



## 9. 液体精馏

上一章我们讨论了气体吸收,即利用组分在液体溶剂中的溶解度不同来分离气体混合物的方法。这一章我们讨论互溶液体混合物的常用分离方法或说典型单元操作,液体蒸馏即精馏。

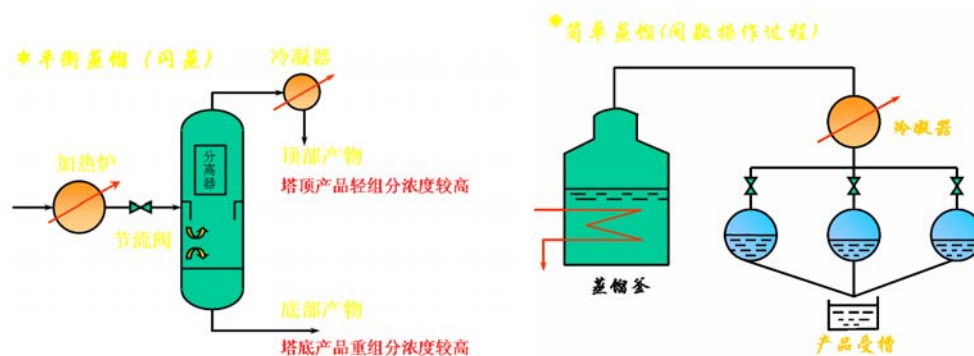
### 9.1 蒸馏概述

**蒸馏分离的依据** 对混合物的分离方法总是利用其中各组分某种性质的差异,而用蒸馏分离混合物的依据或说其原理是:虽然各液体组分都能挥发,但各组分挥发程度不同,有难有易,于是在部分汽化时,气相中所含易挥发组分将比液相中的多,使原来的混合液达到某种程度的分离。同理,当混合气部分冷凝时,冷凝液中所含的难挥发组分将比气相中的多,也能达到一定程度的分离。当然,利用一次部分汽化和部分冷凝的分离是不充分的,但是可以利用这一原理进行反复分离,达到要求的纯度。显然,在部分汽化和部分冷凝时,气液两相的组成差别愈大,将愈有利于蒸馏分离。而气液两相共存时最终组成的关系属于相平衡问题。

总的说来,蒸馏是分离互溶液体混合物的操作,其依据是液相中组分的挥发度不同,所进行的过程是部分汽化部分冷凝,两相共存的组成分配关系受相平衡制约。

习惯上,把混合物中易挥发的组分称为轻组分,难挥发的组分称为重组分。

#### 工业蒸馏过程



- ①按照操作方式分为间歇式和连续蒸馏;
- ②按蒸馏方法分为简单蒸馏,平衡蒸馏(闪馏),精馏和特殊精馏等;
- ③按操作压降分为常压、加压和减压精馏。比如在常压下为气态混合物,则可采用加压精馏;沸点较高且为热敏感性的物系可采用减压精馏。

按待分离物系中组分的数目可分为双(二元)组分和多组分精馏。工业中的精馏以多组分精馏为主,但基本原理和计算与二元精馏无本质区别,所以本章着重讨论双组分常压精馏。



蒸馏操作的费用和操作压强 加热和冷却(能耗大)是蒸馏过程的主要费用。此外,对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。

## 9.2 双组分溶液的汽液相平衡

蒸馏是汽液两相中的传质过程,因此常用组分在两相中浓度(组分)偏离平衡的程度来衡量传质推动力的大小。传质过程是以两相达到相平衡为极限的。因此,汽液相平衡为极限的。因此,汽液相平衡关系是分析蒸馏原理和设备计算的理论基础,所以在讨论精馏计算之前,先讨论相平衡。

### 9.2.1 理想物系的气液相平衡

气液两相平衡共存时的自由度 根据相率,平衡物系的自由度为:

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

对双组分物系气液:  $N=2$ 、 $\Phi=2$ , 则代入得:

$$F=2$$

即双组分物系汽液平衡的自由度为 2。

平衡物系的参数为温度  $T$ , 压强  $P$ , 以及汽相组成  $y$  和液相组成  $x$ 。对二元系, 给定一个汽相组成和一个液相组成, 则可由  $y_A + y_B = 1$ ,  $x_A + x_B = 1$  定出另一个汽相组成和液相组成。因而在上述四个参数  $T$ 、 $P$ 、 $y$ 、 $x$  中任意确定两个, 即可确定系统状态。

精馏系统经常在恒压下操作, 即  $P$  一定, 则在  $T$ 、 $y$ 、 $x$  中任意确定一个, 系统的状态就确定了。如果定  $x$  则  $y \sim T$  之间存在对应关系; 如果定  $y$ , 则  $x \sim T$  之间存在对应关系; 如果定  $T$ , 则  $x \sim y$  之间存在对应关系。精馏过程中相平衡关系的定量描述, 就是要找出  $P$  一定时,  $y$  或  $x \sim T$ , 以及  $y \sim x$  的定量关系。

完全理想物系是指: 液相为理想溶液, 服从拉乌尔定律,  $p_i = p_i^0 x_i$ ; 汽相为理想气体服从道尔顿分压定律:  $p_i = p y_i$

在拉乌尔定律  $p_i = p_i^0 x_i$  中,  $p_i^0$  是纯组分  $i$  在溶液温度  $t$  下的饱和蒸汽压, 因而  $p_i^0$  是温度  $t$  的函数, 可写成:

$$p_i^0 = f_i(t)$$

纯组分的饱和蒸汽压  $P$  与温度  $t$  的关系通常用 Antoine (安托因) 经验方法计算, 即:



$$\log p^{\circ} = A - \frac{B}{t + C} \quad (9-7)$$

式中 A、B、C 为经验常数，可用手册查出。

双组分理想物系的液相组成—温度（泡点）关系式 对双组分，由拉乌尔定律：

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

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

溶液沸腾时的蒸汽压之和等于外压 P，则可得：

$$p_A + p_B = p$$

即分压之和等于总压。由（9-3，4）式可得：

$$p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} x_B = p$$

$$p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} (1 - x_A) = p$$

$$x_A = \frac{p - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}} \quad (9-5)$$

或：

$$x_A = \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \quad (9-6)$$

此式即液相组成与泡点温度的关系。已知泡点温度 t 可直接由 Antoine 方程计算  $p_A^{\circ}$ 、 $p_B^{\circ}$  则求出  $x_A$ 。若已知  $x_A$ ，求 t，则经试差。因为  $p_i^{\circ}$  与 t 的关系通常为非线性的。例见 9-1。

气液两相平衡组成间的关系式 联解拉乌尔式与道尔顿式即可得：

$$y_i = \frac{p_i^{\circ}}{p} x_i$$

或对轻组分 A 写成：

$$y_A = \frac{p_A^{\circ}}{p} x_A \quad (9-8)$$

若令两相平衡常数  $\kappa$  为：

$$\kappa = p_A^{\circ} / p \quad (9-10)$$



则：
$$y_A = \kappa x_A \tag{9-9}$$

在  $t$  变化时。  $p_A^o$  变化,  $\kappa$  也变化, 则  $\kappa$  是  $t$  和  $p$  的函数。由 (9-8) 式即可计算对应温度  $t$  和液相组成 的平衡气相组成, 或反之。

**汽相组成与温度 (露点) 的定量表达式**

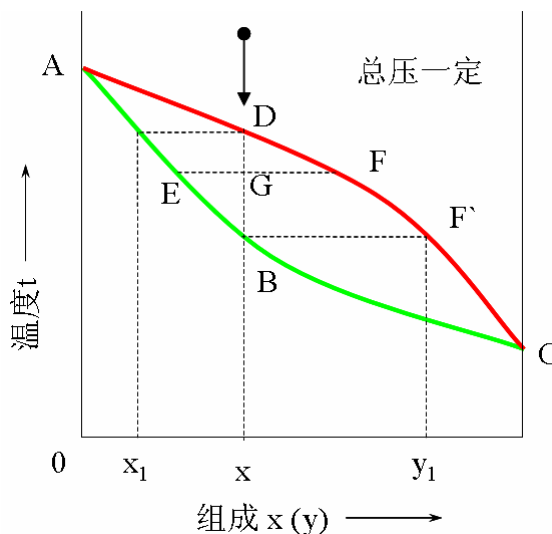
由 (9-8) 式和 (9-5) 联解:

$$y_A = \frac{p_A^o}{p} \cdot \frac{p - p_B^o}{p_A^o - p_B^o} = \frac{f_A(t)}{p} \cdot \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \tag{9-11}$$

此即汽相组成与露点温度的关联式。已知  $t$  可求  $y_A$ ; 已知  $y_A$  可求出  $t$  用试差。

$t-x(y)$  图和  $y-x$  图 对双组分物系, 以轻组分的  $x, y$  表示组成, 应用上述方程, 在给定一系列  $t$  下计算  $x$  和  $y$ , 即可得  $T-x(y)$  曲线, 如图 P61, 9-3。

下面的线为泡点线, 即组成为  $x$  的液体在恒压下升温到 B 点, 达到泡点, 产生第一个气泡的组成为  $y_1$ ; 上面的线为露点线, 当一定的汽相冷到 D 点达到该混合汽的露点, 凝结出第一个液滴的组成为  $x_1$ 。当混合物的状态点位于 G 时, 则此物系的平衡汽液相组成为 E、F 点。



若在  $P$  一定时, 给定一系列  $t$  计算  $x、y$ , (即用 9-8 式), 则可得  $y-x$  曲线, 如图 9-4。

因为轻组分  $y > x$ , 所以曲线上弯。在线上的每一点对应于某个  $T$  下的  $y-x$  平衡关系, 所以各点对应的温度不同。

**相对挥发度  $\alpha$  与  $y-x$  的近似表达式** 纯组分的饱和蒸汽压可以反映纯液体的挥发度大小, 饱和蒸汽压大的挥发性强。但在溶液中, 各组分挥发性的大小受其它组分存在的影响, 所以不能用各组分的饱和蒸汽压反映它的挥发性。在溶液状态下, 组分的挥发性用它的平衡分压



与其液相分率的比值表示，并称为挥发度，即：

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

若对纯组分， $x_A = 1$ ，平衡分压即为挥发度，也即是饱和蒸汽压。

相对挥发度定义为两组分挥发度之比，即：

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (9-12)$$

若气相服从道尔顿分压定律  $p_i = py_i$ ，则：

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (9-13)$$

即气相中两组分的浓度比为液相中两组分浓度比的  $\alpha$  倍。 $\alpha$  的定义式即 (9-13)

对双组分物系，由  $y_A + y_B = 1$ ， $x_A + x_B = 1$ ，代入并解出  $y$ （以轻组分表示）则得：

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (9-14)$$

此式也称为相平衡方程。如果能知道  $\alpha$ ，则可计算互成平衡时易挥发组分的  $y-x$  对应关系。

此式在精馏计算中用的最多。

对液相为理想溶液的完全理想体系，拉乌尔定律适用。 $p_i = p_i^o x_i$  则：

$$\alpha = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} = \frac{p_A^o}{p_B^o} \quad (9-15)$$

即对完全理想体系， $\alpha$  的大小依赖于各组分的性质。由于  $p_A^o$  与  $p_B^o$  均是温度的函数，则  $\alpha$  也是温度的函数，但  $\alpha$  随温度的变化比  $p_A^o$ ， $p_B^o$  随温度的变化小的多。因而在工程设计中取  $\alpha$  的某一平均值计算  $y-x$  关系颇为方便。

平均相对挥发度的取法常用如下两种方式：

① 算术平均  $\alpha_m$

当在操作温度的上下限范围内  $\alpha$  变化不大时。可取上限温度  $\alpha_1$  和下限温度  $\alpha_2$  的算术平均值作为整个温度范围内的  $\alpha_m$  平均值，即：



$$\alpha_m = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (9-16)$$

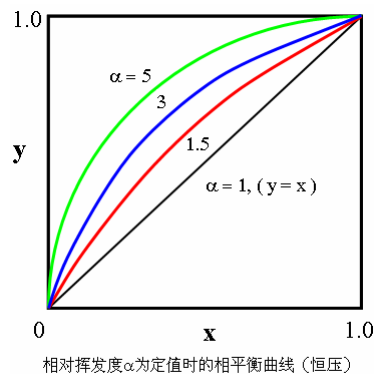
②内插平均

当温度变化范围内  $\alpha$  变化较高，但 <30% 时，可取：

$$\alpha = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1)x \quad (9-17)$$

$\alpha_1$ ， $\alpha_2$  仍为两个温度下的相对挥发度，则给定一系列  $x$ ，可求出一系列  $\alpha$ 。代入 (9-14) 相平衡方程，可求出一系列  $y$ ，则可得  $y-x$  图。

