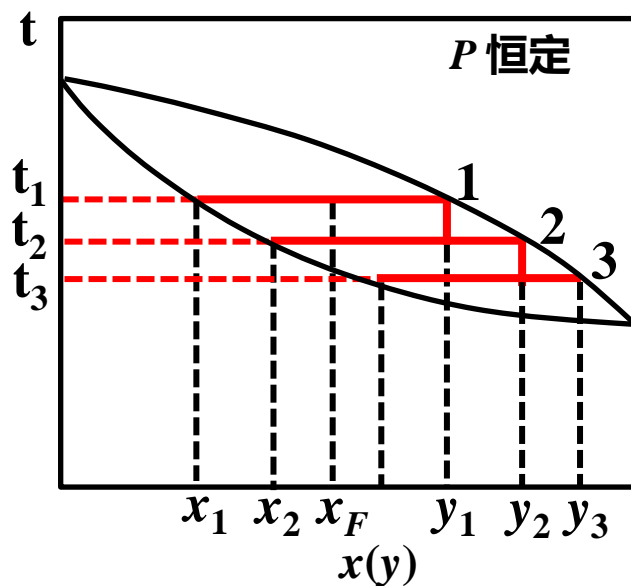
7.4.1.1精馏原理

(1)多次部分汽化与冷凝(原理之一)

①单级分离 $\xrightarrow{\text{串联}}$ 多级分离

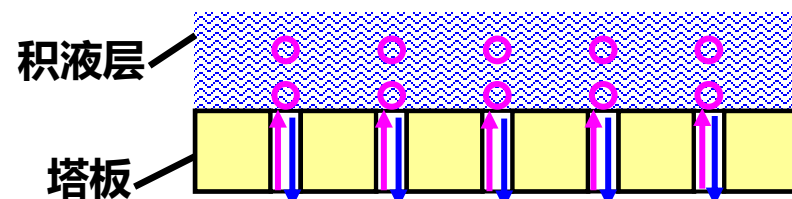
- 分离次数 n 越多, 气浓 $y_n \uparrow$, 对无恒沸物形成的体系(甲醇~水), 可获得高纯度的轻组分(甲醇)

- 高纯度分离必要条件之一: 多次部分汽化与冷凝



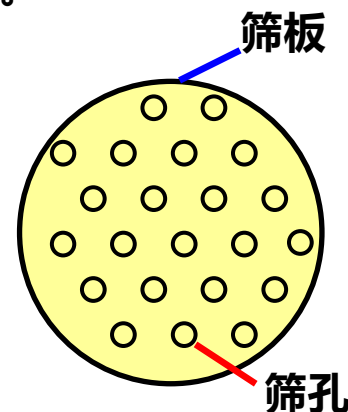
- 多级串联 i) 中间馏(x_1 、 x_2 、 x_3)分多, 产品收率低; 分离不足: ii) 设备多, 能耗高, 操作复杂。

②塔设备分离—淋降筛板塔

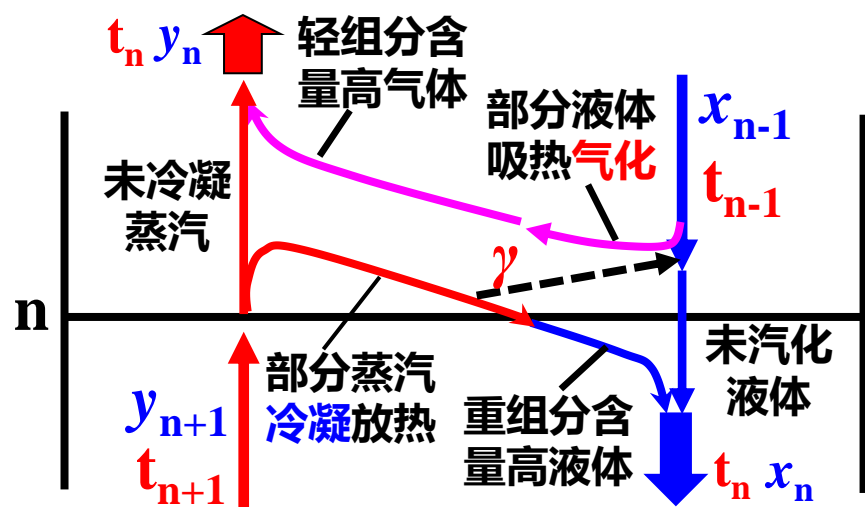


a) 鼓泡过程—气液接触传质传热过程

b) 传质单元—每块塔板为一个传质传热单元

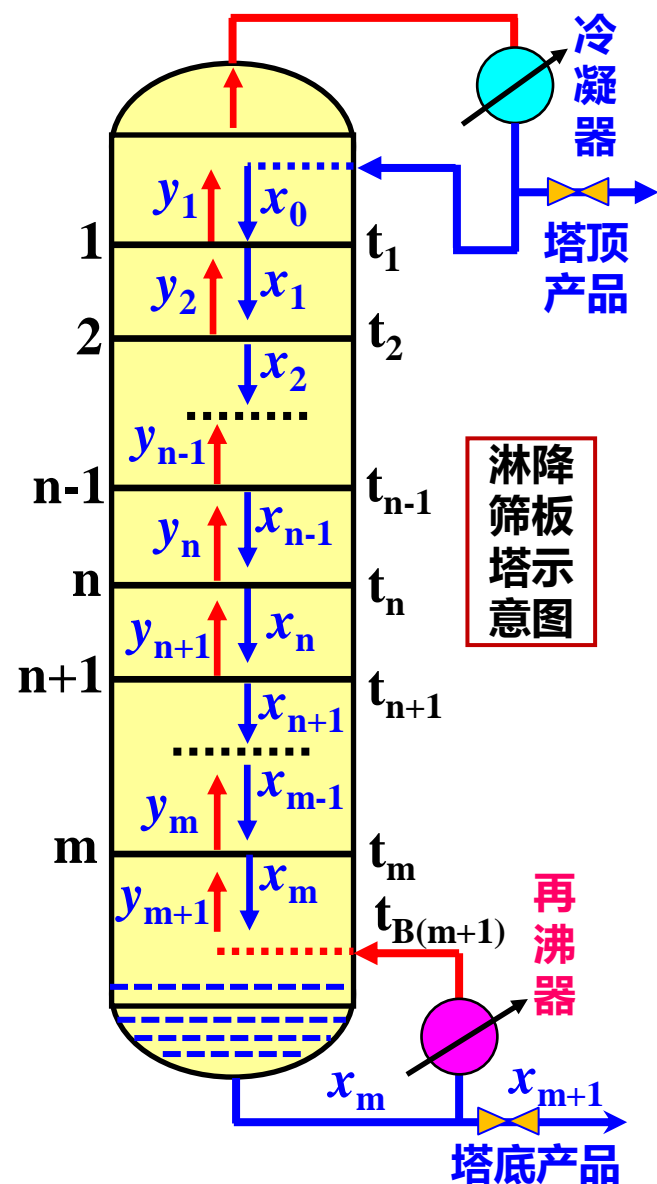


c) 热质同时传递—以n层塔板分析



d) 塔设备分离优点

- i) 温度、组成互不平衡的气液两相，在一块塔板上同时发生 **传热与传质** 双重交换，即部分汽化和部分冷凝，n块塔板就有 **n次部分汽化与冷凝**
- ii) 无中间馏分，只有一个塔顶产品和塔底产品，过程连续
- e) 塔内液体来源：下降至第一层塔板液体 x_0 由 **冷凝器** 产生
- f) 塔内气体来源：上升至塔内最后一板蒸汽 y_{m+1} 由 **再沸器** 产生



(2)回流(Reflux)(原理之二)

- **回流**——部分产品引回塔设备内的操作。**回流**是精馏塔连续稳定操作的必要条件(含液体回流和蒸汽回流)
- **精馏**——含多次部分气化与冷凝且有回流的操作
- **精馏与蒸馏区别**——在于有无回流

7.4.1.2 精馏过程分析

(1)塔设备结构及汽液流动

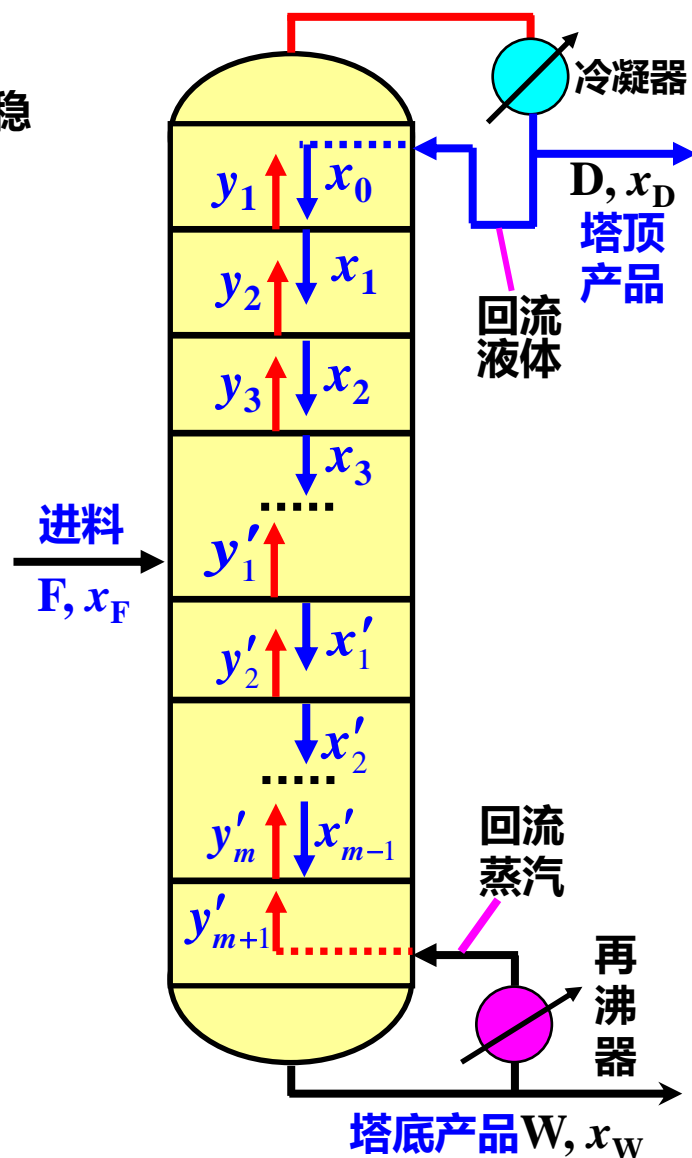
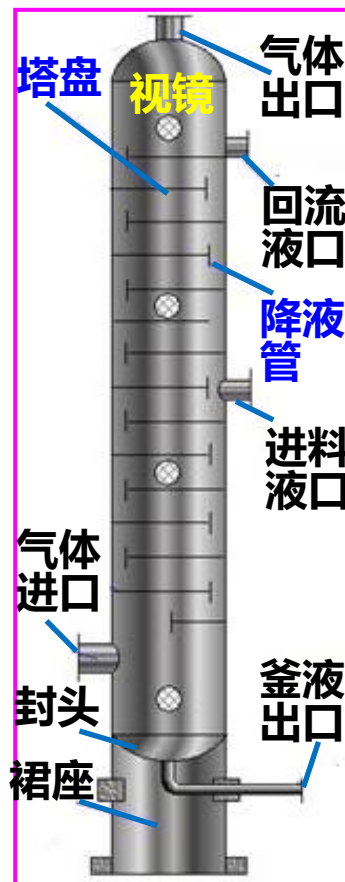
①板式塔组成

塔外部组成

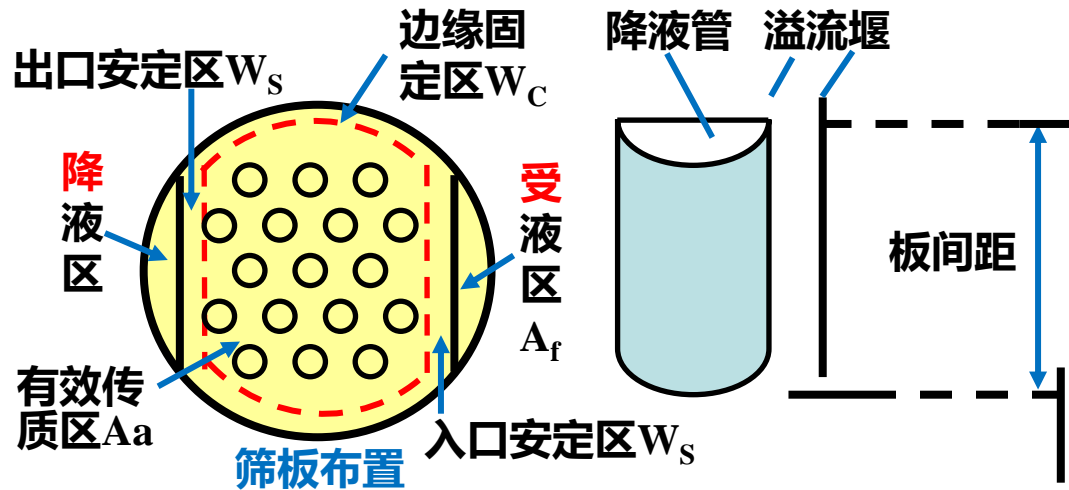
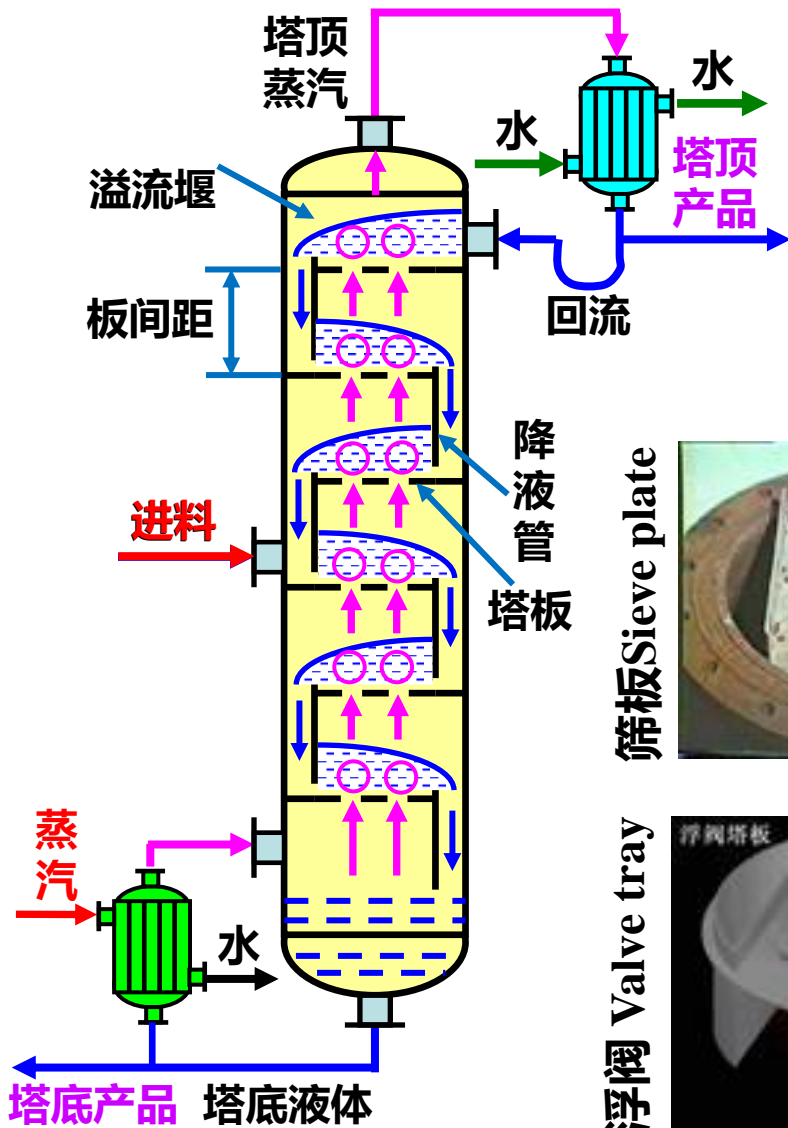
- 塔顶气体出口管
- 回流液体进口管
- 进料液体入口管
- 塔釜气体入口管
- 塔釜液体出口管
- 塔釜液位计接口管
- 封头、裙座、视镜

塔内部组成

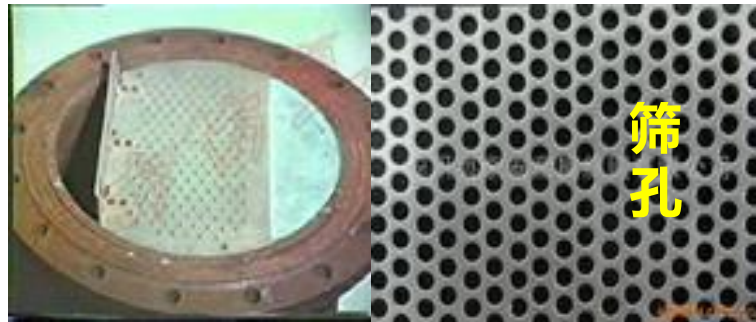
- ◆ 回流液分布器
- ◆ 进料液分布器
- ◆ 塔盘或塔板
- ◆ 降液管



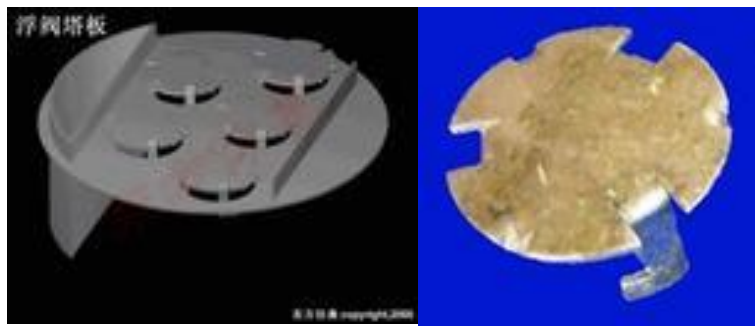
②板式塔内部结构



筛板 Sieve plate



浮阀 Valve tray



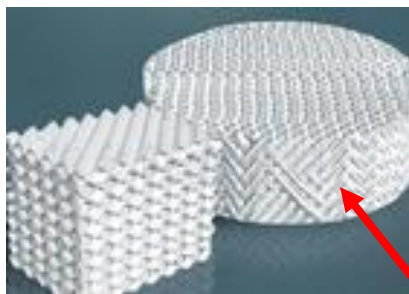
泡罩 Bubble cap



③填料塔(Packed columns)结构



不锈钢丝网波纹填料



陶瓷波纹板填料

波纹填料



不锈钢



陶瓷

鲍尔环填料



塑料



不锈钢



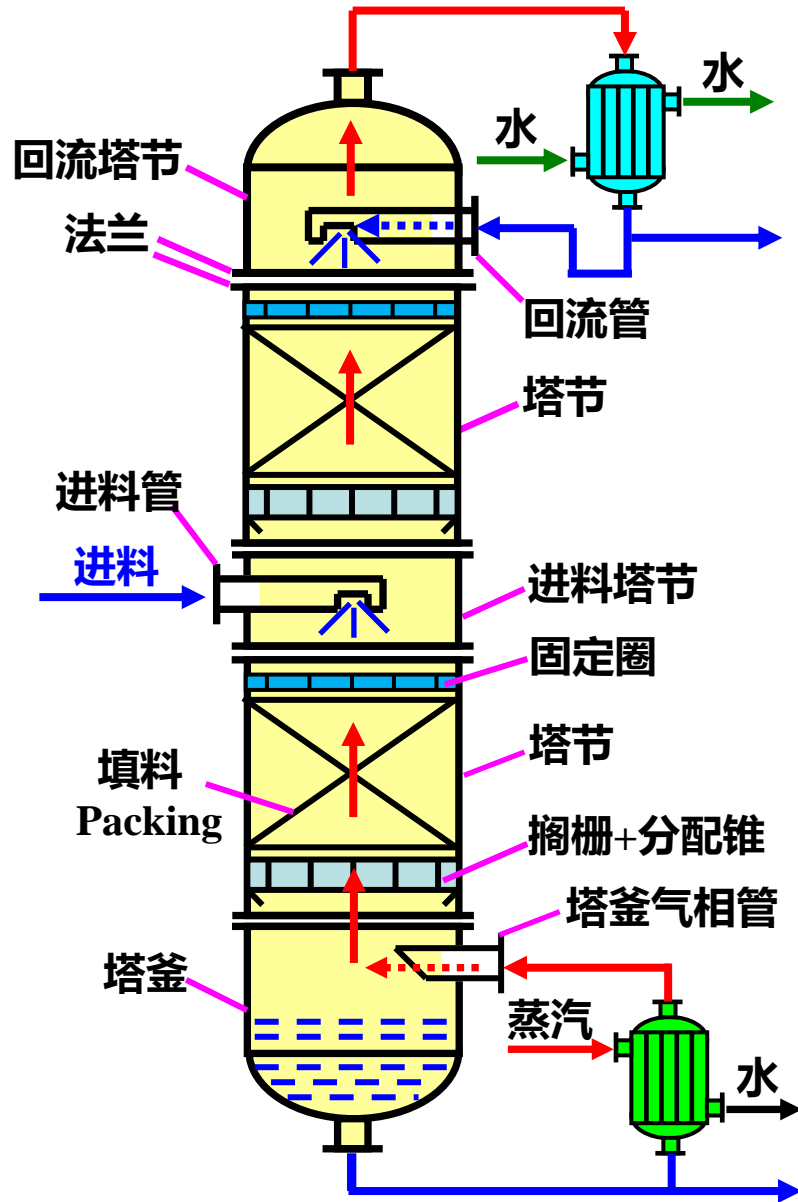
陶瓷

拉西环填料



聚丙烯

填料
表面
汽液
传质
传热
场所



(2)精馏过程分析

①**进料**(Feed plate)—原料自塔中部适当位置连续进入塔内

②**精馏段**(Rectifying section, 增浓段)—进料板位置以上

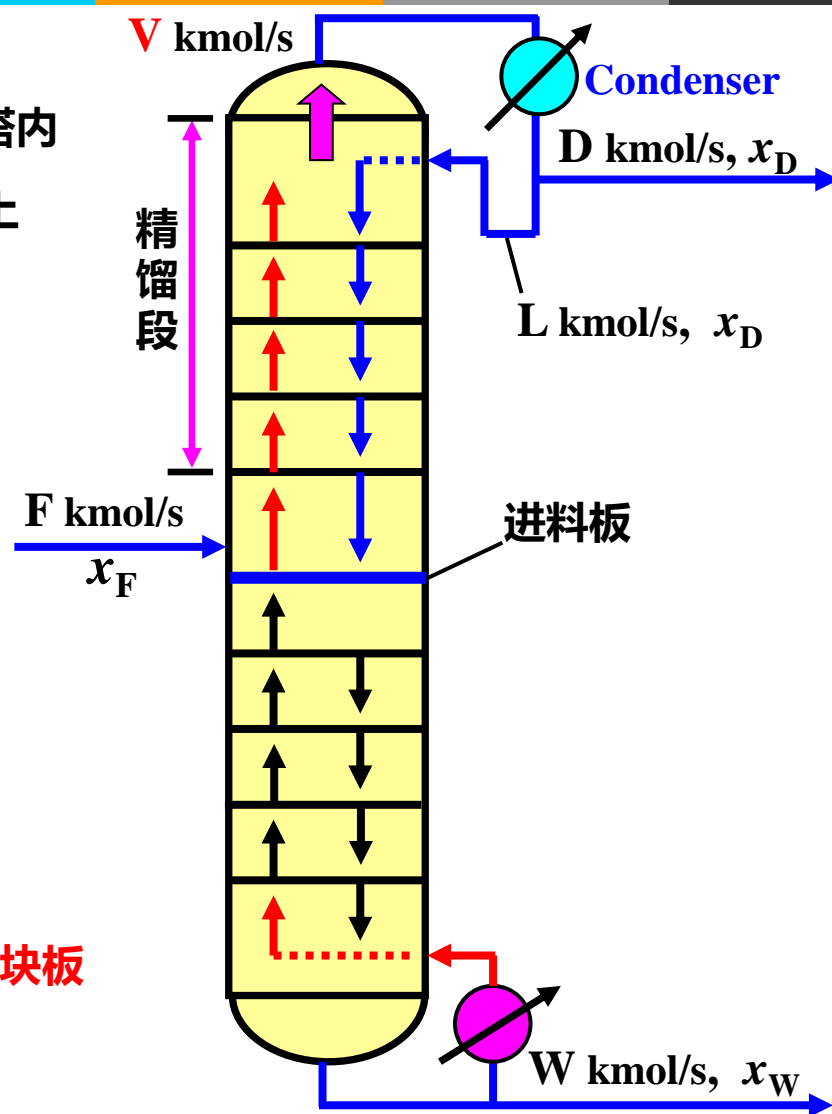
- 上升**蒸汽**和回流**液体**逆流接触, 发生热质交换

只要有: **足够**的塔板数或填料高度;
足够气液接触面积;
足够回流液体量;
 到达塔顶蒸汽将是纯度很高轻组分

- 塔上半部分完成了上升**蒸汽精制**或增浓, 除去其中重组分

③**塔顶**(Condenser and top plate)

- 冷凝器, 全部把蒸汽冷凝成液体, 称**全凝器**;
- 分凝器, 把部分蒸汽冷凝成液体, 称**分凝器**, 相当**一块板**
- 塔顶产品(**Overhead product**)



④提馏段(Stripping section)

