

9 精馏



9.1 概述

1.1 蒸馏分离的目的和依据

目的：液体混合物的分离，提纯或回收有用组分

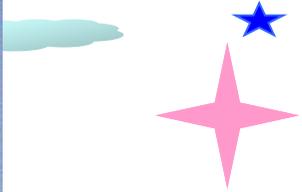
例：发酵醪液中提纯酒精

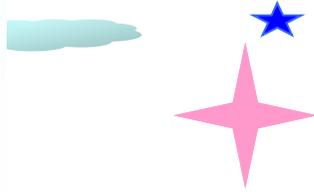
石油炼制

依据：混合液中各组分挥发性的差异



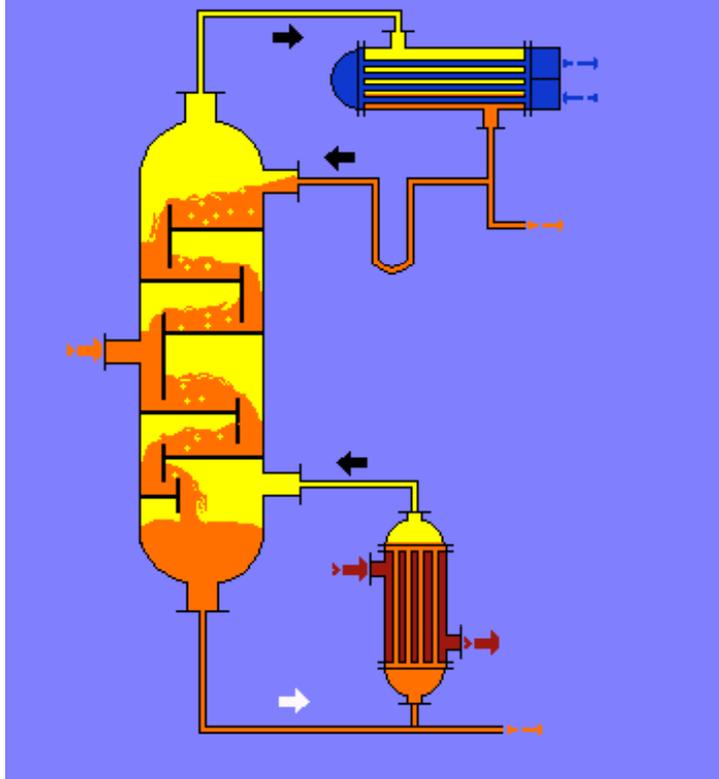




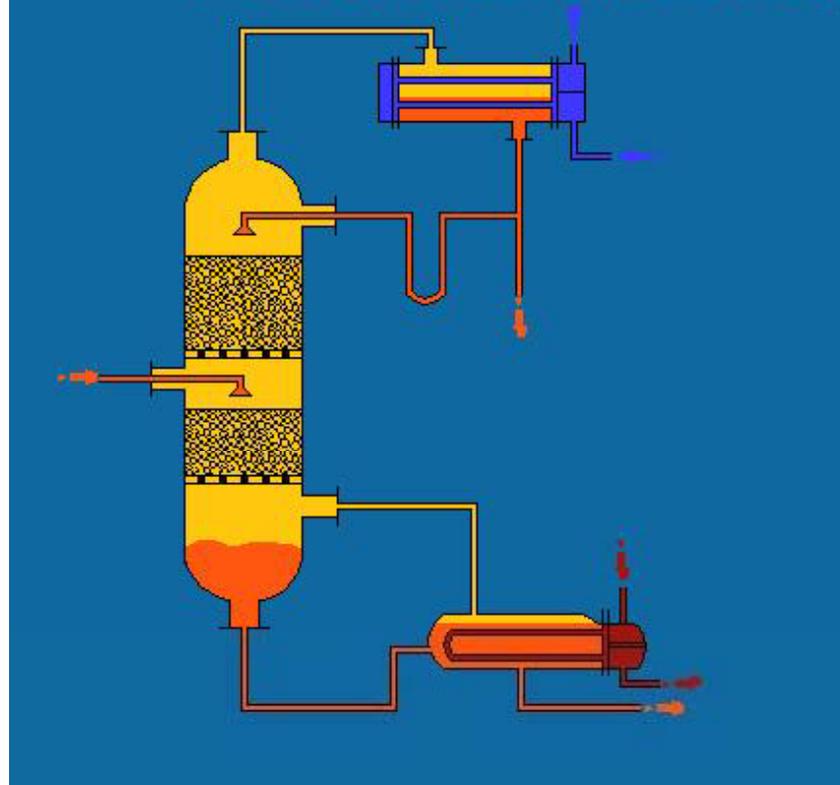


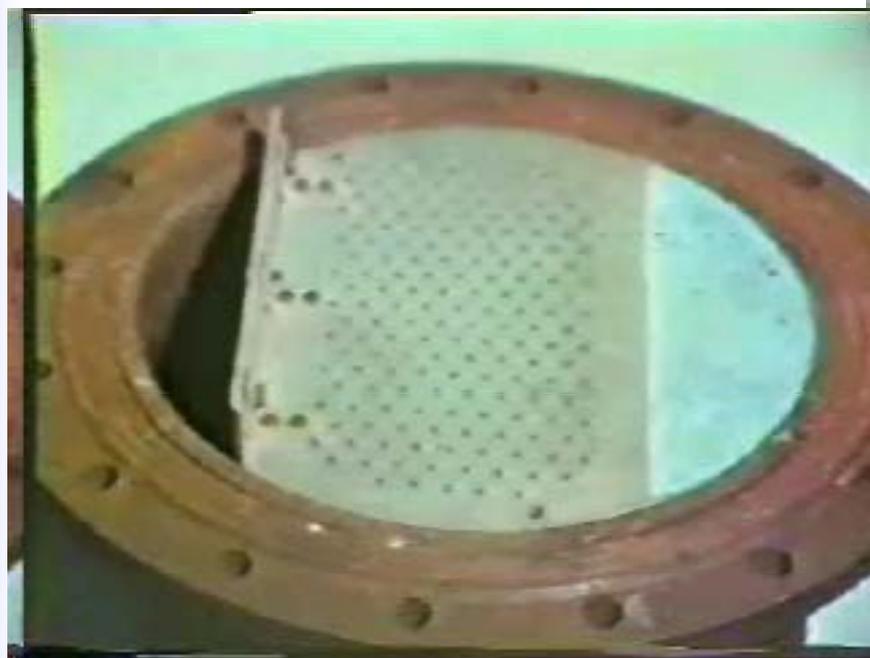


连续精馏系统 (板式塔)



连续精馏系统 (填料塔)



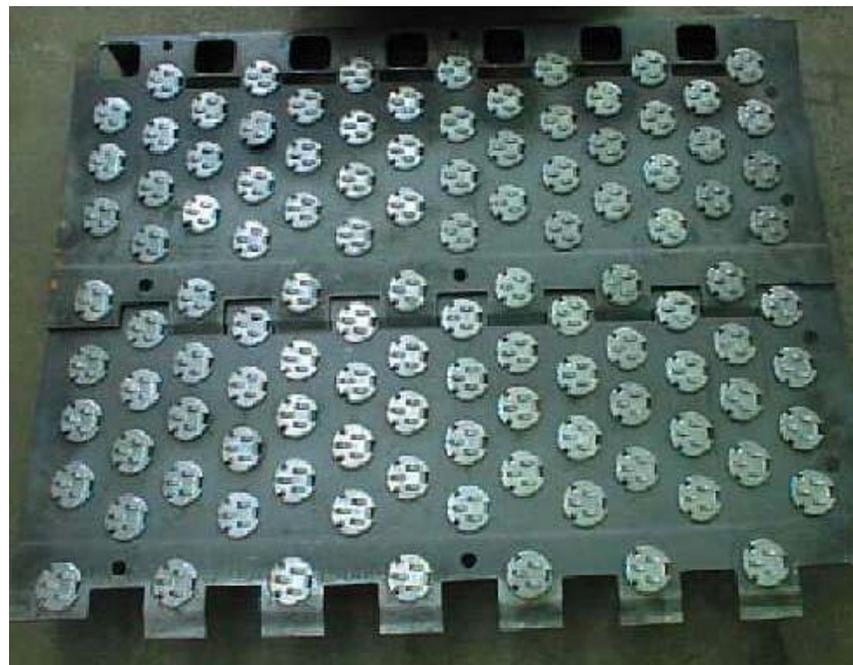
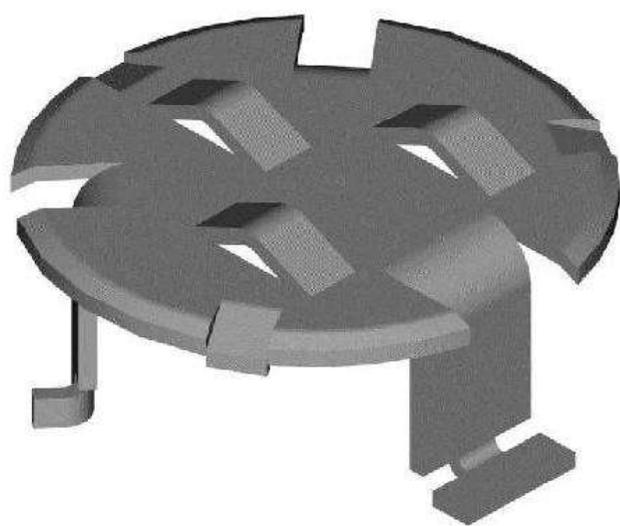


筛板



林德筛板





ADV微分浮阀



9.1 概述



1.2 蒸馏过程的分类

按蒸馏方式：简单蒸馏、平衡蒸馏、精馏、特殊精馏等

按连续性：连续蒸馏、间歇蒸馏

按操作压强：常压、减压、加压蒸馏

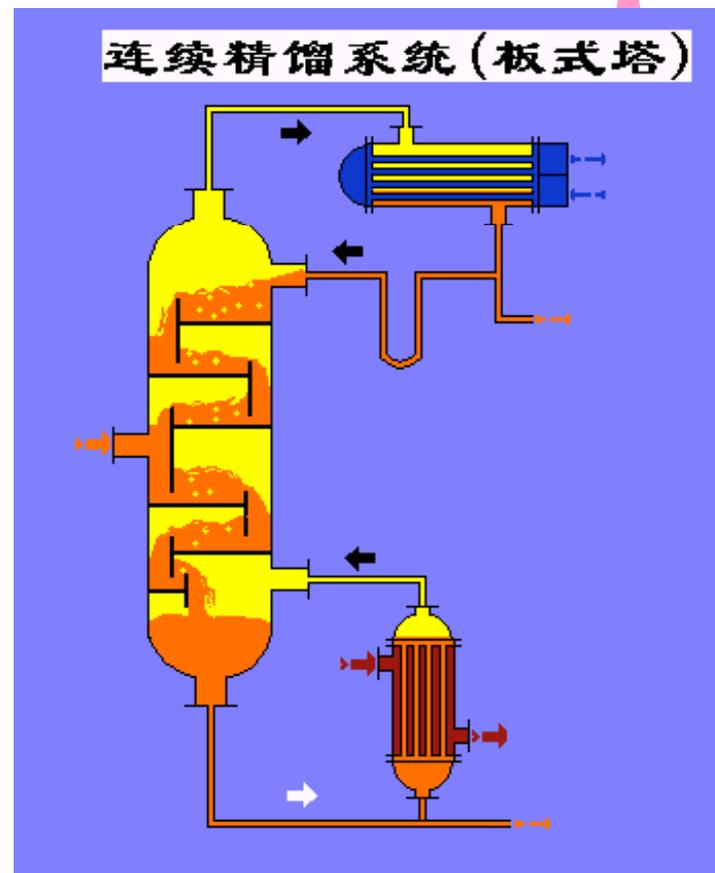
按组分数：双组分、多组分



9.1 概述

1.3 蒸馏分离的特点

- (1) 可直接获得所需要的产品
- (2) 应用广泛，历史悠久
(可分离液体、气体、固体混合物)
- (3) 适用于各种浓度混合物的分离
- (4) 操作能耗大，费用高



9 精馏

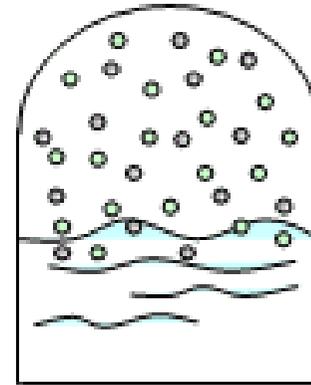
9.2 二元物系的汽液相平衡

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

参数: P, t, y_i, x_i ;

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

t 一定, $p_A \sim x_A$





2.1 理想物系的汽液相平衡

(1) 液相为理想溶液

$$p_A = p_A^0 x_A$$

$$p_B = p_B^0 x_B$$

(2) 汽相为理想气体

$$p = p_A + p_B$$



2.1 理想物系的汽液相平衡



2.1.1 $t \sim x$ 关系式

$$P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A) = P$$

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} = \frac{P - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)}$$



泡点方程

$$\text{Antoine 方程: } \log P^0 = A - \frac{B}{t + C}$$



纯组分的 $p^0 \sim t$



2.1 理想物系的汽液相平衡



2.1.2 $t \sim y$ 关系式

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{P_A^0 x_A}{P} = \frac{P_A^0}{P} \cdot \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$$
$$= \frac{f_A(t)}{P} \cdot \frac{P - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)}$$