相对挥发度  $\alpha$  愈大，同一液相组成对应的平衡汽相浓度愈大。所以  $\alpha$  的大小可作为蒸馏分离某个物系难易程度的标准。 $\alpha$  愈大，蒸馏分离越容易。



### 9.2.2 非理想物系的汽液平衡

上面讨论了理想物系的汽液平衡，它对物性比较相近的物系近似准确。比如苯-甲苯，甲醇-乙醇等物系。但在实际蒸馏物系中，绝大部分是非理想物系。溶液的非理想主要来源于异种分子之间的不同作用力，其宏观表现在与拉乌尔定律的偏差。

汽液相平衡的非理想物系问题是非常复杂的。它可能是：汽相非理想溶液-液相非理想溶液；液相非理想溶液-汽相理想溶液；汽相理想溶液-液相非理想溶液等。这些物系的相平衡问题将在化工热力学中逐一讨论，此处仅定性讨论非理想物系的相图以及汽相为理想气体，液相为非理想溶液的汽液平衡计算。

**非理想溶液** 实际溶液与理想溶液的偏差采用溶液系数来描述，活度系数定义为：

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

$\hat{a}_i$  为实际溶液的活度； $\hat{f}_i^L$  为  $i$  组分在液相中的逸度， $f_i^L$  为  $i$  组分在纯态时的逸度。对汽相为理想气体，在达到平衡时：

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V = p_i$$

$$f_i^L = p_i^o$$



则：
$$\gamma_i = p_i / p_i^{\circ} x_i$$

则：
$$p_i = p_i^{\circ} x_i \gamma_i \quad (9-18)$$

若汽相服从道尔顿定律： $p_i = p y_i$  则：

$$y_i = \frac{p_i^{\circ} x_i}{p} \gamma_i \quad (9-20)$$

$\gamma_i$  为 i 组分的活度系数，它与 T、P 以及液相组成有关，可由实验测定或热力学关系计算。

在以知  $\gamma_i$  的情况下，可求出  $t - y(x)$  或  $y - x$  关系曲线。

溶液的非理想性用活度系数来描述，在实际中有两大类非理想溶液，即：(a)  $\gamma_i > 1$  对理想溶液呈正偏差的非理想溶液；和 (b)  $\gamma_i < 1$  对理想溶液呈负偏差的非理想溶液。

在这两种非理想溶液中，又有四种情况：

#### 1、具有正偏差而无共沸

$\gamma_A$  和  $\gamma_B$  均大于 1，但数值不是很大，即对于理想溶液的正偏差较小或具有中等程度。

此类体系可用简单精馏同时获得两个纯  $y$   $\alpha$  组分，且  $\alpha$  均大于 1。

#### 2、具有负偏差而无共沸

$\gamma_A$  和  $\gamma_B$  均小于 1，但不是很小，即负偏差不是很大。在整个组范围内  $\alpha$  大于 1。可用

简单精馏同时获得两个纯组分。

#### 3、具有正偏差且具有最低共沸点

$\gamma_A$ 、 $\gamma_B$  均大于 1，而且数值较大，即对于理想溶液具有较大正偏差。这类物系在恒压  $t-x$  图上出现极小值。这一极小值处温度下达到平衡的汽液两相组成相等。故随着溶液汽化组成不会改变，这一温度称为最低共沸点。比相应两种纯组分的沸点都要低。这种物系的相对挥发度随组成的改变在数量上和方向上都要发生改变，①当易挥发组分的含量小于共沸组成时， $\alpha > 1$ ，而当易挥发组分含量超过共沸组成后，则  $\alpha < 1$ ，在共沸点  $\alpha = 1$ 。故对于这类物系不能用简单精馏的方法同时获得两种纯组分，在精馏塔顶只能获得共沸混合物。

#### 4、具有负偏差且具有最高共沸点

$\gamma_B$  和  $\gamma_A$  均小于 1，而且数值较小，即对于理想溶液具有负偏差。在恒压的  $t-x$  图上出现极大值，它们具有最高共沸点，比相应的两种纯组分的沸点都高。当易挥发组分的含量小



于共沸组成时  $\alpha > 1$ ，而当易挥发组分的含量大于共沸组成时  $\alpha < 1$ ，在共沸点时  $\alpha = 1$ 。对此类溶液也不能用简单精馏的方法获得两种纯组分，在塔底只能得到最高恒沸物。

**总压对相平衡的影响** 以上关于相平衡的讨论的  $y-x$ ， $t-x$  图均以  $P$  恒定为前提。对同一物系，混合物的泡点愈高，各组分间挥发度的差异愈小。因此，蒸馏操作的压强愈高，泡点也随之升高，相对挥发度降低，分离困难。

在蒸馏操作中，当总压低于两纯组分的临界压强，蒸馏可在全浓度范围内操作。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，不可能得到轻组分的高纯度产物。

实际所用汽液平衡数据一般由实验测定，可查手册或专著。

## 9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

### 9.3.1 平衡蒸馏

使混合物汽液两相共存，达到平衡，再将两相分开，以使混合物得到一定程度分离的蒸馏方式称为平衡蒸馏。

生产中应用的连续平衡蒸馏装置，料液送到加热器中升温，使液体温度高于分离器压力下的沸点，通过减压阀，过热液体发生自蒸发，使部分液体汽化，这种过程称为闪蒸。然后平衡的汽液两相在分离器中分开，汽相为顶部产物其中易挥发组分较为富集。液相为底部产物，其中难挥发组分获得增浓。

**过程的数学描述** 蒸馏过程的数学描述主要是物料衡算，能量衡算和相平衡关系。

#### 1、物料衡算

对连续定态过程列出总物料衡算式为：

$$F = D + W \quad (9-21)$$

对易挥发组分：

$$Fx_f = Dy + Wx \quad (9-22)$$

将  $D=F-W$  代入 (9-22) 式的：

$$x_f = \left(1 - \frac{W}{F}\right)y + \frac{W}{F}x$$





$$\text{令 } q = \frac{W}{F}$$

即液相产物占进料的分率，则：

$$y = -\frac{q}{1-q}x + \frac{x_F}{1-q} \qquad x_f = (1-q)y + qx$$

或：

$$y = \frac{q}{1-q}x - \frac{1}{1-q}x_F \qquad (9-23)$$

式中：

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

为汽化率。(9-23)即为物料平衡方程。

### 2、热量衡算

加热炉的热量 Q 为：

$$Q = FC_p(T - t_0)$$

节流减压后，物料放出的热量供自身部分汽化，

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

则物料加热温度 T 为：

$$T = t_e + (1-q)\frac{\gamma}{c_p} \qquad (9-25)$$

### 3、过程特征方程：

平衡蒸馏中两相平衡，y 与 x 应满足相平衡方程： $y=f(x)$  (9-26)

对理想溶液  $y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$  (9-26')

平衡温度与组成 x 应满足泡点方程，即

$$t_e = \phi(x) \qquad (9-27)$$

此特征方程均属相平衡方程。

**平衡蒸馏过程计算** 在闪蒸计算中，通常给定 F、 $x_f$  即 D 或 L，求 y 或 x，即气相和液相组成。计算的原则是联立物料衡算和相平衡方程，即 (9-23) 和 (9-24) 联立解出 y 和 x。如果是理想溶液，且 a 为常数，则计算非常简单。如果是非理想溶液，在一定 P 下作出相平衡曲线 y-x 图，代表两相平衡的塔顶及塔底组成 y 和 x 在 y-x 曲线上，又在代表物料衡算的直



线方程(9-23)上。将(9-23)方程与  $y-x$  图上作直线,斜率为 $-\frac{q}{q-1}$ ,并过点  $x = x_f$ 、 $y = y_f$ ,

即  $f$  点。操作线与平衡线的交点为  $e$  点,  $e$  点对应的平衡浓度即  $y$  和  $x$ , 所以  $e$  点即满足平衡线又满足操作线。

对非理想溶液,还可以画出泡点组成图,由此求出相应  $x$  下的  $t_e$ , 将  $t_e$  代入(9-25)式求出  $T$ , 再代入(9-24)式求出  $Q$ , 即可求出所需热流量。

### 9.3.2 简单蒸馏

简单蒸馏,是混合液在加热(蒸馏)釜中逐渐汽化,产生的蒸汽随即进入冷凝器,而不断得到馏出液,放入容器的不同贮槽内。由于  $y > x$ , 馏出液含易挥发组分较富,因而釜内溶液易挥发组分的浓度(组成)  $x$  将随时间延续而逐渐降低。这样又使得与  $x$  平衡的蒸汽组成  $y$  (即馏出液的组成)亦随时间变化(降低),而釜内溶液的沸点则逐渐升高。由此可见这种蒸馏方式是不稳定的,需分批进行。由于馏出液中易挥发组分浓度逐渐降低,所以要用几个贮槽分别得到不同时间下馏出液。

简单精馏可用于初步分离,特别对相对挥发度大的混合物进行分离颇为有效。比如从含乙醇不到 10% 的发酵液中,经一次蒸馏可得到  $50^\circ$  的烧酒。要得到  $60 \sim 65^\circ$  的烧酒,可再蒸馏一次。

**简单蒸馏的数学描述** 在简单蒸馏的计算中,①生产能力根据热负荷和传热能力计算;②而馏出液量,馏出液浓度,残液的浓度与量之间的关系由物料衡算确定。。

由于简单精馏是非定态的,则需考虑微分物料衡算。设:  $W$  为某瞬时釜内的液体量,  $x$  为某瞬时釜内的液体的浓度;  $y$  为某瞬时由釜中蒸出的汽相浓度。则在  $d\tau$  时间内,釜内蒸出的物料量为  $dw$ , 则釜内料液量为

$$w - dw$$

液相组成降为:  $x - dx$

则釜液中含易挥发组分的量为:  $(w - dw)(x - dx)$

则在  $d\tau$  时间内易挥发组分的物料衡算为:

$$wx = (w - dw)(x - dx) + ydw$$

略去高阶无穷小量  $dwdx$ , 并分离变量得:



$$\frac{dw}{w} = \frac{dx}{y-x}$$

在  $w = w_1$ ,  $x = x_1$ ,  $w = w_2$ ,  $x = x_2$  范围内积分得:

$$\ln \frac{w_2}{w_1} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{y-x}$$

或 
$$\ln \frac{w_1}{w_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y-x} \quad (9-28)$$

在简单精馏中, 任一瞬时的汽液相互成平衡, 即:  $y = f(x)$

简单精馏的过程计算 将相平衡关系代入 (9-28) 积分得:

$$\ln \frac{w_1}{w_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{f(x)-x}$$

在不同的相平衡关系下可得不同结果。

1、理想溶液:

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

代入 (9-28) 积分得:  $\alpha = const$  :

$$\ln \frac{w_1}{w_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \right] \quad (9-29)$$

2、稀溶液:

若稀溶液的相平衡关系符合  $y = mx$ , 即直线关系, 则代入 (9-28) 式得:

$$\ln \frac{w_1}{w_2} = \frac{1}{m-1} \ln \frac{x_1}{x_2}$$

3、若平衡关系不能用简单的数学式表示, 可以应用图解积分或数值积分。

$$\ln \frac{w_1}{w_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{f(x)-x}$$

简单精馏中原料量  $w_1$ , 及组成  $x_1$  为已知, 当给定  $w_2$  和  $x_2$  中的任意一个, 即可根据上述方程和方法计算, 求出  $w_2$  或  $x_2$  的任何一个。馏出液量及组成可用物料衡算求出。



$$\text{馏出液量} = w_1 - w_2$$

设总过程馏出液平均组成为  $\bar{y}$ ，则：

$$\bar{y} = (w_1 - w_2) = w_1 x_1 - w_2 x_2$$

或 
$$\bar{y} = x_1 + \frac{w_2}{w_1 - w_2} (x_1 - x_2) \quad (9-30)$$

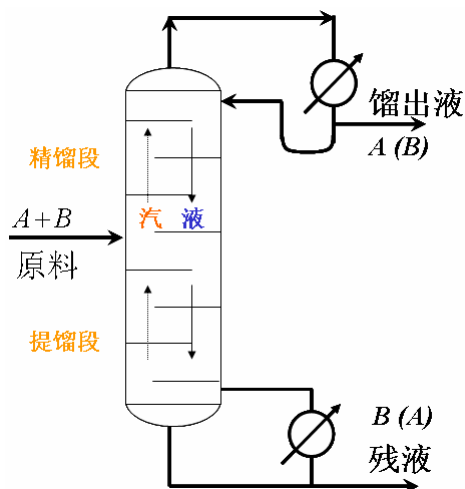
## 9.4 精馏

采用简单精馏和平衡精馏方法只能使混合液得到部分分离，若要求得到高纯度的产品。则必须采用多次部分汽化和多次部分冷凝的精馏方法。

### 9.4.1 精馏过程

连续精馏装置图如图所示。它主要包括精馏塔，供溶液加热汽化的蒸馏釜（或再沸器），使塔顶蒸汽冷凝的冷凝器；以及供馏出液回流的馏出液贮槽和供原料预热的原料预热器等。

在操作时，一定热状态的原料由塔中某一块板（进料板）加入，在进料板上，上升蒸汽与回流液逆流接触并进行物质传递。进料板以下（包括进料板），再沸器加热液体产生蒸汽沿塔上升，与下流液体逆流接触并传质，塔底连续排出部分液体作为塔底产品。