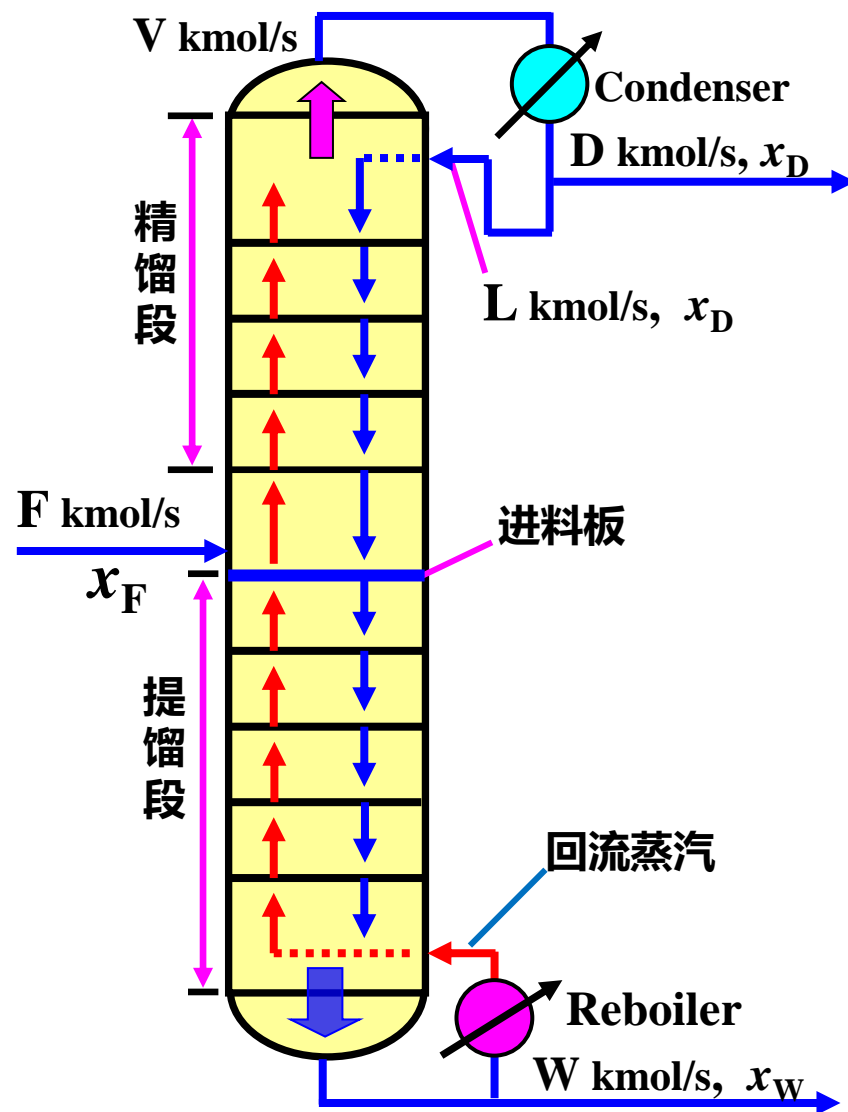
- 提馏段位于进料板位置以下(含进料板)
- 上升蒸汽和下降液体逆流接触, 发生热质交换

只要有: 足够的塔板数或填料高度;
足够气液接触面积;
足够回流蒸汽量;
到达塔底液体将是纯度很高重组分

- 塔下半部分完成了下降液体中重组分提浓, 即提出了轻组分

⑤塔底(Bottom plate and reboiler)

- 再沸器, 加热部分液体产生蒸汽, 相当于一块板
- 塔底产品(Bottoms product)



(3)全塔物料衡算 (Overall material balances)

- 整体关联约束—连续精馏塔进料、塔顶、塔底流量及组成整体上相互关联、相互约束

- 物料衡算
 - 全塔物衡: $F=D+W$
 - 轻分衡算: $Fx_F=Dx_D+Wx_W$

$$\begin{cases} \frac{D}{W} = \frac{Z_F - x_W}{x_D - Z_f} \\ \frac{D}{F} = \frac{Z_f - x_W}{x_D - x_W} \end{cases}$$

(4)回流比 (Reflux ratio)

- 回流比R—塔顶回流量与塔顶产品之比

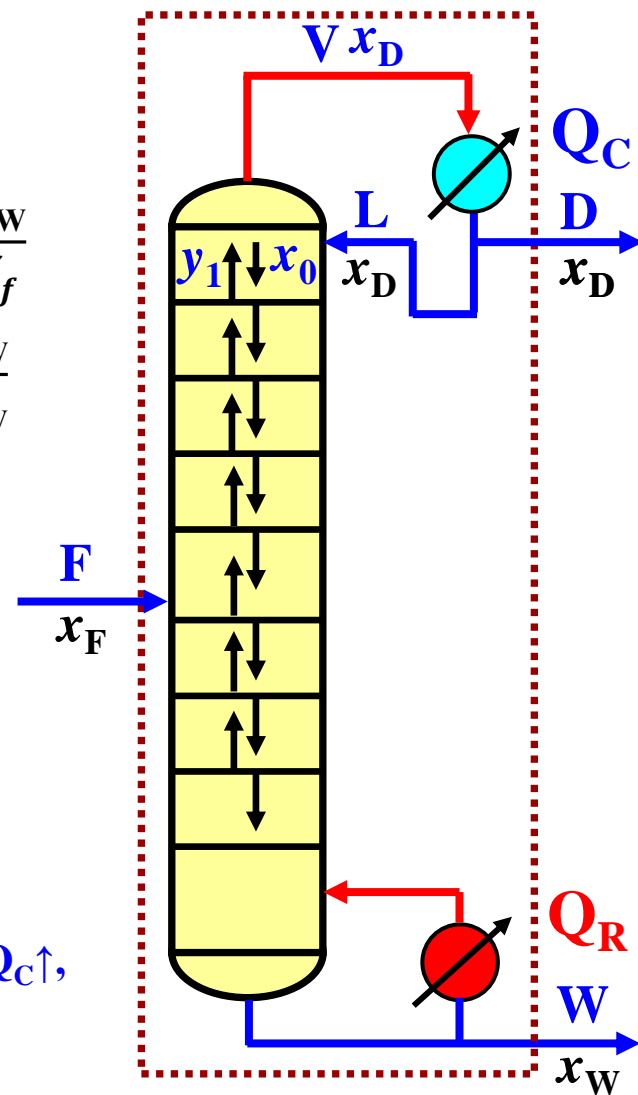
$$R = \frac{L}{D} = \frac{V-D}{D} = \frac{V}{D} - 1, \quad L = R \cdot D, \quad V = (R+1)D$$

- 泡点回流: $y_1 = x_D(V) = x_D(D) = x_D(L) = x_0$

- 回流比R与能耗 Q_T

i) $R \uparrow$, 越有利于塔顶产品纯度 $x_D \uparrow$

ii) $R \uparrow$, 塔内液体流量 $L \uparrow$, 塔内汽相流量 $V \uparrow$, 塔顶蒸汽冷凝负荷 $Q_C \uparrow$, 塔底再沸器加热速率 $Q_R \uparrow$, 精馏塔总能耗 $Q_T = (Q_C + Q_R) \uparrow$

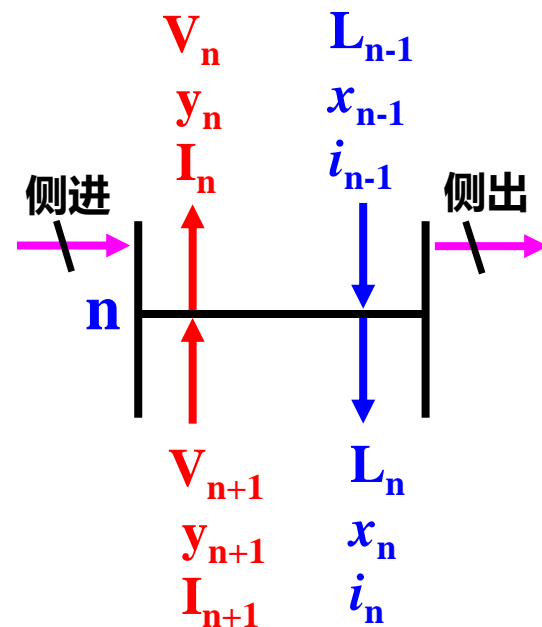


7.4.1.3 精馏塔内汽液流量关系

(1) 恒摩尔流假设 (Constant molal overflow)

- 1) 假设:
- ① 精馏塔设备绝热, 保温良好, 无热损 $Q_{\text{Loss}}=0$
 - ② 进出某塔板汽相为饱和蒸汽, 液相为饱和液体
 - ③ 塔板无侧线进、出料 (非加料、非出料板)
 - ④ 不同温度浓度的饱和液体焓 i 和汽化潜热 γ 均相等
(忽略浓度与温度所引起的饱和液体 i 和 γ 的差别)

则精馏塔内: { 各板上升的汽相摩尔流量相等: $V_{n+1}=V_n$
各板下降的液相摩尔流量相等: $L_{n-1}=L_n$



2) 证明: 由假设④可知

每块塔板上饱和液体焓相等: $i_1=i_2=i_3=\cdots=i_n=i=\text{Const. } J/\text{kmol}$

每块塔板上饱和液体汽化潜热相等: $\gamma_1=\gamma_2=\gamma_3=\cdots=\gamma_n=\gamma=\text{Const. } J/\text{kmol}$

∴ 饱和蒸汽焓: $I = \text{饱和液体焓 } i + \text{汽化潜热 } \gamma$

∴ 离开每块塔板饱和蒸汽焓相等: $I_1=I_2=I_3=\cdots=I_n=I=\text{Const. } J/\text{kmol}$

对塔板物料衡算: $V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \dots\dots\dots(1)$

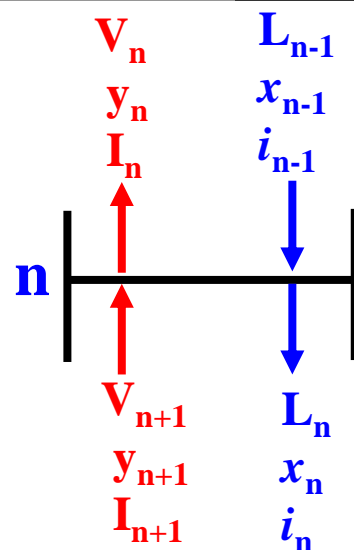
对板轻组分衡算: $V_{n+1} \cdot y_{n+1} + L_{n-1} \cdot x_{n-1} = V_n \cdot y_n + L_n \cdot x_n$

对塔板热量衡算: $V_{n+1} \cdot I_{n+1} + L_{n-1} \cdot i_{n-1} = V_n \cdot I_n + L_n \cdot i_n$

$$V_{n+1} \cdot (\underline{i} + \underline{\gamma}) + L_{n-1} \cdot \underline{i}_{n-1} = V_n \cdot (\underline{i} + \underline{\gamma}) + L_n \cdot \underline{i}_n$$

整理得: $\gamma (V_{n+1} - V_n) = i (V_n + L_n - V_{n+1} - L_{n-1}) \dots\dots(2)$

(1)式代入(2)式右边: $\gamma (V_{n+1} - V_n) = 0$, $V_{n+1} = V_n$, 代入(1)得: $L_{n-1} = L_n$ 得证



3)举例: 乙醇—水体系 \rightarrow 100%乙醇饱和液体汽化潜热: $r_1 = 3.93 \times 10^4$, kJ/kmol
 100%水的饱和液体汽化潜热: $r_2 = 4.07 \times 10^4$, kJ/kmol } 两者接近
 苯—甲苯体系 \rightarrow 100%苯的饱和液体汽化潜热: $r_3 = 3.08 \times 10^4$, kJ/kmol
 100%甲苯饱和液体汽化潜热: $r_4 = 3.33 \times 10^4$, kJ/kmol } 两者接近
 假设④ 基本成立

(2)恒质量流 如被分离各组分摩尔汽化潜热(kJ/Kmol)相差较大, 而单位质量液体汽化潜热(kJ/kg)很接近, V 和 L 取质量流量, 采用恒质量流假设进行精馏计算

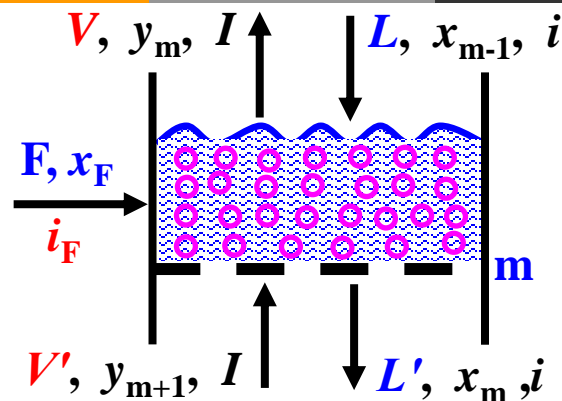
(3) 精馏段与提馏段汽液流量间关系

① 两段汽液流量标识

精馏段与提馏段间有加料板，两段汽液流量不一定相等

V 、 L — 表示精馏段各板上升汽相量和下降液相量

V' 、 L' — 表示提馏段各板上升汽相量和下降液相量



② 两段汽液流量间关系

m板物料衡算: $F + V' + L = V + L'$ (1) (1) × I 得: $FI + V'I + LI = VI + L'I$... (3)

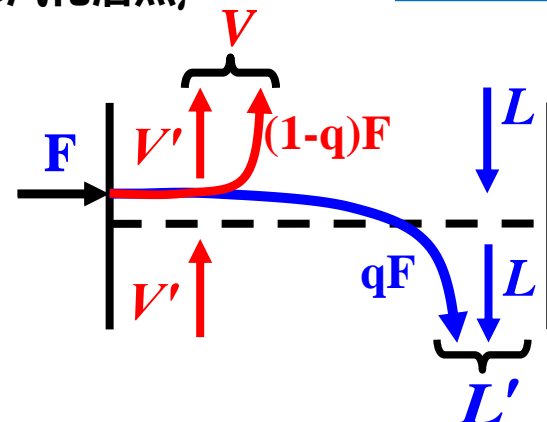
m板焓衡算: $F i_F + V' I + L i = V I + L' i$... (2) (3) - (2) 得: $F(I - i_F) + L(I - i) = L'(I - i)$

整理得: $F(I - i_F) = (L' - L)(I - i)$, $\frac{I - i_F}{I - i} = \frac{L' - L}{F} = \frac{1 \text{ kmol 原料变成饱和蒸汽所需热量}}{\text{饱和液体的摩尔汽化潜热}} \Rightarrow q$ 进料中的液体比例

$L' - L = qF$, $L' = L + qF$ 每 kmol 进料, 使提馏段增加的液体 kmol 数

(1)/F 得: $1 + \frac{V'}{F} + \frac{L}{F} = \frac{V}{F} + \frac{L'}{F}$, $1 + \frac{L - L'}{F} = \frac{V - V'}{F}$

$\frac{V - V'}{F} = 1 - q$ $V = V' + (1 - q)F$ 每 kmol 进料, 使精馏段增加的汽体 kmol 数



(4)进料热状态 q (Feed condition)

①过冷液体进料, $i_F < i$, $q_F = \frac{I - i_F}{I - i} = \frac{\text{显热} C_{pL}(t_b - t_F) + \gamma}{\gamma} = \frac{C_p(t_b - t_F)}{\gamma} + 1 > 1$, $t_F < t_b$

②饱和液体进料, $i_F = i$, $q_F = \frac{I - i_F}{I - i} = \frac{\gamma}{\gamma} = 1$, $t_F = t_b$

③汽液混合进料, $i < i_F < I$, 不等式各项同减 I , $(i - I) < (i_F - I) < (I - I)$, $-(I - i) < -(I - i_F) < 0$

不等式各项同乘 $(-)$, $(I - i) > (I - i_F) > 0$, 不等式各项同除 $(I - i)$: $\frac{I - i}{I - i} > \frac{I - i_F}{I - i} > 0$, $1 > q_F > 0$

④饱和蒸汽进料, $i_F = I$, $q_F = \frac{I - i_F}{I - i} = \frac{I - I}{\gamma} = 0$

⑤过热蒸汽进料, $i_F > I$, $q_F = \frac{I - i_F}{I - i} = \frac{I - [I + C_{pG}(t_F - t_b)]}{\gamma} = \frac{-C_{pG}(t_F - t_b)}{\gamma} < 0$



7.4.1.4 操作线方程——相邻两塔板间汽、液浓度间定量关系

(1) 精馏段操作线 (Rectifying line)

取塔顶包括全凝器至精馏段第 n 块板下方截面为控制体，对轻组分衡算：

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

泡点回流： $L = RD$, $V = L + D = (R + 1)D$

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

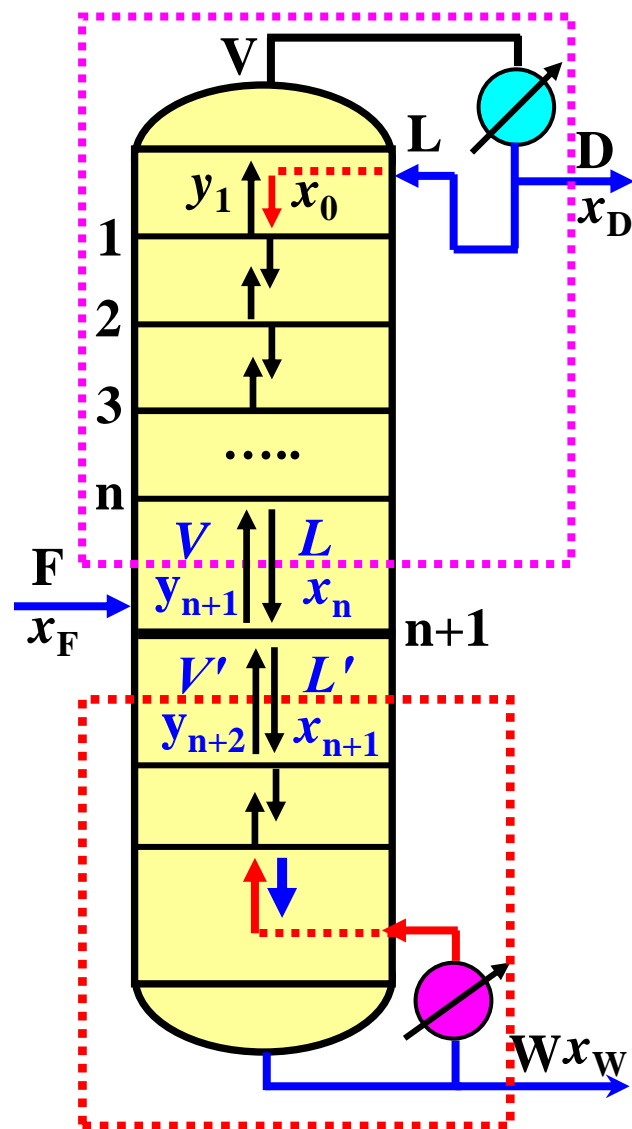
精馏段操作线方程
(两塔板间汽液组成)

(2) 提馏段操作线 (Stripping line)

取塔釜包括再沸器至提馏段第 $n+1$ 块板下方截面为控制体，对轻组分衡算：

$$L' x_{n+1} = V' y_{n+2} + W x_W \quad y_{n+2} = \frac{L'}{V'} x_{n+1} - \frac{W}{V'} x_W$$

提馏段操作线方程



(3)操作线方程图示(Construction of operating lines)

①精馏段操作线(两点式)

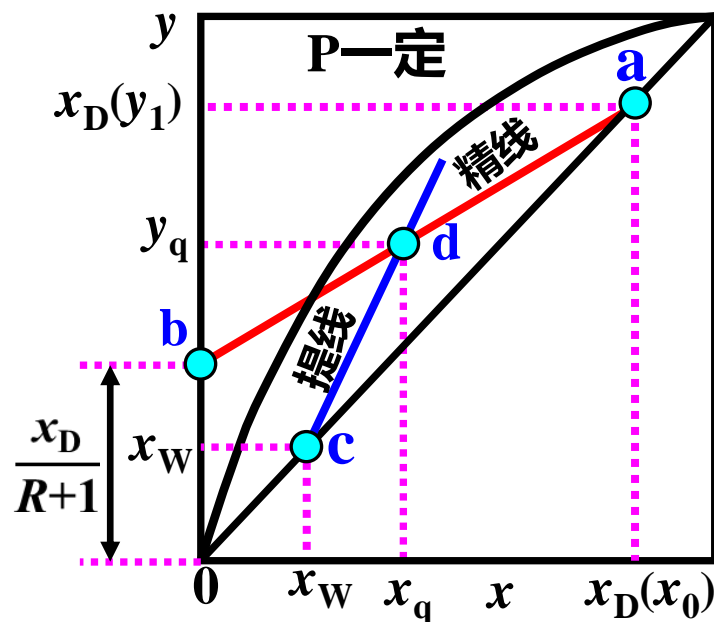
- 当 $n=0$, $x_n=x_0=x_D$, $y_1=\frac{L}{V}x_0+\frac{D}{V}x_D=\frac{(L+D)x_D}{V}=x_D$

第一板上方汽液浓度 $a(x_D, x_D)$ 是精线与对角线的交点

- 当 $x_n=0$, 代入精线: $y_{n+1}=\frac{R}{R+1}0+\frac{x_D}{R+1}=\frac{x_D}{R+1}$

精线与y轴交点坐标为b点 $[0, x_D/(R+1)]$

- 连接a、b两点坐标, 画出精馏段操作线



②提馏段操作线(点斜式)

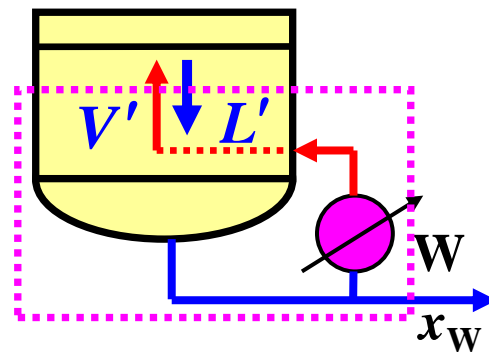
- 对塔底作物料衡算 $L'=V'+W$, $L'-W=V'$

- 当 $x_n=x_W$ 代提线: $y_{n+1}=\frac{L'}{V'}x_W-\frac{W}{V'}x_W=\frac{L'-W}{V'}x_W=x_W$

(x_W, x_W) 是提馏段操作线与对角线的交点 C

- 由点C坐标和斜率 (L'/V') 画提线, 与精线交于d点 (x_q, y_q)

- 精线与提线交点d的坐标, 随两线斜率 (L/V) 和 (L'/V') 而变



(4) q线方程 (Feed line)

1) 求q线方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{精线: } y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \xrightarrow{\times V} Vy = Lx + Dx_D \dots\dots ① \\ \text{提线: } y = \frac{L'}{V'}x - \frac{W}{V'}x_W \xrightarrow{\times V'} V'y = L'x - Wx_W \dots\dots ② \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{两线交点坐标}(x_q, y_q) \\ \text{同时满足两方程①②} \end{array}$$

$$②-① \text{得: } (V'-V)y_q = (L'-L)x_q - (Wx_W + Dx_D)$$

$$-(1-q)F y_q = qF x_q - F x_F, \text{ 同除 } F(q-1)$$

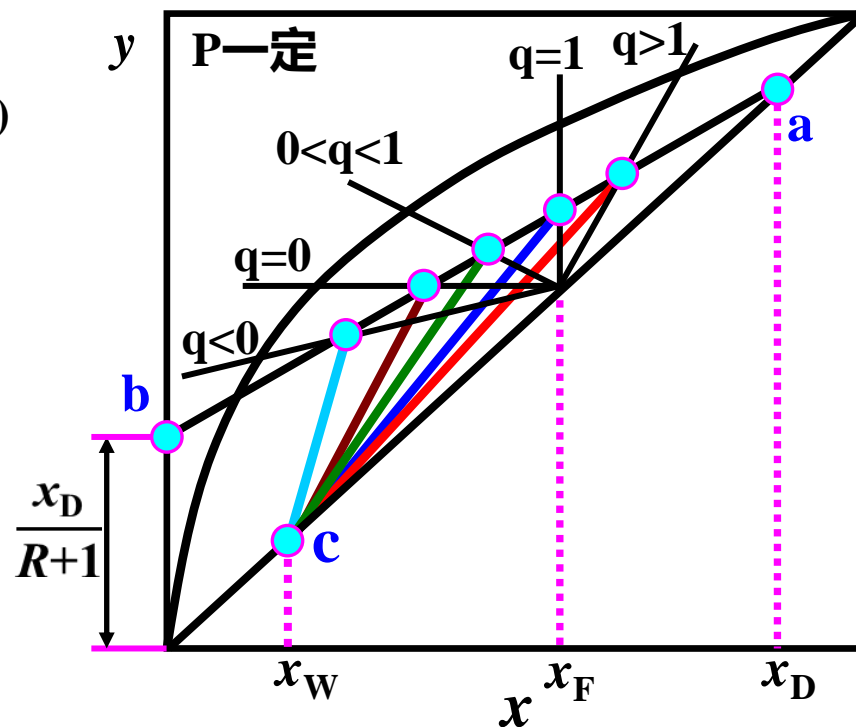
$$y_q = \frac{q}{q-1}x_q - \frac{x_F}{q-1} \quad \boxed{\text{q线方程}}$$

当 $x_q = x_F, y_q = x_F$, q线经过 (x_F, x_F) 点

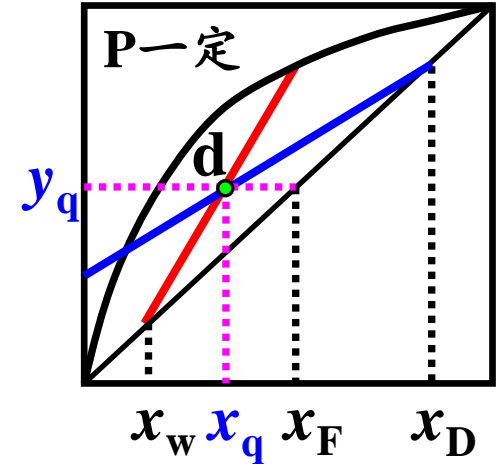
2) 五种q线图示

状态	q线斜率	状态	q线斜率
① $q > 1$,	$[q/(q-1)] > 0$	④ $q = 0$,	$[q/(q-1)] = 0$
② $q = 1$,	$[q/(q-1)] \rightarrow \infty$	⑤ $q < 0$,	$[q/(q-1)] > 0$
③ $0 < q < 1$,	$[q/(q-1)] < 0$		

3) 三线共点: 精馏线与提馏线交点随q值而变, 精线、提线、q线共点

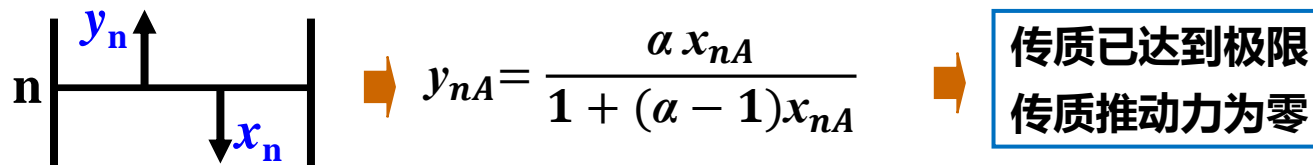


[例6] 二元混合物在常压连续精馏塔内进行分离，进料为饱和蒸汽(或饱和液体)，其中轻组分含量为**0.5**摩尔分率，回流比为**3**，提馏段操作线斜率为**1.25**，截距为**-0.0187**，求 x_D 。已知: $x_F=0.5$, $R=3$, 提线 $y=1.25x-0.0187$

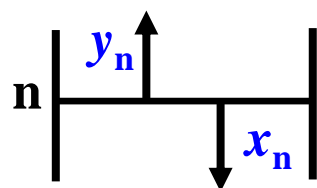


7.4.1.5 理论板与总板效率

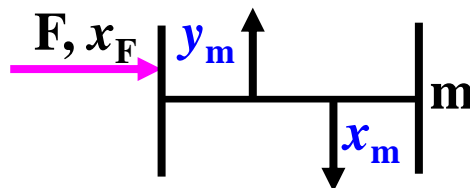
(1) **理论板(Ideal plates)**——离开某塔板的汽液相呈**平衡状态**，则该塔板为一块理论板