露点方程

2.1.3 $y \sim x$ 关系式

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

平衡常数: $K = f(P, t)$



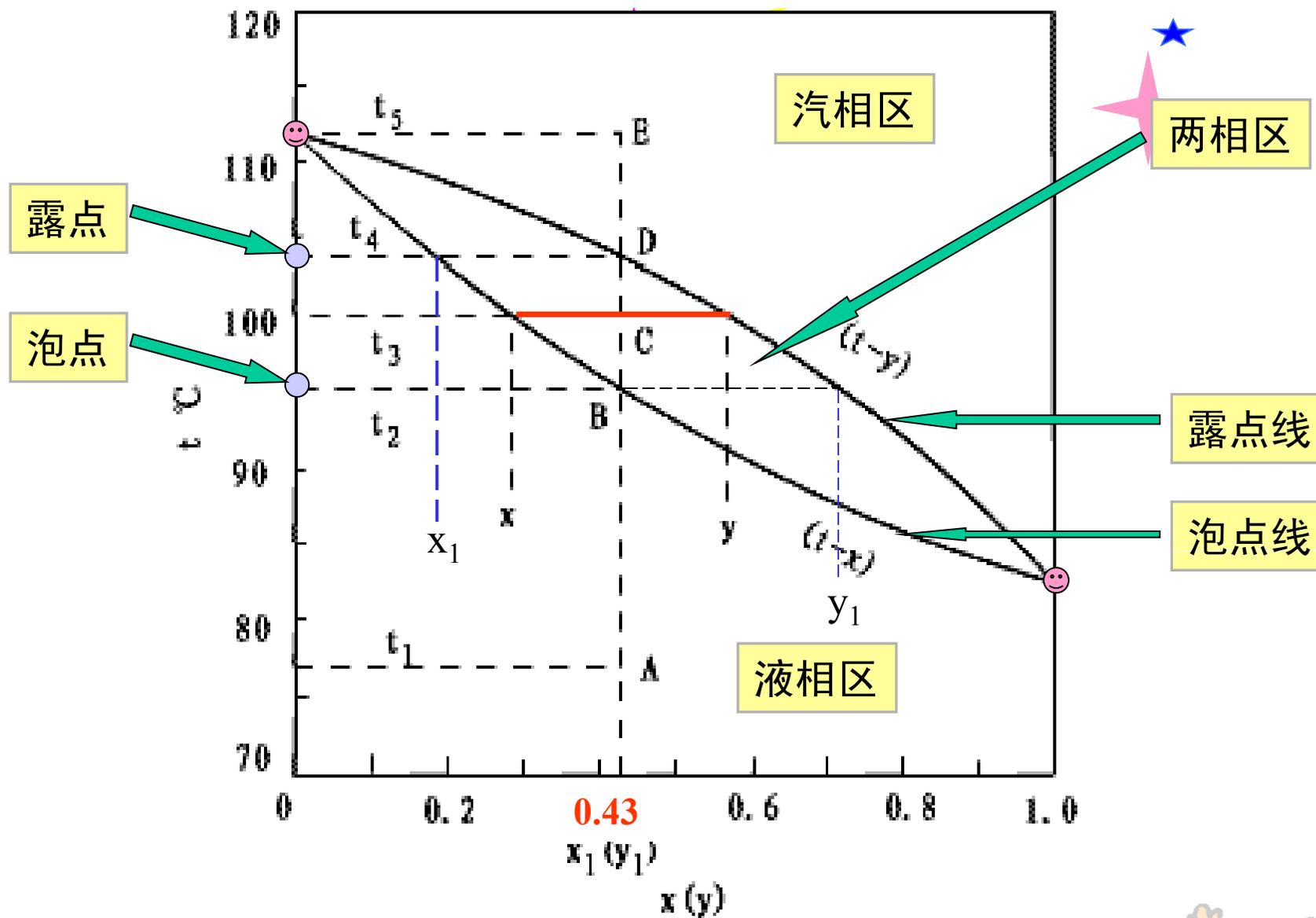


2.1.4 $t \sim x(y)$ 图和 $y \sim x$ 图

1. $t \sim x(y)$ 图

在恒定的总压下，溶液的平衡温度随组成而变，将平衡温度与液（汽）相的组成关系标绘成曲线图，该曲线图即为 $t-x(y)$ 图。





苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图

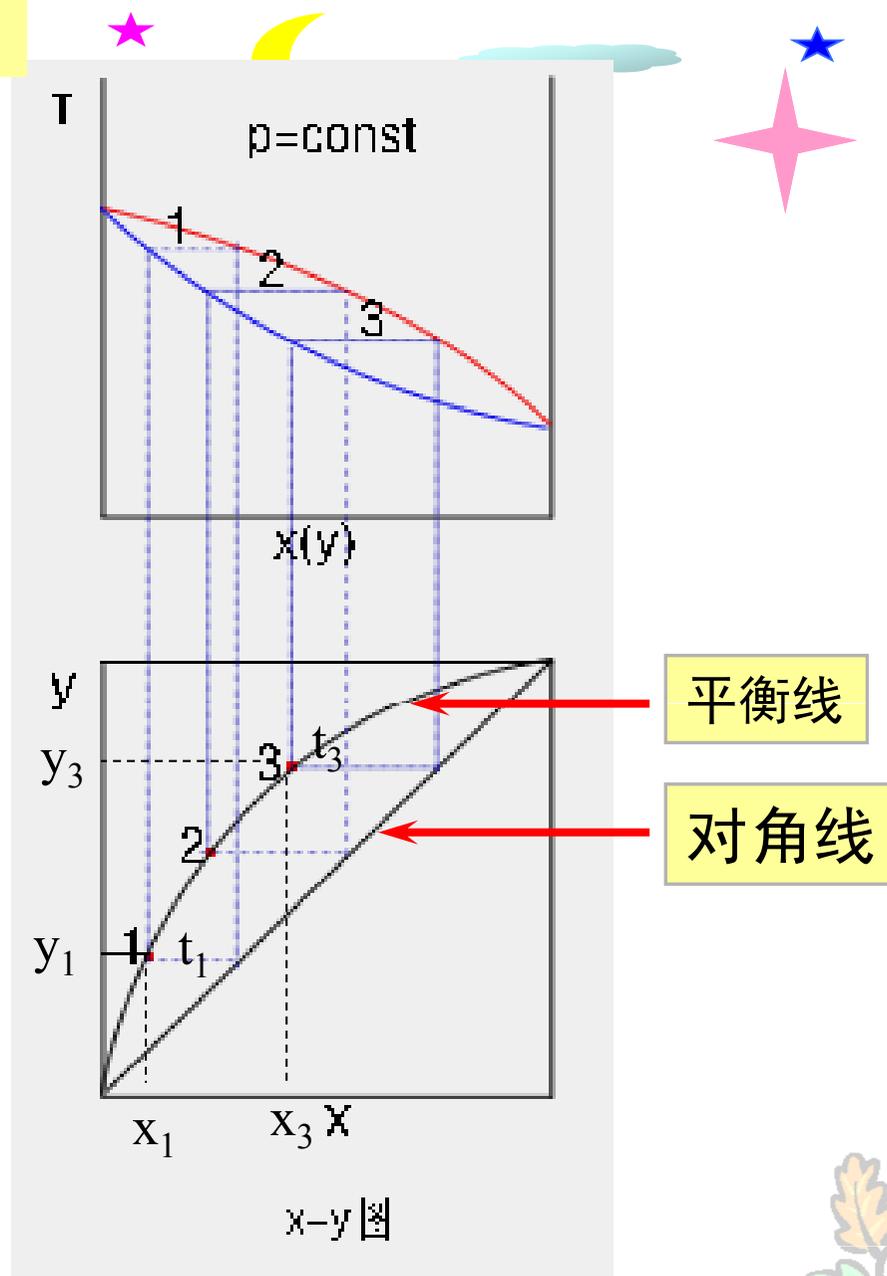
2.1 理想物系的汽液相平衡

2. $y \sim x$ 图

平衡线上各点对应的 t 不同

y 越高，相应的 t 越低

平衡线与对角线之间的距离越大 \rightarrow 分离越容易



2.1 理想物系的汽液相平衡



2.1.5 挥发度和相对挥发度

1. 挥发度

纯物质: $v = p^o$

混合液: $v_A = \frac{p_A}{x_A}$, $v_B = \frac{p_B}{x_B}$



2.1 理想物系的汽液相平衡



2. 相对挥发度 α

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

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

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



相平衡方程

理想溶液: $\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}$, $\alpha = f(t)$

α 表示了分离的难易程度。

① α 偏离1的程度愈大, 分离愈容易。

② 若 $\alpha=1$, 不能用普通蒸馏方法分离。

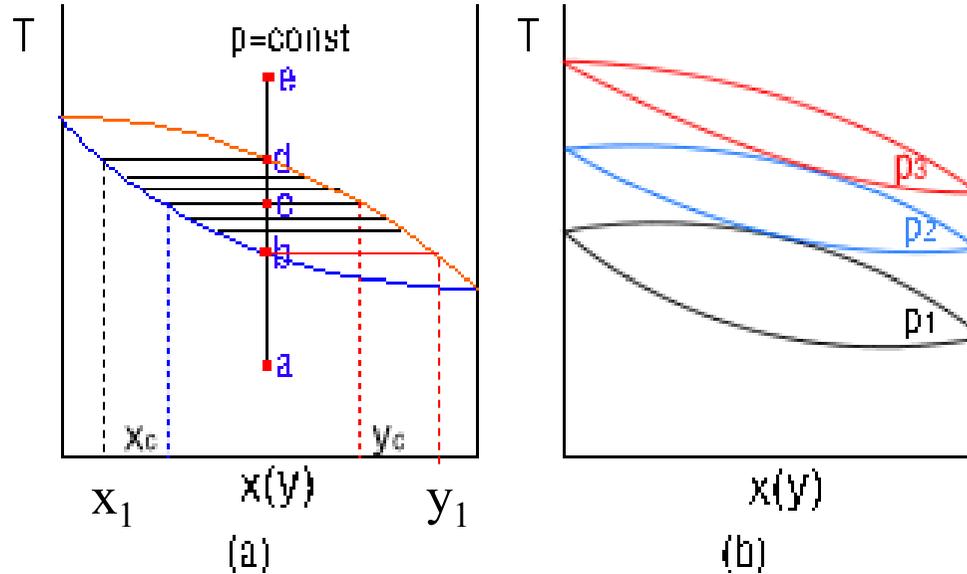


2.1 理想物系的汽液相平衡



2.1.6 总压对相平衡的影响

蒸馏的压强增高，泡点升高， α 减小，分离困难。

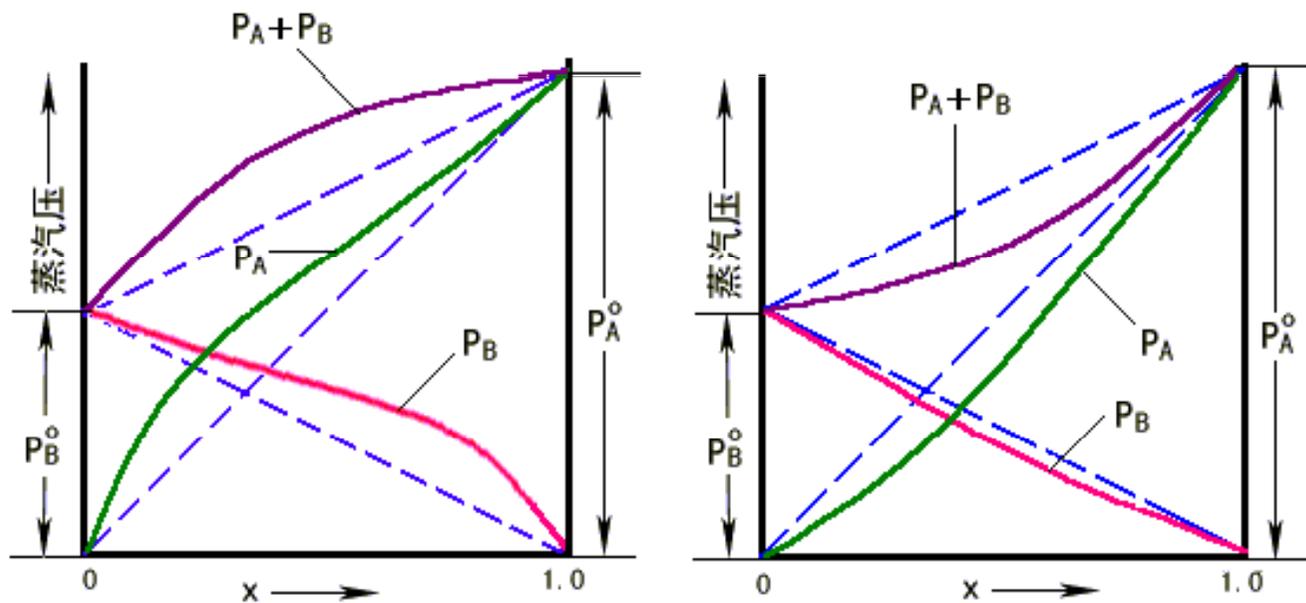


但当总压变化不大时，例如 $<30\%$ ，所引起的 $x-y$ 关系的变化不超过 2% ，工程上可忽略。

蒸馏操作压力的选择不是着眼于分离的难易程度，而主要考虑物系的工艺特性或其它特殊要求（如能量的合理利用）。

一般应尽可能在常压下操作。

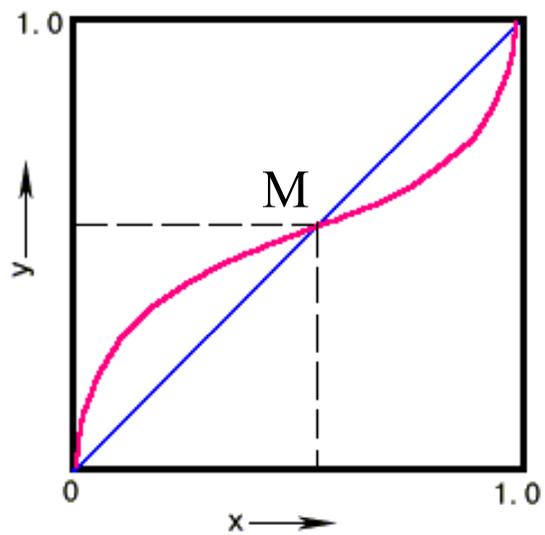
2.2 非理想物系的汽液相平衡 (选学)