进料板把整个塔分为两段，进料板以上称为精馏段，进料板以下（包括进料板）称为提馏段。

在图示板式精馏塔中，塔板是进行两相热质传递的场所。塔板上开孔供汽相上升并与液相接触。精馏塔也可以用填料塔，此时，填料表面是汽液两相进行传热和传质的场所。本章主要讨论板式精馏塔。

**精馏原理** 混合物经上述的精馏装置处理后。可以分离为纯的或接近纯的两组分。下面具体分析精馏塔中如何同时并多次进行部分汽化和部分冷凝操作的。

A、B、C为蒸馏釜，釜中各装有组成为  $x_A$ 、 $x_B$ 、 $x_C$  的混合液，而且  $x_A < x_B < x_C$ ，各



釜中溶液的沸点为  $t_A < t_B < t_C$ ，由各釜中产生的蒸汽组成为  $y_A < y_B < y_C$ ，并假设各釜中的蒸汽与溶液互成平衡。

由于  $t_B < t_A$ ，所以可以将 A 釜中部分汽化的蒸汽引入 B 釜，此蒸汽部分被冷凝放出潜热使 B 釜中的液体部分汽化，产生组成为  $y_B$  的蒸汽，而  $y_B > y_A$ 。这种过程在其它釜中也同时进行，这样，经过若干釜的操作，由最上一釜可以得到近似的易挥发组分。

但是，各釜中产生的蒸汽组成  $y$  大于釜中组成  $x$ ，即  $y > x$ ，（因互成平衡时， $x_B > x_A$  则  $\gamma_B > \gamma_A$ ）故各釜中（A釜除外），液体所含易挥发组分越来越少，使溶液的沸点越来越高，（由于A釜中有原料补充，所以A釜的沸点一定，而在其它釜沸点越来越高的情况下），操作不能继续进行下去。若将各釜中的液体部分引回下一釜，则由于引回的液体中易挥发组分含量高于该釜的溶液组成，即  $x_B > x_A$ ， $x_C > x_B$ ，这样就补充了因溶液部分汽化而减少的易挥发组分，保持了釜中溶液组成基本不变，使操作能够稳定地进行，这种引回流的液体称为回流。对最上一釜因无液体，则把产品  $y_C$  冷凝后的一部分引回流。由此可见，回流是保证精馏过程连续稳定操作的必不可少的条件之一。

上面是对易挥发组分进行分析，对难挥发组分的增浓来说，道理是一样的。此时，加热器应该移到底部，即如图，使难挥发组分浓度最高的蒸汽进入最低一级，显然这部分汽体只能由最低一级下降的液体部分汽化而得。此时汽化的热量由再沸器提供，所以在再沸器中，溶液的部分汽化产生上升蒸汽，如同塔顶回流一样是精馏得到稳定操作的另一比不可少条件。

在实际生产中，是将各釜重量叠成塔状的设备，即精馏塔，每一层塔板即相当于一个蒸馏釜。若假设塔板上的汽液互成平衡，处于这种平衡状态的塔板称为理论塔板或一个平衡级。

从过程的实质来说，原来未达到平衡的两相在相互接触状态中，其偏离平衡的程度就是传质推动力，此推动力将促使两相进行传质，知道达到平衡为止。塔板上的传质情况可用筛板为例说明。塔板上有一液层，上升的蒸汽流分散于其中成为汽泡。即如图，现在气相（汽泡内）组成低于与板上液体成平衡的气相组成，使易挥发组分 A 由液相向气相传递，同时难挥发组分 B 逆向地由汽相向液相传递。也可以将上述传质过程看成是一种 A 组分汽化 B 组分冷凝的过程，只是与通过传热面传递热量而进行的部分汽化和部分冷凝相比，具有不同特点：

- ①汽化的只是易挥发组分，冷凝的只是难挥发组分，两者同时通过相界面进行，汽化和



冷凝的潜热相互补偿。

- ① 汽化和冷凝的速率为传质过程所控制，为加快速率，应在塔板上形成大的相界面，增加湍动程度，以减小传质阻力。

以上即位精馏原理。由此可见回流是蒸馏与精馏的区别所在。

**全塔物料衡算** 无论塔板上的汽液传质情况如何，精馏塔的进出速率和组成关系均受物料衡算的约束。

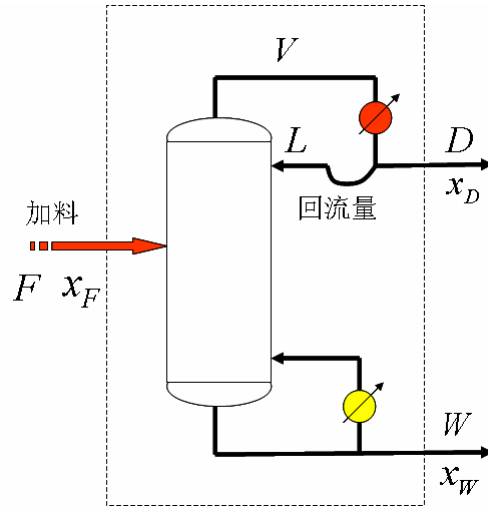
如图所示的参数规定流率 kmol/s, 组成以轻组分摩尔分率表示, 则

$$F = D + W \quad (9-31)$$

$$\text{轻组分: } Fx_f = Dx_D + wx_w \quad (9-32)$$

$$\text{由两式解得: } \frac{D}{F} = \frac{x_f - x_w}{x_D - x_w} \quad (9-33)$$

$$\frac{w}{F} = 1 - \frac{D}{F} \quad (9-34)$$



$D/F$  和  $W/F$  分别称为馏分液和釜液的采出率。

由于受上述物料衡算式的约束，在给定进出组成  $x_f$  和进料流率  $F$  时，若：

- 1> 规定产品组成  $x_D$ 、 $x_w$  则  $D/F$  和  $W/F$  随之确定，不能自由选择；
- 2> 规定  $D$ 、 $x_D$  (或  $w$ 、 $x_w$ ) 则  $x_w$ 、 $w$  随之确定，不能自由选择。

在规定分离要求时，应使  $Dx_D \leq Fx_f$ ，如果  $D/F$  取得过大，则因塔顶不能获得高纯度产品。

**回流比和能耗** 回流量的大小通常以塔顶回流量  $L$  和塔顶产品量  $D$  之比表示，并称为回流比：

$$R = \frac{L}{D} \quad (9-35)$$

由物料衡算，在  $F$  和  $x_f$  一定时，当  $x_D$  和  $x_w$  规定之后则  $D$  和  $W$  一定，因而  $L$  增加或说  $R$  增加，并不意味着  $D$  减小，而仅意味着上升蒸汽量增加。增大回流比的措施是要增大塔底得加热速率和塔顶的冷凝量。其代价是能耗增加。增大回流比对提高两组分的分离程度起积极作用。



### 9.4.2 精馏过程数学描述的基本方法

精馏塔可以采用填料塔也可以采用板式塔，前者是微分接触式，而后者是积分接触式。无论采用哪一种塔，描述精馏过程的基本方程仍然是物料衡算、热量衡算及过程特征方程，或相平衡方程。

对微分接触式，描述的方法是对微元塔高作物料衡算、热量衡算，并写出传质速率方程，然后沿塔高积分，或逐段计算求解。对分级接触式，则以单块塔板作为考察单元，对每一块板列出的物料衡算和热量衡算，写出特征方程然后联立求解由多块塔板构成的代数方程组。此即描述级式接触过程的基本方法。

### 9.4.3 塔板上的物料衡算

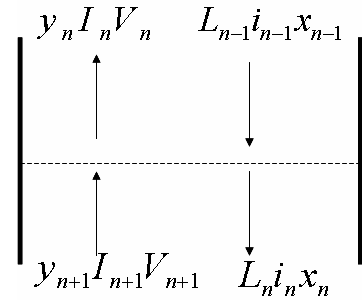
**单块塔板的物料衡算** 对以塔顶算起的第*n*块板（非加料板），进出流率及组成的关系如图所示。

则此块板上的物料衡算为：

$$V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \quad (9-36)$$

对以挥发组分：

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



**单块塔板的热量衡算及其简化** 设饱和蒸汽和泡点液体的热焓分别为 *I* 和 *i*[Kj/kmol]，在无热损时，对 *n* 板的热量衡算视为：

$$V_{n+1}I_{n+1} + L_{n-1}i_{n-1} = V_nI_n + L_ni_n \quad (9-38)$$

即输入和输出的热量相等。因为饱和蒸汽的焓值 *I* 为饱和液体的焓值 *i* 和汽化潜热 *r* 之和，

即： $I = i + r$

则代入（9-38）得：

$$V_{n+1}(r_{n+1} + i_{n+1}) + L_{n-1}i_{n-1} = V_n(r_n + i_n) + L_ni_n \quad (9-39)$$

如果忽略组成和温度引起饱和液体的焓 *i* 和汽化潜热 *r* 的差别，即假定个块板的饱和液体焓值相等，汽化潜热值也相等，即：

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

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

则热量衡算式（9-39）化简为： $(V_{n+1} - V_n)r = (L_n + V_n - L_{n-1} - V_{n-1})i$  (9-40)

根据总物料衡算算式（9-36）得物衡式：



$$V_{n+1} - V_n = 0$$

$$V_{n+1} = V_n \quad (9-41)$$

及:

$$L_{n-1} = L_n \quad (9-42)$$

即没有加料和出料的任一塔板中, 各板上升的蒸汽量  $V$  均相等, 各板下降的液体量  $L$  也均相等。则对精馏段的流量可一般的写成  $V$ 、 $L$ , 对提馏段写成  $\bar{L}$  和  $\bar{V}$ , 由于加料的缘故  $\bar{L}$  和  $\bar{V}$  一般不等于  $L$  和  $V$ 。由于不同液体的摩尔气体潜热相近,  $V$  和  $L$  取摩尔流率, 所以上述简化可称为恒摩尔流假定。恒摩尔流假定对汽化潜热相近的系统适用。恒摩尔流假设对精馏计算的简化非常重要。

**塔板传质过程的简化—理论板和板效率** 由于塔板上的传质和传热情况非常复杂, 不仅与物系, 才做条件而且与设备结果有关, 因而很难写出简单的传质速率和传热速率方程式。为了避免这一困难, 引入理论板的概念。

所谓理论板, 就是不论进入塔板的汽液两相组成如何, 在塔板上都是充分混合, 并且进行传热与传质的结果使得离开板上的汽液两相在传质方面都达到平衡。即两相温度相同, 汽液组成互成平衡。

根据理论板的概念, 塔板上的特征方程简化为:

$$\text{泡点方程: } t_n = \varphi(x_n) \quad (9-43)$$

$$\text{相平衡方程: } y_n = f(x_n) \quad (9-44)$$

由于实际的塔板不可能达到汽液平衡, 能以理论板于实际板的差别用板效率表示, 即:

$$E_{mv} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (9-45)$$

分子为实际板增浓程度, 而分母为理论板的增浓程度。

根据理论板的概念, 在作精馏计算时, 可先确定理论板数, 然后选择不同的板型和板效率来确定精馏所需的实际板数。这一过程即是把塔板上实际传质的复杂性和操作因素, 设备因素等包括在板效率之中。

通过引入理论板和恒摩尔流假定, 塔板过程的物料、热量衡算及特征方程简化为:

$$\text{物料衡算: } Vy_{n+1} + Lx_{n-1} = Vy_n + Lx_n \quad (9-46)$$

$$\text{相平衡: } y_n = f(x_n) \quad (9-47)$$





除有物料加入和引出的板外，塔内任一快板均可用此方程式描述。

**加料板过程分析** 加料板因有物料的引入，其物料衡算及热量衡算与普通板不同，下面对其进行分析。

### 1、加料的热状态

原料入塔时的温度或状态称为加料的热状态。热状态的不同，将影响提馏段的液体量。生产中精馏塔的进料热状态有五种。①冷液进料；即原料液入塔温度低于进料板温度；②饱和液体进料，即将原料液预热到进料板温度；③饱和蒸汽进料；④汽液混合物进料；⑤过热蒸汽进料。五种进料的定性表示如图。