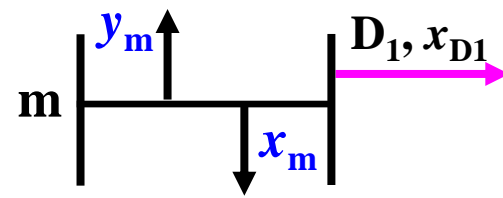
①理论板有
三种情况



(a) 无进料、无出料



(b) 有进料、无出料



(c) 无进料、有出料

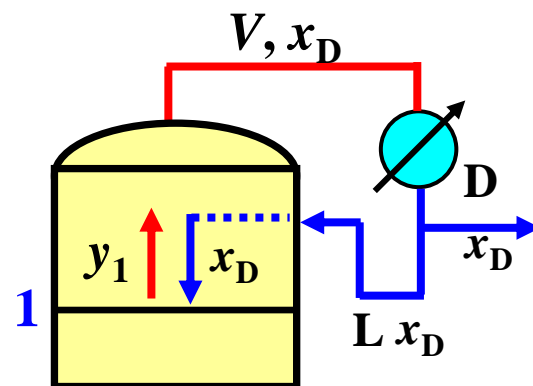
②理论板是假想操作状况，实际操作达不到

(2) **全塔理论板数 N_T** (Number of ideal plates)

为完成精馏分离任务 x_D 、 x_W 所需的理论总板数

①逐板计算法 (从塔顶开始)

a) 塔顶全凝器，泡点回流： $y_1 = x_D$ (注：有可能是冷液回流)



b) 离开第1理论板汽液浓度满足相平衡关系 由 $y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1}$, 算出 $x_1 = \frac{y_1}{\alpha - (\alpha - 1)y_1}$

c) 离开第1板 x_1 与离开第2板 y_2 满足精馏操作线关系 $y_2 = \frac{R}{R+1}x_1 + \frac{x_D}{R+1}$, $x_2 = \frac{y_2}{\alpha - (\alpha - 1)y_2}$

d) 重复计算: $y_1 = x_D \xrightarrow{\text{平衡线}} x_1 \xrightarrow{\text{精线}} y_2 \xrightarrow{\text{平衡线}} x_2 \xrightarrow{\text{精线}} y_3 \dots$

e) 直至 $x_n < x_q$, 第n块理论板为进料板, 精馏段所需理论板数为: n-1

f) 此后改用平衡线与提馏线求理论板数

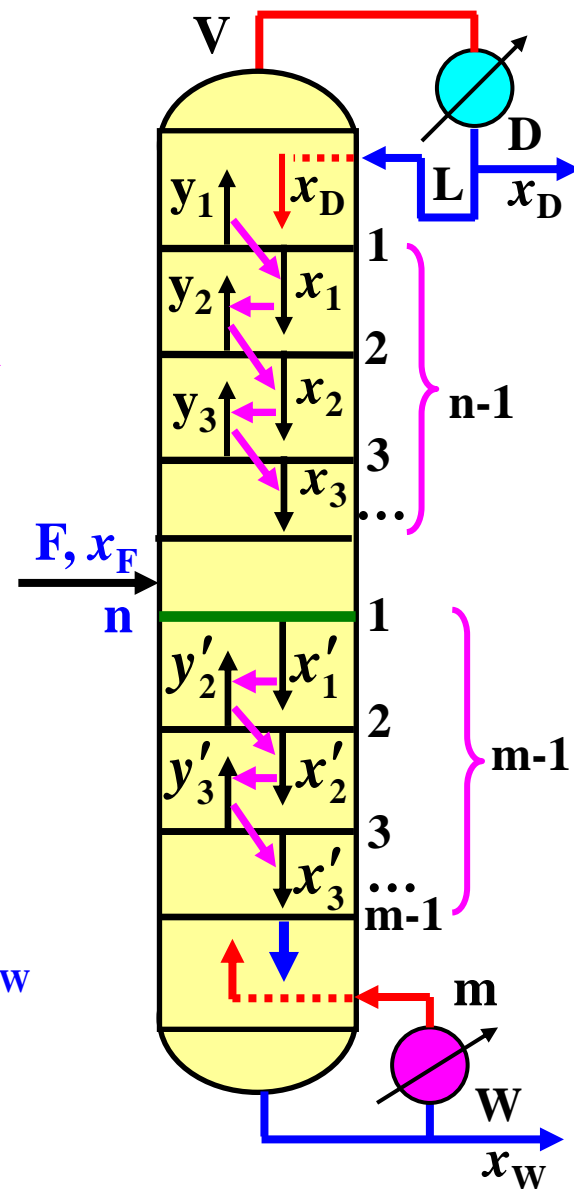
g) 将 x_n 赋值给离开提馏段第1板液相浓度: $x_1' = x_n$

h) 离开第1板 x_1' 与离开第2板 y_2' 满足提线关系 $y_2' = \frac{L'}{V'}x_1' - \frac{W}{V'}x_W$

i) 离开第2板汽液相浓度满足相平衡关系 $x_2' = \frac{y_2'}{\alpha - (\alpha - 1)y_2'}$

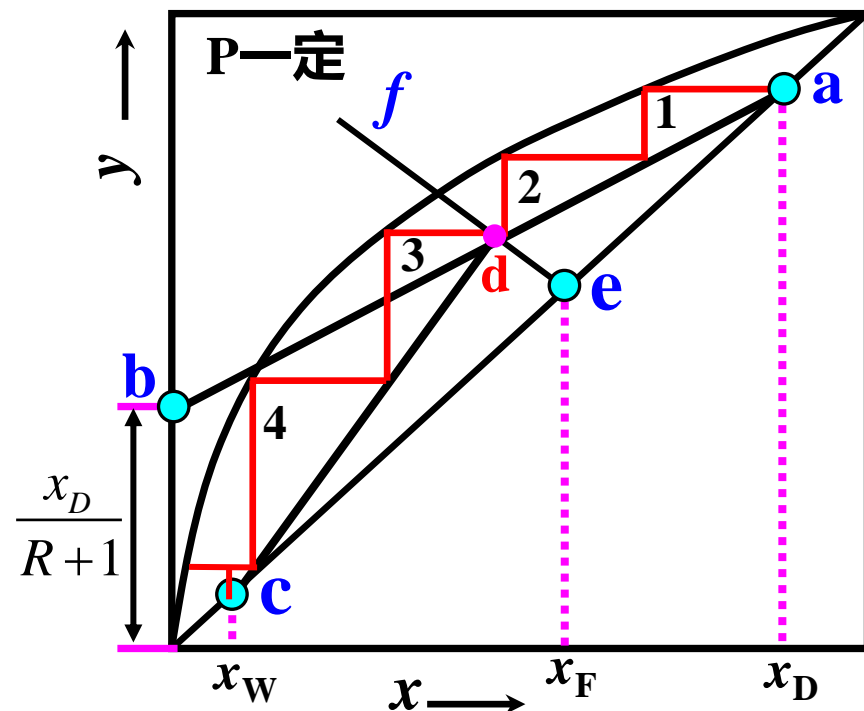
j) 重复计算: $x_1' \xrightarrow{\text{提线}} y_2' \xrightarrow{\text{平衡线}} x_2' \xrightarrow{\text{提线}} y_3' \dots$ 直至 $x_m < x_W$

k) 再沸器相当于一块理论板m, 提馏段所需板数: m-1

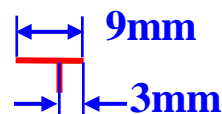


②M.T.图解法

- 由VLE数据画出平衡线
- 在 $x=x_D$ 作垂线，交对角线a点
- 在y轴定截距得b点，联接ab得精线
- 在 $x=x_F$ 作垂线，交对角线e点
- 过e点作斜率 $[q/(q-1)]$ 的q线ef交精线于d点
- 作垂线 $x=x_W$ ，交对角线c点，联接cd得提线
- 从a点开始，在精线和平衡线之间作水平线和垂直线组成的梯级



- 梯级跨跃d点，改平衡线和提线间画梯级，直至梯级垂线浓度 $\leq x_W$
- 每个梯级代表一块理论板，梯级总数即理论板总数，可带小数(4.3块)



- 回流 _____ 。 8. 精馏与蒸馏的区别是什么？
- 精馏操作线是直线来源于什么假设？
- 恒摩尔流假设的主要依据？ 精馏段和提馏段的汽液相摩尔流率是否相等？

(3)总板效率(Overall plate efficiency)

①实际板(Actual plates)

离开某板的汽、液
相浓度未达到平衡



实际板存在一个板
效率, 即**单板效率**
 $\eta_M < 100\%$



实际生产精馏塔所需
实际板数 N_P > **理论塔板数** N_T

②总板效率(全塔效率) E_T

$$E_T = \frac{N_T(\text{全塔理论板数})}{N_P(\text{全塔实际板数})} \quad (70\% \sim 90\%)$$



影响因素: 体系、物性, 塔板
类型、结构、操作状况等有关

③等板高度HETP—与一块理论板相当的填料层高度

$$HETP = \frac{H(\text{填料层高层})}{N_T(\text{理论塔板数})} \quad (\text{m/板}) (< 1)$$



影响因素: 填料类型, 材质与
尺寸, 体系物性, 操作条件, 及
塔设备尺寸等

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述

7.2 双组分物系的汽液相平衡

7.3 双组分简单蒸馏

7.4 双组份液体连续精馏

7.4.1 精馏原理和过程分析

✓ 7.4.2 连续精馏塔设计型计算

7.4.3 连续精馏塔操作型计算

7.4.4 其它类型连续精馏

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.4.2 连续精馏塔设计型计算

7.4.2.1 设计任务

7.4.2.2 计算内容

7.4.2.3 进料状态 q 确定

7.4.2.4 回流比 R 的选择

7.4.2.5 最佳进料板位置确定

7.4.2.6 全回流与最小理论板数

7.4.2.7 吉利兰关联法

7.4.2 连续精馏塔设计型计算 (根据分离要求, 选择精馏操作条件, 计算理论塔板数)

7.4.2.1 设计任务

- ①已知条件:
- 分离体系
 - 进料量 F 及组成 x_F
 - 塔顶塔底产品要求 x_D 、 x_W
 - 产品回收率 η
- ②求:
- 塔顶塔底产品量 D 、 W
 - 进料位置及总理论板数 N_T

7.4.2.2 计算内容

- ①进料状态 q 的选定
- ②回流比 R 的选定
- ③全塔物料衡算, 求 D 、 W 、 V 、 L 、 L' 、 V' 塔径 D_T 等
- ④最佳进料板位置确定
- ⑤确定精馏段、提馏段的理论板数
- 逐板计算
 - M.T.图解法
 - ASPEN模拟计算与优化
- ⑥全塔热量衡算, 求:
- 进料预热器的预热量 Q_F 及换热面积 A_F
 - 塔顶冷凝器的冷凝量 Q_C 及换热面积 A_C
 - 塔釜再沸器的加热量 Q_R 及换热面积 A_R

7.4.2.3 进料状态 q 确定

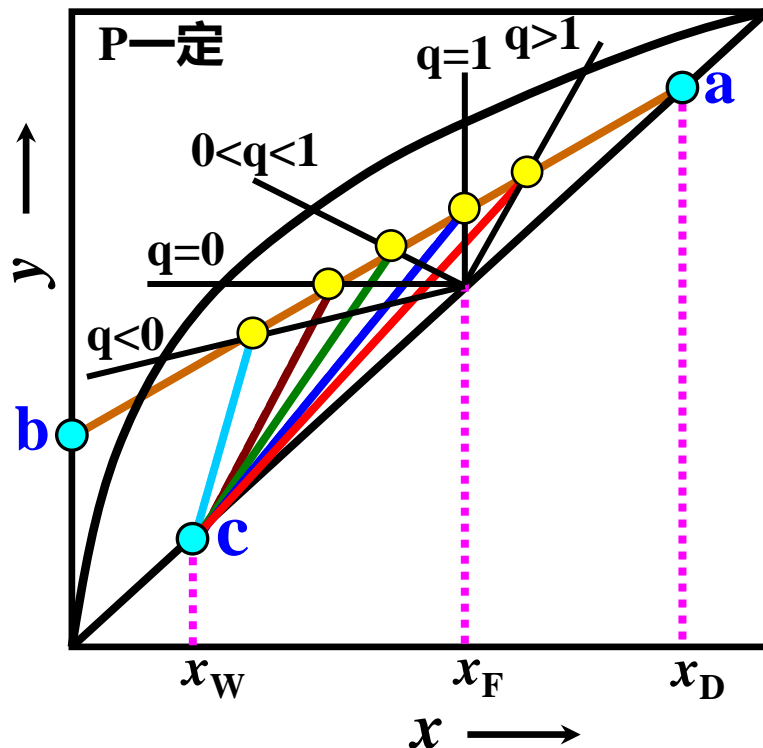
(1) q 对 N_T 影响(R 恒定)

$$R \text{ 恒定 } \begin{cases} y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1} & q \text{ 与精线斜率无关} \\ & \text{不影响精线位置} \\ y = \frac{L'}{V'}x - \frac{W}{V'}x_W & q \text{ 与 } L'、V' \text{ 有关} \\ & \text{影响提线相对位置} \end{cases}$$

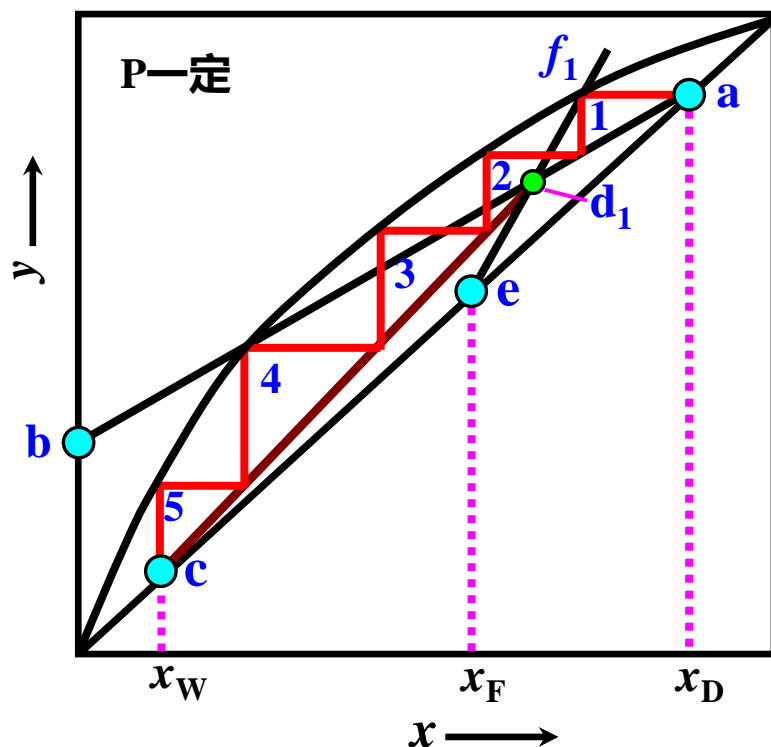
① $q \uparrow, (L'/V') \downarrow$, 三线交点往 x 增大方向移动, 提线远离平衡线, 完成同样分离任务 $x_D、x_W$, 所需 N_T 就越少, 过冷进料 N_T 最少

② $q \downarrow, (L'/V') \uparrow$, 提线向平衡线靠拢, 完成同样分离任务所需 N_T 越多。进料前预热或部分汽化, 所需 N_T 就越多

【例11】在分离要求和回流比一定时, _____ 状况进料所需的总理论板数最少。

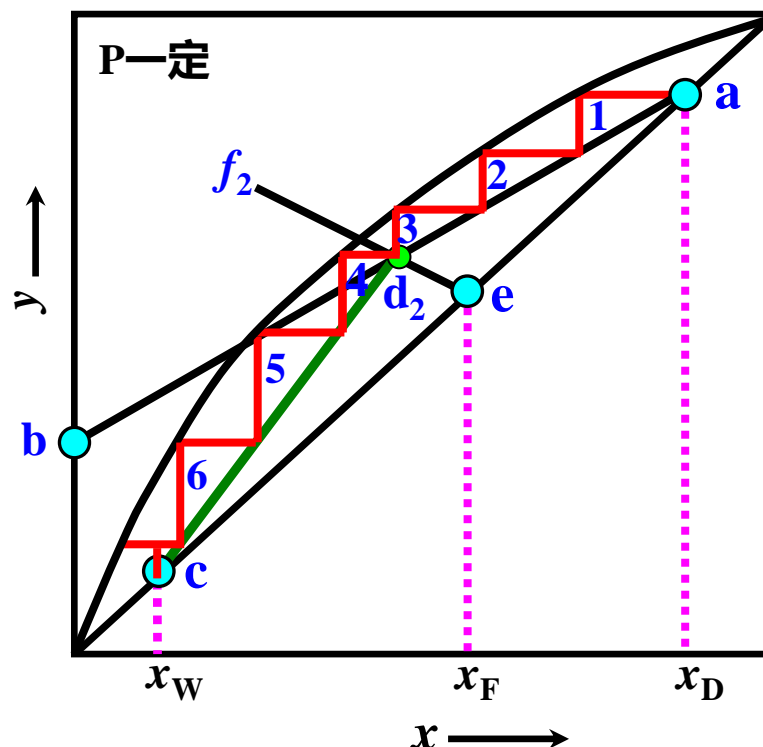


③ 过冷液体与汽液混合进料 N_T 比较



当 $q > 1$ 时: q线 ef_1 , 提线 cd_1

由M.T.图解法得: $N_{T1} = 5$



当 $0 < q < 1$ 时: q线 ef_2 , 提线 cd_2

由M.T.图解法得: $N_{T2} = 6.4$

结论: $q \uparrow, N_T \downarrow$; $q \downarrow, N_T \uparrow$

(2) q 与 N_T 及能耗 Q 三者间的关系

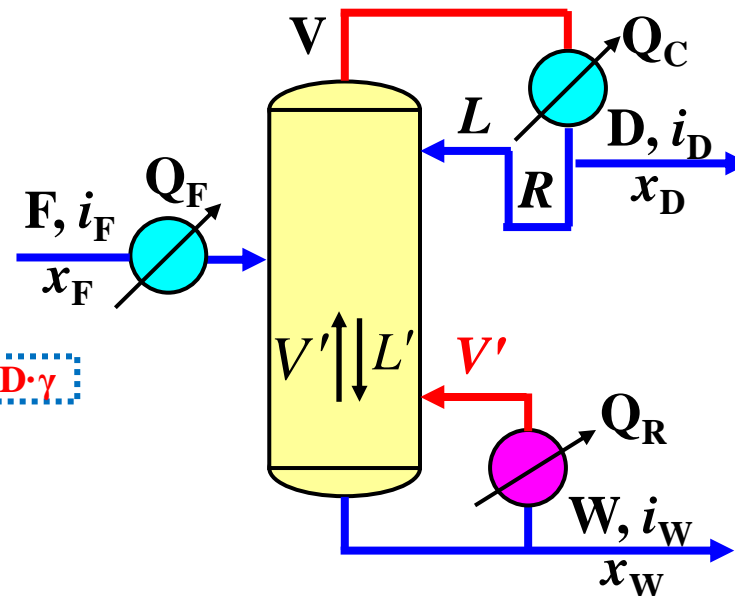
1) 精馏操作的核心是回流

- 塔顶冷凝形成液体回流 L
- 塔底供热产生蒸汽回流 V'

2) 全塔热衡：连续操作 $F, i_F, D, i_D, W, i_W, R$ 恒定

$$F \cdot i_F + Q_F + Q_R = D \cdot i_D + W \cdot i_W + Q_C \quad (R+1)D \cdot \gamma$$

进料焓	预热器 供热量	再沸器 供热量	塔顶 产品焓	塔底 产品焓	全凝器 冷凝热
(定值)	$Q_F + Q_R = \text{定值}$		(定值)		



① 若进料温度增高 ($q \downarrow, Q_F \uparrow$)

进料供热 $Q_F \uparrow$, $q \downarrow$, 塔釜供热 Q_R 就 \downarrow , 回流蒸汽 $V' \downarrow$,
提线斜率 (L'/V') \uparrow , 提线向平衡线靠拢, 理论板数 $N_T \uparrow$

$$V' \downarrow = V - (1 - q \downarrow)F$$

$$y = \frac{L'}{V'} x - \frac{W}{V'} x_W$$

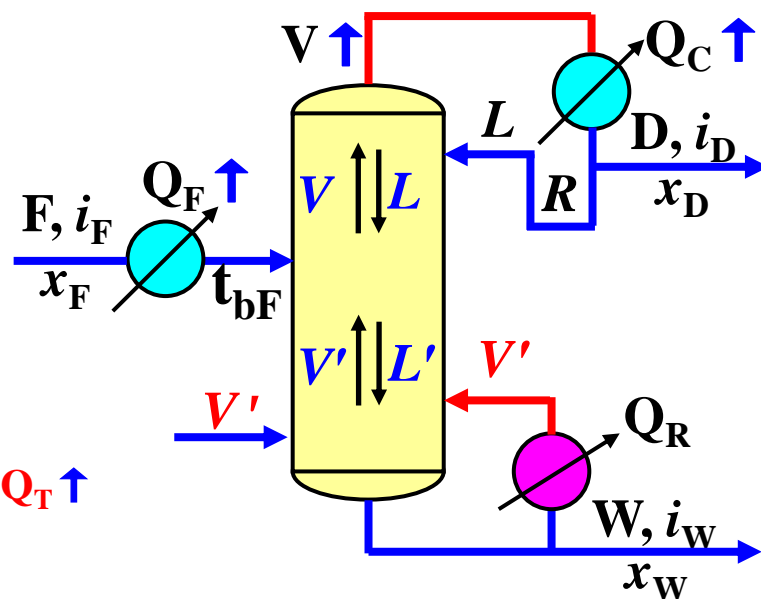
② 若进料温度变低 ($q \uparrow, Q_F \downarrow$)

a) 两操作线交点坐标升高, 提线越远离平衡线, $N_T \downarrow$, 塔高 $H \downarrow$

b) 塔釜再沸器供热量 $Q_R \uparrow$, 加热面积 A_R 或蒸汽温度 $T_S \uparrow$

c) 塔釜产生回流蒸汽量 $V' \uparrow$, 提馏液相量 L' 均 \uparrow , 提馏段直径 $D_T \uparrow$

$$D_T = \sqrt{\frac{4V'}{\pi u}}$$

3) 塔釜供热 Q_R 恒定, Q_F 变化对 N_T 和 Q_T 的影响 Q_R 恒定, V' 恒定, 进料供热增大 $Q_F \uparrow (q \downarrow)$ $V' + (1-q \downarrow)F = V \uparrow$, 塔顶蒸汽量增大 $V \uparrow - D(\text{恒定}) = L \uparrow$, $\frac{L}{D} = R \uparrow$, $\frac{R}{R+1} = \frac{L}{V} \uparrow$ 精线远离平衡线, 向对角线靠拢, 理论塔板数 $N_T \downarrow$ 塔顶冷却量 $Q_C \uparrow = V\gamma = (R+1)D\gamma$, 总能耗 $Q_F \uparrow + Q_C \uparrow + Q_R = Q_T \uparrow$ 

4) 供热量和冷却量施加方式

在连续操作总能耗一定时, 加热量尽可能从塔底输入, 而冷却量尽可能施加在塔顶, 塔釜产生的蒸汽与塔顶回流的液体在全塔内充分接触、热质交换, 充分发挥塔的分离效能

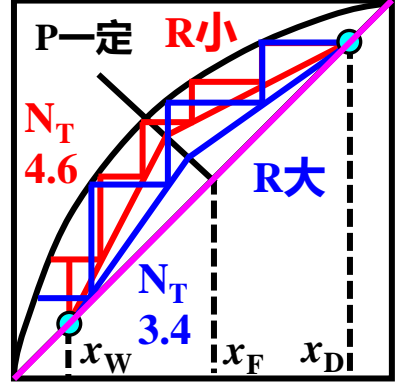
(3) 进料预热作用: 进料预热, 可减轻再沸器供热负荷 Q_R ; 为精馏塔稳定操作, 一般将进料预热至泡点 t_b 进塔

(4) 蒸汽直接进塔: 如前一生产工序来料作为塔进料且为饱和蒸汽 V' , 不必冷凝为饱和液体进塔, 饱和蒸汽可直接从塔中部或从塔底进入塔内

7.4.2.4回流比R的选择 (P, x_F, x_D, x_W, q 恒定, R对 N_T 及能耗影响)

(1) 全回流

- 当R↑, $(L/V)=R/(R+1) \rightarrow 1$, 精线、提线 $\rightarrow y=x$ 靠拢, 气、液相浓度变化均增大, 完成同样分离任务 x_D, x_W , 所需 $N_T \downarrow$, 但总能耗 $Q_T \uparrow$
- 全回流: 当 $R=L/D \rightarrow \infty, D=0$, 塔顶冷凝液全部回流进塔, 无进、出料 $F=W=0$, 操作处于稳定状态, 两操作线与 $y=x$ 重合



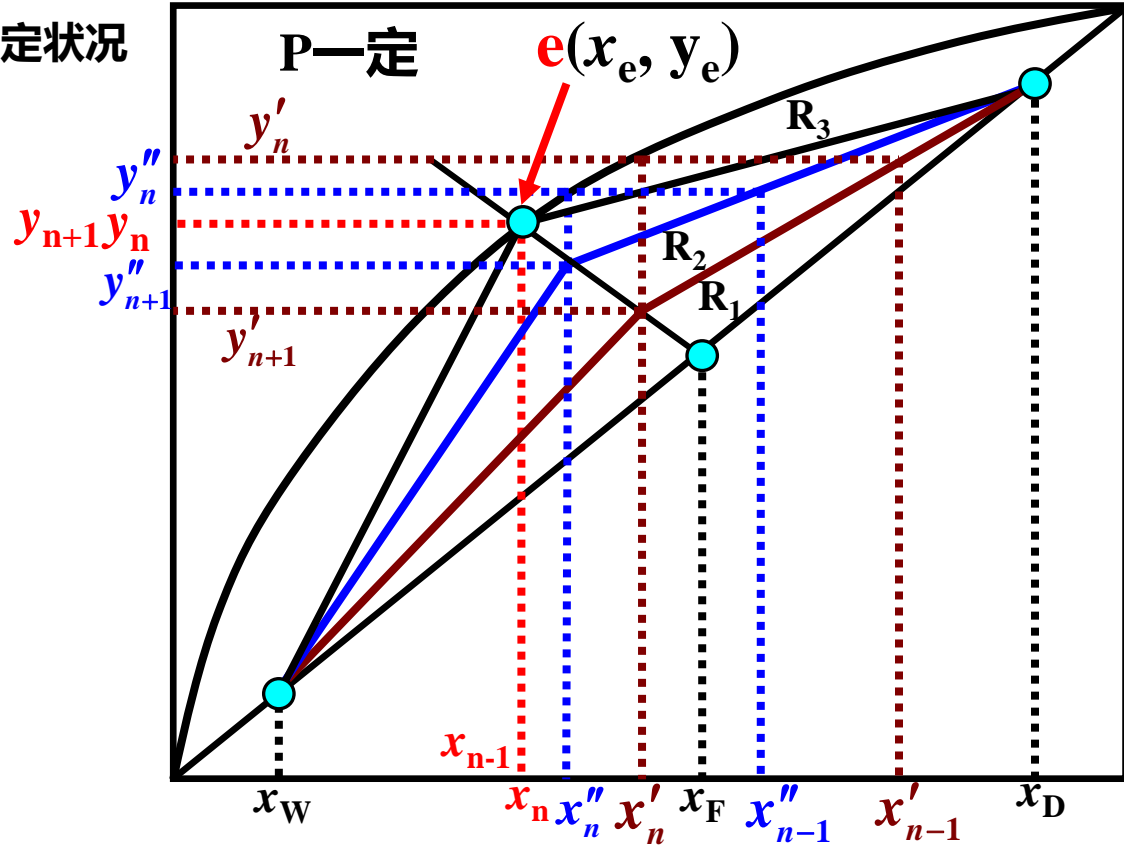
- 全回流用于: 精馏开工阶段, 或生产不稳定状况

(2) 最小回流比 (Minimum reflux ratio)