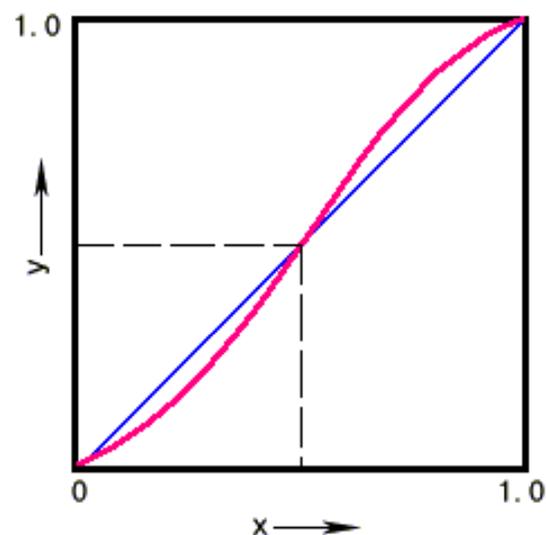
(a) 恒定温度下非理想溶液的蒸汽压 (b)

$$p_A = P_A^0 x_A \gamma_A, \quad p_B = P_B^0 x_B \gamma_B$$

γ_A 、 γ_B 分别为组分 A、B 的活度系数。



苯-乙醇溶液相图（正偏差）



氯仿-丙酮溶液相图（负偏差）

- (1) $\alpha=1$
- (2) 恒沸点

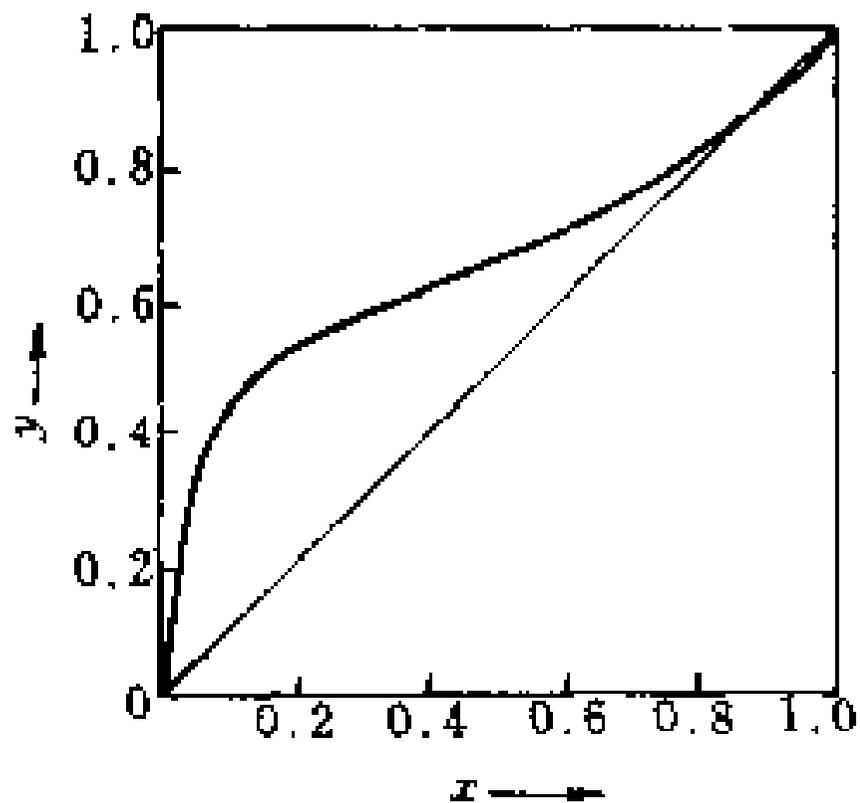
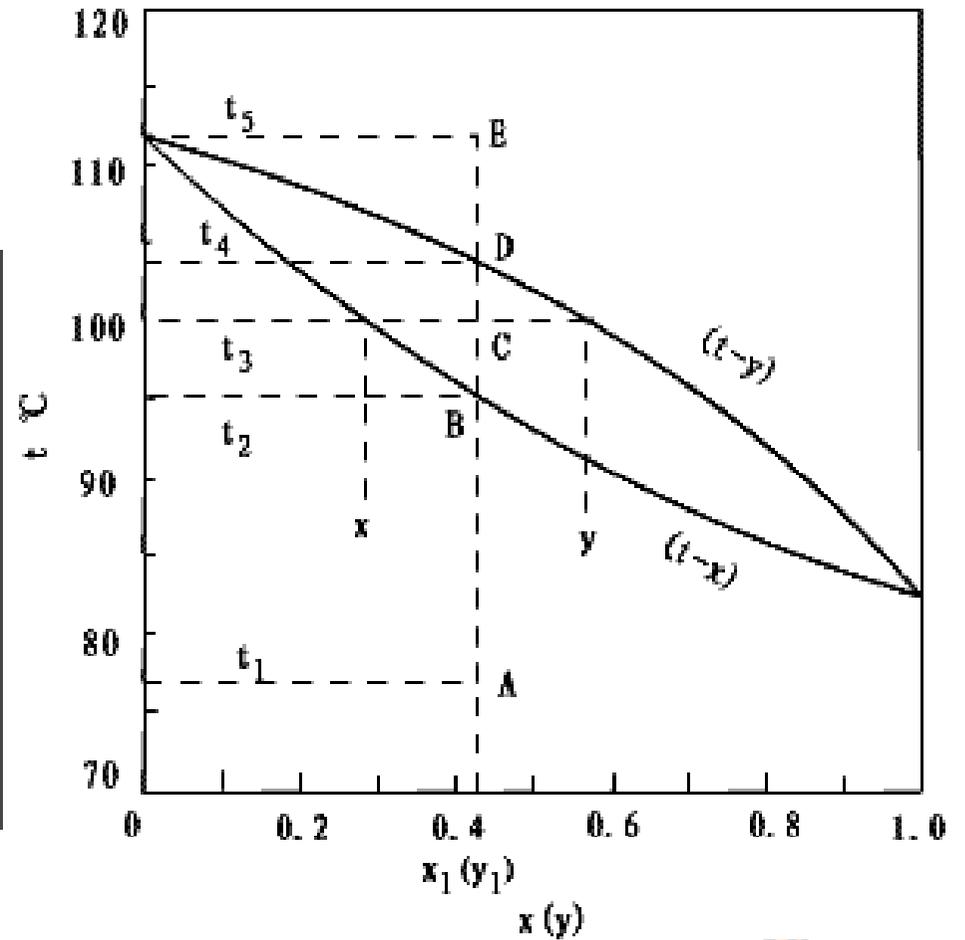
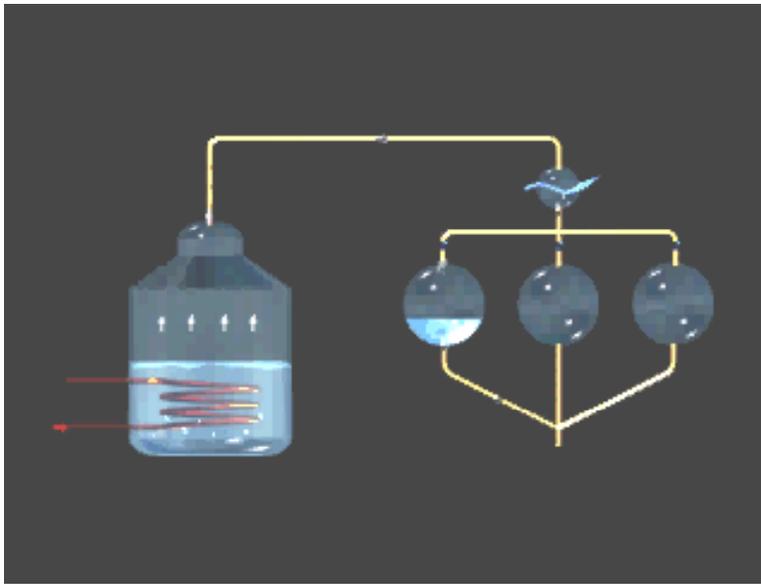


图 9-9 乙醇-水溶液的相平衡曲线
($p=0.1\text{MPa}$)

9 精馏

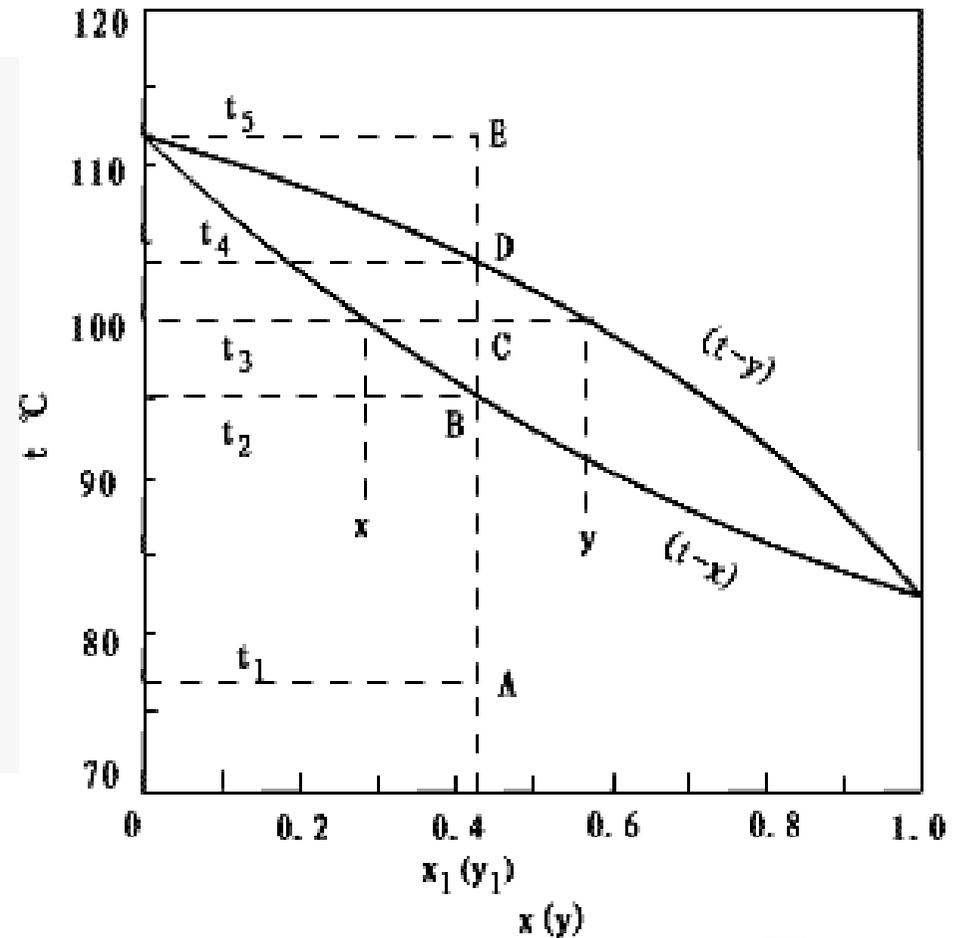
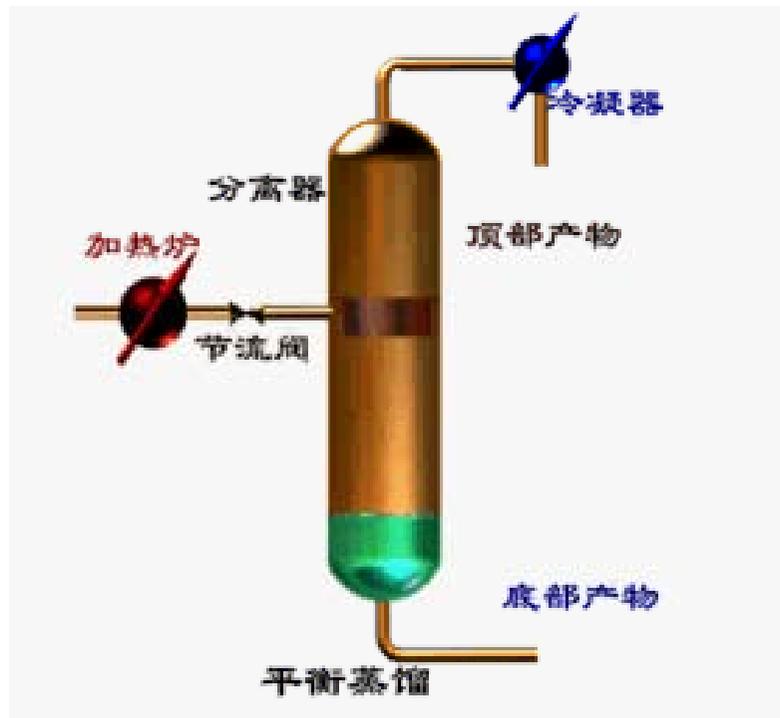
9.3 蒸馏方式