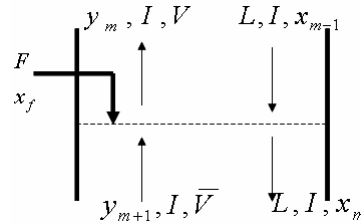
### 2、理论加料板

对理论加料板也可根据理论板的概念加以简化，即假设离开板的汽液两相温度相等，组分互为平衡。

对图所示加料板列出物料平衡方程为：

$$Fx_f + \bar{V}y_{m+1} + Lx_{m-1} = Vy_m + \bar{L}x_m \quad (9-48)$$

相平衡式：  $y_m = f(x_m)$  (9-49)



### 3、精馏段与提馏段两相流量的关系

对 m 板列出物料衡算方程：

$$F + L + \bar{V} = V + \bar{L} \quad (9-50)$$

应用恒摩尔流假设，即各板上升蒸汽的焓相等，加料板上下液体的焓相等，则列出热衡式：

$$Fi_f + Li + \bar{V}I = \bar{L}i + VI \quad (9-51)$$

将 (9-50) 与 (9-51) 联解得出：

$$\frac{\bar{L} - L}{F} = \frac{I - i_f}{I - i} \quad (9-52)$$

定义：  $q = \frac{I - i_f}{I - i} = \frac{\bar{L} - L}{F} = \frac{1\text{kmol原料变成饱和蒸汽所需的热}}{\text{原料的摩尔气化热}}$  (9-53)

q 为加料热状态参数，其数值的大小等于每加 1Kmol 原料使提馏段液体能增加的 kmol 数。

由 (9-53) 式可得提馏段液量计算式为：

$$\bar{L} = L + qF \quad (9-54)$$



代入 (9-50) 式可得精馏段汽相流量:

$$V = \bar{V} + (1-q)F \quad (9-55)$$

根据 (9-53), (9-54), (9-55) 可分析进料热状态对进料板上下流率的影响。

① 饱和液体进料 (泡点或沸点进料):

$$\begin{aligned} i_f = i & & I - i_f = I - i, & & q=1 \\ \bar{L} = L + F; & & & & v = \bar{V} \end{aligned}$$

② 饱和蒸汽进料:

$$\begin{aligned} i_f = I & & I - i_f = 0; & & q=0 \\ \bar{L} = L & & & & v = \bar{V} + F \end{aligned}$$

③ 冷凝进料:

$$\begin{aligned} i_f < I & & I - i_f > I - i & & q > 1 \\ \bar{L} = L + qF & & & & (\bar{L} = L + F + \text{板上部分蒸汽冷凝量}) \\ & & & & v < \bar{V} \end{aligned}$$

④ 汽液两相进料:

$$\begin{aligned} i_f > I & & I - i_f < I - i & & 0 < q < 1 \\ \bar{L} = qF + L & & & & (=L + F \text{ 中的液量}) \\ v = \bar{V} + (1-q)F & & & & (= \bar{V} + F \text{ 中的汽量}) \end{aligned}$$

⑤ 过热蒸汽进料:

$$\begin{aligned} i_f > I & & & & q=0 \\ v = \bar{V} + (1-q)F & & & & (= \bar{V} + F + \text{部分 } L \text{ 汽化量}) \end{aligned}$$

由此可见,  $\bar{L}$  的数值随进料状态而变。

**精馏塔内的摩尔流率** 根据上述塔板的分析和假定, 可以确定精馏段和提馏段的摩尔流率。

如果设塔顶的全凝器, 并在泡点温度下回流, 即如图, 则对精馏段, 根据恒摩尔流假定, 回流液量  $L$  即为精馏段逐板下降的液量, 而上升的蒸汽量即为  $L$  和  $D$  之和, 则:



精馏段：  $L=RD$

$$V=L+D=(1+R)D \quad (9-56)$$

R 为回流比。

对提馏段：由进料板分析可得：

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

$$\bar{V} = V - (1 - q)F \quad (9-57)$$

L 与 V 受 q 的影响。

塔顶蒸汽全部冷凝成泡点液体时，冷凝器的热负荷为：

$$Q_C = V\gamma_C \quad (9-58)$$

塔底再沸器的热负荷为：

$$Q_B = \bar{V}\gamma_B \quad (9-59)$$

$r_c$  和  $r_b$  分别为组成为  $x_D$  和  $x_w$  混合液的平均汽化潜热。

#### 9.4.4 精馏过程的解法

上面对单块塔板上过程的数学描述进行了讨论，对普通板得出了(9-46)和(9-47)的关系，

即： 
$$Vy_{n+1} + Lx_{n-1} = Vy_n + Lx_n \quad (9-46)$$

$$y_n = f(x_n) \quad (9-47)$$

对加料板得出(9-48)和(9-49)，并讨论了进料热状态对进料板上下流率的影响，这些关系即是精馏过程计算的基础。

若精馏塔采用板式塔，则上述关系对塔中的每一块板是适用的。下面我们就讨论这些关系如何用于精馏计算。

#### 方程组的联立求解法

设精馏塔有 N 块塔板，第 M 块板为进料板。塔顶为先分凝器再全凝器，塔釜为再沸器。对于分凝器，因为它部分冷凝，可以以为离开的两组互成平衡，即分凝器可以作为一块理论板，对再沸器，因其部分汽化，也可认为达此平衡，作为一块理论板。因而，分凝器和再沸器都可作为一块理论板。而全凝器因气体全部冷凝，则不能作为理论板。



则对塔内每一块理论板都有可写出物料衡算式和相平衡式。对分凝器。并且分凝器的液体回流，则把分凝器作为第一板，物料衡算为

$$\text{第一板（分凝器）} \quad Lx_0 - (Lx_1 + Vy_1) + Vy_2 = 0$$

$$\text{第二板} \quad Lx_1 - (Lx_2 + Vy_2) + Vy_3 = 0$$

$$\text{加料板}m \quad Lx_{m-1} - (\bar{L}x_m + Vy_m) + \bar{V}y_{m+1} = -Fx_f$$

$$\text{提馏段任意板:} \quad \bar{L}x_{n-1} - (\bar{L}x_n + \bar{V}y_n) + \bar{V}y_{n+1} = 0$$

$$\text{第}N\text{板（再沸器）:} \quad \bar{L}x_{N-1} - (Wx_w + \bar{V}y_N) = 0$$

即  $N$  块板可写出  $N$  个物料衡算式，对  $N$  块板可写出  $N$  个相平衡方程式：

$$y_n = f(x_n) \quad n=1 \sim N \quad (9-62)$$

由于  $V$ 、 $L$ 、 $\bar{V}$ 、 $\bar{L}$  都可以由塔内的物料衡算式以及恒摩尔流假定求出，即 (9-56, 57)，则由  $N$  个物料衡算和  $N$  个相平衡方程共  $2N$  个方程，求出  $x_i$  ( $i=1 \sim N$ )、 $y_i$  ( $i=1 \sim N$ ) 共  $2N$  个组成变量。但在相平衡为非线性的情况下必须采用迭代或试差求解。此种解法适用于  $N$  已定的计算型计算。

**逐板算法** 上述方程组可采用由上至下的逐板算法进行求解。

若已知  $F$ ， $x_f$  和规定的塔顶组成  $x_D$  及塔底组成  $x_w$ ，并设塔顶为全凝器，则回流液组成为  $x_0 = x_D = y_1$ ，则对全凝器物料衡算为：  $V=L+D$

$$Vy_1 = Lx_0 + Dx_D \quad (9-63)$$

第一块板的物料衡算：

$$Lx_D + Vy_2 = Vy_1 + Lx_1$$

$$\text{或:} \quad -Dx_D - Lx_1 + Vy_2 = 0 \quad (9-46)$$

由相平衡方程求出  $y_1 = f(x_1)$  中的  $x_1$ ，代入上式求出  $y_2$ ；对第二块板：

$$Lx_1 - (Lx_2 + Vy_2) + Vy_3 = 0$$

由 (9-64) 的  $y_2$  代入相平衡式求出  $x_2$ ，再带入上式求出  $y_3$ 。如此交替进行，直到求出  $x_N \leq x_w$  时，此时的  $N$ ，即求的次数，就是所需的理论板数。此即逐板计算的基本思路，具体解法见例 9-4。



### 9.4.5 精馏塔的操作方程

上述逐板计算可直接在  $y-x$  图上用梯级数来作出。具体思路如下：

**精馏段操作线方程** 若对精馏段的任一块塔板到塔顶作物料衡算，则得：

$$Vy_{n+1} - Lx_n = Dx_D \quad (9-56)$$

等式两端同除以  $V$  得

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D \quad (9-67)$$

若为泡点回流，并利用回流比定义为： $L=(RD)$        $V=(R+1)D$

则得：

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

此即精馏段操作线方程。此式表明精馏段任一截面（取在两塔之间）处，上升蒸汽与下降液体的组成受此物料衡算式的约束。

式(9-65)也可以通过  $n$  板以前的  $n$  个物料衡算式相加求出。因而对精馏段可以用(9-65)式与相平衡式联立交替使用求出理论板数。

**提馏段操作方程** 从提馏段的某一块板致塔顶作物料衡算，可得：

$$\bar{V}y_{n+1} - \bar{L}x_n = Dx_D - Fx_f \quad (9-66)$$

也可以从某一段对塔釜作物衡得：

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

或者：

$$y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x_n + \frac{Dx_D - Fx_f}{\bar{V}} \quad (9-69)$$

由于  $\bar{L} = RD + qF$

则上式可写成： $\bar{V} = (R+1)D - (1-q)F$

$$y_{n+1} = \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F}x_n + \frac{Dx_D - Fx_f}{(R+1)D - (1-q)F} \quad (9-70)$$

由全塔物料衡算：

$$F=D+W$$

$$Fx_f=Dx_D+Wx_w$$

则： $Dx_D - Fx_f = -Wx_w = -(F-D)x_w$



则 (9-70) 可以写成:

$$y_{n+1} = \frac{RD + qF}{(R + 1)D - (1 - q)F} x_n - \frac{F - D}{(R + 1)D - (1 - q)F} x_w \quad (9-71)$$

(9-70) 和 (9-71) 式称为提馏段操作线方程, 提馏段任一截面之间的汽液组成受此式约束。

**操作方程的图示—操作线** 精馏段和提馏段的操作线方程可在  $x$ - $y$  图上表示。对于精馏段

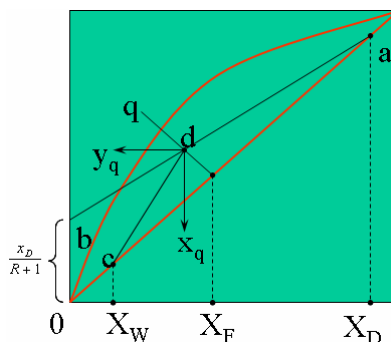
时, 当  $x_n = x_D$  时, 由式 (9-69)  $y_{n+1} = x_D$ , 当  $x_n = 0$ ,

$y_{n+1} = \frac{x_D}{R + 1}$  所以操作线通过图上对角线的点  $a$

$(x_D, x_D)$ , 及轴上的点  $b(0, \frac{x_D}{R + 1})$ , 即截距, 在  $x_D$  及

$R$  给定时, 两点都是定值, 连接  $a$ 、 $b$ , 即为 (9-86) 的提

馏段操作线, 此操作线的斜率为  $L/V$ , 或  $\frac{R}{R + 1}$ 。如图所示。



对提馏段操作线, 由式 (9-71), 当  $x = x_w$  时, 解出  $y = x_w$ , 则其位于对角线上的  $c$  点, 确定此显得另一点可以用斜率  $\bar{L}/\bar{V}$ , 也可以用 (9-71) 式计算的其他一点。但是最好是找出它与提馏段操作线的交点, 使解法具有普遍意义, 并便于分析。

由于两条操作线的交点既满足提馏段操作线方程, 有满足提馏段操作线方程, 因而可联立求解两操作线方程 (9-68) 与 (9-70), 可求出两线的交点  $d$ 。但此比较方便的方法是应用 (9-65) 及 (9-66) 式, 即:

$$\bar{V}y_{n+1} - \bar{L}x_n = Dx_D - Fx_f = -Wx_w \quad (9-66)$$

(9-66)

$$Vy_{n+1} - Lx_n = Dx_D \quad (9-65)$$

两式相减得出:

$$(\bar{V} - V)y_q = (\bar{L} - L)x_q - (Wx_w + Dx_D) = (\bar{L} - L)x_q - Fx_f$$

根据 (9-57) 式:  $\bar{L} - L = qF$

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



则得：
$$y_q = \frac{qF}{(q-1)F} x_q - \frac{Fx_f}{(q-1)F}$$

或：
$$y_q = \frac{q}{q-1} x_q - \frac{x_f}{q-1}$$

此直线方程代表两操作线交点 d 的轨迹，即此线与操作线共点与 d，此式称为 q 线方程，或称为进料线方程。

由此式可见，在  $x_q = x_f$  时， $y_q = x_f$ ，即直线过对角线上的进料组成点 f，并且其斜率为  $q/q-1$ ，此 q 线完全由进料组成和进料线热状态确定。