- 当R↓, 两操作线向平衡线靠拢
- 当R↓到某一数值时, 两操作线平衡相交, 出现4线共点e
- e点 (x_e, y_e) 既满足平衡关系 (x_n, y_n) , 又满足两操作线关系 $(x_{n-1}, y_n), (x_n, y_{n+1})$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_e = x_{n-1} = x_n \\ y_e = y_{n+1} = y_n \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} y_n(y_e) \uparrow \downarrow x_{n-1}(x_e) \\ y_{n+1}(y_e) \uparrow \downarrow x_n(x_e) \end{array} \right| n$$

即: 汽、液相通过该板无浓度变化



●挟紧点e(Intersection, 交叉点)

即使理论板数无穷多，板上流体组成也不能跨越e点组成 x_e ，即 y_e 为精馏时的塔顶极限浓度

●最小回流比 R_{min}

当回流比 R 降到操作线与平衡线首次相交时的回流比

$$\text{最小回流比} \quad \frac{R_{min}}{R_{min} + 1} = \frac{x_D - y_e}{x_D - x_e}, \quad R_{min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e}$$

时精线斜率

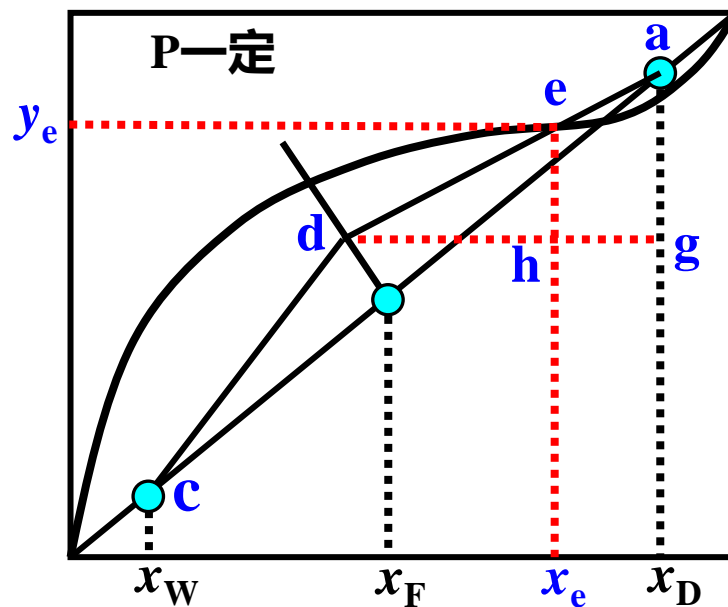
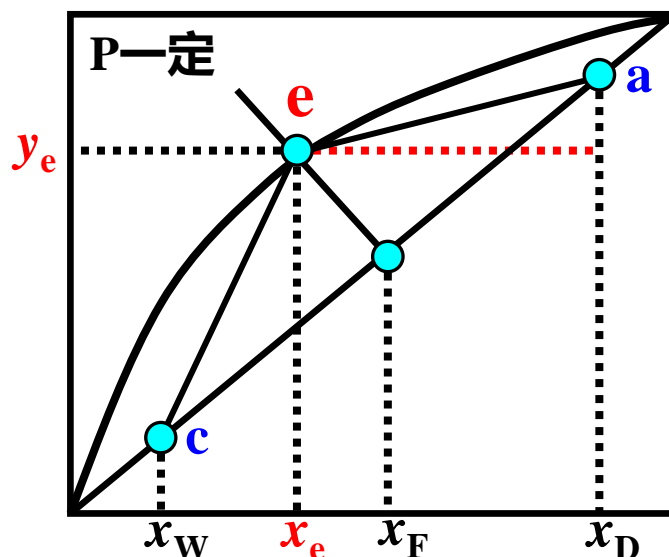
●平衡线上凹

全回流时，操作线与平衡线交于a点

部分回流，操作线与平衡线交于e点

$$\text{最小回流比时精线斜率:} \quad \frac{R_{min}}{R_{min} + 1} = \frac{eh}{hd} = \frac{ag}{gd}$$

此时精馏操作的塔顶极限浓度只能达到 y_e



(3) 最适宜回流比(Optimum reflux ratio)

- 正常精馏操作时, R 不能取 R_{∞} 或 R_{\min} , 否则操作费用无穷大, 或设备费无穷大;
- R 增大, $N_T \downarrow$, 塔高 $H \downarrow$, 设备投资 \downarrow , 但 L 、 V 、 L' 、 V' 均 \uparrow , 塔釜加热量 $Q_R \uparrow$, 塔顶冷凝量 $Q_C \uparrow$, 总能耗 $Q_T \uparrow$, 操作费用 \uparrow ;

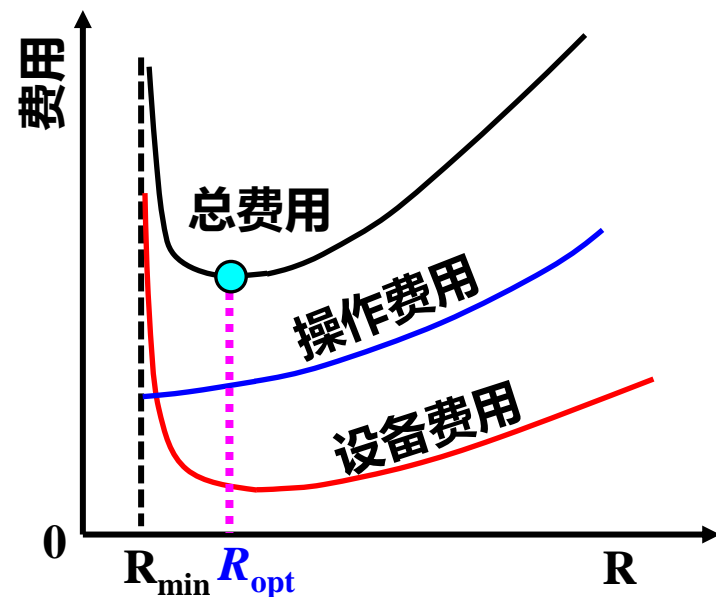
R 再增大, N_T 不再下降, 但塔径、再沸器、冷凝器等的尺寸相应增大, 设备费反而增大。

- R 减小, $N_T \uparrow$, 塔高 $H \uparrow$, 设备投资 \uparrow

- 适宜回流比 R_{opt}

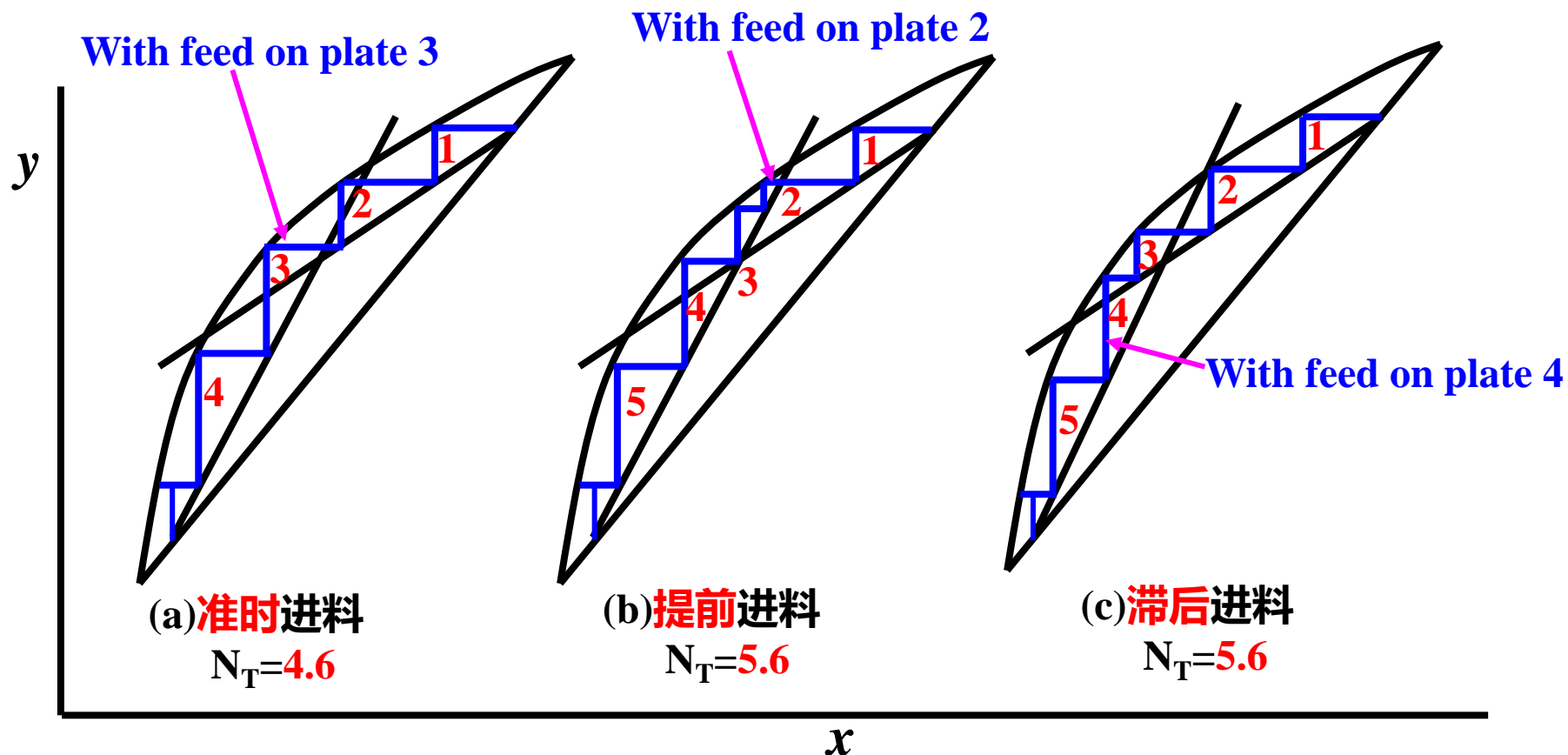
适宜回流比取总费用最小时的回流比

$$R_{\text{opt}} = (1.2 \sim 2) R_{\min}$$



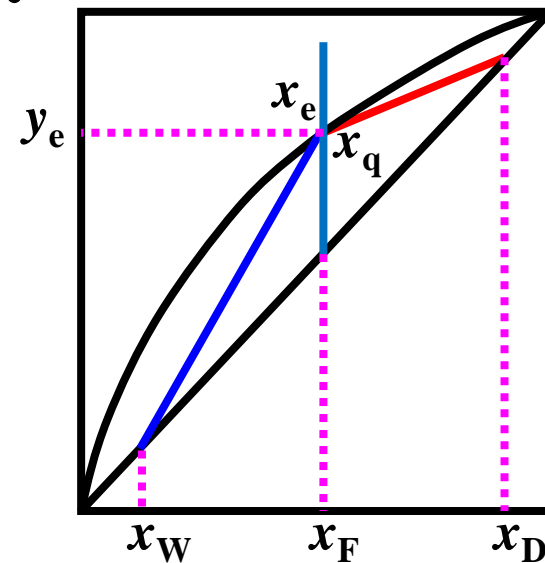
12. 全回流操作通常用于_____。 13. 最小回流比_____。

7.4.2.5 最佳进料板位置确定 (Optimum feed plate location)



最适宜进料位置：进料组成 x_F 应等于或接近两操作线交点横坐标 x_q ，此时 N_T 最少

[例14]：某二元溶液溶液进料组成 $x_F=0.4$ ， $q=1$ ，塔顶全冷器，馏出液组成 $x_D=0.90$ ，塔釜排放液 $x_W=0.10$ ，精馏塔实际塔板数 $N_P=10$ ，体系的相对挥发度 $\alpha=3.0$ 。
求：(1) R_{\min} ；(2)若 R 为 R_{\min} 的5倍，求总板效率 E_T 。



7.4.2.6 全回流与最小理论板数(Minimum number of plates)

(1) 全回流时两操作线均为 $y=x$ ，与对角线重合，无精段、提段之分

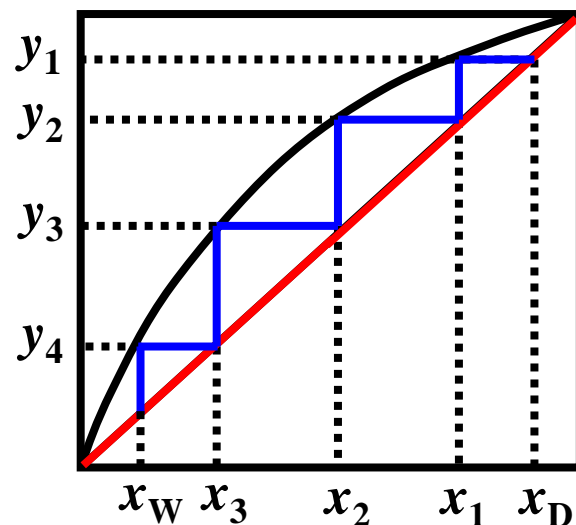
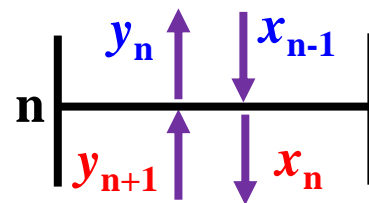
(2) 相邻两板间任一截面，上升蒸汽与下降液体组成相等

$$x_D=y_1, \quad x_1=y_2, \quad x_2=y_3, \quad x_{n-1}=y_n, \quad x_n=y_{n+1} \dots$$

(3) 两操作线离平衡线最远，每块板汽液相组成变化最大 (步幅大)，达到分离要求 x_W 、 x_D 所需 N_T 最少

(4) 全回流理论板数 {

- ① 逐板计算
- ② M.T.图解法
- ③ 芬斯克方程(Fenske equation)✓



(5) 芬斯克方程推导(全回流)

第1板

$$y_{1A} = x_D$$

$$\alpha_1 = \frac{y_{1A}/y_{1B}}{x_{1B}/x_{1B}} = \frac{y_{1A}/(1-y_{1A})}{x_{1A}/(1-x_{1A})} = \frac{x_D/(1-x_D)}{x_{1A}/(1-x_{1A})}$$

$$\frac{x_{1A}}{1-x_{1A}} = \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{x_D}{1-x_D}$$

第2板

$$y_{2A} = x_{1A}$$

$$\alpha_2 = \frac{y_{2A}/y_{2B}}{x_{2B}/x_{2B}} = \frac{y_{2A}/(1-y_{2A})}{x_{2A}/(1-x_{2A})} = \frac{x_{1A}/(1-x_{1A})}{x_{2A}/(1-x_{2A})}$$

$$\frac{x_{2A}}{1-x_{2A}} = \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{x_{1A}}{1-x_{1A}} = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \cdot \frac{x_D}{1-x_D}$$

第3板

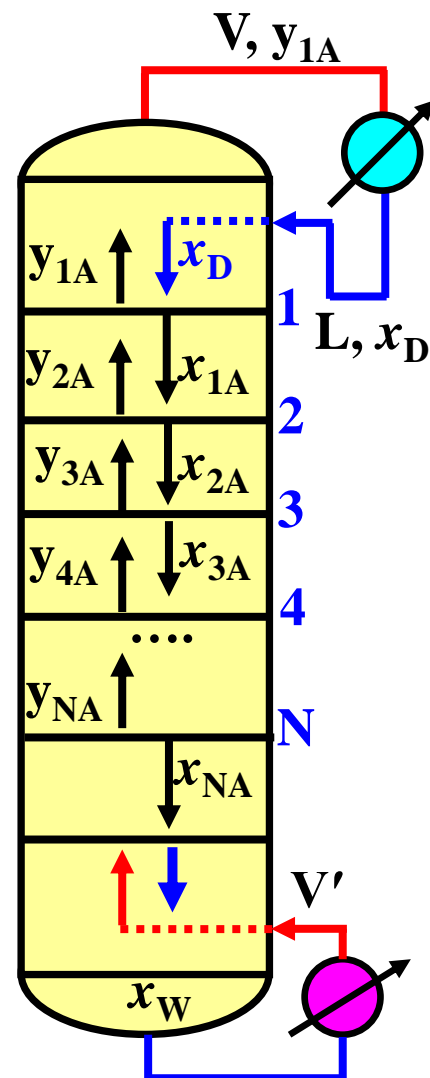
$$y_{3A} = x_{2A}$$

$$\frac{x_{3A}}{1-x_{3A}} = \frac{1}{\alpha_3} \cdot \frac{x_{2A}}{1-x_{2A}} = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \cdot \frac{x_D}{1-x_D}$$

第N板

$$y_{NA} = x_{(N-1)A}$$

$$\frac{x_{NA}}{1-x_{NA}} = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \dots \alpha_N} \cdot \frac{x_D}{1-x_D}$$



取几何平均值: $\alpha = \sqrt[N]{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdots \alpha_N}$ $\Rightarrow \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdots \alpha_N = \alpha^N$

则 $\frac{x_{NA}}{1 - x_{NA}} = \frac{1}{\alpha^N} \cdot \frac{x_D}{1 - x_D}$ $\Rightarrow \alpha^N = \frac{x_D}{1 - x_D} \cdot \frac{x_{NA}}{1 - x_{NA}}$

两边取对数 $N_{min} = \frac{\log \left[\frac{x_D}{1 - x_D} \cdot \frac{1 - x_N}{x_N} \right]}{\log \alpha}$ \Rightarrow 若N板为塔釜 \Rightarrow x_W 代替 x_N

全回流时最少理论板数 $N_{min} = \frac{\log \left[\frac{x_D}{1 - x_D} \cdot \frac{1 - x_W}{x_W} \right]}{\log \alpha}$

芬斯克方程
(适用于 α 变化较小的体系)

N_T 确定: ①逐板算法; ②M.T.图解法; ③吉利兰法

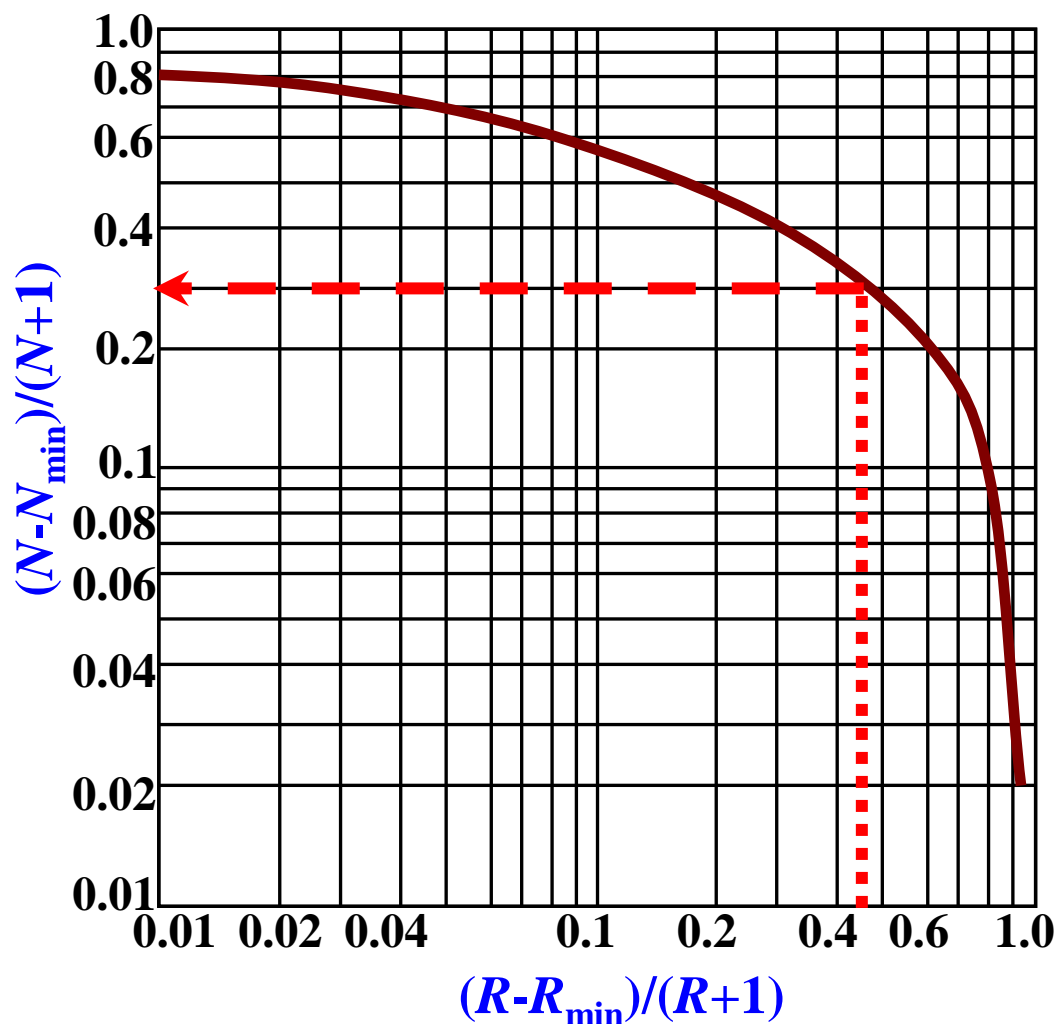
7.4.2.7 吉利兰关联法

吉利兰根据八种体系，在不同精馏条件下实测数据绘制，纯经验法

[例15]：用吉利兰法求取苯-甲苯溶液精馏过程所需理论板数。已知：

$\alpha=2.5$, $q=1$, $x_F=0.30$, $x_D=0.98$,

$x_W=0.05$, $R=5$ 。求： N



第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述

7.2 双组分物系的汽液相平衡

7.3 双组分简单蒸馏

7.4 双组份液体连续精馏

7.4.1 精馏原理和过程分析

7.4.2 连续精馏塔设计型计算

✓7.4.3 连续精馏塔操作型计算

7.4.4 其它类型连续精馏

7.4.3 连续精馏塔操作型计算

(1) 操作型计算命题

精馏塔**设计型**计算是以：精馏段、提馏段理论塔板数为目标

精馏塔**操作型**计算是在设备条件已定的情况下，即精馏段板数 N_R 、提馏段板数 N_S 已知的条件下，改变某些操作条件，预测其它精馏操作结果

已知：{ ①塔结构：全塔总板数 $N_T (N_R、N_S)$ ，进料板位置第 m 块
②体系性质： $\alpha (=1, \approx 1, >1)$
③操作条件： x_F, q_F, R, q_R ，塔顶馏出液采出率 (D/F)

求解：塔顶塔底组成 $x_D、x_W$ ，塔板组成分布 x_i ，塔板温度分布 t_i ，灵敏板 Δt_{\max}

特点：{ ①由于众变量间的**非线性关系**，操作型计算一般要**试差**，
即假设一个 x_D 或 x_W ，再用物衡和逐板计算校核
②**进料位置**(或其它操作条件)一般不满足最优化条件

(2)改变R对精馏结果的影响

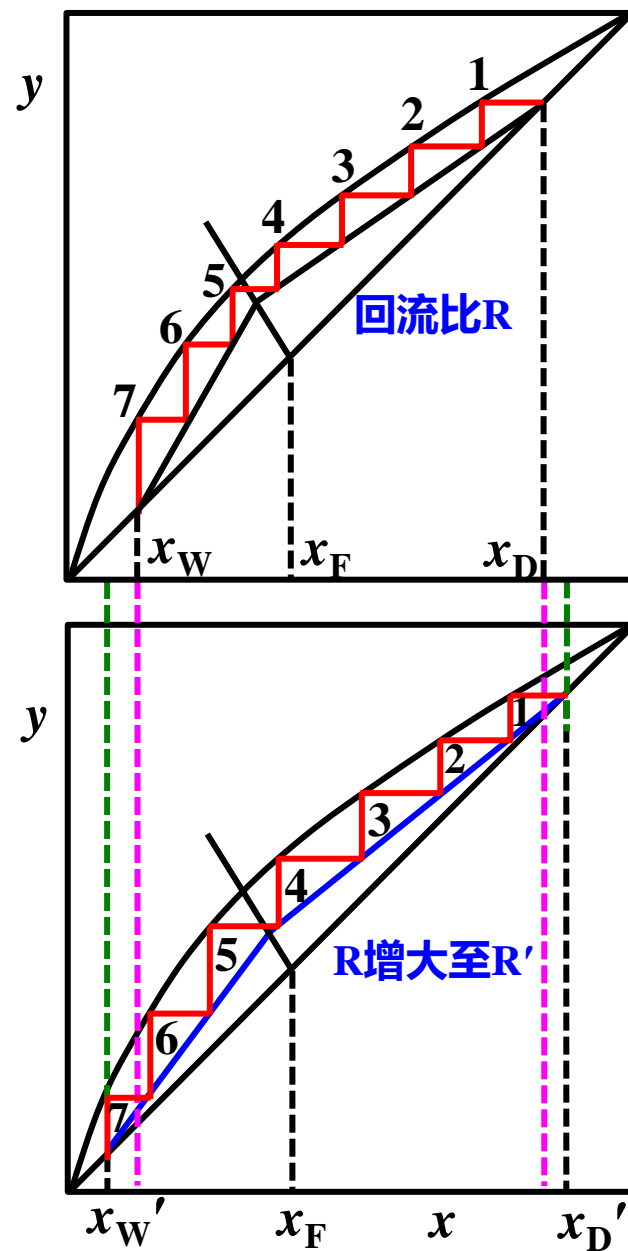
- 设某精馏塔总理论板 $N_T=7$ ，进料位置 $m=5$
精馏段理论板数有： $N_R=m-1=4$
提馏段理论板数有： $N_S=N_T-m+1=3$
- 设回流比为R时塔顶、塔底组成分别为： x_D 、 x_W
- 将回流比为R增大至R'， N_R 、 N_S 不变，新组成 x_D' 、 x_W' 如何变化？(精馏补充思考题119)