1. 简单蒸馏（间歇）



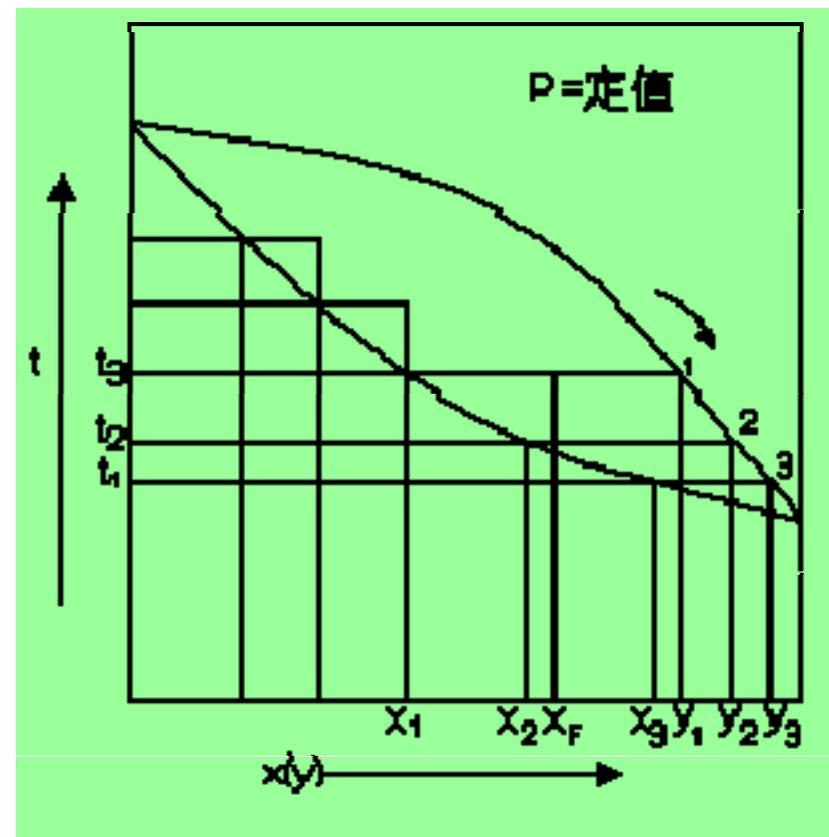
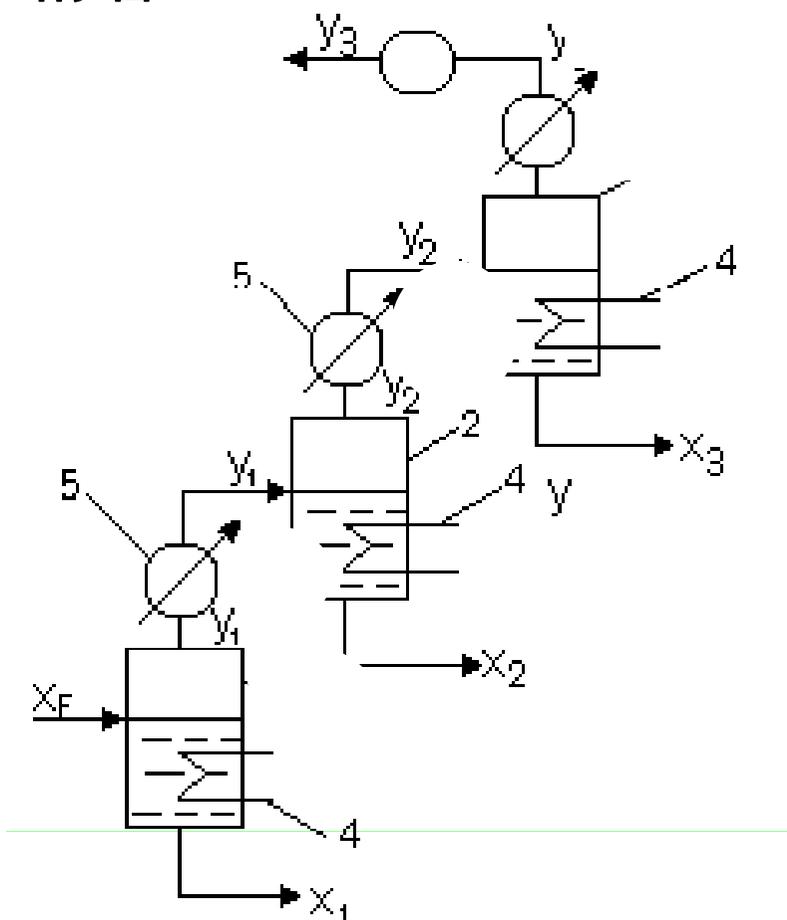
9.3 蒸馏方式

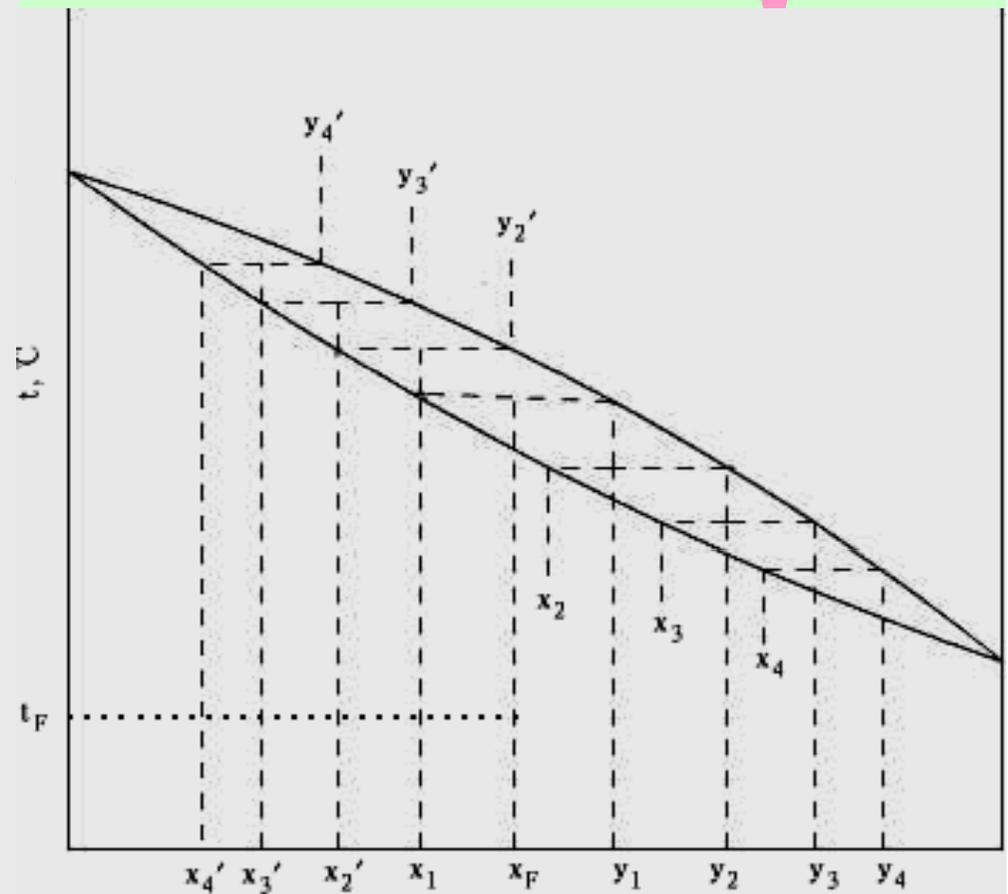
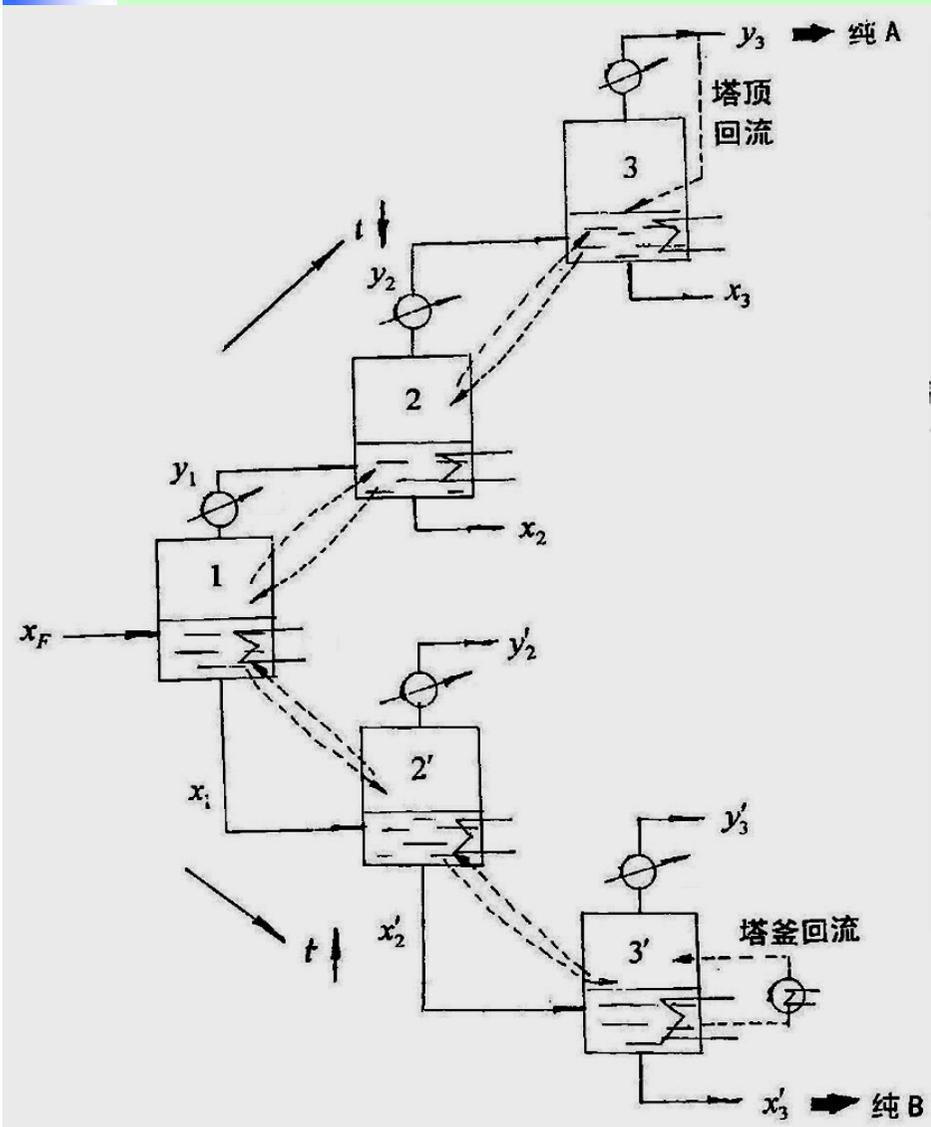
2. 平衡蒸馏（闪蒸）：连续定态

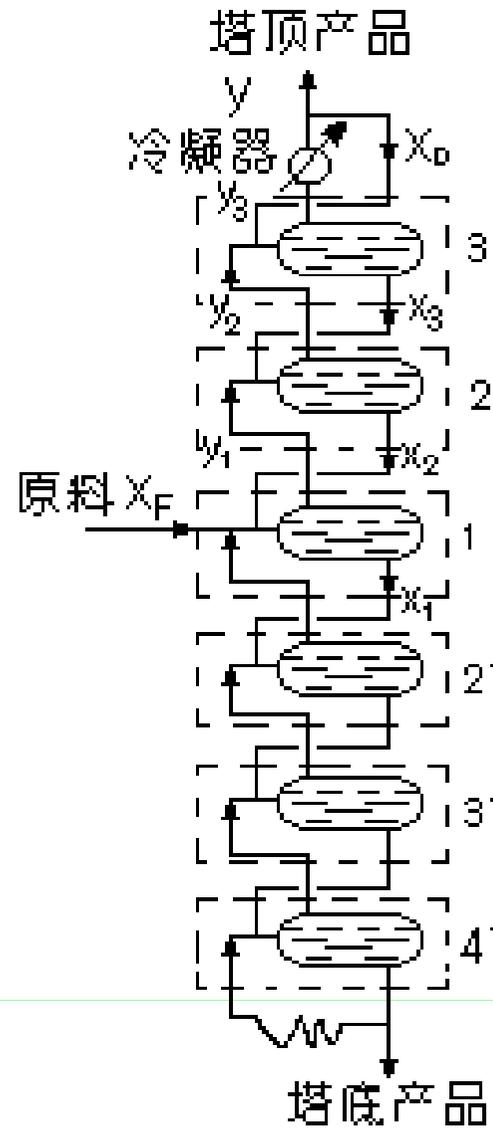
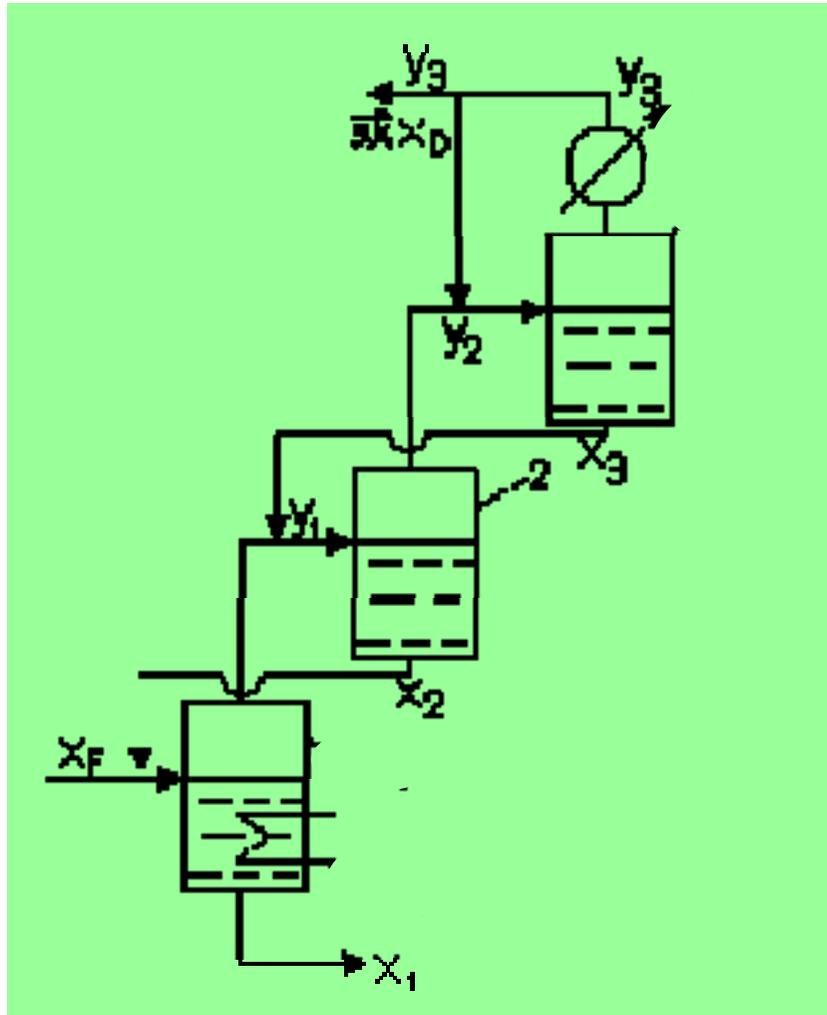