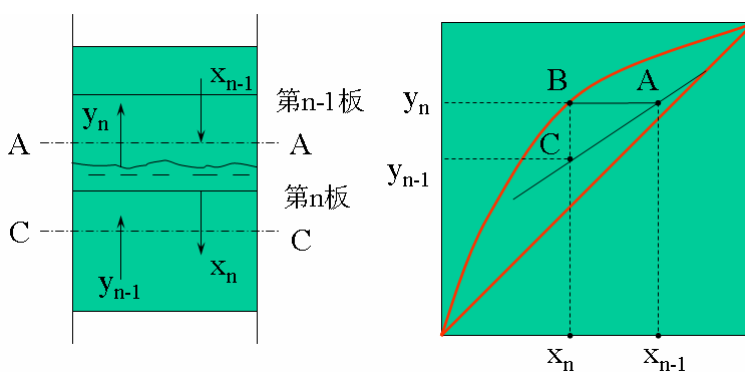
根据 q 线方程 (9-75) 式，在 y-x 图上找出  $(x_f, x_f)$  的点，并以  $q/q-1$  为斜率作直线，交精馏段操作线于一点然后由此点与  $(x_w, x_w)$  的点连线，即得提馏段操作线方程。

如图 9-28 所示。

由于 q 线与进料热状态有关，在五种不同情况的进料热状态下，q 线的大致情况和对操作线的影响，如图所示。

**理论板的增浓度** 根据理论板的概念，离开塔板的汽液两相组成互成平衡，并且满足相平衡方程。因而在 y-x 图上平衡组成必然在相平衡线上。由物料衡算可知，进入塔板的汽液相组成关系满足操作线方程，则组成点必然落在操作线上。

对第 n 块板分析其关系，如下图。  $x_n$  与  $y_n$  成平衡，在相平衡线上即点 B，过点 B 作水平线交操作线于点 A，在此点 x 与 y 的关系满足操作线方程，则由精馏段操作线方程 (9-68) 与



$y_n$  对应的液相组成为  $x_{n-1}$ ；由点 B 作垂线交操作线于点 C，点 C 也应满足操作线方程，并且与  $x_n$ ，对应的汽相组成为  $y_{n+1}$ ，因而三角形 ABC 充分表达了理论板工作状态，点 A 表示了 n 板上方进出 n 板的汽液组成关系；点 C 表示了 n 板下方进出 n 板的汽液组成关系；



而点 B 表示了 n 板上的汽液组成关系或汽液相平衡关系。线段 BA 表示液体流过此理论板的提浓程度；CB 表示汽相经理论板的提浓程度。

上面讨论了精馏段与提馏段的操作线方程，并阐明了塔板上的增浓程度可用相平衡曲线与操作线之间的三角形表示，此处讨论梯级法求理论板的方法。

根据理论板数逐板计算法的原理，从塔顶开始，交替使用物料衡算方程与相平衡方程，直至计算出的液相组成达到或小于塔底要求的液相组成为止。这一过程也可以方便的在 y-x 图上表示，并用图解法进行。具体步骤如下：

- ① 在 y-x 图上作出平衡曲线及对角线；
- ② 在 x 轴上定出  $x = x_D$ ， $x_f$ ， $x_w$  的点，并通过三点依次按垂线定出对角线上的点 a、f、b。
- ③ 在 y 轴上定出  $y = \frac{x_D}{R+1}$  的点 c，连接 ac 作出精馏段操作线；
- ④ 由进料状态求出 q 线的斜率  $q/q-1$ ，并通过点 f 作 q 线；
- ⑤ 将 q 线与精馏段操作线 ac 的交点 d 与点 b 联成提馏段的操作线 bd。
- ⑥ 从点 a 开始，在平衡线与 ac 线之间作梯级，梯线跨过 d 时，这个梯级就相当于加料板。然后改在平衡线与 bd 之间作梯级，直到再跨过点 b 为止。数梯级的数目，可以分别得出精馏段和提馏段的理论板数，同时也决定了加料板的位置。见图 9-36。

- ① 由于塔顶  $y_1 = x_D$  由 a 点作水平线相当于应用相平衡方程求出  $x_1$ （水平线与相平衡交点的 x 轴坐标为  $x_1$ ），②从交点作垂线与操作线的交点相当于应用物料衡算求。

因而梯级作图的本质或原理仍是逐板计算法。

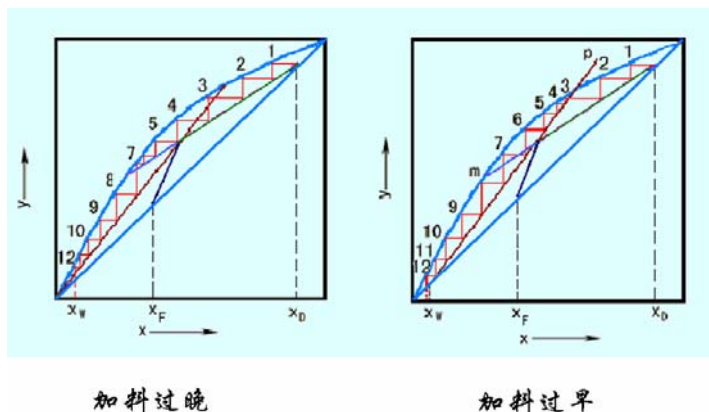
由于再沸器进行的是部分气化，可以相当于一块理论板。则提馏段和全塔理论板数，应用数出的梯级数目减去 1。若塔顶是分凝器，也相当于一块理论板，则应从所得理论板数再减去 1。但全凝器不是理论板。

有梯级作图法可以看出，跨过两操作线交点的梯级为加料板。或者在逐板计算法中，改换操作线方程计算组成的改换点为加料板。但是加料板是可变的，问题是在于使所需理论板数最少的加料板应在什么位置。由图所示，若在第五板不加料，在第六板加料，则汽相提浓程度不如第五板加料，若第 4 板加料，则提馏程度也不如第五板加料，并且所需理论板数增多，因而，加料板的液相组成等于或略小于进料线  $x_q$  的组成所需板数最少，提浓程度最高。





加料板位置的变化范围在两操作线与相平衡线交点的范围内，若超出此范围，则达不到规定的分离要求。即如图 p 和 m 之间。



### 9.5 双组分精馏的设计型计算

设计型任务主要是根据规定的分离要求，选择精馏的操作条件并计算理论板数。

#### 9.5.1 理论板数计算

精馏设计型计算的命题 ① 规定分离要求 ② 选择操作条件 ③ 计算理论板数。分离要求以某个产物（如轻组分或重作分）的回收率表示， $\eta$  定义为：

$$\eta = \frac{Dx_D}{Fx_f} \quad (9-47)$$

当规定了  $D$ 、 $x_D$  后， $W$ 、 $x_W$  则受物料衡算约束，不能在规定，反之亦然。

上面已讨论了理论板数的三种计算方法，但都是假设  $R$ 、 $q$  为已知，在设计中必然选定压强，回流比  $R$  和进料状态。方能进行塔板数计算，下面即讨论这些参数的选择问题。

#### 9.5.2 回流比的选择

为了维持精馏塔的正常操作，回流是不可缺少的，而且回流比的大小直接影响着理论板数，板径及冷凝器和再沸器的负荷。因而，选择回流比是精馏中的一个重要问题。选择回流比既是技术上的问题，又是经济上的问题。

##### ✧ 回流比对精馏操作的影响

由精馏段操作线方程 (9-68)，即：

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



当  $R$  增大, 操作线在  $y$  轴的截距  $\frac{x_D}{R+1}$  减小, 则操作线向对角线靠近; 同时, 由于操作线与  $q$  线的交点下移, 提馏段的操作线也向对角线靠近, 结果使所需的理论板数减小, 这是有利的一面。另一方面, 对于同样的产量  $D$  和  $W$ , 当  $R$  增大时, 回流量  $L=RD$  及汽化量  $V=(R+1)D$ , 以及提馏段的  $\bar{L} = L + qF$ ,  $\bar{V} = V - (1-q)F$  都要增大, 则冷凝器量和再沸器的负荷增大, 显然这是不利的。如果减小回流比, 变化的情况刚好与上述情况相反。

其次, 再从  $R$  的变化范围来看, 当  $R$  减小,  $R$  增大, 操作线上移, 为完成指定分离任务的塔板数  $N$  增多。特别在交点  $d$  接近于平衡线时,  $N$  将急剧增加。当  $R$  减小致使  $d$  与平衡线相遇, 即点  $d$  达到平衡线与  $q$  线交点  $e$  时, 如再从  $a$  起在平衡线与操作线之间画梯级, 将不能越过  $e$  点; 或者说, 这时板数变成无穷大, 此时的回流比称为最小回流比  $R_{\min}$ 。因此, 设计及操作的  $R$  必须大于  $R_{\min}$ , 才能达到规定的分离要求。当  $R$  增大时, 所需板数  $N$  减小; 当  $R$  无限大时 (全回流), 两操作线与对角线重合, 此时板数  $N$  达到最小  $N_{\min}$ , 将  $R=\infty$  的操作称为全回流,  $N_{\min}$  称为最小理论板数。要实现全回流, 精馏塔就不能出产品, 同时也不需要进料, 可见它不能作为正常的生产操作, 只有在特定情况下, 如塔启动开工, 调试和实验研究是才用。

由上可知, 正常的精馏操作,  $R$  在大于  $R_{\min}$  小于  $R=\infty$  之间选择。

#### ◇ 适宜回流比的选择

适宜回流比  $R_{\text{opt}}$  的选择应用经济核算的角度考虑。精馏操作的费用可以从设备投资和操作费用两方面来看。当  $R=R_{\min}$   $N=\infty$ , 设备费无限大; 当  $R$  稍稍增大,  $N$  即从无限大急剧减小,  $R$  增大到一定程度,  $R$  对  $N$  的影响已不显著, 见图 9-33, P84。另一方面, 随着  $R$  的增大, 为得到同样数量的产品  $D$ , 精馏段上升蒸汽  $V=(R+1)D$  随着  $R$  线形增大, 使再沸器, 冷凝器的负荷随之增大, 塔的直径也要增大, 当这些增加的费用超过塔板减少的费用时, 设备费将随着  $R$  的增大而增加。因此, 随着  $R$  的增加, 设备费用是先降低而后又重新增加。操作费主要是加热蒸气和冷却水的费用, 它随着  $R$  的增大成线形增长。

总费用的最低点为最适宜回流比  $R_{\text{opt}}$ 。但很难完整准确地知道这一个点, 通常取经验数据, 并表示成  $R_{\min}$  的倍数, 即:  $R=(1.2\sim 2) R_{\min}$  对于一般物系取此范围即可, 对于难



分离物系，此值还要高。

上述讨论主要是针对设计型问题。对操作型问题，设备已安装好，塔板数和上升蒸汽的最大流量等已固定，这时就应从调节操作状况的角度来考虑回流比的影响。比如，当蒸气流量  $V$  和进料下，及热状态  $q$  不变，增大回流比的影响：①由  $D=V/(R+1)$ ，塔顶产品量  $D$  相应减少；② $R$  增大，板数减少，现在板数不变，就可能超过原来的分离要求，即产品纯度  $x$  将提高。若减小回流比，情况刚好相反。

**全回流与最少理论板数** 全回流无进料与出料，操作线与对角线重合，理论板数最少，为  $N_{\min}$ 。最少  $N_{\min}$  可由逐板算法或梯级作图法求出，即

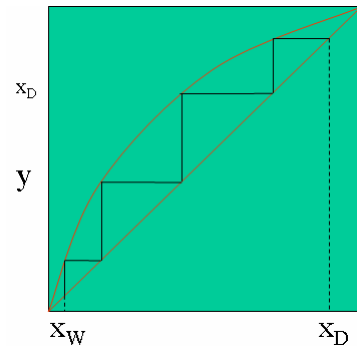
从  $a(x_D, x_D)$  至  $b(x_W, x_W)$  之间画梯级。

对理想溶液，可以导出计算  $N_{\min}$  的公式而不必作图。

对虚线范围作物料衡算得出：

$$V=L$$

$$y_{n+1}V = Lx_n$$



即任一截面上升蒸汽组成与液体组成相等，此即物料衡算式。

相平衡关系以相对挥发度式 (9-13) 表示，即：

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_n = \alpha_n \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_n \quad (9-13)$$

由于此式可用于多组分精馏计算，对物料衡算采用下标 A、B 即写成：

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

则应用逐板算法。回流液组成与第一板上升蒸汽组成相等，即（物料衡算）：

$$(y_A)_1 = (x_A)_D \quad (y_B)_1 = (x_B)_D$$

相比得出：

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

由 (9-13) 式：取  $n=1$ ，可得出第一板下降的液体组成之比：

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

再由物料衡算：



$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_1$$

又有相平衡式：

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

求出第二板下降液体组成为：

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_2 = \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_1 = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$$