①定性讨论法

$R \xrightarrow{\text{增大}} R'$ { 精线斜率(L/V) \uparrow ，精线远离平衡线
提线斜率(L'/V') \downarrow ，提线远离平衡线

完成同样分离任务 x_D 、 x_W ，实际所需 $N_T' \downarrow$ 。现有理论塔板数 $N_T > N_T'$
实际所需塔板数，分离效果更好

{ $x_D \xrightarrow{\text{增大}} x_D'$
 $x_W \xrightarrow{\text{减小}} x_W'$



②定量试差算法

a) 先给定一个 x_W' 值, 物衡:
$$\begin{cases} F=D+W \\ F \cdot x_F = D \cdot x_D' + W \cdot x_W' \end{cases} \Rightarrow x_D' = \frac{x_F - x_W'(1 - D/F)}{D/F}$$

b) 逐板计算: $\begin{cases} \text{先平衡线与精馏线, 后提馏线与衡线} \\ \text{直至最后一块组成 } x_N = x_W', \text{ 否则重新给定 } x_W' \end{cases}$

(3) 改变 x_F 对精馏结果影响

① 提高进料浓度, $x_F \xrightarrow{\text{增大}} x_F'$

$$\begin{cases} x_D \xrightarrow{\text{增大}} x_D' \\ x_W \xrightarrow{\text{增大}} x_W' \end{cases} \quad \begin{aligned} x_D' \uparrow &= \frac{x_F \uparrow - x_W'(1 - D/F)}{D/F} \\ x_W' \uparrow &= \frac{x_F \uparrow - x_D'(D/F)}{1 - D/F} \end{aligned}$$

② 降低进料浓度, $x_F \xrightarrow{\text{减小}} x_F''$

$$\begin{cases} x_D \xrightarrow{\text{减小}} x_D'' \\ x_W \xrightarrow{\text{减小}} x_W'' \end{cases} \quad \begin{aligned} x_D' \downarrow &= \frac{x_F \downarrow - x_W'(1 - D/F)}{D/F} \\ x_W' \downarrow &= \frac{x_F \downarrow - x_D'(D/F)}{1 - D/F} \end{aligned}$$

(4) 塔顶产品浓度 x_D 的限制

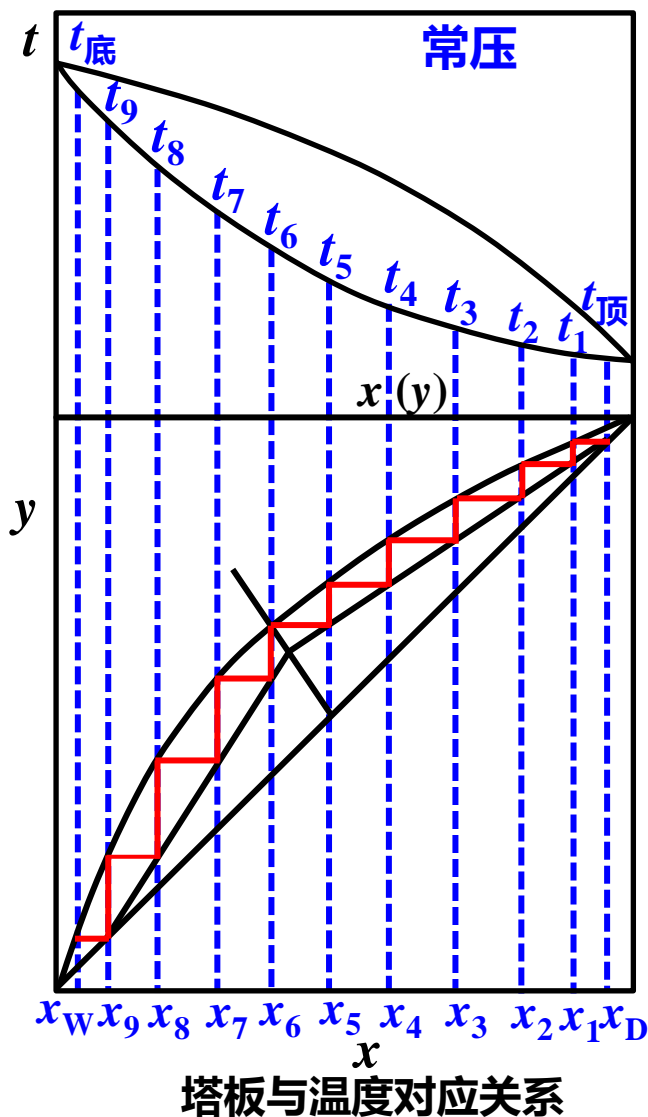
① x_D 提高受精馏塔分离能力限制。当 N_T 一定, 即使 R 增至 ∞ (全回流) 时, x_D 也有确定的最高极限值, 而实际生产操作的回流比不可能超过此极限值。

② x_D 提高受全塔物料衡算的限制。增大 R 可提高 x_D , 但极限值为: $x_D = F x_F / D$, $x_W = 0$, 即轻组分全部从塔顶采出。当 N_T 一定, 即使 R 很大, 也只能趋近于此极限值。若 $x_D = F x_F / D > 1$, 则 x_D 的极限值只能取 1, 此时 $x_W \neq 0$ 。

③ 回流比与能耗。操作 $R \uparrow$, 塔釜蒸发量 $Q_R \uparrow$ 和塔顶冷凝量 $Q_C \uparrow$, 这些量受到塔釜再沸器传热面积 A_R 和塔顶冷凝器传热面积 A_C 的限制。

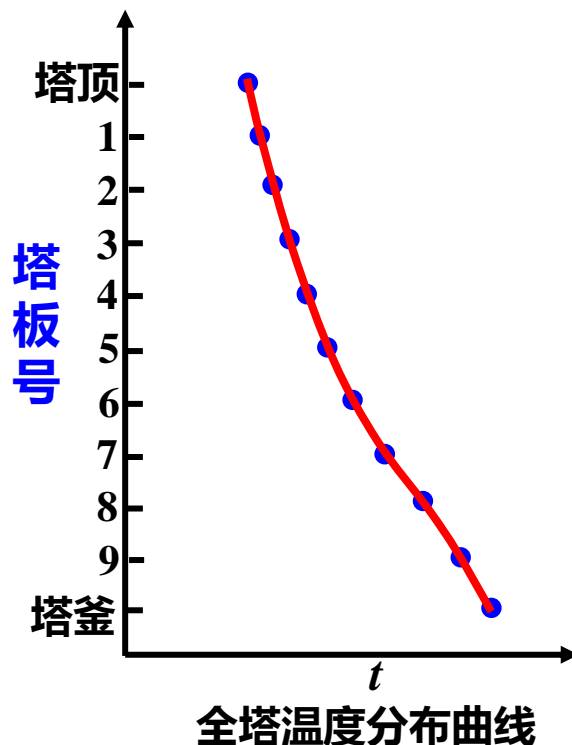
④ 产品纯度与采出率。为提高产品纯度, 在精馏操作中须选用适宜的采出率 D/F
当采出率 $D/F > x_F$ 时 (轻组分从塔顶采出多), 塔底产品 x_W 容易达到高纯度;
当采出率 $D/F < x_F$ 时 (重组分从塔顶采出少), 塔顶产品 x_D 容易达到高纯度。

(5) 精馏塔的温度分布



①塔板温度与塔板总压及组成关系。精馏塔内，各塔板上溶液的泡点 t_i 与板总压 P_i 及物料组成 x_i 有关，因而从塔顶至塔底形成沿塔板的温度分布、压力分布和组成分布。

②对常压或加压精馏，各板的总压 P_i 差别不大，形成全塔温度分布 t_i 的主要原因是各板组成 x_i 不同。如左图所示。

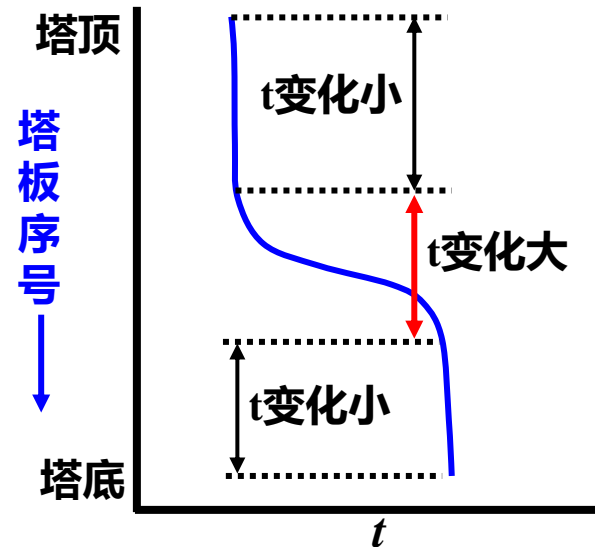


③对减压精馏，蒸汽每经过一块塔板有一定压降 ΔP_i ，如果塔板数较多，塔顶与塔底总压强差 ΔP_T ，可能是塔顶绝对压强 $P_{顶}$ 的好几倍。因此，各板组成 x_i 与各板总压 P_i 的差别，都是影响全塔温度分布 t_i 的重要原因。对减压精馏，各板总压 P_i 影响往往更大。

(6) 灵敏板

①**温度变化，预示组成变化**。正常操作时的精馏塔若受到某些外界因素干扰(如 R 、 x_F 波动等)，全塔各板组成 x_i 将发生波动，全塔的温度分布 t_i 也将发生变化，可用测量温度的方法，预示塔顶馏出液组成 x_D 和塔釜液相组成 x_W 的变化。

②**塔顶与塔底段温度变化小、组成变化大**。在高纯度分离时，在塔顶(或塔底)相当高的一个塔段内温度变化很小，典型的温度分布曲线如右图所示。当塔顶温度有了可察觉的变化，馏出液组成的波动早已超出允许的变化范围。

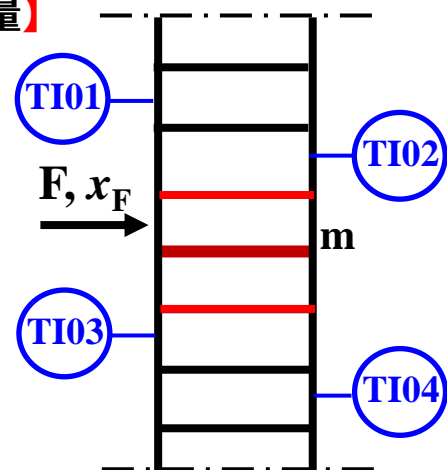


高纯度分离全塔温度分布

【例：乙苯~苯乙烯在8kPa下减压精馏，当塔顶馏出液中乙苯含量由99.9%降至90%时，泡点温度仅变化0.7℃。高纯度分离时，一般不用测量塔顶温度的方法控制馏出液质量】

③**灵敏板概念**。在精馏段或提馏段的某些塔板上，温度对外界干扰因素的反映较灵敏，温度变化较为显著，称为**灵敏板**。

④**感温元件安置**。将感温元件安置在灵敏板上，可较早地察觉精馏操作所受的干扰；灵敏板靠近进料板，但又须与进料板有一定间隔，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，及时采取调节手段，稳定馏出液的组成。



⑤**灵敏板位置的确定**。常压101.3kPa下，苯~甲苯体系在具有22块塔板的精馏塔进行分离，已知分别在回流比R=2和R=2.5时各塔板的液相组成，试确定精馏过程灵敏板位置。

两种回流比下塔板组成分布

塔板序号	R=2 液相组成 x	R=2.5 液相组成 x
1	0.95201	0.99098
4	0.77169	0.93937
7	0.51102	0.74888
10	0.37352	0.45557
13	0.3145	0.33978
16	0.19794	0.20192
19	0.07282	0.06883
22	0.01187	0.01278

解：采用试差法由各板上的液相组成求取对应的泡点

以R=2、 $x=0.95201$ 为例，介绍试差法求泡点方法。

a) 设 $x=0.95201$ 对应的泡点温度为: 81°C

$$\text{苯 } \lg p_A^0 = 6.031 - \frac{1211}{81 + 220.8} = 2.01841$$

$$\text{甲苯 } \lg p_B^0 = 6.080 - \frac{1345}{81 + 219.5} = 1.60413$$

饱和蒸汽压: $p_A^0 = 104.32992 \text{ kPa}$, $p_B^0 = 40.19078 \text{ kPa}$

计算液相组成:

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{101.3 - 40.19078}{104.19078 - 40.19078} = 0.95276$$

b) 设 $x=0.95201$ 对应的泡点温度为: 81.01°C

算出 $p_A^0 = 104.36186 \text{ kPa}$, $p_B^0 = 40.20457 \text{ kPa}$, $\Rightarrow x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{101.3 - 40.20457}{104.36186 - 40.20457} = 0.95228$

(6) 灵敏板 ⑤灵敏板位置的确定

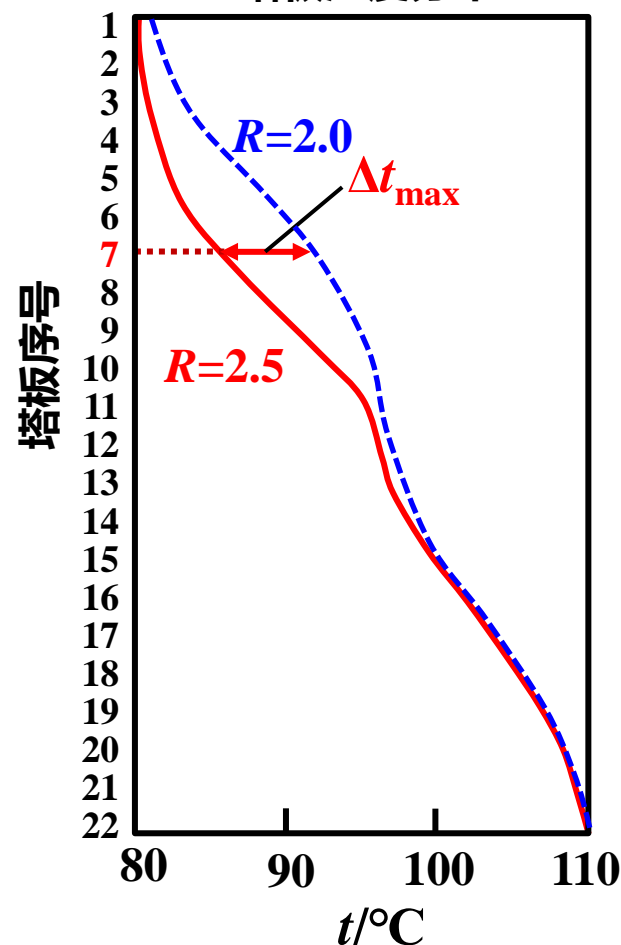
c) 设 $x=0.95201$ 对应的泡点温度为: 81.015°C ,

$$p_A^0 = 104.37784\text{kPa}, p_B^0 = 40.21146\text{ kPa}, x_A=0.95203$$

塔板序号	R=2		R=2.5		温度变化
	液相 x	泡点 $t/^{\circ}\text{C}$	液相 x	泡点 $t/^{\circ}\text{C}$	$\Delta t/^{\circ}\text{C}$
1	0.95201	81.015	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

由第3行、第6列的温度可以看出: 灵敏板位于第7板上下

两种回流比时的塔板温度分布

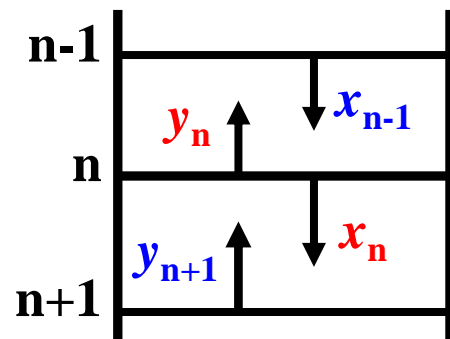


16. 精馏塔在一定条件下操作时, 进料 F 、 x_F 、 q 和塔釜蒸汽量 V' 不变, 回流液由饱和液体改为冷液进料时: 塔顶产品浓度将(), 塔底产品浓度将()。

(A) 变大 (B) 变小 (C) 不变 (D) 不确定

17. 精馏段操作线方程式是定量描述:

- (A) 某板下降的液体浓度与下一板上升的蒸汽浓度间的关系式
- (B) 某板上升的蒸汽浓度与上一板下降的液体浓度之间的关系式
- (C) 进入某板的气体与液体的浓度之间的关系式
- (D) 在相邻两板间相遇的汽相与液相浓度之间的关系式



以上说法中**不正确**的是()。

18. 精馏段操作线方程为: $y=0.75x+0.3$, 试判断该方程是否正确。

(A) 对; (B) 错; (C) 需根据提馏段操作线方程判断对错; (D) 无法判断

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述

7.2 双组分物系的汽液相平衡

7.3 双组分简单蒸馏

7.4 双组份液体连续精馏

7.4.1 精馏原理和过程分析

7.4.2 连续精馏塔设计型计算

7.4.3 连续精馏塔操作型计算

✓7.4.4 其它类型连续精馏

7.4.4 其它类型连续精馏

7.4.4.1 直接蒸汽加热

7.4.4.2 塔顶采用部分冷凝器

7.4.4.3 冷液回流

7.4.4.4 侧线出料

7.4.4.5 回收塔

7.4.4.1 直接蒸汽加热

(1) 当二元体系的重组分为水时，塔釜可采用直接水蒸汽加热

(2) 可省去再沸器，排水量 \uparrow ，轻组分浓度 $x_W \downarrow$

(3) 物料衡算

① 精线：精馏段某截面至塔顶作物衡

$$y = \frac{Lx}{V} + \frac{Dx_D}{V} = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1}$$

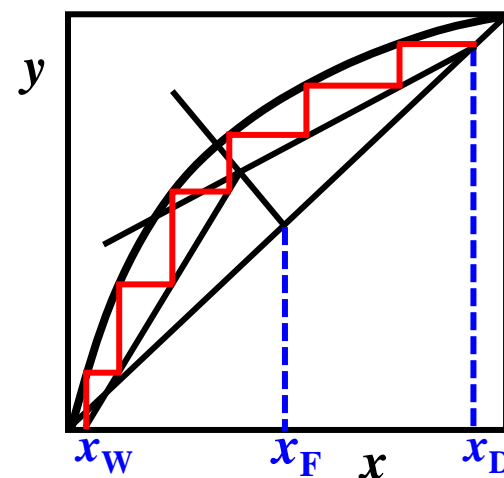
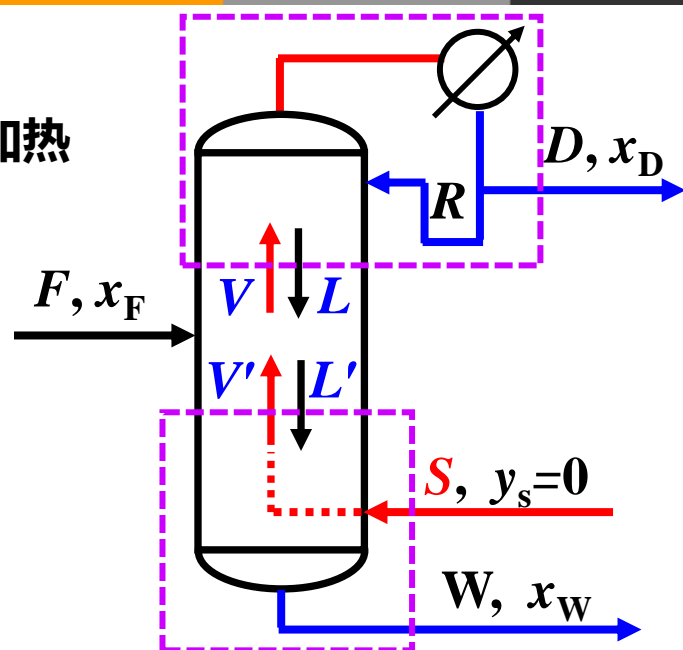
② 提线：恒摩尔流 $V'=S$ ， $L'=W$ ，

提馏段某截面至塔底作物衡

$$Sy_s + L'x = V'y + Wx_W$$

$$y = \frac{L'}{V'}x - \frac{Wx_W}{V'} = \frac{L'}{S}x - \frac{Wx_W}{S}$$

③ $x \sim y$ 图：当 $y=0$ ， $L'=W$ ， $x = x_W$ ，提线过点 $(x_W, 0)$



7.4.4.2 塔顶采用部分冷凝器

(1) **部分冷凝**: V 先在分凝器中部分冷凝

被冷凝的饱和液体 $L(x_0)$ 回流至塔内
其余饱和蒸汽 $V_D(x_D)$ 进入全凝器冷凝

L 与 D 的量靠分凝器冷却水调节

(2) **汽液平衡**: 蒸汽经分凝后, 汽相浓度 x_D

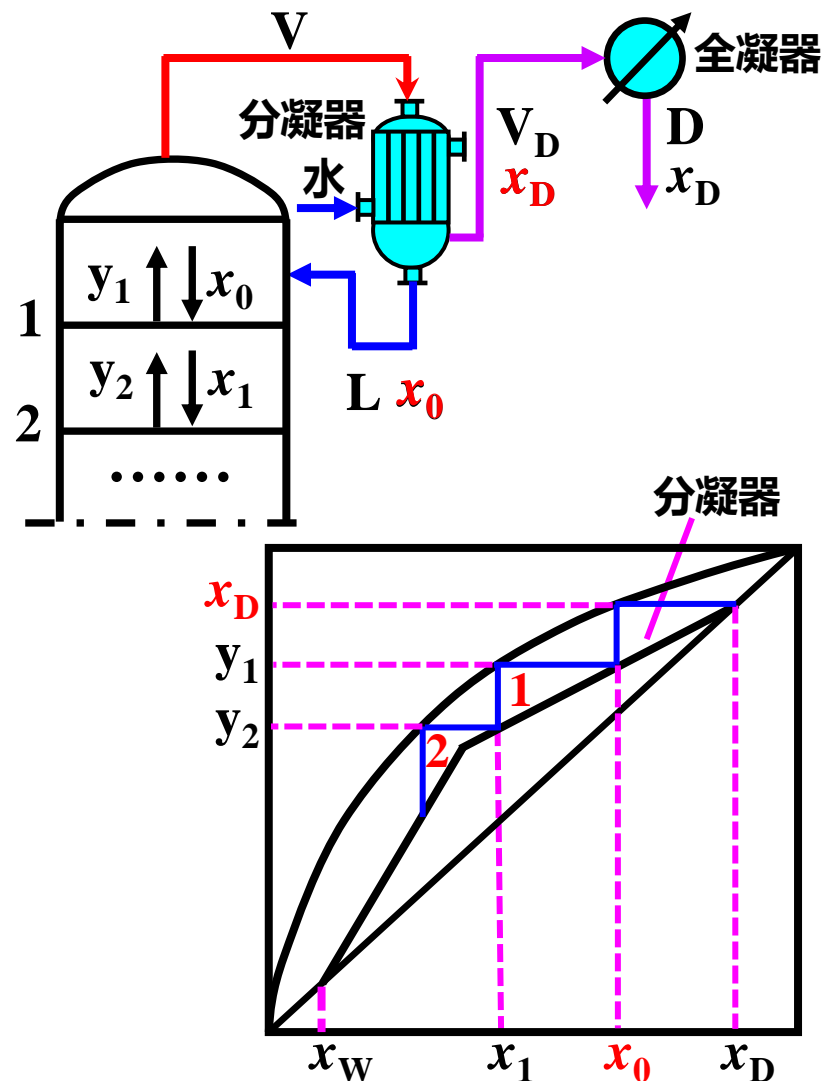
进一步提高, x_D 与 x_0 呈平衡状态, 分凝器相当于一块理论板

$$V = L + V_D \quad x_D = \frac{\alpha \cdot x_0}{1 + (\alpha - 1)x_0}$$

(3) **$x \sim y$ 图**: 从 (x_D, x_D) 开始画梯级, 第一个梯级

是分凝器, 第二个梯级是塔内第1理论板

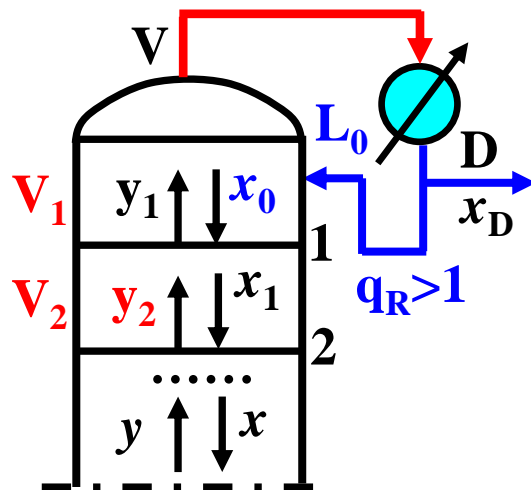
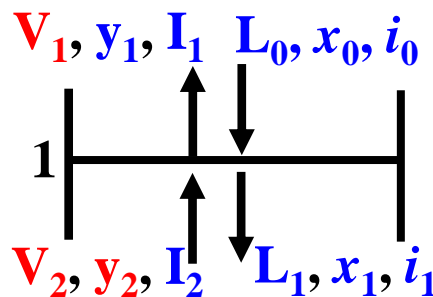
(4) 精线、提线方程形式不变



如回流液体不饱和 $q_R \neq 1$ ，而是过冷 $q_R > 1$ ，对精馏操作有何影响？

汽液流量(kmol/s)、组成和焓(J/kmol)
过冷 L_0 、 x_0 与饱和蒸汽 V_2 、 y_2 接触, V_2
部分冷凝释放潜热, 加热 L_0 至饱和液
体 L_1 , 造成: $V_1 < V_2$, $L_1 > L_0$

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \dots\dots(1)$$



$L_0 < L_1 = L_2 = L_3 = \dots = L$	第1板不符合恒摩尔流,
$V_1 < V_2 = V_3 = V_4 = \dots = V$	第2板开始才恒摩尔流

$$V_2 \cdot I_2(\text{饱汽}) + L_0 \cdot i_0 = V_1 \cdot I_1(\text{饱汽}) + L_1 \cdot i_1(\text{饱液})$$

合并I项: $I(V_2 - V_1) = L_1 \cdot i - L_0 \cdot i_0 \cdots \cdots (2)$

由(1)代入(2)得: $I(L_1 - L_0) = L_1 \cdot i - L_0 \cdot i_0$

L_1 、 L_0 项合并: $L_1(I-i) = L_0(I-i_0)$

移项得: $\frac{L_1}{L_0} = \frac{I - i_0}{I - i} = q_R$ (回流热状态)

$$L_1 = q_R \cdot L_0$$

代入(1): $V_2 = V_1 + L_1 - L_0 = V_1 + (q_R - 1) L_0$

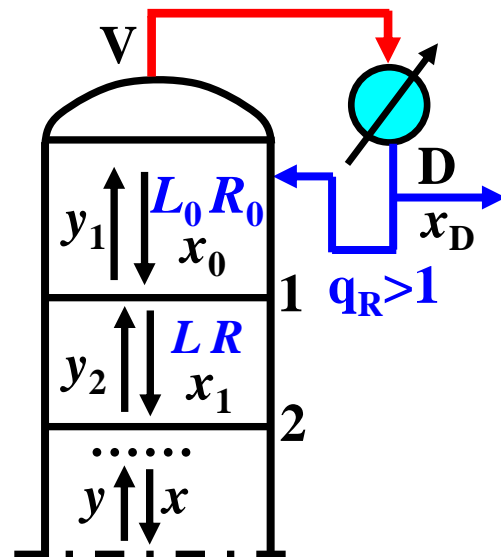
(3)冷液回流精馏段操作线方程

$$\left. \begin{array}{l} \text{令冷液回流比: } R_0 = \frac{L_0}{D} \\ \text{令第1板以下正} \\ \text{常操作回流比: } R = \frac{L}{D} \end{array} \right\} \frac{R}{R_0} = \frac{L}{L_0} = q_R > 1$$