9.3 蒸馏方式

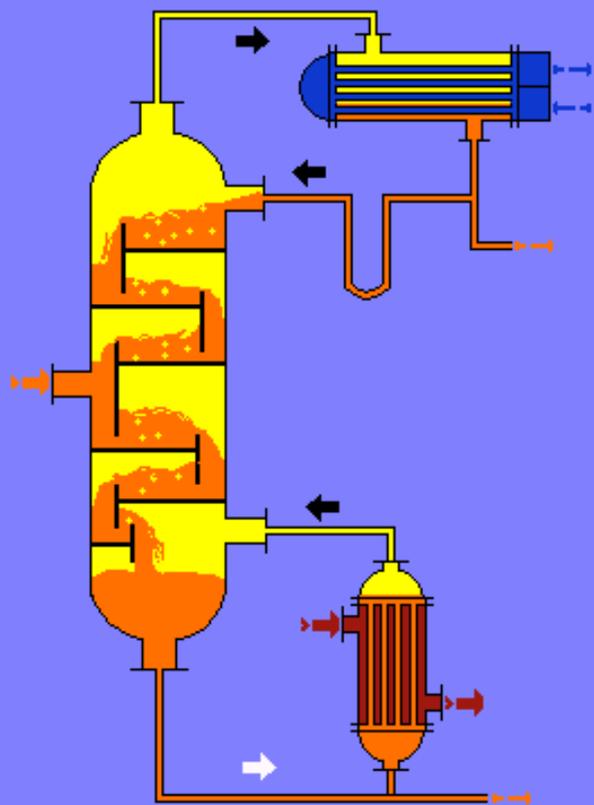
3. 精馏







连续精馏系统(板式塔)



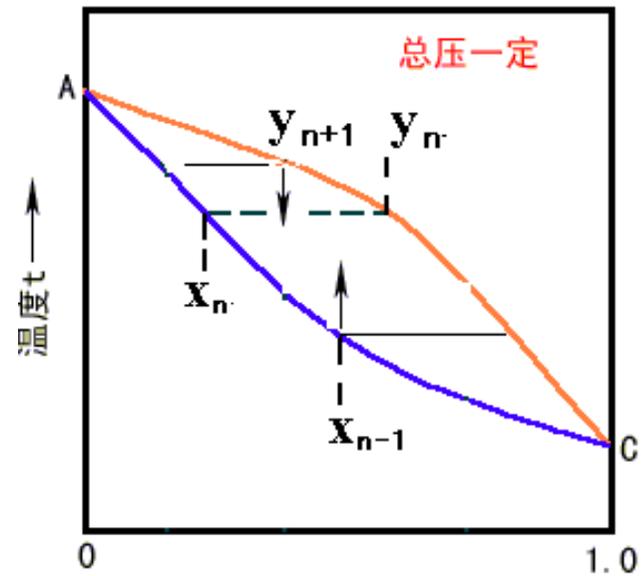
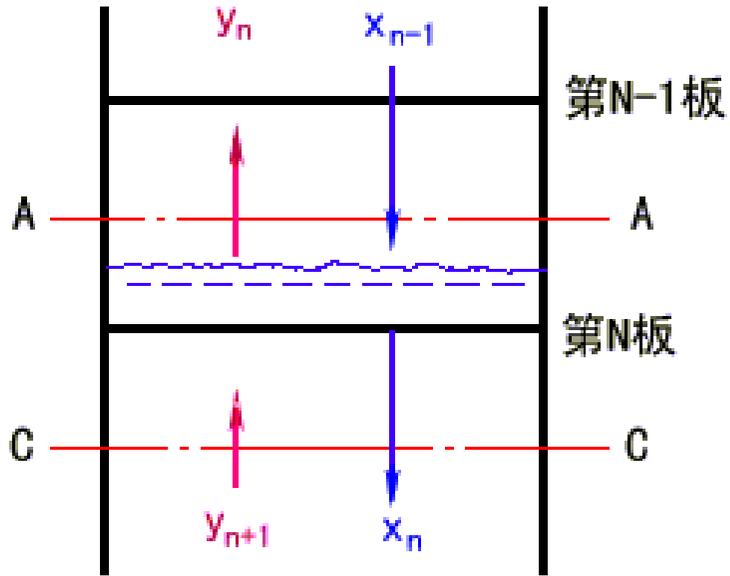
- 精馏

将由挥发度不同的组分所组成的混合液，在精馏塔中同时进行多次部分气化和部分冷凝，使其分离成几乎纯态组分的过程。

- 必要条件：

塔顶液相回流和塔底汽相回流

塔板的作用:



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

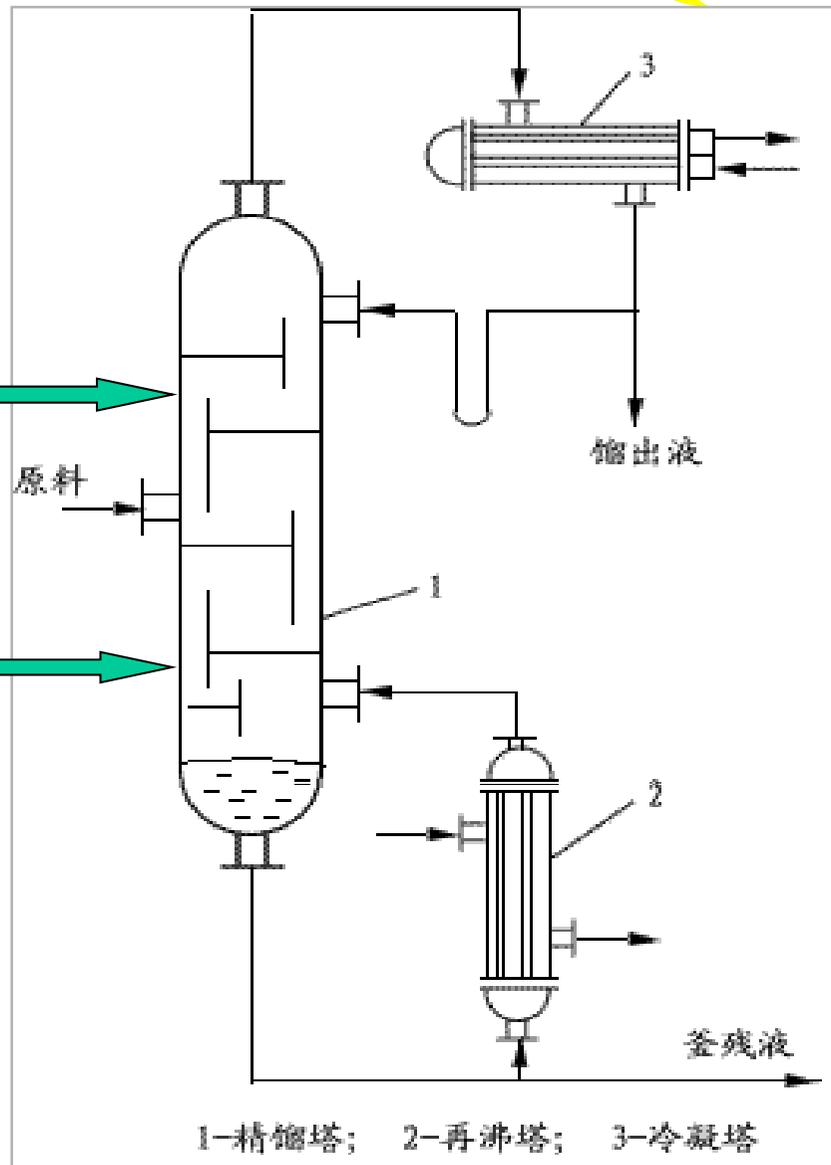
$$y_{n-1} > y_n > y_{n+1}$$

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

连续操作流程:

精馏段

提馏段



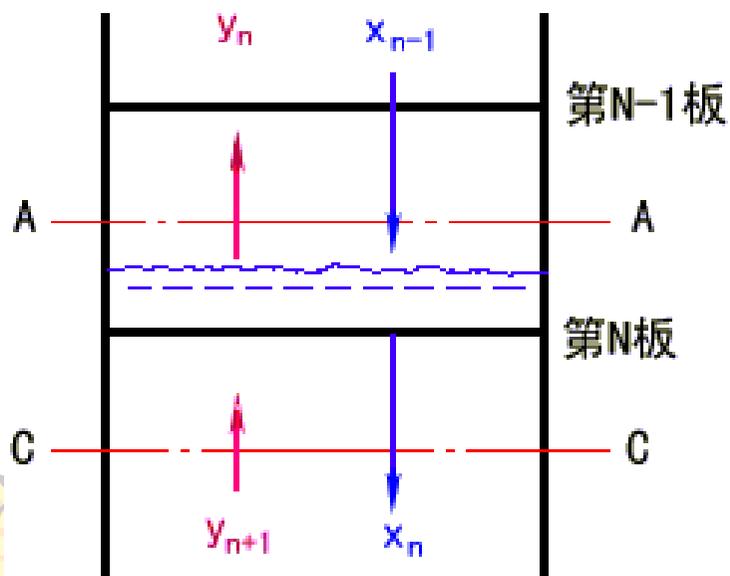
9.4 双组分连续精馏的计算



4.1 计算的基本假定

1. 理论板的假定

- 离开该板的汽液两相组成互成平衡，温度相等；
- 塔板上各处的液相组成均匀一致。





4.1 计算的基本假定

2. 恒摩尔流假定

(1) 恒摩尔汽流

精馏段: $V_1 = V_2 = V_3 = \dots = V = \text{常数}$

提馏段: $\bar{V}_1 = \bar{V}_2 = \bar{V}_3 = \dots = \bar{V} = \text{常数}$

注意: 两段上升的汽相摩尔流量不一定相等。





2. 恒摩尔流假定

(2) 恒摩尔液流

精馏段: $L_1 = L_2 = L_3 = \dots = L = \text{常数}$

提馏段: $\bar{L}_1 = \bar{L}_2 = \bar{L}_3 = \dots = \bar{L} = \text{常数}$

注意: 两段上升的液相摩尔流量不一定相等。

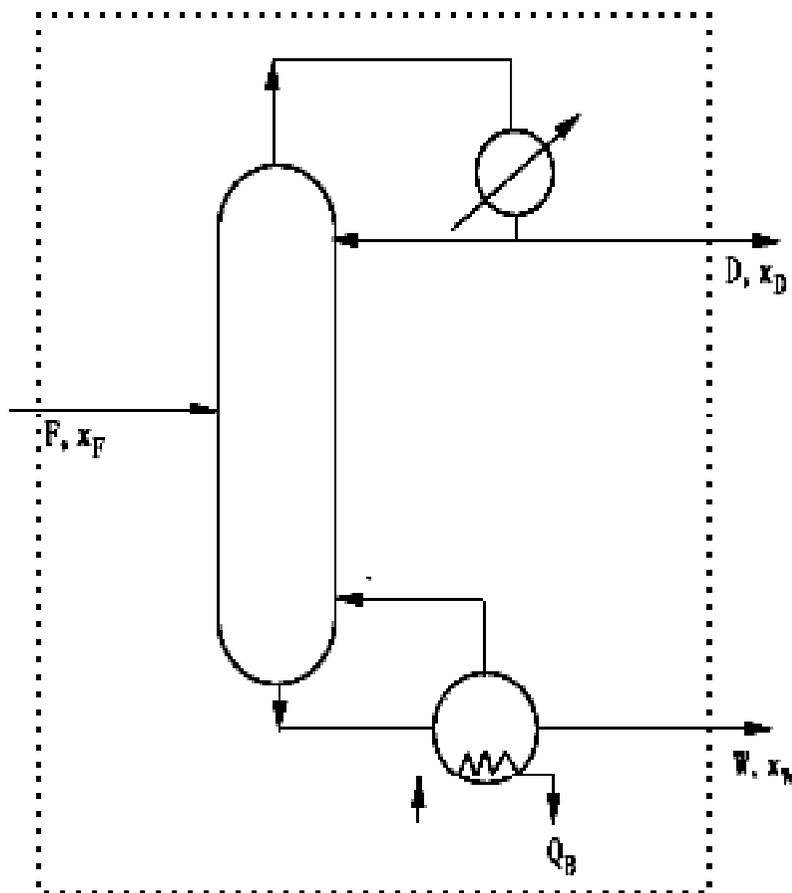
该假定成立的条件:

- 1) 两组分的摩尔汽化潜热相等;
- 2) 显热忽略, 热损失忽略。



9.4 双组分连续精馏的计算

4.2 全塔物料衡算



总物料衡算

$$F = D + W$$

轻组分衡算

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

馏出液的采出率:

$$\frac{D}{F} = \frac{x_f - x_w}{x_D - x_w},$$

釜残液的采出率:

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

9.4 双组分连续精馏的计算

4.2 全塔物料衡算

易挥发组分的回收率

$$\eta_D = \frac{Dx_D}{Fx_F} \times 100\%$$

难挥发组分的回收率

$$\eta_W = \frac{W(1-x_W)}{F(1-x_F)} \times 100\%$$

9.4 双组分连续精馏的计算

4.3 操作线方程

1. 精馏段操作线方程

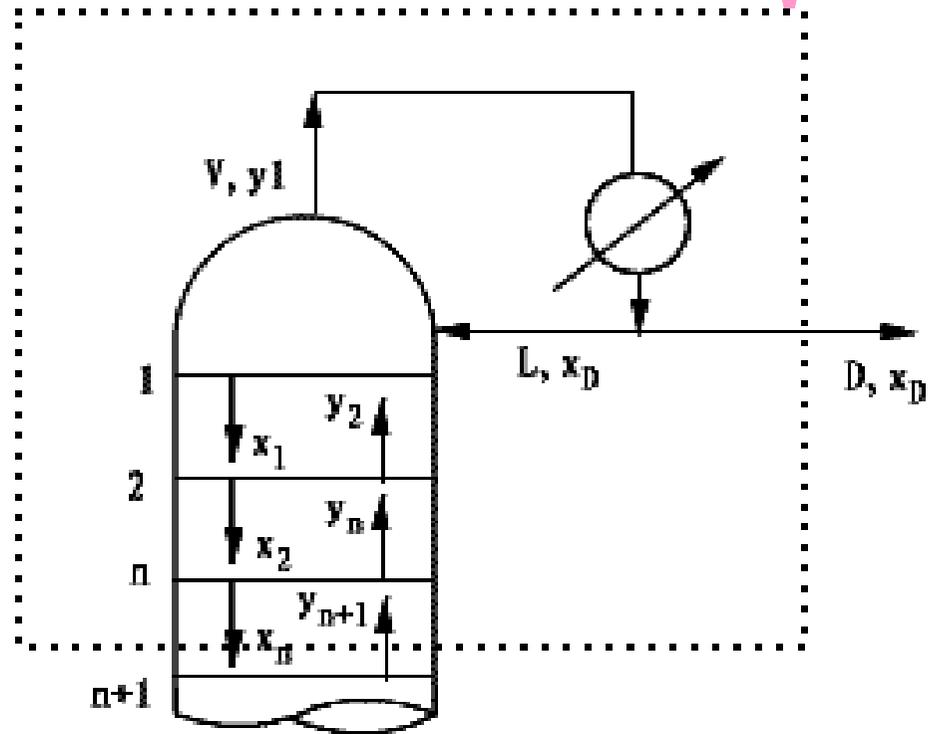
$$V = L + D$$

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

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

$$\text{令 } R = \frac{L}{D}$$

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



9.4 双组分连续精馏的计算

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

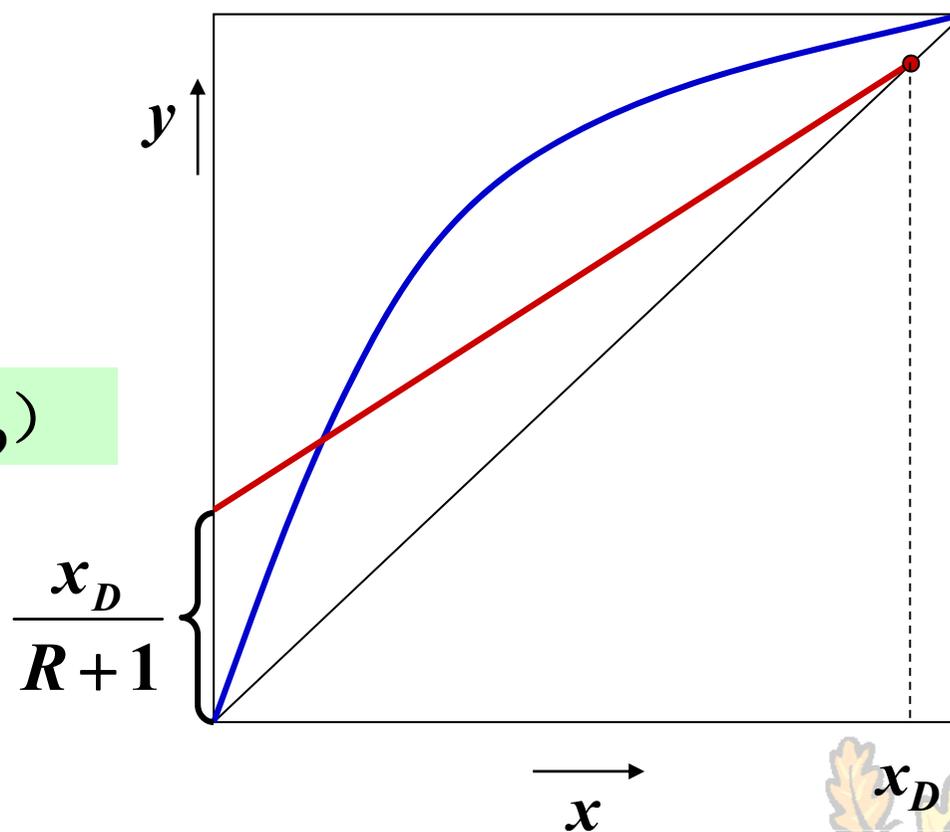
精馏段操作线方程

直线方程

斜率 $\frac{R}{R+1}$

截距 $\frac{x_D}{R+1}$

过点 (x_D, x_D)



9.4 双组分连续精馏的计算

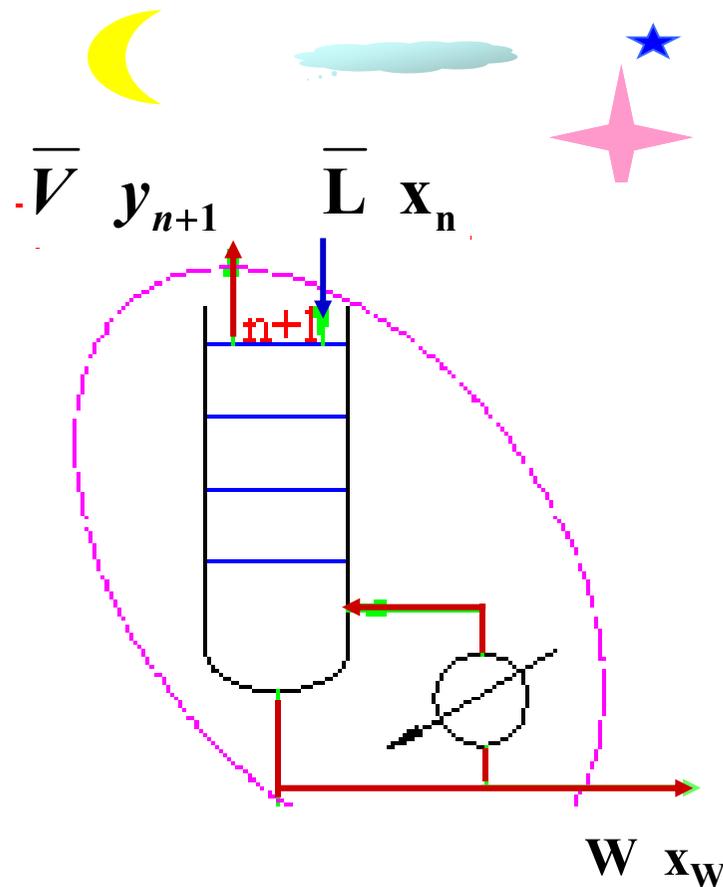
4.3 操作线方程

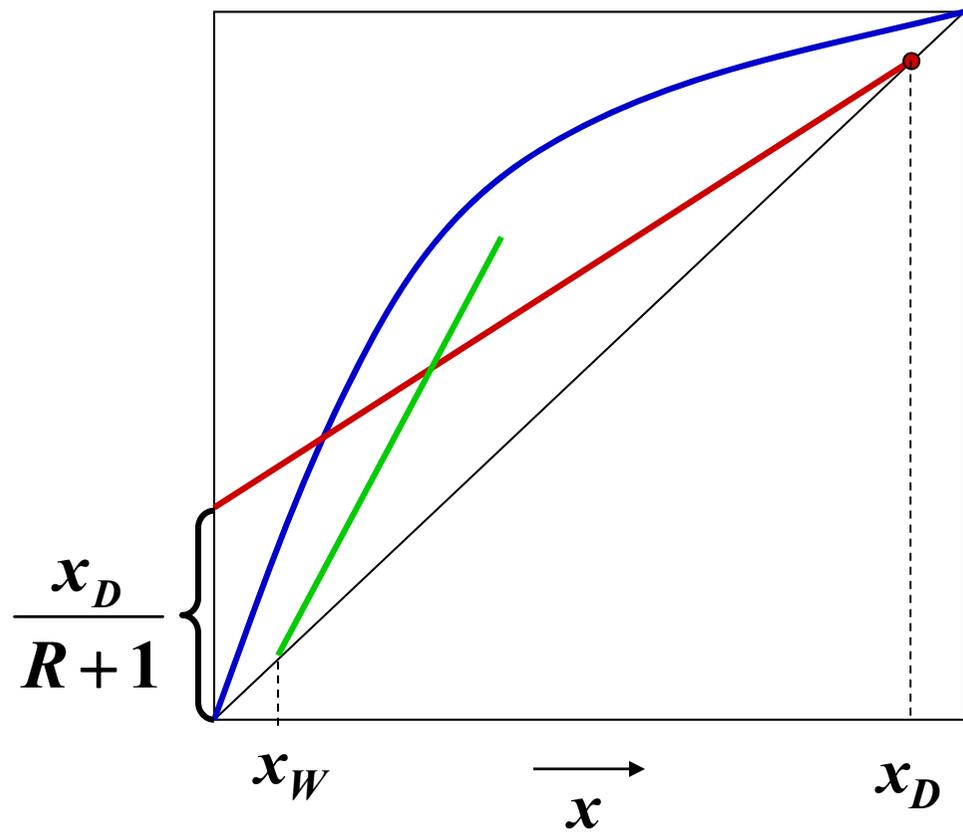
2. 提馏段操作线方程

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

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

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





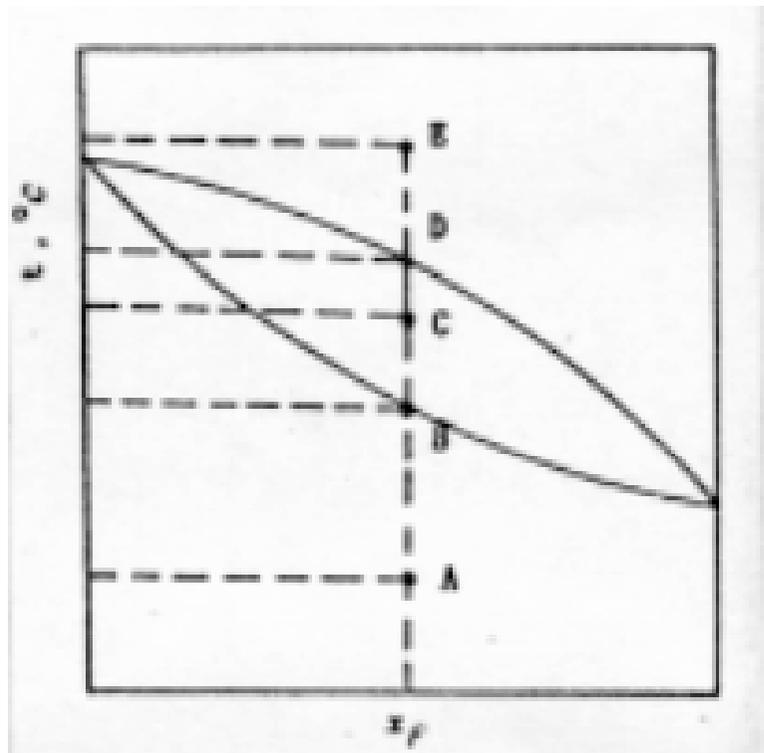
9.4 双组分连续精馏的计算



4.5 进料状况的影响

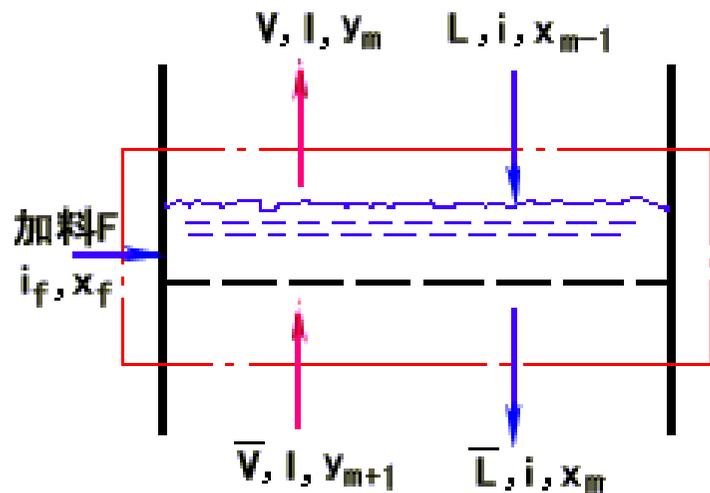
1. 精馏塔的进料热状态

- (1) 冷液进料
- (2) 饱和液体进料
(泡点进料)
- (3) 汽液混合物进料
- (4) 饱和蒸汽进料
(露点进料)
- (5) 过热蒸汽进料



4.5 进料状况的影响

2. 进料热状况参数



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

总物料衡算

$$F + L + \bar{V} = \bar{L} + V$$

热量衡算

$$Fi_f + Li + \bar{V}I = \bar{L}i + VI$$

联立上两式:

$$\frac{\bar{L} - L}{F} = \frac{I - i_f}{I - i}$$

q 的定义:

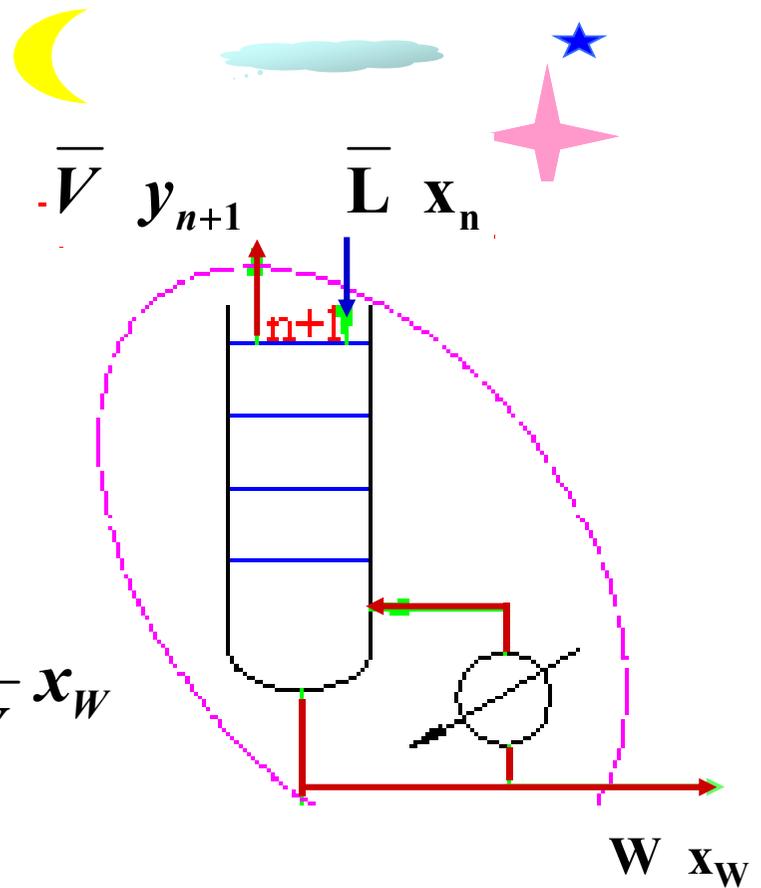
$$q = \frac{I - i_f}{I - i} = \frac{\gamma + C_P(t - t_f)}{\gamma}$$