如此类推，直到 N-1 层塔板再至塔釜 N，得出：

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_N = \frac{1}{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_n} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D \quad (9-76)$$

式中的 N 为包括塔釜在内的总理论板数。而  $\alpha_N$  (N) 即表示釜  $a_w$  阿 (W)。若以几何平均值取相对挥发度，即：

$$\alpha = \sqrt[n]{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \cdots \alpha_N}$$

则上式可写成：

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_N = \frac{1}{\alpha^n} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_D$$

去对数并解出 N，即为全回流理论板数，也即最少理论板数（包括釜）。

$$N_{\min} = \frac{\lg \left[ \left(x_A/x_B\right)_D \left(\frac{x_B}{x_A}\right)_N \right]}{\lg \alpha} \quad (9-77)$$

此式即为芬斯克 (Fenske) 方程。当塔底和塔顶的挥发度相差不大时，可取  $\alpha_{\text{顶}}$  和  $\alpha_{\text{底}}$  的平均值。

即：

$$\alpha = \sqrt{\alpha_{\text{顶}} \alpha_{\text{底}}} \quad (9-78)$$

Fenske 方程可用于多组分精馏最少理论板数的计算，对二元精馏，它可以写成：

$$N_{\min} = \frac{\lg \left[ \left(\frac{x_D}{1-x_D}\right) \left(\frac{1-x_W}{x_W}\right) \right]}{\lg \alpha} \quad (9-79)$$



最小回流比  $R_{\min}$  在最小回流比时，两操作线的交点  $e$  落在平衡线上，即如图所示。

设交点  $e$  的坐标为  $(y_e, x_e)$  则最小回流比的数值可按  $ae$  线的斜率来计算，即：

$$\tan\theta = \frac{aH}{eH} = \frac{x_D - y_e}{x_D - x_e}$$

由精馏段操作线方程， $y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1}$  最小

回流比的斜率为  $\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1}$ ，则得：

$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{x_D - y_e}{x_D - x_e} \quad (9-80)$$

注意：最小回流比的值与平衡线的形状有关当回流比减小到某一数值，精馏段操作线首先与平衡线相切于  $e$  点，此时回流比即为  $R_{\min}$ ，其计算依然用 (9-80)，此时  $y_e$ 、 $x_e$  为切点坐标，图 a。

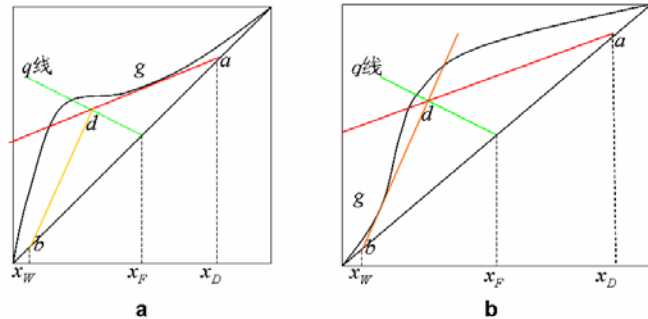
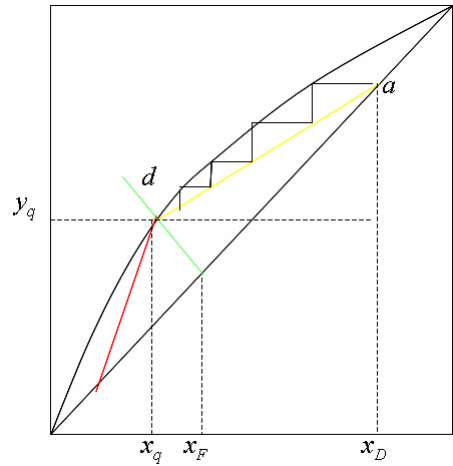
对图 b 的情况，回流比减小至某一数值时，提馏段操作线与平衡线相切于  $e$  点，此时，首先解出两操作线的交点  $d$  的坐标  $(y_q, x_q)$  并用它代替 (9-80) 式中的

$(x_e, y_e)$ ，求出  $R_{\min}$ 。上图中操作线与平衡线的交点称为狭点，在此点汽液组保持不变，塔板无分离作用。

对于理想溶液，最小回流比的计算不必用上述作图法求解。若相平衡关系符合 (9-14) 式，即：

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)} \quad (9-14)$$

则：①饱和液体进料： $q=1$ ， $q$  线为  $x=x_f$  的垂线，





则：  $x_e = x_f$ ，由 (9-14) 式表示  $y_e$ ，得出：

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

代入 (9-80) 式，并化简得出：

$$(R_{\min})_{q=1} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \frac{x_D}{x_f} - \frac{\alpha(1 - x_D)}{1 - x_f} \right]$$

② 饱和蒸汽进料：  $q=0$ ，  $q$  线为水平线，  $y_e = x_f$  则：

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

代入 (9-80) 式化简得出：

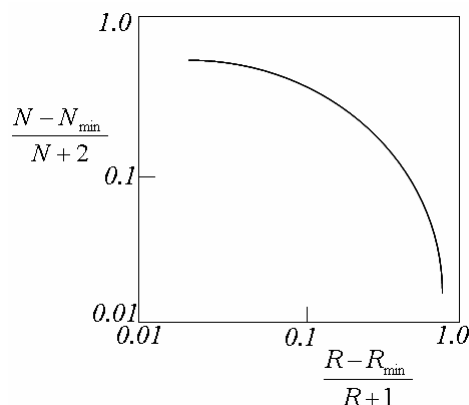
$$(R_{\min})_{q=0} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \frac{\alpha x_D}{x_f} - \frac{1 - x_D}{1 - x_f} \right] - 1$$

③ 汽液混合物进料：  $0 < q < 1$

$$R_{\min} = q(R_{\min})_{q=1} + (1 - q)(R_{\min})_{q=0}$$

### 理论板数捷算法

精馏塔在全混流及最小回流比两种极限情况之间操作。回流比最小时，所需理论板数最大；全回流时，所需理论板数最少；而实际操作是采用一定的回流比，对应一定的理论板数。综合各物系再不同分离要求时，对  $R_{\min}$ 、 $R$ 、 $N_{\min}$  及  $N$  四个变量间的关系进行了广泛的研究，得到所



示的关系图，即 Gilliland 图。此图为双对数坐标，横坐标为  $\frac{R - R_{\min}}{R + 1}$ ，纵坐标为  $\frac{N - N_{\min}}{N + 1}$ ，

$N$  与  $N_{\min}$  均指全塔理论板数，包括塔釜。利用此图，可以先求  $R_{\min}$ 、 $N_{\min}$  时，由给定  $R$ ，

估计塔板数  $N$ 。图中曲线在  $\frac{R - R_{\min}}{R + 1} < 0.17$  时，用下式代替：



$$\lg \frac{N - N_{\min}}{N + 1} = -0.9 \left( \frac{R - R_{\min}}{R + 1} \right) - 0.17 \quad (9-81)$$

Gilliland 图是利用八种物系在一定精馏条件下，由逐板计算结果绘制而成。精馏操作条件为：组分数 2-11；进料热状态自冷料到过热蒸汽五种情况； $R_{\min}$  为 0.53~7.0；组分间相对挥发度为 1.24~4.05；理论塔板数为 2.4~43.1。应用此图时，其条件应与上述条件相近。

### 9.5.3 进料热状态的选择

精馏塔进料有五种热状态并且在讲  $q$  线方程和提馏段操作线方程的实际作法时，做过介绍。当回流比  $R$  不变时， $q$  值的变化不影响精馏段的操作线，但明显的改变了提馏段操作线的位置。并且  $q$  越小，即进料越经过预热，代入的热量愈多，所需理论板数愈多。但是必须明确，这一比较是在固定回流比  $R$  情况下作出的，固定  $R$  也就是固定塔顶的冷却量。为保持冷却量不变，进料带热愈多，塔釜供热愈少，塔釜上升蒸汽量愈少，则提馏段操作线斜率  $\bar{L}/\bar{V}$  增大，其位置想平衡线移动，理论板数必然增多。

如果塔釜热量不变，进料带热增多，塔顶冷却量必然增大，回流比相应增大，精馏段操作线向对角线移动，所需板数就会减小。

一般而言，热量应尽量从塔底输入，使所产生的汽相回流能在全塔发挥作用；而冷却量尽可能施与塔顶，始能产生的液体回流流经全塔而发挥最大的效能。工业上采用热态进料或汽相进料不是为了减小塔板数，而是为了减少塔釜的加热量。

### 9.5.4 双组分精馏过程的其它类型

**直接蒸汽加热** 当待分离的物系为某种轻组分与水的混合时，可将加热蒸汽直接通入塔釜以汽化釜液，精馏后的废水从塔底排出，省去再沸器。直接蒸汽加热时，理论塔板数的求法和前述方法基本相同。根据物料衡算得到的精馏段操作方程与一般精馏塔相同。

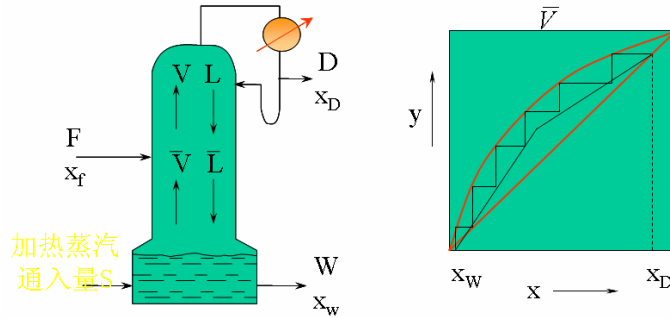
对图所示精馏塔，列出精馏段无物料衡算式：

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

对提馏段：

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

$$\bar{V} y_{n+1} + W x_w = \bar{L} x_n$$



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

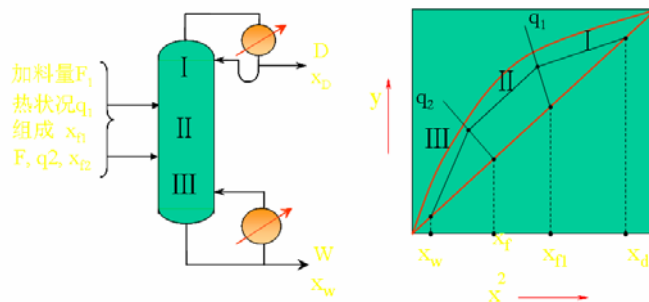
假设恒摩尔流， $\bar{V}=S$ ， $\bar{L}=W$ ，则得：

$$y_{n+1} = \frac{W}{S} x_n - \frac{W}{S} x_w \quad (9-82)$$

此式即为直接蒸汽加热的提馏段操作线方程。由此可见，当  $x_n = x_w$  时， $y_{n+1} = 0$ ，所以提馏段的操作线与横轴上  $(x_w, 0)$  的点相交，而非与对角线  $(x_w, x_w)$  的点相交。精馏段与提馏段操作线相交的交点轨迹仍为  $q$  线，其作法与梯级绘法均与前面相同。

**多股加料** 工业生产上处理组分相同，组成不同的料液时，亦可在同一精馏塔中进行分离。

这时需在塔中适当位置设置不同的加料口，当有两股组成不同的进料时，精馏塔也分成三段，每段根据物料衡算导出其操作线方程，图解法的原则和例子与上述相同。



### 侧线出料

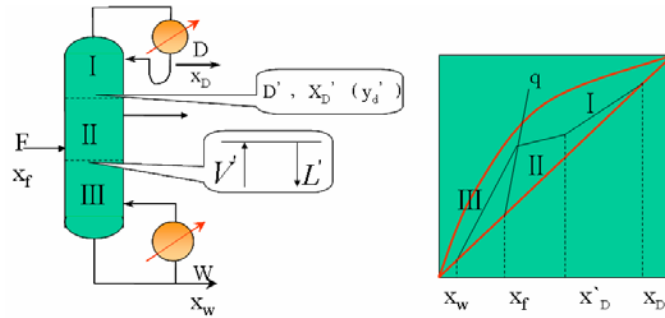
当从同一精馏塔中要求得到两种以上不同组成的产品时，可根据所需产品的组成，在塔的相应组成塔板数采出产品。侧线采出的产品可以是饱和液体也可以是蒸汽。在侧线采出时，精馏塔分成三段，根据每段的物料衡算可以得三条操作线方程。下面对侧线采出液体的情况进行分析。侧线采出的精馏塔见下图。