由实际操作测出的 L_0 和 D , 算出: R_0

由实际操作测出的冷液回流温度, 算出: q_R $\left. \vphantom{\frac{R}{R_0}} \right\} R = q_R \cdot R_0$

$$\text{冷液回流第1板以下精馏段操作线方程: } y = \frac{L}{V} x + \frac{D}{V} x_D = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_D}{R+1}$$



19.某精馏塔塔顶采用全凝器, 泡点回流, 满足分离任务时所需的理论板数为 N_1 。现塔顶采用分凝器, 而回流比与前面相同, 则完成同样分离任务所需的理论板数。 N_2 是增大还是减小? _____。

7.4.4.4 侧线出料

除塔顶塔底产品外，在塔的侧线可采出，既可 $q_2=1$ ，也可 $q_2=0$

① I、II段汽液摩尔流量之间关系

$$L_1 = L_2 + q_2 D_2 \rightarrow L_1 - L_2 = q_2 D_2 (\text{侧液})$$

$$V_2 = V_1 + (1 - q_2) D_2 \rightarrow V_2 - V_1 = (1 - q_2) D_2 (\text{侧汽})$$

② 精馏段I操作线方程(I段任一截面至塔顶作物衡)

$$V_1 y_1 = L_1 x + D_1 x_{D1} \dots (1) \Rightarrow y = \frac{L_1}{V_1} x + \frac{D_1 x_{D1}}{V_1} (\text{I段})$$

③ 精馏段II操作线方程(II段任一截面至塔顶作物衡)

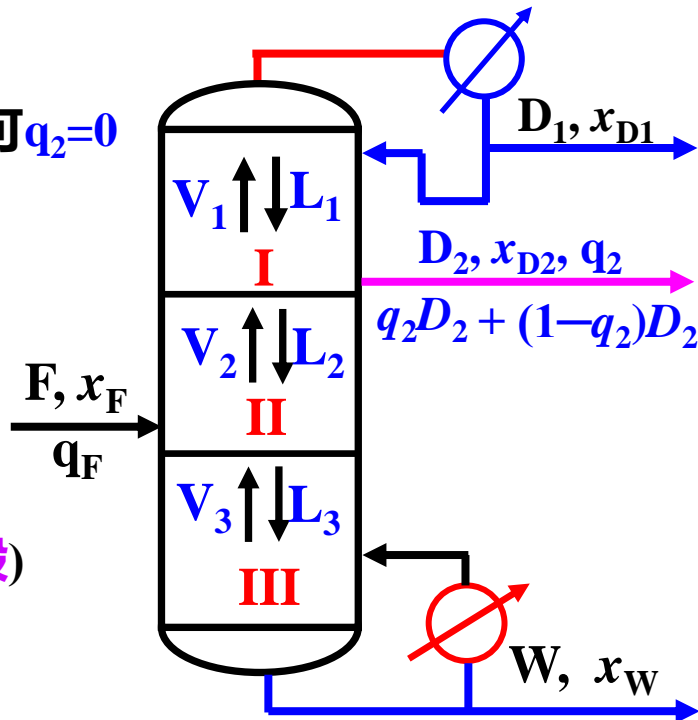
$$V_2 y_2 = L_2 x + D_1 x_{D1} + D_2 x_{D2} \dots (2) \Rightarrow y = \frac{L_2}{V_2} x + \frac{D_1 x_{D1} + D_2 x_{D2}}{V_2} (\text{II段})$$

④ I、II段操作线交点规迹 q_2 线方程, 由(2)-(1)得:

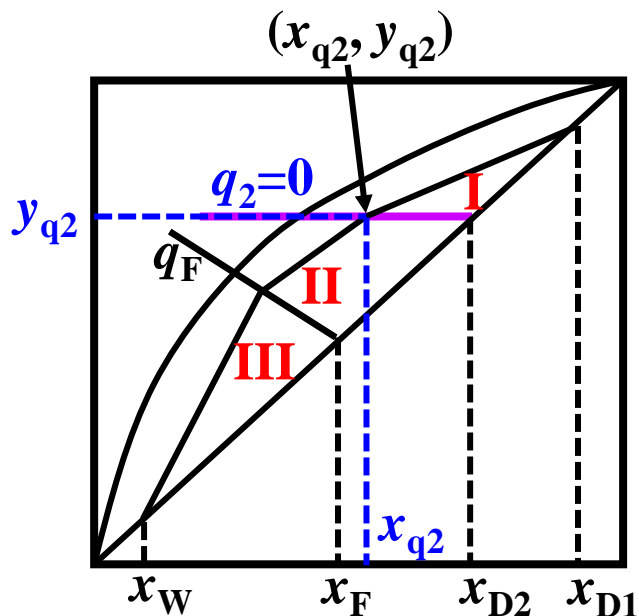
$$\left. \begin{aligned} (V_2 - V_1)y &= (L_2 - L_1)x + D_2 x_{D2} \\ (1 - q_2) \cdot D_2 y &= -q_2 \cdot D_2 V_2 + D_2 x_{D2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow y = \frac{q_2}{q_2 - 1} x - \frac{x_{D2}}{q_2 - 1} (q_2 \text{线方程})$$

⑤ 提馏段III操作线方程

$$\Rightarrow y = \frac{L_3}{V_3} x - \frac{W x_W}{V_3} (\text{III段})$$



⑥侧线出料 $x \sim y$ 图

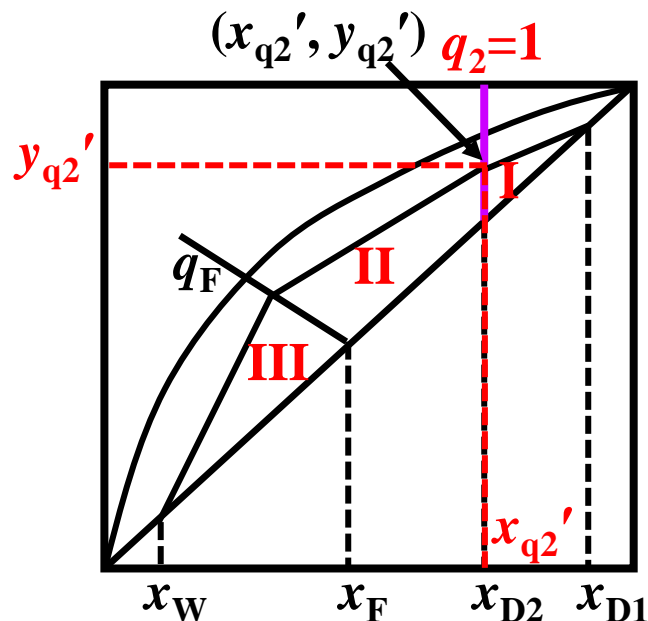


侧线饱和蒸汽 $q_2=0$ 采出

I: $(x_{D1}, x_{D1}), L_1/V_1$

II: $(x_q, y_q), L_2/V_2$

III: $(x_W, x_W), L_3/V_3$



侧线饱和液体 $q_2=1$ 采出

$x_{q2} < x_{D2}, x_{q2}' = x_{D2}$, 则 $x_{q2} < x_{q2}'$

$y_{q2} = x_{D2}, y_{q2}' > x_{D2}$, 则 $y_{q2} < y_{q2}'$

$q_2=0$ 与**I**段交点坐标 $<$ $q_2=1$ 与**I**段交点坐标

7.4.4.5 回收塔

- (1) **无精馏段**: 原料从塔顶加入, 只有提馏段, 无精馏段
- (2) **无回流**: 塔顶蒸汽全部冷凝后, 全部作为产品, 无回流
- (3) **目的回收稀溶液中易挥组分**: 将原料液浓度降至尽可能低的排放浓度 x_W , 而不是获得高纯度塔顶产品 x_D
- (4) 进料既可过冷液体 $q_F > 1$, 也可饱和液体 $q_F = 1$
- (5) 按过冷液体进料, 对**第1板**进行两大衡算

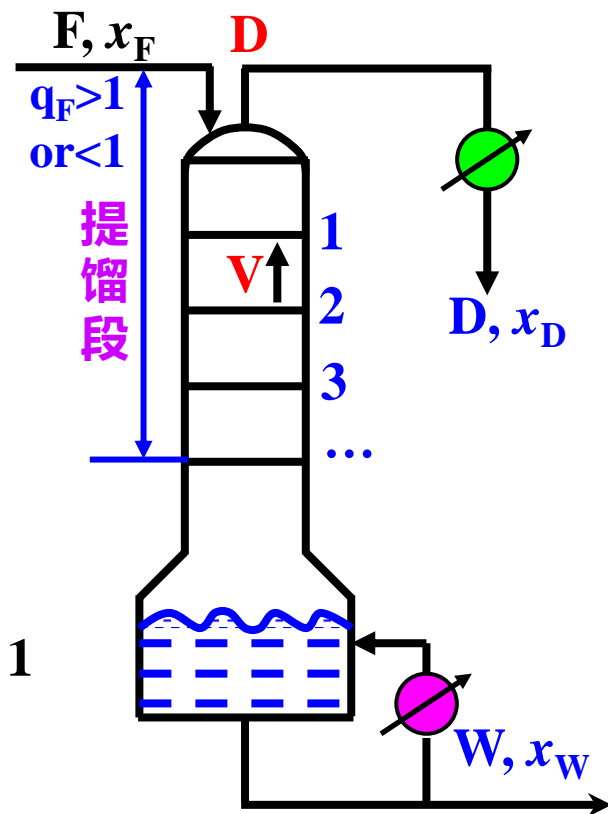
$$F + V = D + L \dots\dots\dots (a)$$

$$F \cdot i_F + V \cdot I = D \cdot I + L \cdot i \dots\dots\dots (b)$$

$$(a) \times I - (b):$$

$$\left. \begin{aligned} F \cdot I + V \cdot I &= D \cdot I + L \cdot I \\ F(I - i_F) &= L(I - i) \end{aligned} \right\} \frac{L}{F} = \frac{I - i_F}{I - i} = q_F \Rightarrow \begin{cases} L = q_F \cdot F \text{ 代入(a)} \\ V = D + L - F = D + (1 - q_F)F \end{cases}$$

当进料 $q_F \neq 1$, **第1板**不符合恒摩尔流: $L \neq F$, $V \neq D$; 从**第2板**开始, 符合恒摩尔流



(6) 提馏段操作线方程

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

设 $x_n = x_W$, 则 $y_{n+1} = x_W$, 点 (x_W, x_W) 在提线上

由点 (x_W, x_W) 、 (L/V) 画出提馏线

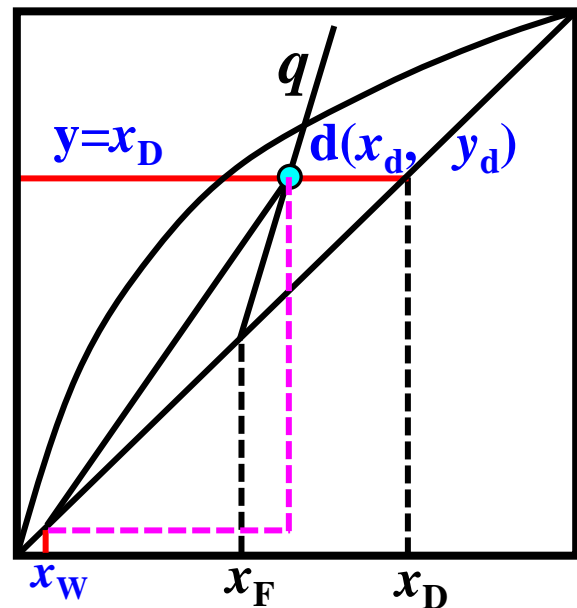
(7) $y = x_D$ 线与 q 线交点坐标为 $d(x_d, y_d)$, 该点在提馏线上

① 交点 d 坐标 $\begin{cases} y = x_D \\ y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y_d = x_D \\ x_d = \frac{x_D(q-1) + x_F}{q} \end{cases}$

② 求点 (x_W, x_W) 和点 (x_d, y_d) 组成的直线斜率

物衡 $\begin{cases} F = D + W \\ F x_F = D x_D + W x_W \end{cases} \Rightarrow \frac{W}{F} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_W} \Rightarrow x_D - x_F = (x_D - x_W) \frac{W}{F}$

两点式 $\text{tg} \alpha = \frac{y_d - x_W}{x_d - x_W} = \frac{x_D - x_W}{\frac{x_D(q-1) + x_F}{q} - x_W} = \frac{q(x_D - x_W)}{q(x_D - x_W) - (x_D - x_F)}$

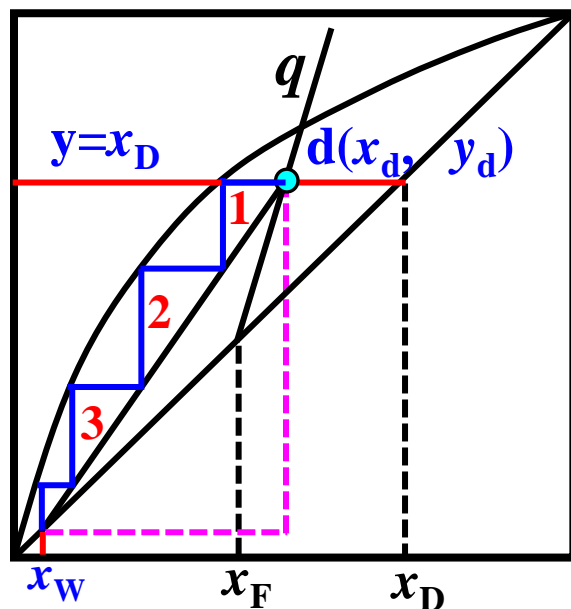


从第一板以下任一截面
至塔底作物料衡算

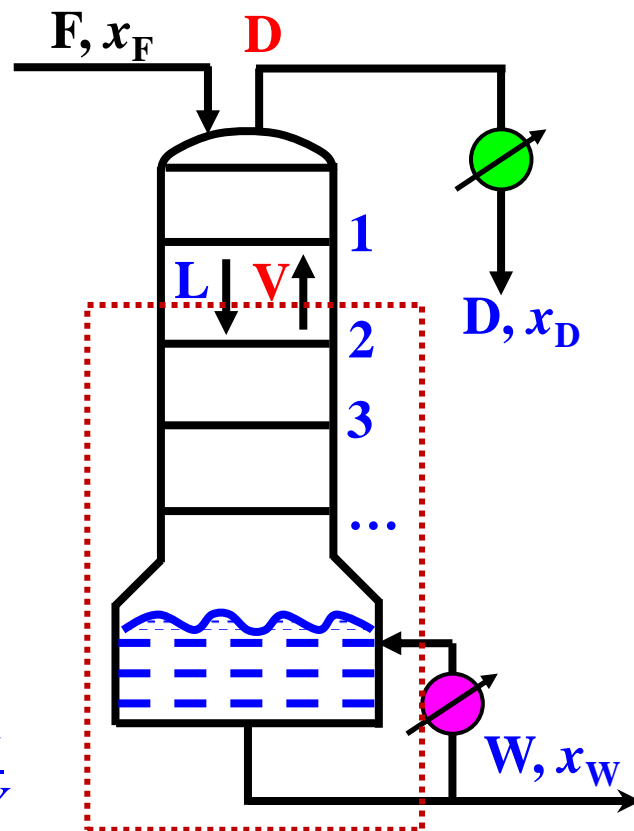
$$L = V + W$$

$$\therefore L = q_F \cdot F$$

$$\therefore V = L - W = q_F \cdot F - W$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{q(x_D - x_W)}{q(x_D - x_W) - (x_D - x_W) \frac{W}{F}} = \frac{q}{q - \frac{W}{F}} = \frac{qF}{qF - W} = \frac{L}{V}$$



\therefore 点 (x_W, x_W) 和点 (x_d, y_d) 组成的直线斜率 (L/V) , 等于提线斜率, \therefore 点 $d(x_d, y_d)$ 在提馏线上

(8) 理论塔板数。从 $y=x_D$ 与平衡线交点开始, 向下作梯级, 得理论板数

第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

- 7.1 概述(Overview)
- 7.2 双组分体系的气液平衡 (Vapor-liquid equilibrium)
- 7.3 双组分物系的简单蒸馏 (Differential distillation)
- 7.4 双组分液体连续精馏(Continuous distillation)
- 7.5✓ 双组分间歇精馏(Batch distillation)
 - 7.5.1 间歇精馏过程特点
 - 7.5.2 x_D 恒定的间歇精馏
 - 7.5.3 R 恒定的间歇精馏
- 7.6 特殊精馏 (Special distillation)

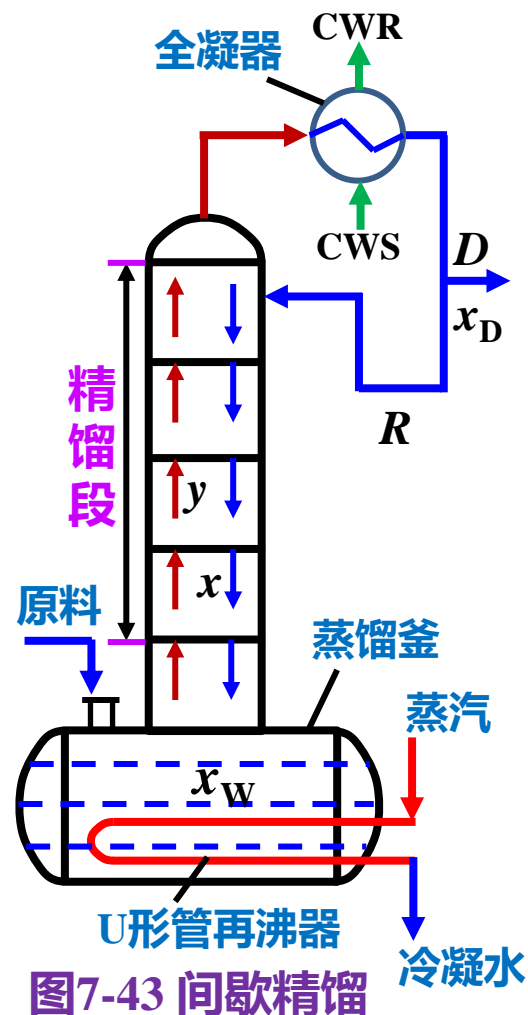
7.5.1 间歇精馏的特点

(1) 一次投料，先全回流，再部分回流

- ① 一次性投料。原料一次性加入蒸馏釜内，操作过程不再加料。
- ② 加热全回流。将釜内的液体加热至沸腾，所生蒸汽经过各块塔板到达塔顶外的全冷凝器，冷凝液全部回流进塔，于是，各塔板上可建立泡沫层，并正常操作。这阶段属开工全回流阶段。
- ③ 部分回流。在全回流操作稳定后，逐渐改为部分回流操作，可从塔顶采集产品。

(2) 过程非定态，只有精馏段

- ① $x_D > x_W$ 。当 $\alpha > 1$ ，塔顶产品中易挥发组分浓度高于釜液浓度
- ② x_W 、 y_i 、 x_i 均 \downarrow 。随着精馏过程的进行，釜液浓度逐渐降低，各层塔板的汽、液相浓度亦逐渐降低。
- ③ 操作特点。间歇精馏操作的特点是分批操作，过程非定态，只有精馏段，无提馏段。



(3)固定位置 “拟定态”

①有回流。间歇精馏因在塔顶有**液体回流**，有多层塔板，属精馏，而非简单蒸馏。

②拟定态。间歇精馏操作过程非定态，但各固定位置的汽液**浓度变化**是**连续且缓慢**的，故可视为“拟定态”过程。对任一瞬时，仍可用连续、定态精馏的分析方法。

(4)应用场合

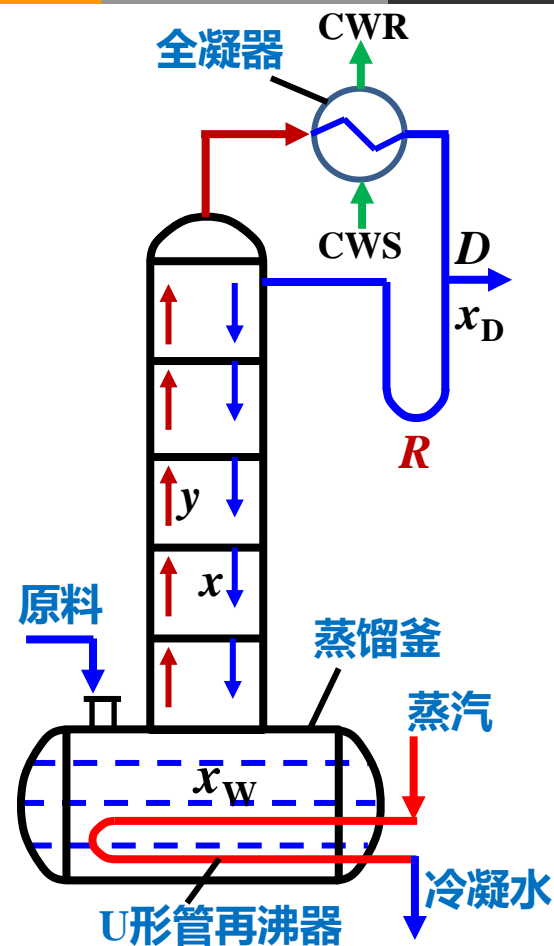
间歇精馏适用于处理**量小**、物料**品种常改变**的场合。对于一种缺乏有关技术资料的物系的**精馏分离开发**，采用间歇精馏进行小试，操作灵活，可获得有参考价值的分离参数

(5)两种典型操作方式

恒馏出液组成：维持塔顶产品浓度 x_D 为定值，而不断加大 R 的操作

恒回流比操作：维持 R 恒定，但塔顶产品浓度 x_D 不断降低的操作

下标“0”开始时刻
下标“e”終了时刻



7.5.2 x_D 恒定的间歇精馏

(1) 过程特点

① x_D 维持不变。在釜液浓度 $x_W \downarrow$ 不断下降情况下, 若要保持 x_D 为恒值, 须不断加大回流比 $R \uparrow$ 。

② 不同 R 时 N_T 相等。

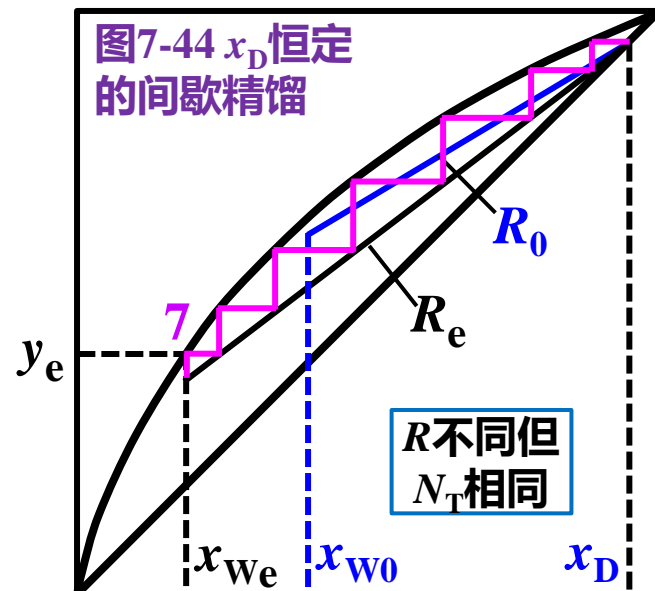
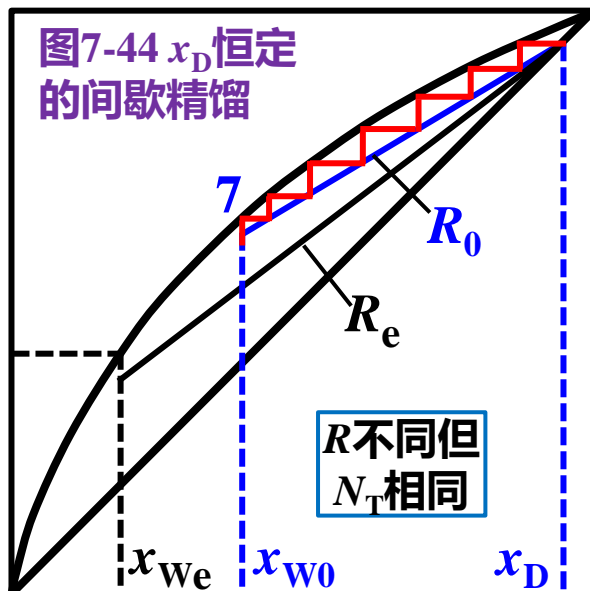
设起始时刻回流比为 R_0 ,

终了时的回流比为 R_e 。不同时刻操作线与平衡线间所作的理论板数均相等

(2) 条件任务

① 计算条件。相平衡关系 α , 原料液量 F , 原料液初始浓度 x_{W0} , 塔顶产品恒定浓度 x_D , 操作终了时釜液浓度 x_{We} , 蒸馏釜汽化能力 V (非塔顶) 恒定。

② 计算任务。欲求理论板数 N_T 、每批操作时间 τ 及能耗 Q 。



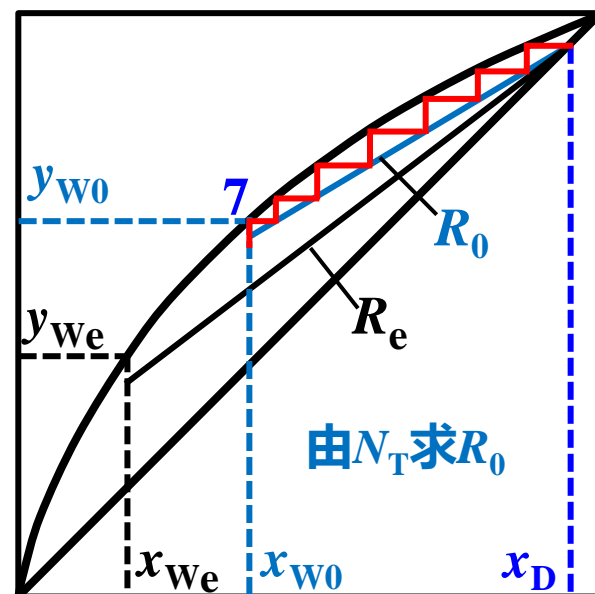
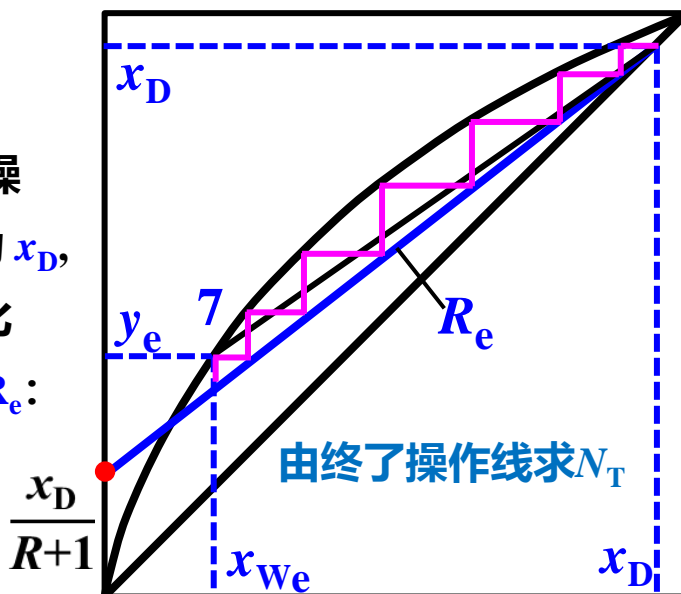
(3) 理论板数 N_T 的确定