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

4.5 进料状况的影响

提馏段操作线方程

$$\begin{aligned}y_{n+1} &= \frac{\bar{L}}{\bar{L} - W} x_n - \frac{W}{\bar{L} - W} x_W \\ &= \frac{L + qF}{L + qF - W} x_n - \frac{W}{L + qF - W} x_W\end{aligned}$$



4.5 进料状况的影响

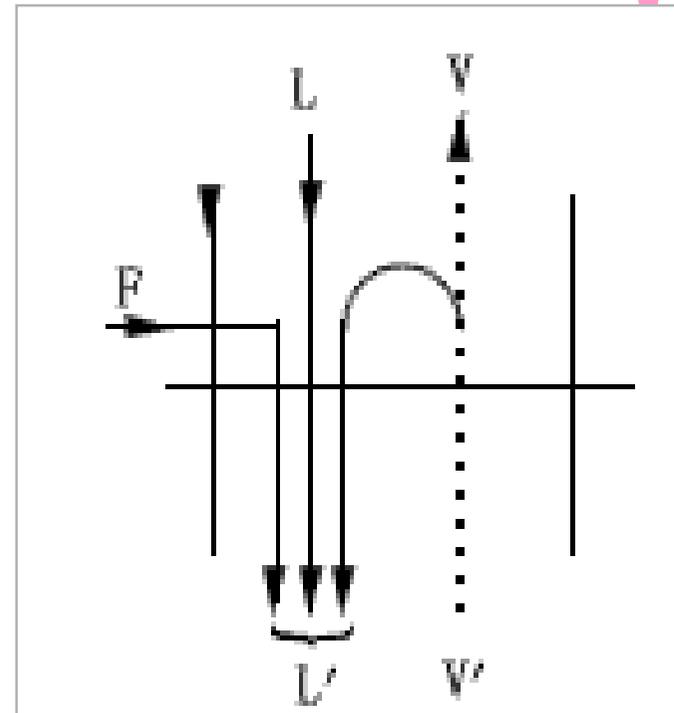
3. 进料热状况的 q 值

(1) 冷液进料

$$t_F < t_B$$

$$q > 1$$

$$\begin{cases} \bar{L} > L + F \\ \bar{V} > V \end{cases}$$



冷液进料

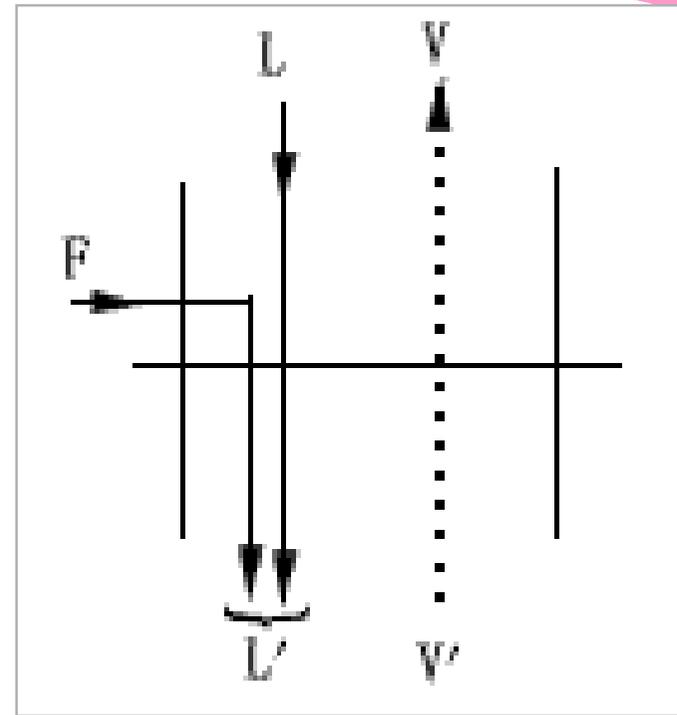
4.5 进料状况的影响

(2) 饱和液体（泡点）进料

$$t_F = t_B$$

$$q = 1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{L} = L + F \\ \bar{V} = V \end{array} \right.$$



饱和液体进料

4.5 进料状况的影响

(3) 汽液混合物进料

$$t_B < t_F < t_D$$

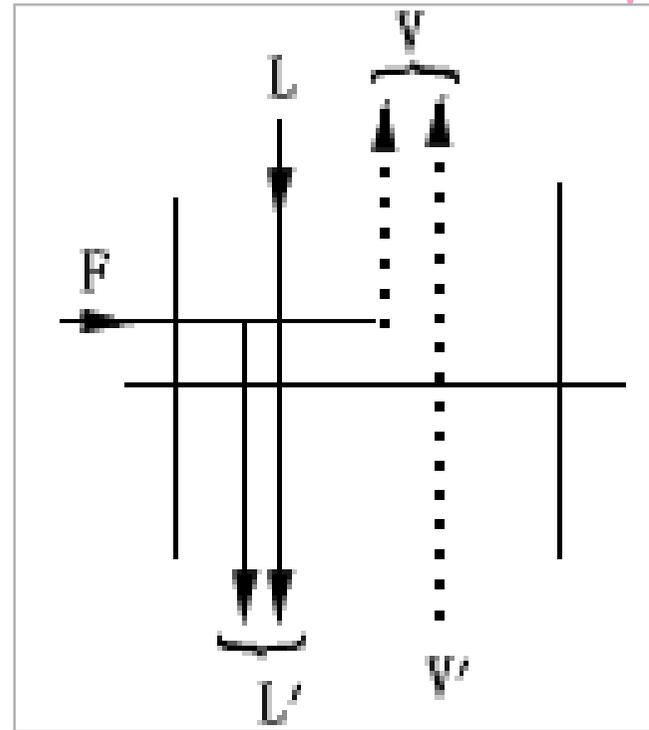
$$0 < q < 1$$

$$\begin{cases} L < \bar{L} < L + F \\ \bar{V} < V \end{cases}$$

此时， q = 进料中液相的分率

$$i_F = \delta i + (1 - \delta)I = I - \delta(I - i)$$

$$\delta = \frac{I - i_F}{I - i} = q$$



汽液混合物进料

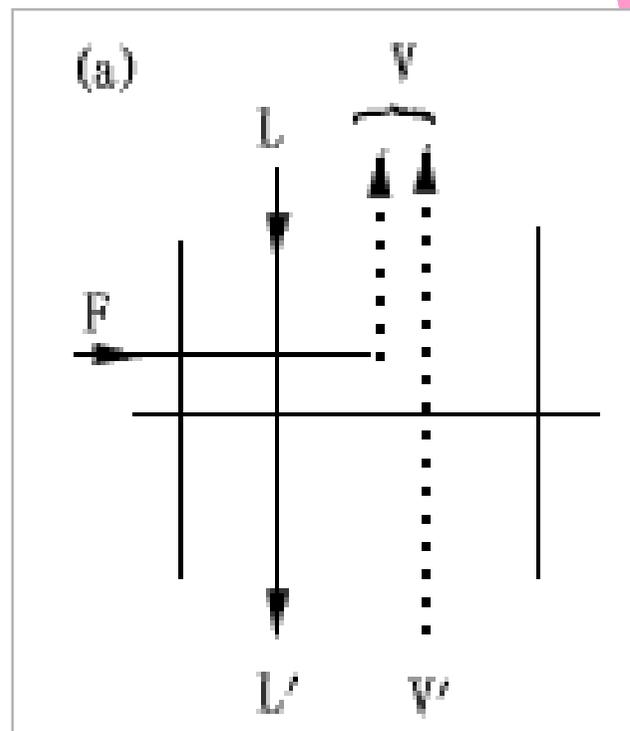
4.5 进料状况的影响

(4) 饱和蒸汽（露点）进料

$$t_F = t_D$$

$$q = 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{L} = L \\ \bar{V} = V - F \end{array} \right.$$



饱和蒸汽进料

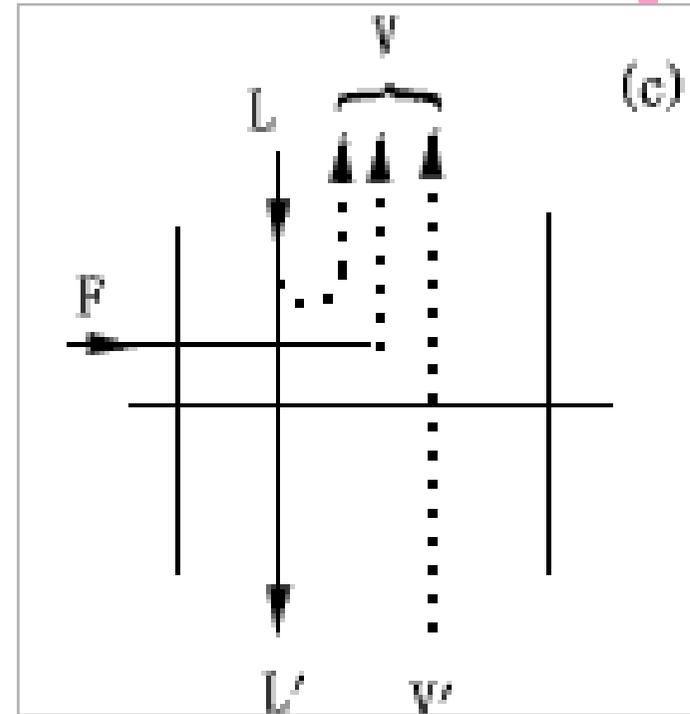
4.5 进料状况的影响

(5) 过热蒸汽进料

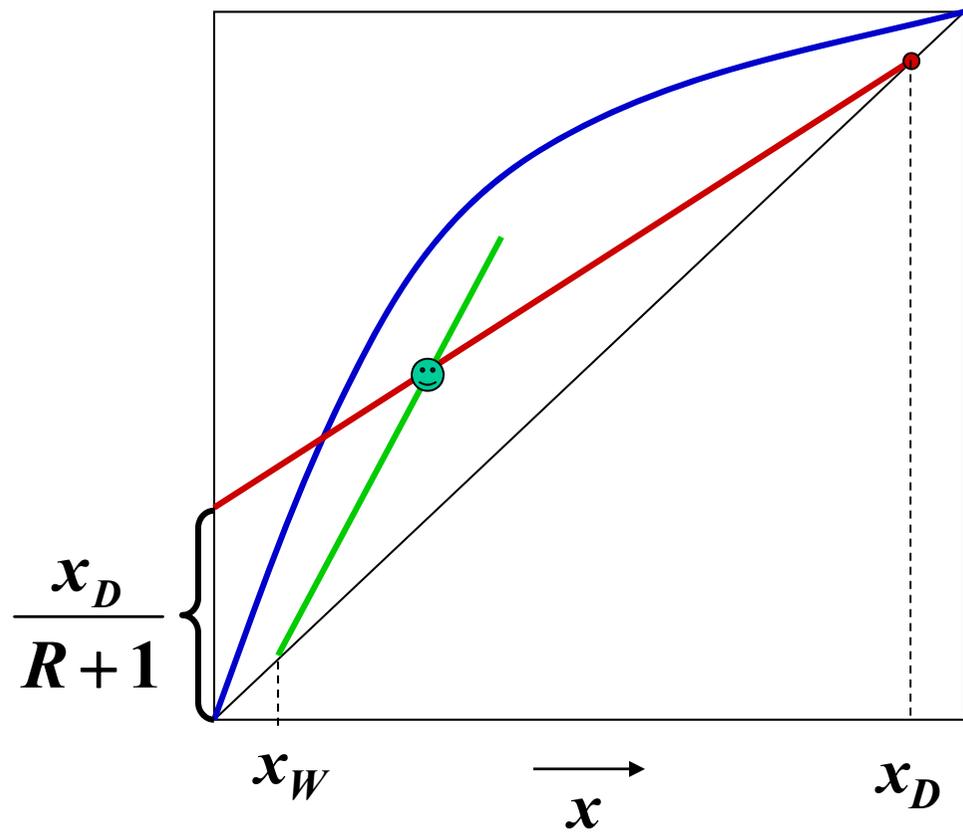
$$t_F > t_D$$

$$q < 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{L} < L \\ V > \bar{V} + F \end{array} \right.$$



过热蒸汽进料



4.5 进料状况的影响

4. q 线方程（进料方程）

$$\begin{cases} y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D \\ y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}} x_n - \frac{W}{\bar{V}} x_W \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} Vy = Lx + Dx_D \\ \bar{V}y = \bar{L}x - Wx_W \end{cases}$$

$$\begin{matrix} (\bar{V} - V)y = (\bar{L} - L)x - (Dx_D + Wx_W) \\ \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\ (q-1)F \qquad \qquad qF \qquad \qquad Fx_F \end{matrix}$$