第一段塔的操作线方程由  $n$  板与  $n+1$  板之间与冷凝器的范围（虚线 a）作物料衡算，得





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



与一般的精馏段方程相同。第二段由 s 段与 s+1 板之间与冷凝器的范围作物料衡算：

$$V' = L' + T + D$$

$$V' y_{s+1} = L' x_s + T x_T + D x_D$$

$$\because L' = L - T \quad V' = L + D = V$$

则得：
$$y_{s+1} = \left( \frac{L - T}{V'} \right) x_s + \frac{T x_T + D x_D}{V'}$$

此即第二段塔的操作线方程。式中 D、T、L、 $x_T$ 、 $x_D$  均为定值，所以在 y-x 图上仍为直

线，其斜率为  $\frac{L - T}{V'}$ ，截距为  $\frac{T x_T + D x_D}{V'}$ 。此线与第一段塔操作线的交点为： $x_s = x_T$ ，

$$y_{s+1} = \frac{L x_T + D x_D}{V'}$$

第三段塔对虚线 c 作物料衡算，设泡点进料：

$$V'' = L'' - W$$

$$V'' y_{m+1} = L'' x_m - W x_w$$

$$\because L'' = L' + F = L - T + F$$

$$V'' = L - T + F - W$$

则：
$$y_{m+1} = \frac{L''}{V''} x_m - \frac{W}{V''} x_w$$



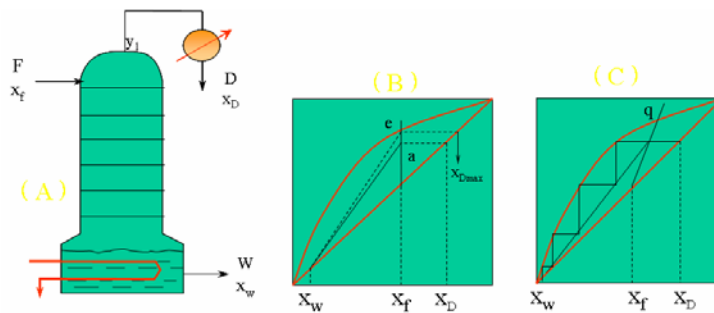
$$y_{m+1} = \frac{L-T+F}{L-T+F-W} x_m - \frac{Wx_w}{L-T+F-W}$$

此即第三段操作线方程，与一般提馏段方程相同，在  $y-x$  图上与对角线交于点  $(x_w, x_w)$ ，与第二段操作线交于  $q$  线上的  $d$  点。

理论板数仍自图中  $a$  点开始绘梯级直到  $x_m \leq x_w$  为止。越过第一、二段操作线交点以及第二、三段操作线交点的梯级为侧线采出及进料板位置。

**回收塔** 回收塔亦称提馏塔。当被处理的物料中含易挥发组分量少，但该组分必须回收，则可采用提馏塔。采用提馏塔蒸馏的目的是为了回收稀溶液中的易挥发组分，而对馏出液的浓度要求不高。料液预热到泡点自塔顶加入，塔顶蒸汽冷凝后全部作为产品，塔底与完全的精馏塔一样可以得到很难挥发组分。

理论板数的确定，与一般的精馏塔相同。即根据物料衡算得到操作线方程，再结合平衡关系，即可确定理论塔板数。



假设为衡摩尔流，对虚线范围列物料衡算得到操作线方程：

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

若为泡点进料： $F = \bar{L}$ ， $\bar{V} = D$ ，

则得：
$$y_{n+1} = \frac{F}{D} x_n - \frac{W}{D} x_w \tag{9-83}$$

当  $x = x_w$  时， $y_{n+1} = \frac{F-W}{D} x_w = x_w$ ，即操作线过点  $(x_w, x_w)$

由总物料衡算：

$$F = D + W$$

$$F x_f = D x_D + W x_w$$

当  $x_n = x_f$ ，
$$x_f = \frac{D}{F} x_D + \frac{W}{F} x_w$$

代入 (9-83) 式得： $y_{n+1} = x_D$ 。即操作线上端点通过点  $y = x_D$  和  $x_n = x_f$  的点。由此列线



即得操作线方程。操作线的斜率为  $F/D$ 。当为冷凝液进料时，可以先作出  $q$  线， $q$  线与  $y=x_D$  的交点即为操作线的上端。如图 c 所示。在操作线与平衡线之间，从  $a$  点起绘梯级直到  $x \leq x_W$ ，为止。

### 9.5.5 平衡线为直线时理论板数的解析计算

此算法在实质上是吸收或解析的计算法，即在讲气体吸收的节能用的方法。

如果汽液相平衡为直线，即：

$$y=kx \quad (9-84)$$

并对图示系统列出物料衡算：

$$Vy_{n+1} + Lx = Vy + Lx_N$$

$$y = \frac{L}{V}x + \left( y_{n+1} - \frac{L}{V}x_N \right)$$

则操作线： $y=ax+b$  (9-85)

交替使用相平衡与物料衡算式可得：

第一板： $y_1 = ax_0 + b$

$$x_1 = \frac{y_1}{K} = \frac{a}{K}x_0 + \frac{b}{K}$$

第二板： $y_2 = ax_1 + b$

$$x_2 = \frac{y_2}{K} = \frac{a}{K}x_1 + \frac{b}{K} = \left( \frac{a}{K} \right)^2 x_0 + \frac{a}{K} \frac{b}{K} + \frac{b}{K}$$

类推得出：

$$x_N = \left( \frac{a}{K} \right)^N x_0 + \left( \frac{a}{K} \right)^{N-1} \frac{b}{K} + \dots + \frac{a}{K} \frac{b}{K} + \frac{b}{K} = \left( \frac{a}{K} \right)^N x_0 + \left( \frac{b}{K} \right) \left[ \frac{\left( \frac{a}{K} \right)^N - 1}{\frac{a}{K} - 1} \right]$$

$$\left( \frac{a}{K} \neq 1 \right)$$

给此式同乘以  $a/K-1$ ，并整理得：



$$\left(\frac{K}{a}\right)^N = \frac{(a/K-1)x_D + b/K}{(a/K-1)x_N + b/K} = \frac{y_1/K - x_0}{y_{N+1}/K - x_N} = \frac{x_0 - y_1/K}{x_N - y_{N+1}/K}$$

取对数得：

$$N = \frac{\ln\left[\frac{x_0 - y_1/K}{x_N - y_{N+1}/K}\right]}{\ln\frac{K}{a}}$$

令：  $\frac{K}{a} = \frac{KV}{L} = \frac{1}{A}$ ，并由物料衡算：

$$y_1 = \frac{L}{V}x_0 + \left(y_{n+1} - \frac{L}{V}x_N\right)$$

得出：

$$\begin{aligned} x_0 - \frac{y_1}{K} &= x_0 - \frac{1}{K}\left(\frac{L}{V}x_0 + y_{N+1} - \frac{L}{V}x_N\right) \\ &= (1-A)x_0 - \frac{y_{N+1}}{K} + Ax_N + A\frac{y_{N+1}}{K} - A\frac{y_{N+1}}{R} \\ &= (1-A)\left[x_0 - \frac{y_{N+1}}{K}\right] + A\left(x_N - \frac{y_{N+1}}{K}\right) \end{aligned}$$

带入上式得出：

$$N = \frac{1}{\ln\frac{1}{A}} \ln\left[(1-A)\frac{x_0 - \frac{y_{N+1}}{K}}{x_N - \frac{y_{N+1}}{K}} + A\right] \quad (9-86)$$

此即用板式塔吸收或解吸的理论板数计算式。在解析时  $K/L/V > 1, x_0 > x_N$ ，即图 9-41P90，

所示。在吸收时，  $K/L/V < 1, x_0 < x_N$ 。

在结束本节之前，我们补充两个问题。

◇ 等板高度 HETP (Height Equivafent of a Thve Plate)

上面对精馏塔的计算主要是针对板式塔，但是填料塔也可以用于精馏。在填料塔用于精馏时，从进料算起，上部位精馏段，下部为提馏段。精馏塔填料层高度的计算工程上多用等板高度与理论板数的乘积来求出，即：

$$Z = N \times \text{HETP}$$

N 为理论板数，可用上面讨论的方法由作图或逐板计算求出。HETP 是等板高度 m。等板高度或称理论板数的当量高度的概念是：若从一段填料层顶部上升的气流与底部下流的液体刚



好符合相平衡关系，则这段填料的高度称为理论板当量高度或等板高度。等板高度的大小反映了填料层效能的大小，若等板高度小，则说明进行传质作用需要的填料层高度小，反之则需要的填料层高度大。等板高度与许多因素有关，包括物性，操作条件，以及填料类型，尺寸及塔的尺寸等，至今尚无较完善的计算公式，在设计中尽可能利用生产实例数据。在缺乏实例数据时，也可采用经验公式进行估算。

◇ 精馏装置热量衡算

精馏装置除主体精馏塔外，冷凝器和再沸器是两个极为重要的附属设备。对系统作热量衡算可以求得这两个热量设备的热负荷，进而进行工艺设计及确定冷凝介质的耗用量。

在作热衡算时，流率均以质量/小时，热量都以 0（的液体）为基准温度。

1、再沸器热量衡算

对图示虚线范围作热量衡算：

进入系统得热量：

① 加热蒸汽共给热量

$$Q_B = G(I_G - i_G) = Gr$$

② 进料带入： $Q_F = FI_f$

③ 回流带入： $Q_R = RDc_L t_L$

离开系统的热量：

① 塔顶蒸汽带出： $Q_V = (R + 1)DI_V$

② 残液带出： $Q_W = Wc_w t_w$

③ 热损失： $Q_L$

则列出热平衡式为：

$$Q_B + Q_F + Q_R = Q_V + Q_W + Q_L$$

则再沸器的热负荷为： $Q_B = Q_V + Q_W + Q_L - Q_F - Q_R$

则加热蒸汽消耗量 G 为： $G = \frac{Q_V + Q_W + Q_L - Q_F - Q_R}{I_G - i_G} = \frac{Q_V + Q_W + Q_L - Q_F - Q_R}{r}$

由于  $Q_V$  为主要带出热量，其它都较小，所以作为近似计算得： $G \cong \frac{(R + 1)DI_V}{r}$



## 2、冷凝器热衡算：

冷凝器若为全凝器，并忽略热损失，则：

$$V(I_V - I_L) = (R + 1)D(I_V - I_L) = W_C c_C (t_2 - t_1)$$

冷却剂用量为：

$$W_C = \frac{(R + 1)D(I_V - I_L)}{C_C(t_2 - t_1)}$$

由此即可计算再沸器和冷凝器的热负荷或加热或冷却介质耗量。

## 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** 已知理论塔板数  $N$ ，由指定的操作条件预计操作效果。已知条件： $N$  及加料板位置  $m$ ；相平衡曲线或相对挥发度；原料组成与进料热状态  $q$ ，回流比；规定塔顶采出率  $D/F$ 。求的量：产品组成  $x_D$  及  $x_W$ ，以及逐板的组成分布。

计算特点：

- ① 试差求解；（众多变量之间的非线性关系的决定）
- ② 加料板位置一般不满足最优化条件。

**回流比增加对精馏结果的影响** 若增大回流比，操作线下移，所需板数减少，在给定  $N$  时，塔顶产品  $x_D$  提高，塔釜  $x_W$  减小。

定量计算采用物料衡算式和相平衡式交替计算，具体方法如下：

$$\begin{aligned}
 Fx_f &= Dx_D + Wx_W & F &= D + W \\
 x_D &= \frac{F}{D}x_f - \frac{W}{D}x_W = \frac{F}{D}x_f - \frac{F-D}{D}x_W = \frac{F}{D}x_f - \left(\frac{F}{D} - 1\right)x_W \\
 x_D &= \frac{x_f - x_W(1 - D/F)}{D/F} & (9-87)
 \end{aligned}$$

设  $x_W$ ，求出  $x_D$ ，然后由此  $x_D$  开始交替使用精馏段操作线方程：

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



及相平衡式：

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

直到跨过进料板，求出  $x_m$ ，然后用提馏段方程，

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

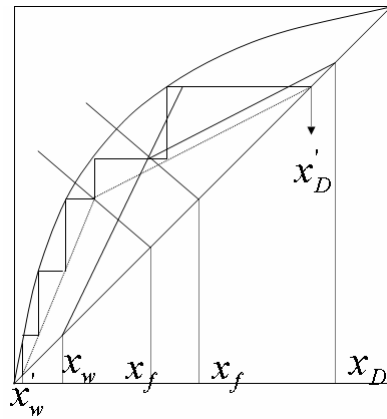
及相平衡式，算得  $x_w$ ，比较  $x_w$  与原设  $x_w$  是否一致，若否，重新计算。