由终了操作线位置确定 N_T

- ① 计算终了时回流比 R_e 。在操作终了时，塔顶产品浓度为 x_D ，釜液 x_{We} ，先算出最小回流比 $R_{e,min}$ ，再确定操作回流比 R_e ：

$$R_{e,min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_{We}}$$

$$R_e = (1.2 \sim 2) R_{e,min}$$



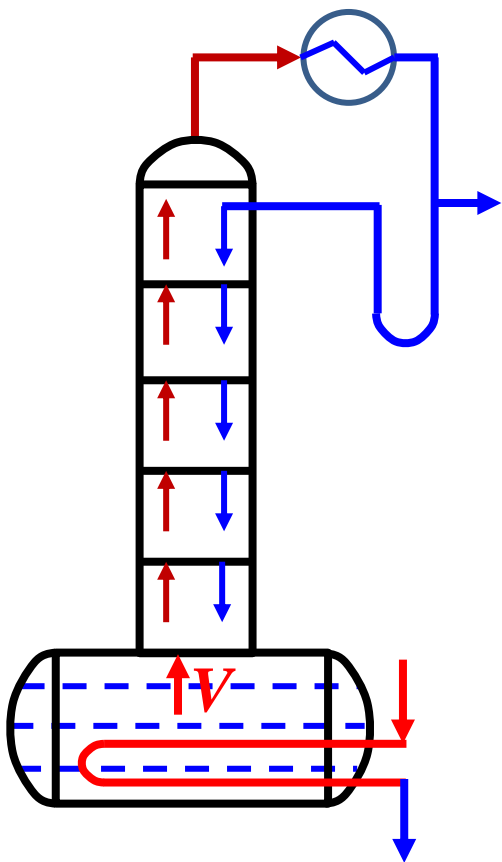
- ② 由 R_e 求理论板数 N_T 。根据终了时的 R_e ，画终了时的操作线。操作线的一端点坐标 (x_D, x_D) ，另一端点坐标是 $[0, x_D/(R_e+1)]$ ，在平衡线与该操作线间画梯级，确定 N_T 值。

- ③ 由 N_T 试差求起始回流比 R_0 。由 N_T 、 x_D 、 x_{W0} 确定开始回流比 R_0 。方法：先由 x_{W0} 算出 $R_{0,min}$ ，设一回流比 R_0 ，从 $y_1 = x_D$ 经 N_T 次逐板计算或图解，直到 $x_N = x_{W0}$ ，否则重取 R_0 。

(4) 由 N_T 求不同 R 值与 x_W 值的对应关系(数值积分用)

在 R_0 与 R_e 间任意取若干个回流比 R_i , 从 $y_1=x_D$ 开始经 N_T 次逐板计算或图解, 求出第 N 板对应的 x_{Ni} (即 R_i 对应的釜液浓度 x_{wi}), 可到若干组 $(R, x_W)_i$ 。 x_{wi} 范围: $x_{we} \sim x_{w0}$

(5) 每批操作时间 τ 及能耗 Q



时 间	0	τ	$\tau+d\tau$
产品量	0	D	$D+dD$
顶浓度	0	x_D	x_D (恒定)
回流比	0	R	$R-dR$
釜液量	F	W	$W-dW$
汽化量	0	V	V (恒定)
釜浓度	x_{w0}	x_W	x_W-dx_W

①求操作时间。对于某一时刻 τ , 设回流比为 R , 塔顶产品量 D , 产品浓度 x_D , 釜液量 W , 釜液浓度 x_W , 塔釜汽化量为 V 。 τ 时物料衡算如下:

$$F = D + W \quad (a)$$

$$F x_{w0} = D x_D + W x_W \quad (b)$$

由(a)得: $W=F-D$ 代入 (b)整理得:

$$D = \frac{F(x_{w0} - x_W)}{x_D - x_W} \quad \dots(c) \quad \boxed{\text{等式两边对} x_W \text{求导}}$$

$$dD = F \frac{x_{w0} - x_W}{(x_D - x_W)^2} dx_W \quad \dots(d)$$

在 $d\tau$ 时间内得塔顶产品 dD ,
塔釜汽化量等于塔顶蒸汽量

$$Vd\tau = (R - \cancel{dR} + 1)(D + dD - D) \approx (R + 1)dD \text{ (拟定态)}, \quad dD = Vd\tau / (R + 1) \dots (e)$$

将(e)代入(d)整
理、积分可得:

$$\tau = \frac{F}{V} (x_D - x_{W0}) \int_{x_{We}}^{x_{W0}} \frac{R+1}{(x_D - x_W)^2} dx_W \quad (7-35)$$

由 $(R, x_W)_i$ 数据, 通过对(7-35)
数值积分算出每批操作时间 τ

②求能耗。每批操作的能耗为: $Q = V\tau\gamma$ (7-36) (γ 为釜液平均汽化潜热, J/kmol)

【例】馏出液组成不变的间歇精馏。

含正庚烷0.40的正庚烷-正辛烷混合液15kmol, 在101.3kPa下间歇精馏, 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(均为正庚烷的摩尔数)。已知体系的相对挥发度为2.16, 操作终了时的回流比取该时最小回流比的1.32倍, 塔釜的汽化速率为0.003kmol/s, 混合液视为理想溶液。求: N_T 、精馏时间及塔釜总汽化量。

【解】(1)理论板数的计算

$$\text{操作终了时残液浓度 } x_{We}=0.1, \quad y_e = \frac{\alpha x_{We}}{1 + (\alpha - 1)x_{We}} = \frac{2.16 \times 0.1}{1 + 1.16 \times 0.1} = 0.1935$$

$$\text{操作终了时} \quad R_{e,\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_{We}} = \frac{0.9 - 0.1935}{0.1935 - 0.1} = 7.556 \quad \text{操作终了时回流比 } R_e = 1.32 R_{e,\min} \approx 10$$

从塔顶 $y_1=x_D=0.90$ 开始, 交替使用操作线和平衡线逐板计算:

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1} = 0.909x + 0.0818 \quad (a)$$

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

表1 操作终了时理论板数计算

液相组成 x	汽相组成 y
$x_1=0.806$	$y_1=0.900$
$x_2=0.671$	$y_2=0.815$
$x_3=0.509$	$y_3=0.692$
$x_4=0.357$	$y_4=0.545$
$x_5=0.241$	$y_5=0.406$
$x_6=0.166$	$y_6=0.300$
$x_7=0.123$	$y_7=0.233$
$x_8=0.100$	$y_8=0.194$

(2) 精馏操作时间计算

对恒 x_D 的间歇精馏, 某瞬时的釜液组成 x_{Wi} 必对应于一定的回流比 R_i 。设一瞬时回流比 R_i , 由 $y_1=x_D=0.90$ 交替使用 (a) 和 (b) 各 8 次, 可得该瞬时釜液 x_{Wi} 。假设的 R_i 及对应的釜液 x_{Wi} 列表 2, 对应 $(R+1)/(x_D-x_W)^2$ 列于表 2。

表2 回流比与釜液组成关系

序号	回流比 R_i	釜液组成 x_{Wi}	$\frac{R_i+1}{(x_D-x_{Wi})^2}$	Z_i
1	1.79	0.400	11.18	Z_0
2	2.16	0.350	10.43	Z_1
3	2.64	0.300	10.10	Z_2
4	3.30	0.250	10.19	Z_3
5	4.30	0.200	10.84	Z_4
6	6.10	0.150	12.62	Z_5
7	10.0	0.100	17.19	Z_6

表2 回流比与釜液组成关系

序号	釜液组成 x_{Wi}	$\frac{R_i+1}{(x_D-x_{Wi})^2}$	Z_i
1	$x_{W1}=0.400$	11.18	Z_0
2	$x_{W2}=0.350$	10.43	Z_1
3	$x_{W3}=0.300$	10.10	Z_2
4	$x_{W4}=0.250$	10.19	Z_3
5	$x_{W5}=0.200$	10.84	Z_4
6	$x_{W6}=0.150$	12.62	Z_5
7	$x_{W7}=0.100$	17.19	Z_6

数值积分。在表2中把 x_{W1} 至 x_{W7} 区间等分为2n个小区间 ($n=3$, 7个 x_{Wi} 分6个小区间), $(R_i+1)/(x_D-x_{Wi})^2$ 用 Z_i 代替, 采用拉格朗日法构造一连续函数, 加和积分:

$$\int_{x_{We}}^{x_{W0}} \frac{R+1}{(x_D-x_W)^2} dx_W =$$

$$\frac{x_{W1}-x_{W7}}{6n} (Z_0 + 4Z_1 + 2Z_2 + 4Z_3 + 2Z_4 + \dots + 2Z_{2n-2} + 4Z_{2n-1} + Z_{2n})$$

$$= \frac{0.4 - 0.1}{6 \times 3} (11.18 + 4 \times 10.43 + 2 \times 10.1 + 4 \times 10.19 + 2 \times 10.84 + 4 \times 12.62 + 17.19) = 3.387$$

精馏时间 $\tau = \frac{F}{V} (x_D - x_{W0}) \int_{x_{We}}^{x_{W0}} \frac{R+1}{(x_D-x_W)^2} dx_W = \frac{15}{0.003} \times (0.9 - 0.4) \times 3.387 = 8467.5 \text{ (s)} = 2.352 \text{ (h)}$

(3) 塔釜总汽化量: $G = V(\text{汽化速率}) \times \tau(\text{精馏时间}) = 0.003 \times 8467.5 = 25.4 \text{ (kmol)}$

7.5.3 R恒定的间歇精馏

(1) 过程特点

- ① **过程R 恒定**。整个操作过程维持回流比R不变。
- ② **操作线平行**。R为恒值，操作过程不同时刻的操作线均平行。图7-45表示了起始、某一时刻、终了时刻的3条平行操作线。
- ③ **操作线端点**。各操作线的一个端点均在对角线上，一个端点坐标分别为： x_{D0} 、 x_D 、 x_{De} ；
另一端点坐标分别为： x_{W0} 、 x_W 、 x_{We} 。
- ④ **N_T 相等**。任一操作时刻所需的理论板数 N_T 均相等。

(2) 条件任务

- ① **计算条件**。相平衡关系 α ，原料液量 F ，原料液浓度 x_{W0} ，塔顶产品平均浓度 $\overline{x_D}$ ，操作终了时釜液浓度 x_{We} ，塔釜汽化能力 V 恒定
- ② **计算任务**。欲求理论板数 N_T 、 每批操作时间 τ 及能耗 Q 。

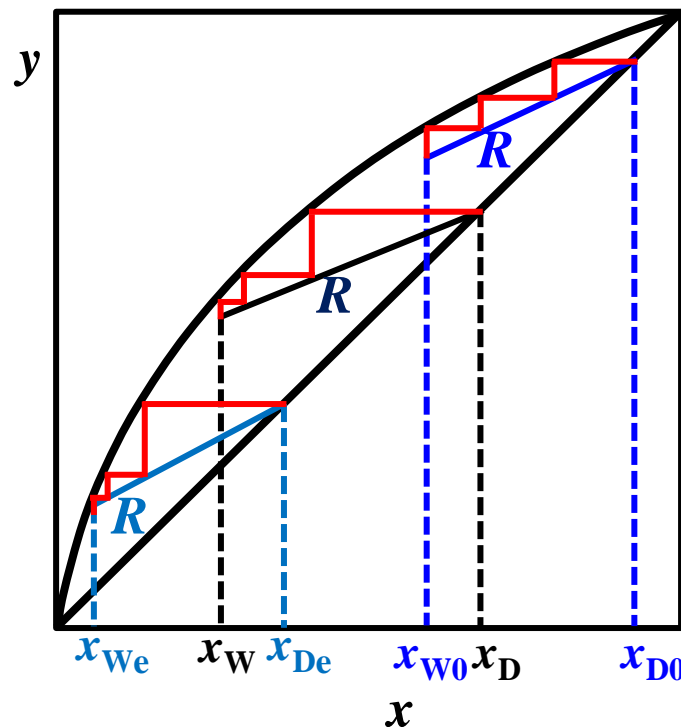


图7-45 R恒定的间歇精馏

(3) 理论板数 N_T 的确定

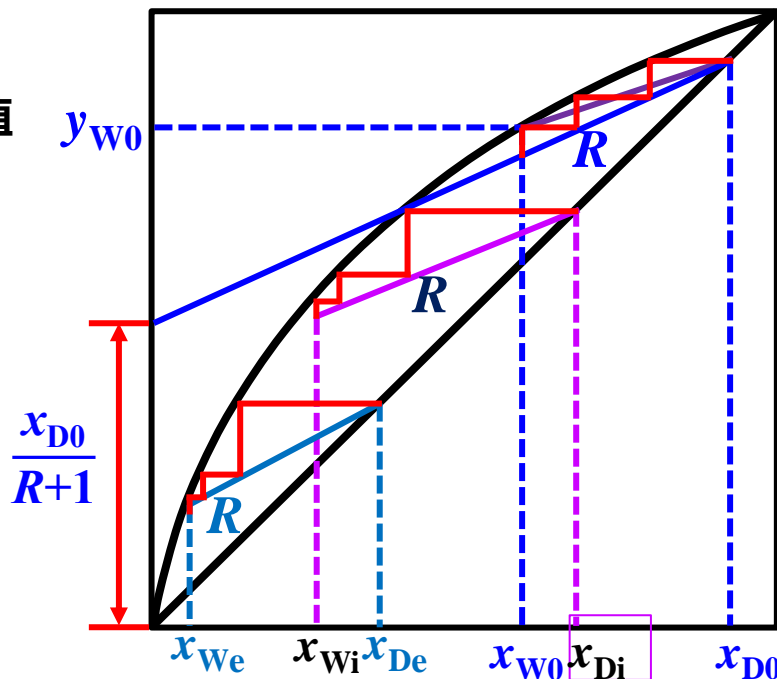
① 假设— x_{D0} 。设起始时刻的塔顶产品浓度 x_{D0} ，由于 x_D 值在操作中逐渐减小， $x_{D0} > x_D$ 。

② 求最小回流比 $R_{0, \min}$ 。由 x_{D0} 、 x_{W0} 及 x_{W0} 及平衡线的交点纵坐标 y_{W0} ，算出最小回流比：

$$R_{0, \min} = \frac{x_{D0} - y_{W0}}{y_{e0} - x_{W0}} \quad R = (1.2 \sim 2) R_{0, \min}$$

③ 确定回流比 R 。操作过程 R 恒定， R 不带下标“0”。

④ 求理论板数 N_T 。求精线截距，连接点 (x_{D0}, x_{D0}) 与点 $[0, x_{D0}/(R+1)]$ ，得精线，在衡线与精线画梯级或逐板计算，直到： $x \leq x_{W0}$ ，得 N_T 。

(4) 确定操作过程 $x_D \sim x_W$ 的对应关系(数值积分用)

作若干与起始时操作线平行的操作线，根据已定的 N_T 值，对每条操作线作 N_T 个梯级，确定各时刻的 $(x_D, x_W)_i$ 端值。在 x - y 图中，各 瞬时操作线 均位于 起始操作线 的下方，终了操作线 两端值是 (x_{De}, x_{We}) 。

(5) 起始塔顶产品浓度 x_{D0} 的校核

在(3)中设定的 x_{D0} 是否合适，应以全精馏过程所得到的馏出液平均组成 \bar{x}_D 是否满足分离要求为准。

①物料衡算。对瞬时 τ 和 $\tau+d\tau$ 进行物料和浓度分析：

时间	釜液量	釜液浓度	塔顶浓度	$d\tau$ 时间内釜液挥发量
τ	W	x_W	x_D	
$\tau+d\tau$	$W-dW$	x_W-dx_W	x_D-dx_D	dW

$$\text{衡算式: } Wx_W = (x_D-dx_D)dW + (W-dW)(x_W-dx_W)$$

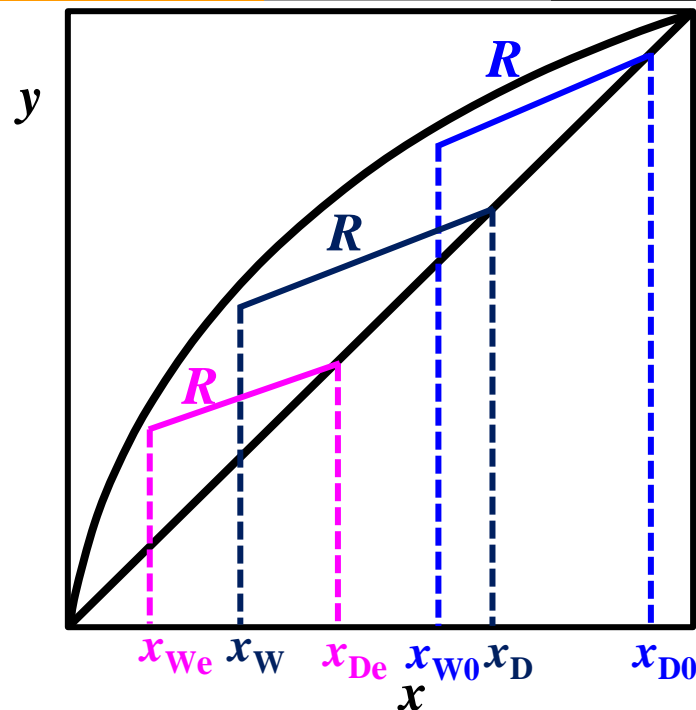
τ 时塔釜 $\tau+d\tau$ 时塔顶 $\tau+d\tau$ 时塔釜

$$\underline{Wx_W} = \underline{x_D dW} - \underline{dx_D dW} (\approx 0) + \underline{Wx_W} - \underline{x_W dW} - \underline{W dx_W} + \underline{dx_W dx_W} (\approx 0) \Rightarrow W dx_W = (x_D - x_W) dW$$

$$\text{移项整理 } \frac{dW}{W} = \frac{dx_W}{x_D - x_W} \Rightarrow \text{积分} \begin{cases} W: W_e \rightarrow F \\ x_W: x_{We} \rightarrow x_{W0} \end{cases} \Rightarrow \ln \frac{F}{W_e} = \int_{x_{We}}^{x_{W0}} \frac{dx_W}{x_D - x_W}$$

F 与 W_e 为起始及终了时刻釜液量, kmol

②数值积分，求 (F/W_e) 。将在(4)中求出的各组 $(x_D, x_W)_i$ 数据代入上式数值积分，求出 (F/W_e) ，算出终了时刻釜液量 W_e ，取值范围： $x_{Wi}=x_{We} \sim x_{W0}(x_F)$ 。



③ 塔顶平均浓度 $\overline{x'_D}$ 。计算塔顶产品平均浓度：

$$\overline{x'_D} = \frac{F x_{w0} - W_e x_{We}}{F - W_e}$$

当计算值 $\overline{x'_D} \geq \overline{x_D}$ 规定塔顶平均浓度，计算有效。

当计算值 $\overline{x'_D} < \overline{x_D}$ 规定塔顶平均浓度，重设 x_{D0} ，直至 $\overline{x'_D} \geq \overline{x_D}$

(6) 每批操作时间 τ 及能耗 Q

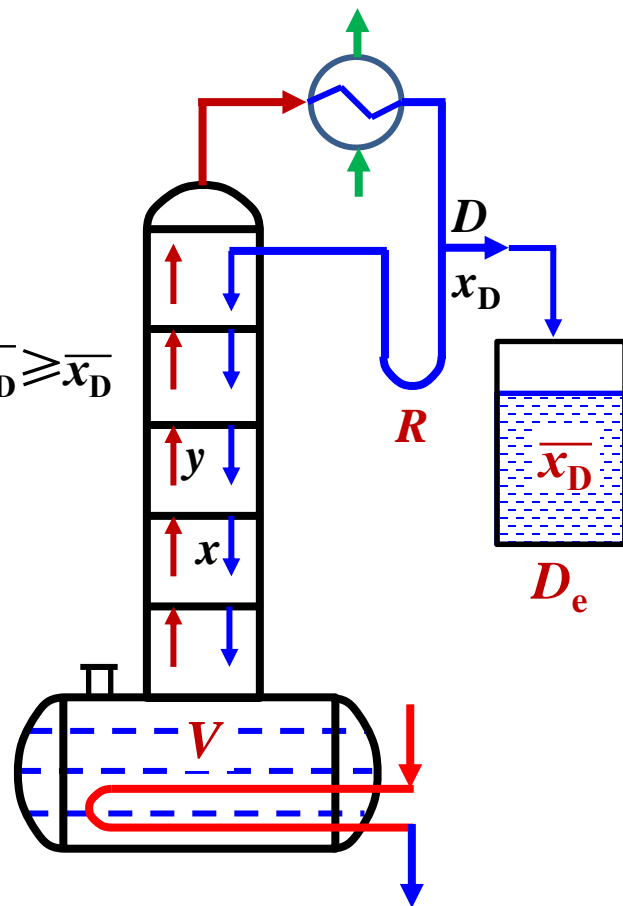
设蒸馏釜的汽化能力为恒值 V ，塔顶产品总量为 D_e ，则

处理每批料液塔釜总蒸发量： $G = (R+1)D_e$

每批操作时间： $\tau = \frac{D_e(R+1)}{V}$ (7-37)

每批操作能耗： $Q = V \tau \gamma$ (7-38)

γ —釜液平均汽化潜热, J/kmol



第七章 液体蒸馏 (CHAPTER 7 Distillation)

7.1 概述(Overview)

7.2 双组分体系的气液平衡 (Vapor-liquid equilibrium)

7.3 双组分物系的简单蒸馏 (Differential distillation)

7.4 双组分液体连续精馏(Continuous distillation)

7.5 双组分间歇精馏(Batch distillation)

间歇精馏过程特点, x_D 恒定的间歇精馏, R 恒定的间歇精馏

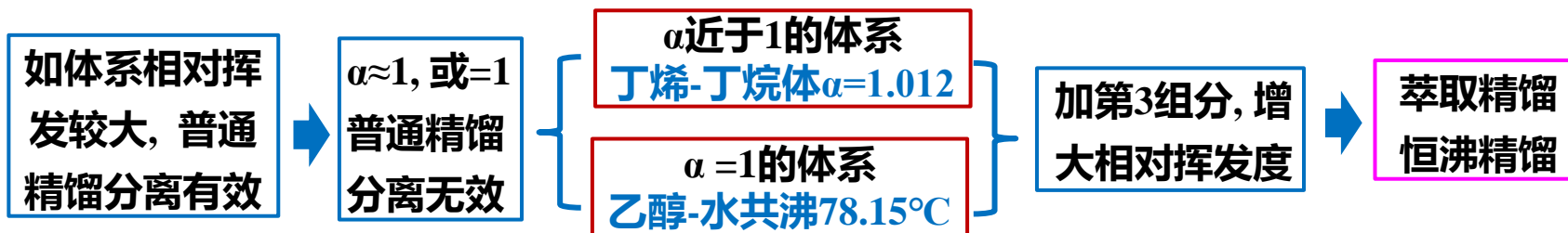
7.6✓ 特殊精馏 (Special distillation)

7.6.1 萃取精馏(Extraction Distillation)

(1)原理 (2)流程 (3)萃取剂选择 (4)特点

7.6.2 共沸精馏(Azeotropic Distillation)

(1)原理 (2)双组分非均相共沸精馏 (3)三组分共沸精馏
(4)夹带剂的选择 (5)萃取精馏与共沸精馏的比较



7.6.1 萃取精馏

(1) **萃取精馏原理**——在原料液中加入某种比原料中各组分沸点高、不与各组分形成任何共沸物的萃取剂, 以增加原料液中两个组分的相对挥发度 α , 实现原料液组分的有效分离

(2) 萃取精馏流程

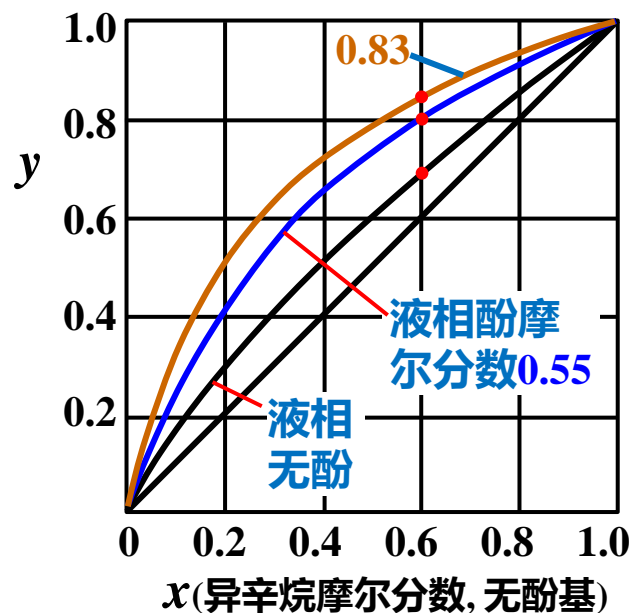
① **体系**: 异辛烷(99.3°C)~甲苯(110.8°C)

② **萃取剂**: 苯酚(181°C)

③ **α 变化**: 酚为 0 时, $x=0.6$, $y_1=0.68$, $\alpha_1 = \frac{0.68/0.32}{0.6/0.4} = 1.42$

酚为 0.55, $x=0.6$, $y_2=0.80$, $\alpha_2 = \frac{0.80/0.20}{0.6/0.4} = 2.67$

酚为 0.83, $x=0.6$, $y_3=0.84$, $\alpha_3 = \frac{0.84/0.16}{0.6/0.4} = 3.55$



④异辛烷~甲苯分离流程说明:

a)原料从萃取精馏塔I的中部加入

b)萃取剂**苯酚**以一定比例在靠近塔顶处加入,在酚入口以上设置**吸收段**,以捕获少量汽化的酚,以免污染产品异辛烷,此段塔板为2-3块或填料层1m左右。

c)萃取剂苯酚进口至原料进口为**精馏段**。

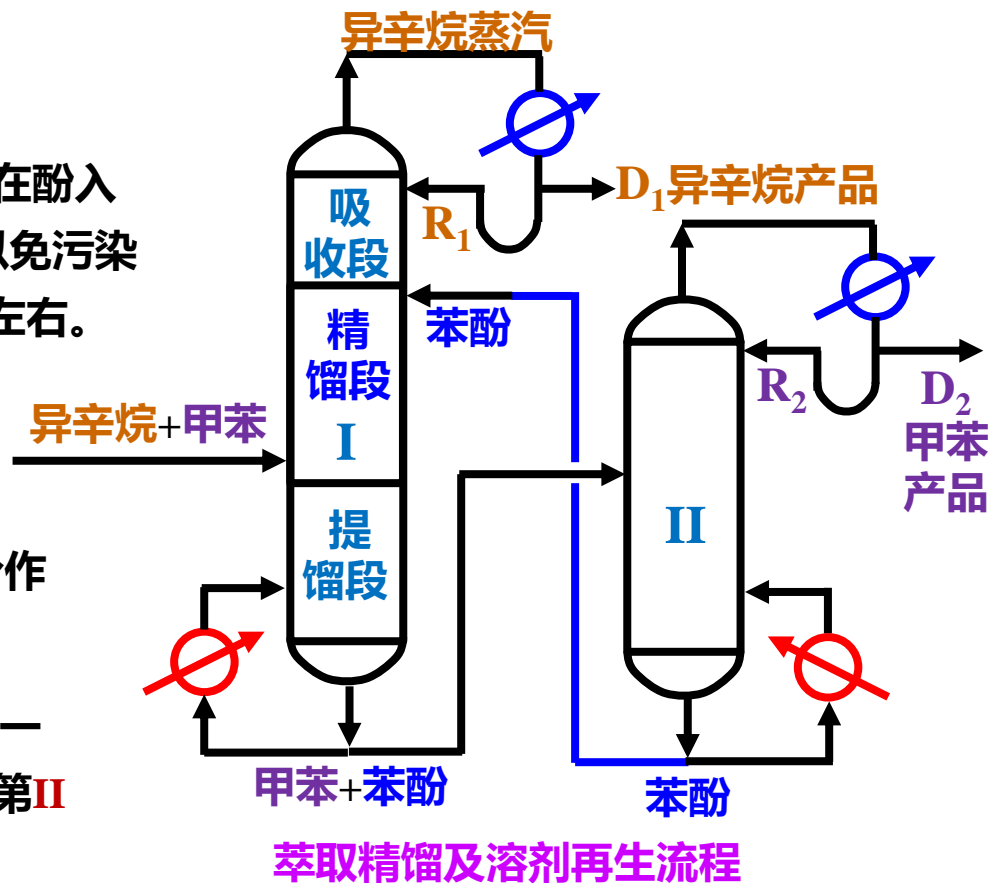
d)原料进口至塔釜为**提馏段**。

e)萃取精馏塔I塔顶得到高纯度**异辛烷**,一部分作为回流 R_1 ,另一部分作为产品 D_1

f)萃取精馏塔I塔釜得到甲苯与苯酚的混合物,一部分作为再沸**蒸汽回流**进塔,另一部分作为第II精馏塔的**进料**,在第II精馏塔进行分离。

g)精馏塔II塔顶得到纯度较高的**甲苯**,一部分作为回流 R_2 ,另一部分作为产品 D_2 采出。

h)精馏塔II塔釜得到纯度较高的**苯酚**,一部分作为再沸蒸汽回流进塔II,另一部分回到I塔的吸收段底部作为萃取剂**循环使用**。



(3)萃取剂选择

萃取剂种类可以是**有机溶剂**、**无机盐**和**碱**等，如乙醇-水体系分离可用**乙二醇**为萃取剂，叔丁醇-水体系分离可用**乙酸钾**为萃取剂，甲基胍-水溶液分离可用**氢氧化钠**作萃取剂。

选择萃取精馏萃取剂的**主要条件**：

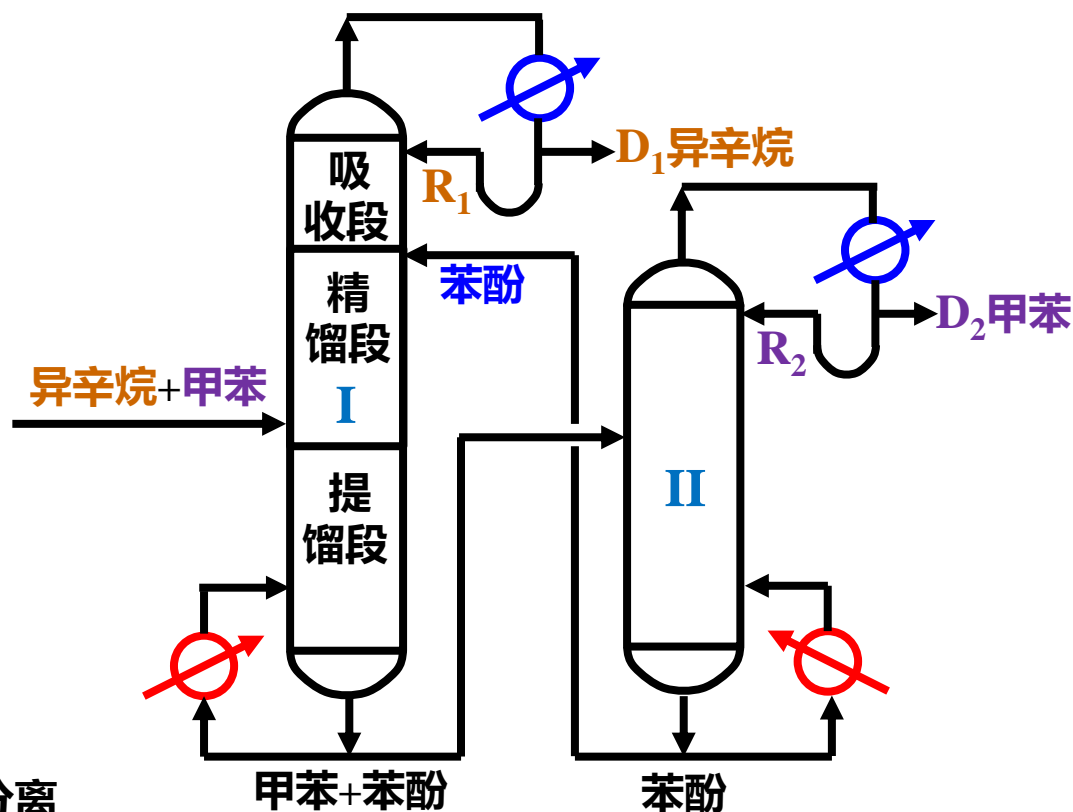
①**选择性要高**。加入少量萃取剂(**苯酚**)

后就能大幅提高被分离物质(**异辛烷**与**甲苯**)间的相对挥发度。

②**挥发性要小**。萃取剂(**苯酚**)具有比被分离

组分(**异辛烷**与**甲苯**)高得多的沸点，且不与原体系中各组分形成恒沸物，便于分离回收萃取剂。

③**互溶度要大**。萃取剂与原体系互溶性好，以充分发挥萃取剂每块塔板液相中的作用



(4)萃取精馏操作特点

①**回流比与回流温度**。为增大分离体系的相对挥发度，原料与萃取剂按一定比例进入塔内，以保证各塔板液相中有**足够的萃取剂浓度**，塔顶回流比对分离影响较大。

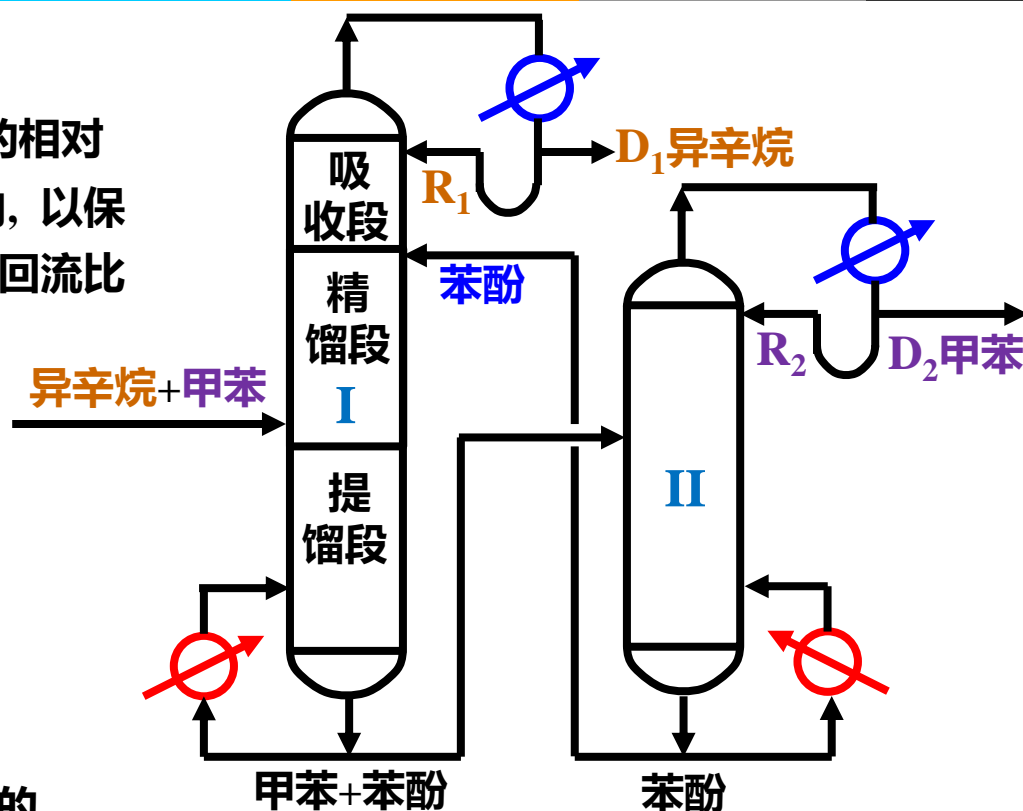
当 R_1 过大，会降低塔内萃取剂浓度，导致分离困难，塔顶产品 D_1 纯度下降

当塔顶**回流温度过低**或**萃取剂进塔温度过低**，均会引起塔内蒸汽部分冷凝而导致各板的萃取剂**浓度下降**。

②**饱和蒸汽进料**。为保证精馏段与提馏段的

液相萃取剂浓度大致相同，原料常以饱和蒸汽状态进萃取精馏塔。如泡点进料，则两段萃取剂在液相中的浓度不同，需采用不同的相对挥发度计算。

③**能耗较大**。萃取剂沸点高、加入量大，精馏能耗中的较大部分用于提高萃取剂的温度



7.6.2 共沸精馏

(1)共沸精馏原理

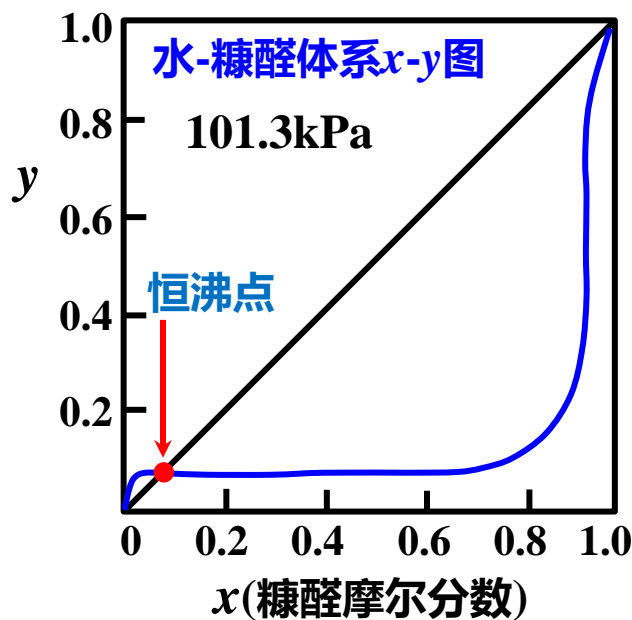
①**共沸精馏原理**。在沸点接近或共沸体系中,加入**第三组分夹带剂**或**共沸剂**,以提高原体系各组分间的相对挥发度 α 而实现分离。

②**共沸精馏**。第三组分能与原料液中的一个或多个组分形成新的共沸液从塔顶蒸出,称**共沸精馏**。新的共沸物可以是二元共沸物或三元共沸物,有均相和非均相共沸物之分。共沸精馏可分离具有**最低恒沸点**、具有**最高恒沸点**以及挥发度 α **相近**的体系。

(2)两组分非均相共沸精馏

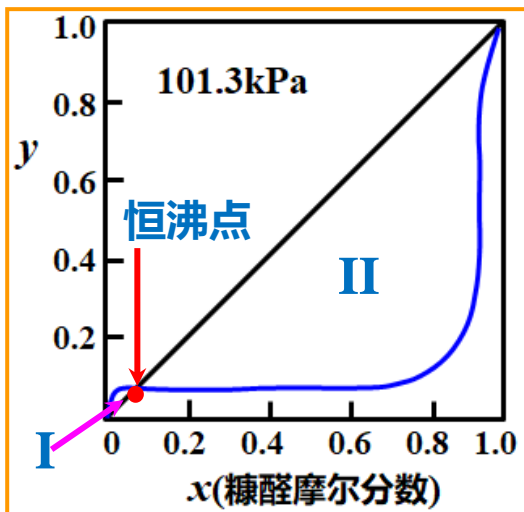
①**非均相恒沸物**。某些双组分溶液的恒沸物是非均相的,即该溶液分成两个具有一定互溶度的液层,此类混合物的分离**不必加入第三组分**,而只要两塔联合操作,便可获得两个纯组分。

②**水-糠醛体系恒沸物**。在常压下,水(100°C)与糠醛(161.7°C)形成的恒沸物组成9.19%(糠醛摩尔分数),恒沸点为 97.9°C 。



③ 糠醛水溶液共沸精馏。

a) 含糖醛0.71%的原料液从共沸塔 I 中部加入，塔釜用水蒸汽直接进塔加热。

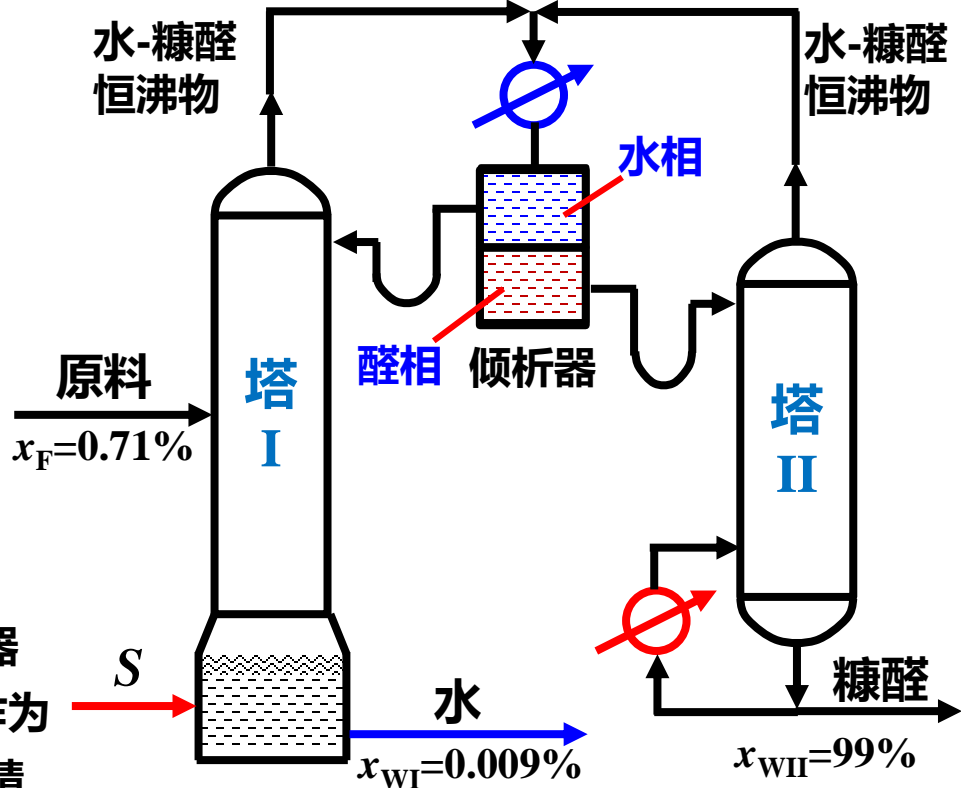


b) 塔釜排出液为含糖醛0.009%的水。

c) 塔顶蒸汽组成接近二元恒沸物，冷凝后在分层器中分为上下两层。上层水相，糠醛含量约2%，作为共沸塔I的回流液。下层醛相，醛含量70.1%，到精馏塔II进一步提纯。

d) II塔釜液为含量99%糠醛，一部分经再沸器产生蒸汽进塔，另一部分作为产品。

f) II塔顶部蒸汽组成接近恒沸物，经冷凝后一并进入分层器。



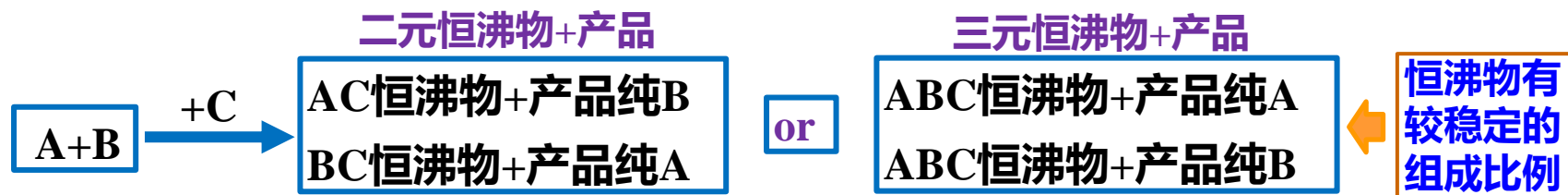
水-糠醛溶液共沸精馏

④ 精馏操作范围。两个塔的操作范围分别在恒沸组成的两边，极低浓度时平衡线近似直线

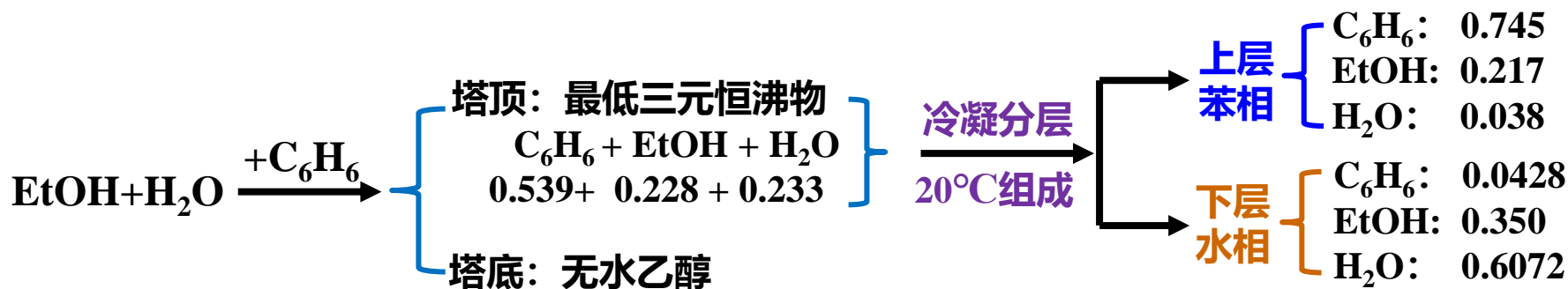
⑤ 进料组成。如原料组成在两相区的范围(分层区)，可将原料加至塔顶分层器，分层后分别进入两塔顶精馏。

(3)三组分共沸精馏

①**三元共沸原理**。如果双组分体系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**(夹带剂)进行精馏。此夹带剂C与原溶液中的一个组分A(或B)，或两个组分形成**新恒沸物**：AC(或BC)或ABC，与纯组分B(或A)之间**沸点差较大**，从而通过精馏较容易获得纯B(或A)。

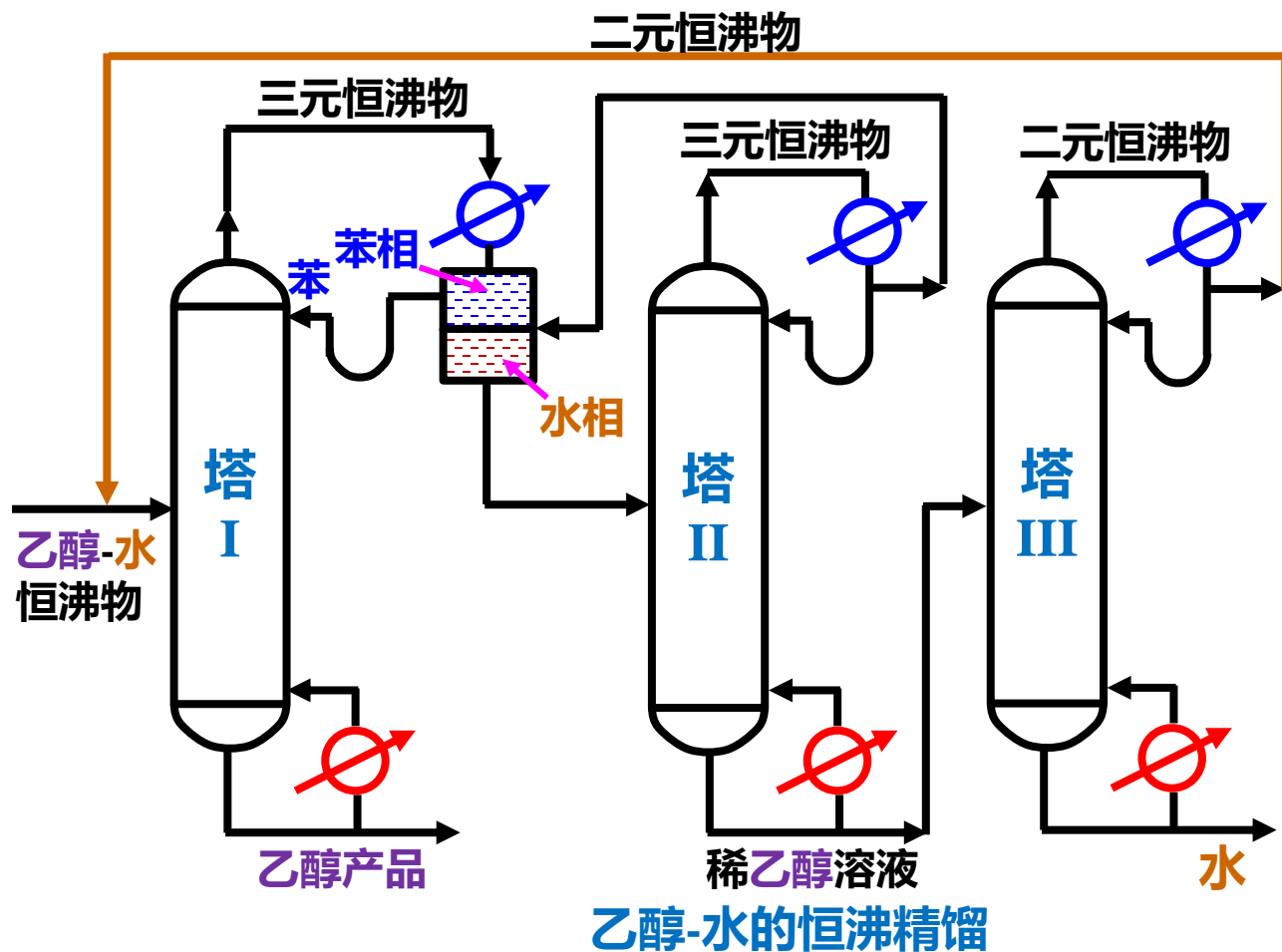


②**乙醇-水-苯三元共沸物**。乙醇(78.5℃)+水(100℃)在常压下形成**二元**共沸物的组成为0.894(摩尔分率)，恒沸点为**78.15℃**。加入夹带剂(共沸剂)**苯**后，形成乙醇-水-苯(80℃)**三元**共沸物，恒沸点为**64.9℃**，三元共沸组成为：乙醇0.228，水0.233，苯0.539。



(3)三组分共沸精馏

③三元共沸精馏流程。a)共沸精馏塔I中部加近二元恒沸物组成的乙醇-水溶液, b)夹带剂苯从塔I顶部侧面的回流管加入。c)最低泡点的三元恒沸物从塔I顶部气相管蒸出, 经全凝器后在分层器中分上层富苯相、下层富水相。d)苯相作为夹带剂循环使用, 回流至塔I顶部。



e) 分层器下层水相作为精馏塔II的进料, 以回收其中的乙醇和少量苯。
f) 塔I釜液为无水乙醇产品。g) 塔II顶部的三元恒沸物, 一部分回流, 另一部分并入分层器。
h) 塔II底部为稀乙醇-水溶液, 作为精馏塔III的进料, 以回收其中的乙醇。
i) 塔III顶部的乙醇-水恒沸物, 循环至塔I进料, j) 塔底废水送污水处理系统。

(4)共沸精馏夹带剂的选择

选择适宜的夹带剂是共沸精馏的关键，对夹带剂的基本要求如下。

- ①**形成最低恒沸物**。夹带剂能与待分离组分之一(或二个)能形成最低恒沸物，并希望与原料中**含量较少的组分形成恒沸物**从塔顶蒸出，以减少精馏操作能耗。
- ②**新恒沸物易分离**。新形成的恒沸物要便于分离，以回收其中的夹带剂，如乙醇-水-苯三元共沸物冷凝液是非均相的，通过简单的**分层方法**就可回收大部分苯。
- ③**夹带剂用量要少**。新恒沸物中夹带剂的相对含量要少，即每份夹带剂能带走较多的原组分，夹带剂的用量就少，操作较为经济。
- ④**价廉无毒无腐蚀**。夹带剂价廉易得，低毒或无毒性，对塔设备无腐蚀性。

(5)萃取精馏与共沸精馏的比较

- ①**共同点**。都是加入第三组分以**增加**被分离组分的**相对挥发度**。
- ②**不同点**。
 - a)共沸精馏**夹带剂**必须与被分离组分**形成新的恒沸物**；而萃取精馏的**萃取剂**只**改变**原组分间的**相对挥发度**。
 - b)萃取精馏的**萃取剂**以液体形式从**塔底排出**；而共沸精馏的**夹带剂**需汽化从**塔顶蒸出**，汽化能耗大，其经济性不如萃取精馏。

20.恒沸精馏与萃取精馏主要针对和_____, 采取加入第三组分以改变原物系_____。

21.恒沸精馏与萃取精馏得共同点是_____;

主要区别:

(1) _____;

_____。

(2) _____。

22.恒沸精馏与萃取精馏能耗哪个小?