在规定  $D/F$  后，提高回流比以增加  $x_D$  受两方面确定：

① 受精馏段板数限制。

② 受全塔物料衡算限制，即  $x_D = \frac{Fx_f}{D}$

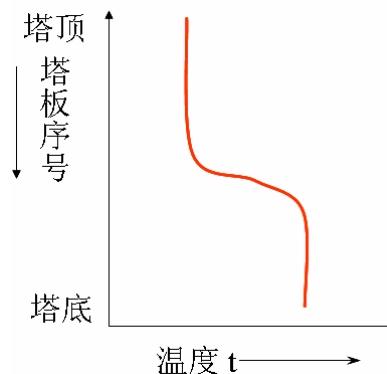
**进料组成变化的影响** 进料组成下降，在回流比不变时， $x_D$  及  $x_w$  都下将。若要维持  $x_D$  不变可加大回流比或减少采出。见下图。



### 9.6.2 精馏塔的温度分布与灵敏度

**精馏塔的温度分布** 精馏塔各板的组成不同，并且由于通过塔板有压力降，所以各板上的组成不同，总压也不同。所以沿塔底到塔顶形成某种温度分布。但总的来说从塔顶到塔底温度递增。分述常压精馏与减压精馏。

**灵敏板** 当精馏塔受到外界干扰时，如  $R$  或  $x_f$  变化，各板的温度及组成都会变化。但在某些板上温度和组成的变化非常显著，这些板称为灵敏板。如果能知道灵敏板变化，可以预先采用调节手段稳定馏出液组成。在精馏塔中，一般主要控制塔顶温度来控制馏出液组成，温度控制多采用回流比调节。





## 9.7 间歇精馏

### 9.7.1 间歇精馏的特点

间歇精馏又称分批精馏，全部物料一次加入精馏釜中，精馏时自塔顶蒸出的蒸汽经冷凝后，一部分作为塔顶产品，另一部分作为回流送回塔内，操作终了时，残液一次从釜内排出，然后再进行下一批精馏操作。间歇精馏的特点：

- ① 釜中液体的组成随精馏的进行而不断降低，塔内操作参数（如温度，组成）也随时间变化，过程属非定态。
- ② 间歇精馏塔只有精馏段。
- ③ 塔顶产品组成随操作方式而异。

间歇精馏的操作方式主要有两种：一是馏出液组成恒定，回流比不断增大；二是回流比恒定，相应馏出液组成逐渐变化（降低）。

### 9.7.2 馏出液组成恒定的间歇精馏

设计计算命题：已知投料量  $F$  及组成  $x_F$ ，保持规定的馏出液组成  $x_D$  不变，并规定釜液的组成  $x_W$ ，选择回流比的范围并确定理论板数。

**确定理论板数** 要达到  $x_D$  不变，必须逐渐加大回流比，而加大回流比，而加大回流比也就是逐渐改变操作线的斜率。在操作中釜液组成不断降低，由于操作终了时的釜液组成  $x_W$  为最低、因而应该按最终操作状态计算理论塔板数。具体方法如下：

- 1、在  $x$ - $y$  图上作出相平衡曲线及对角线；
- 2、过馏出液组成  $x_D$  及与釜液最终组成  $x_W$  成平衡的  $y_W$  在相平衡线上的交点作最小回流比下的操作线，求最小回流比，

即：

$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{x_D - y_W}{x_D - x_W}$$

得出：

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_W}{y_W - x_W} \quad (9-88)$$

$y_W$  与  $x_W$  成平衡。图 9-47 (b)

- 3、按  $R = (1.2 \sim 2) R_{\min}$  确定最后阶段的操作回流比  $R_{\text{终}}$ 。
- 4、计算操作线截距  $x_D / R_{\text{终}} + 1$ ，并从点  $a(x_D, x_D)$  及点  $(0, x_D / R_{\text{终}} + 1)$  绘出操作





线，然后按梯级作图法求出理论板数。

每批料液的操作时间：假设任一瞬间，釜液量为  $W$ ，釜液组成为  $x$ ，经  $d\tau$  时间后，釜液量减少  $dw$ ，组成降低  $dx$ ，上升蒸汽  $dv$ ，馏出液两  $dD$ ，组成  $x_D$  小，回流液量  $dL$ ，则在  $d\tau$  时间内作物料衡算，并不计塔内持液量，则：

$$\text{总衡算: } dD = -dw$$

$$\text{回流比: } R = \frac{dL}{dD}$$

$$\text{产生蒸汽: } dV = dL + dD = (R + 1)dD$$

根据总物料衡算:  $F=W+D$

$$Fx_f = Wx + Dx_D = (F - D)x + Dx_D$$

$$\text{或: } D = \frac{F(x_f - x)}{(x_D - x)}$$

$$\text{求导: } dD = F \frac{x_f - x_D}{(x_D - x)^2} dx$$

$$\begin{aligned} \text{代入 } dv \text{ 式得: } dv &= \frac{F(R + 1)(x_f - x_D)}{(x_D - x)^2} dx \\ &= F(x_f - x_D) \frac{(R + 1)}{(x_D - x)^2} dx \end{aligned}$$

在  $\tau=0$ ,  $x=x_f$ ,  $v=0$ ;  $\tau=\tau$ ,  $x=x_w$ ,  $x=x_w$ ,  $v=v$  积分得:

$$V = F(x_D - x_f) \int_{x_w}^{x_f} \frac{(R + 1)}{(x_D - x)^2} dx \quad (9-90)$$

每一  $x$  对应一个  $R$ ，可用图解法积分计算。

$$\text{则每批料液的精馏时间为: } \tau = \frac{V}{v}$$

$v$  为蒸馏釜的汽化能力 (速率),  $\text{kmol/h}$ , 可根据蒸馏釜的传热速率及混合液的汽化潜热计算。

### 9.7.3 回流比恒定的间歇精馏

对于恒回流比的间歇精馏，釜中溶液的组成随过程的进行而降低，馏出液的组成也随之降低。一般当釜液组成或馏出液平均组成达到规定要求时就可以停止精馏操作。



对此过程的计算命题为：已知料液量  $F$  及  $x_f$ ，最终的釜液组成  $x_w$ ，馏出液平均组成  $\bar{x}_D$ ，选择适宜的回流比求理论板数。

恒定回流比间歇精馏的主要计算内容如下：

理论板数计算：

在规定的馏出液平均组成及塔釜残留液组成条件下，图解法求理论板数的步骤如下：

- 1、在  $x$ - $y$  图上绘出平衡线和对角线。
- 2、根据规定的馏出液平均组成，将精馏开始时馏出液的组成提高到  $x_{D始}$ ，由  $x_{D始}$  和  $x_f$  分别定出对角线上的点  $(x_D, x_D)$  以及平衡线上与  $x_f$  成平衡的  $y_f$  点，过两点作直线可求出馏出液组成为  $x_{D始}$  时，最小回流比下的操作线，由此可确定精馏最初瞬间的最小回流比，即：

$$R_{\min} = \frac{x_{D始} - y_f}{y_f - x_f} \leftarrow \frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{x_D - y_f}{x_D - x_f} \quad (9-91)$$

而操作回流比取得最小回流比的某一倍数，即： $R = (1.2-2) R_{\min}$

- 3、由操作线截距  $\frac{x_D}{R+1}$  值在  $y$  轴上定出  $(0, \frac{x_D}{R+1})$  点，联接  $(x_D, x_D)$  与  $(0, \frac{x_D}{R+1})$  绘直线即得操作线。

- 4、从  $x_D$  点开始，在平衡线与操作线之间绘梯级，直至某梯级的垂线达到或小于  $x_f$  为止。所得梯级数即为理论板数  $N$ 。

由于操作中  $R$  不变，因此各瞬间操作线的斜率  $\frac{R}{R+1}$  都相同，各操作线为彼此平行的直线，若在馏出液的初始和终了状态，任意选定  $x_{Di}$  值，通过各点  $(x_{Di}, x_{Di})$  作一系列斜率为  $\frac{R}{R+1}$  的平行线，这些线分别对应于某  $x_{Di}$  的瞬间操作线。然后，在每条操作线和平行线间绘梯级，使其等于理论板数，最后一个梯级可达到液相组成就是与  $x_{Di}$  值对应的  $x_{wi}$ 。

由于  $x_D$  在过程中是变化的，因而  $x_D$  与  $W$  及  $D$  的关系应由微分物料衡算求出。假设瞬间的釜液量为  $W$ ，组成为  $x$ ，在  $d\tau$  时间后，釜液量变化  $(w-dw)$ ，组成变化  $(x-dx)$ ，相应的馏出液量为  $dD$ ，则：

$$\text{总物料衡算： } dD = -dw$$



$$\text{易挥发组分: } wx=(w-dw)(x-dx)+ dw$$

$$\text{忽略 } dx \text{ 得到: } wdx = (x_D - x)dw \quad \frac{dw}{w} = \frac{dx}{x_D - x}$$

在  $\tau = 0$  时,  $w = F$ ,  $x = x_f$ ;  $\tau = \tau$  时,  $w = W$ ,  $x = x_w$ ,

$$\text{则: } \int_F^W \frac{dw}{w} = \int_{x_f}^{x_w} \frac{dx}{x_D - x}$$

$$\text{或: } \ln \frac{F}{W} = \int_{x_w}^{x_f} \frac{dx}{x_D - x} \quad (9-92)$$

在  $N$  及  $R$  一定时, 任一瞬间的釜液组成  $x$  与馏出液组成  $x_D$  对应, 因而可用上述第 (二) 项的方法作图求出对应关系, 进而用图解积分求出上式的积分值, 从而可求出任一  $x_D$  (或  $x_w$ ) 相对应的残留液量  $W$ 。

釜液量  $w$ , 馏出液量  $D$  与馏出液平均组成  $\bar{x}_D$  的关系, 可由一批操作的物料衡算求得:

$$\text{总物衡: } F=D+W$$

$$\text{易挥发组分: } Fx_f = D\bar{x}_D + wx_w$$

$$\text{求出: } \bar{x}_D = \frac{Fx_f - wx_w}{D} = \frac{Fx_f - wx_w}{F - w} \quad (9-93)$$

在  $R$  恒定时, 汽化总量由下式求出:

$$V = (R+1) R \quad (9-94)$$

若将汽化量除以汽化速率就可求出精馏过程所需时间:  $\tau = \frac{V}{v}$

## 9.8 恒沸精馏与萃取精馏

上面讨论精馏都是以混合物中各组分的挥发度不同为依据的。若组分的挥发度非常接近, 或组分之间形成恒沸物, 则溶液的非理想性非常大, 就不能采用上述普通精馏的方法进行, 而必须采用特殊精馏。最常用的特殊精馏为恒沸精馏和萃取精馏。这两种特殊精馏的方法都是在被分离的溶液中加入第三组分, 以改变原溶液中的相对挥发度而实现分离的。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 衡沸精馏

**双组分非均相恒沸精馏** 某些双组分溶液的衡沸物是非均相的，在衡沸组成下溶液可分为两个具有一定互溶度的液层，此类混合液的分离无需加入第三组分而只要用两塔联合操作，便可获得两个纯组分。

**二、三组分恒沸精馏** 如果双组分溶液 A 和 B 的相对挥发度很小，或具有均相衡沸物，此时可加入某种添加剂 C（又称挟带剂）进行精馏。此挟带剂 C 与原溶液中的一个或两个组分形成新的衡沸物（AC 或 ABC），此新的衡沸物与纯组分 B（或 A）之间的沸点差较大，从而可容易的通过精馏获得纯 B。例见乙醇-水-苯的衡沸精馏。

#### 恒沸精馏挟带剂的选择

- <1> 挟带剂与待分离组分之一形成衡沸物；并希望从塔顶蒸出。
- <2> 新形成的衡沸物便于分离，以回收挟带剂；
- <3> 衡沸物中挟带剂的相对含量少。

### 9.8.2 萃取精馏

在原溶液中加入某种添加剂，以增加组分间的相对挥发度而使原溶液易分离。加入的添加剂称为萃取剂，萃取剂要求沸点高（挥发度小）。并且不与组分形成衡沸物。因而萃取精馏主要用于分离挥发度相近的物系。

萃取精馏的流程及操作特点略。

萃取精馏中萃取剂的选择原则是：

- <1> 选择性高。即使原溶液组分间相对挥发度发生显著变化，
- <2> 挥发性小
- <3> 萃取剂与原溶液有足够的互溶度。
- <4> 无毒性，无腐蚀，热稳定性好，来源方便。

萃取精馏与恒沸精馏的比较

- <1> 萃取剂比携带剂易于选择；
- <2> 萃取剂在操作中基本不汽化，故萃取精馏能耗比恒分精馏小。
- <3> 萃取精馏中萃取剂加入量可变化范围较大，而恒沸精馏中，适宜的挟带剂量多为一



定，故萃取精馏操作较灵活，易控制。

<4> 萃取精馏不宜采用间歇操作，而恒沸精馏可用；

<5> 恒沸精馏塔操作温度较萃取精馏为低，故恒沸精馏适用于分离热敏性溶液。