整理得：

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

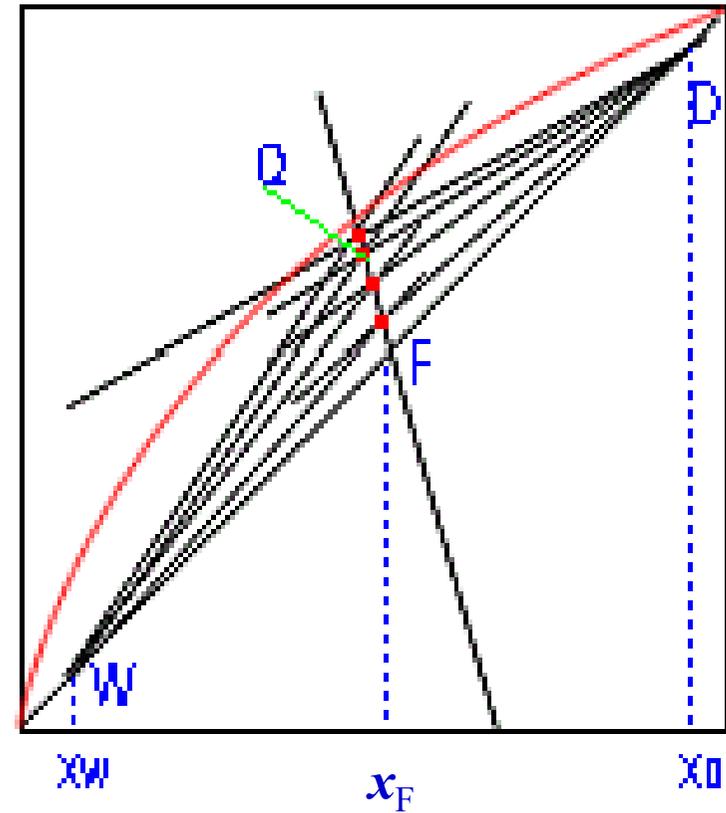
4.5 进料状况的影响

4. q 线方程（进料方程）

$$y_q = \frac{q}{q-1} x_q - \frac{x_F}{q-1}$$

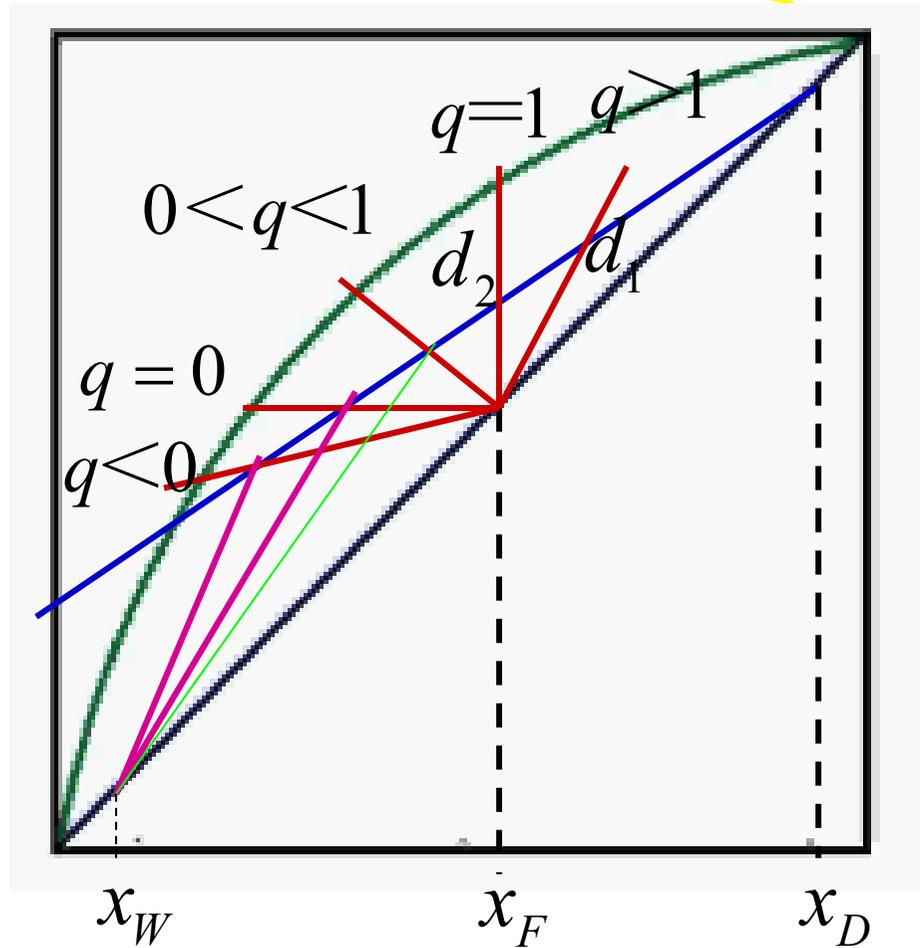
斜率 $\frac{q}{q-1}$

过点 (x_F, x_F)



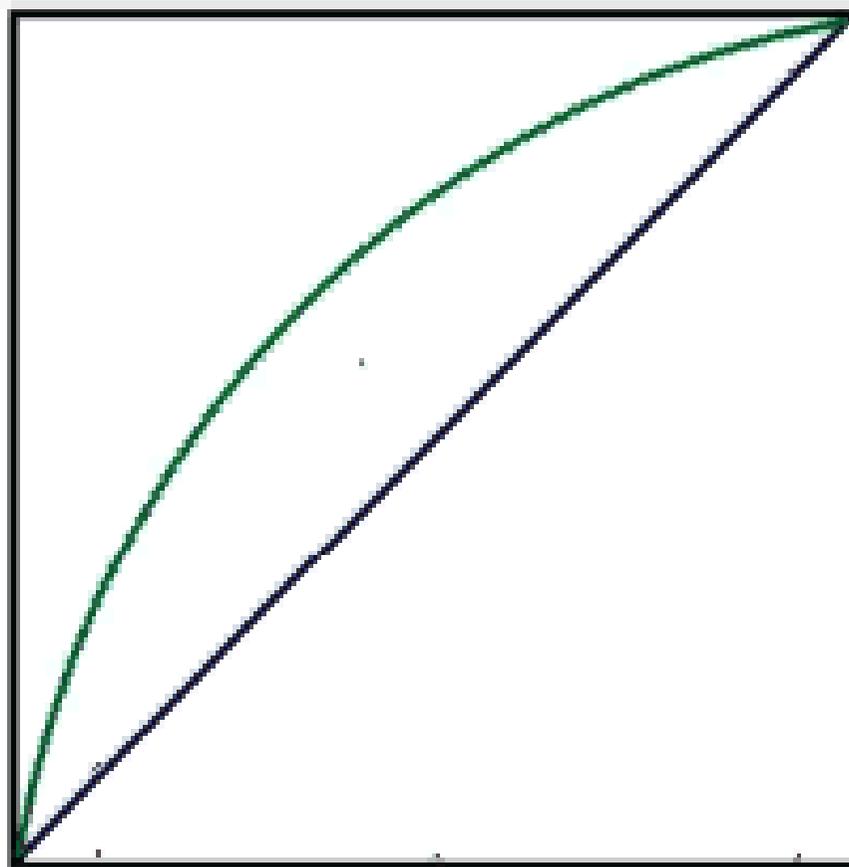
q 线的意义

4.5 进料状况的影响



各进料状态 q 线在 $y\sim x$ 图上的方向

4.5 进料状况的影响



操作线的实际作法

4.5 进料状况的影响

• 提馏段操作线的一种简便求法

∵ 过点b (x_W, x_W), q线与精馏段操作线交点d (x_q, y_q)

$$\therefore \frac{y - x_W}{x - x_W} = \frac{y_q - x_W}{x_q - x_W}$$

其中 x_W 已知, (x_q, y_q)可由:

$$\begin{cases} y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1} & \text{①} \\ y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} & \text{②} \end{cases}$$

• 泡点进料 ($q=1$) : $x_q = x_F$, 代入①可求出 y_q

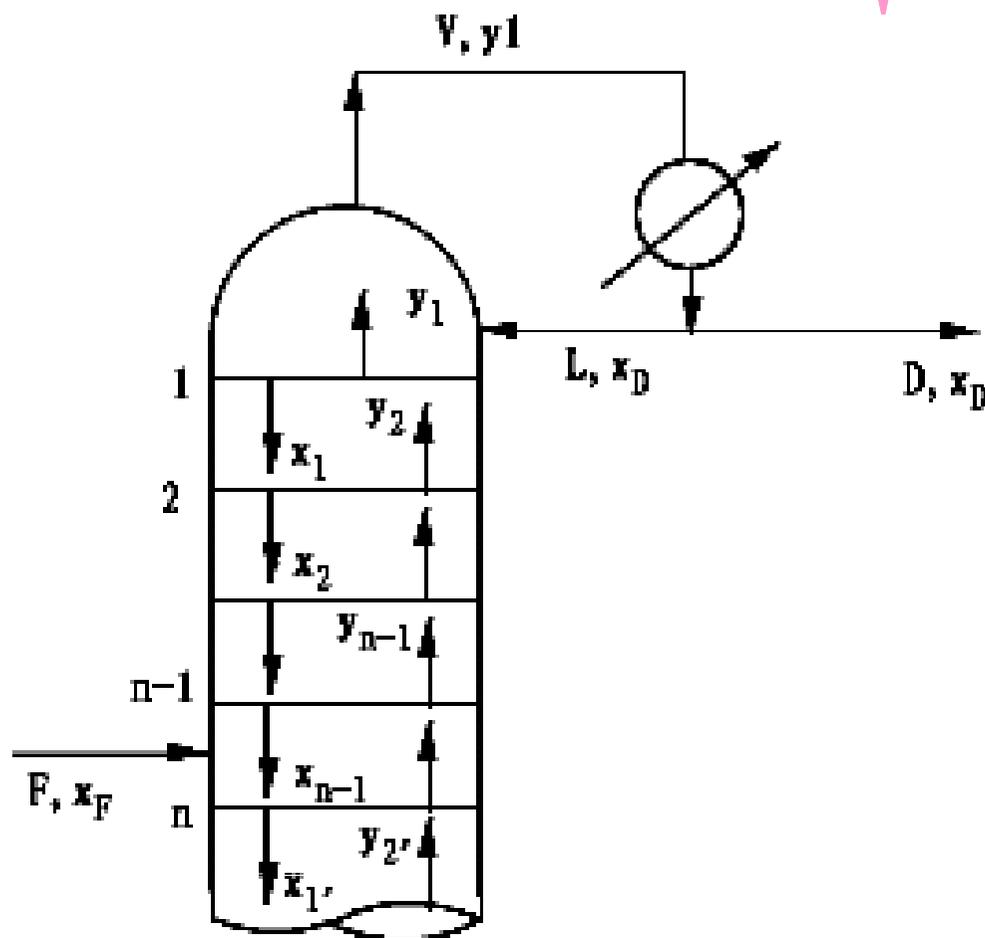
• 露点进料 ($q=0$) : $y_q = x_F$, 代入①可求出 x_q

9.4 双组分连续精馏塔的计算

4.6 理论板数的计算

1. 逐板计算法

- 连续精馏
- 塔顶设全凝器
- 泡点回流



9.4 双组分连续精馏塔的计算

平衡方程

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

操作线方程

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{1}{R+1} x_D \\ y_{n+1} = \frac{L+qF}{L+qF-W} x_n - \frac{W}{L+qF-W} x_W \end{array} \right.$$

交替使用相平衡方程和操作方程, 至 $x_n \leq x_q$ 时,

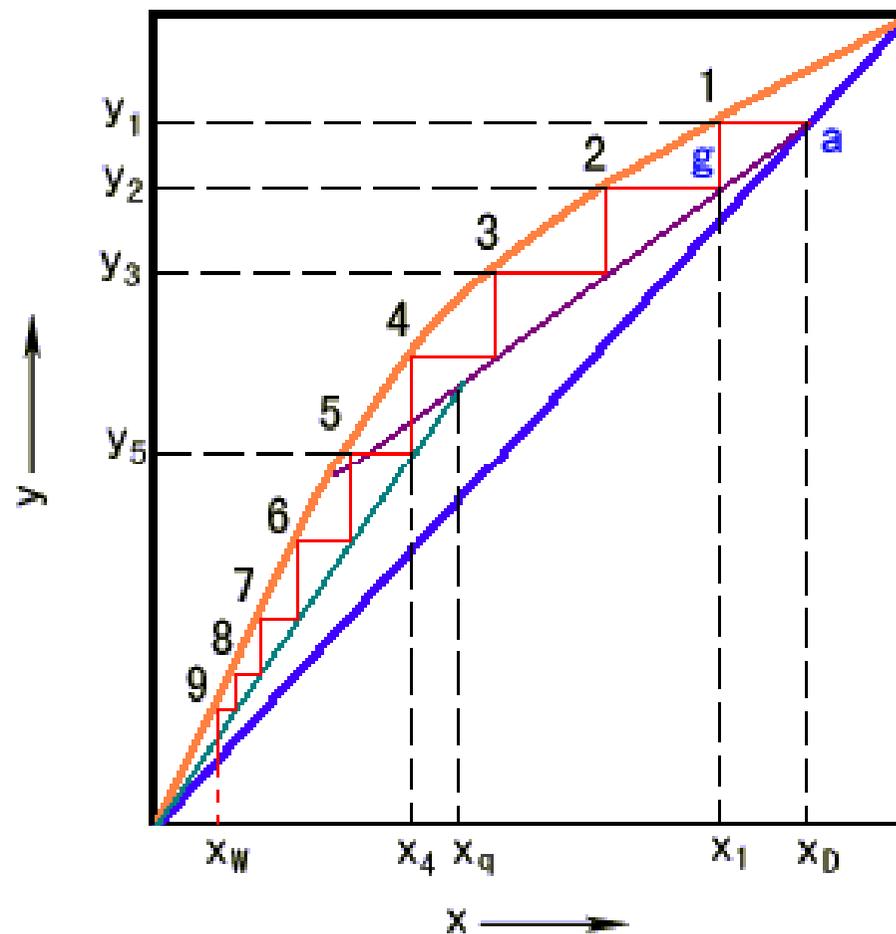
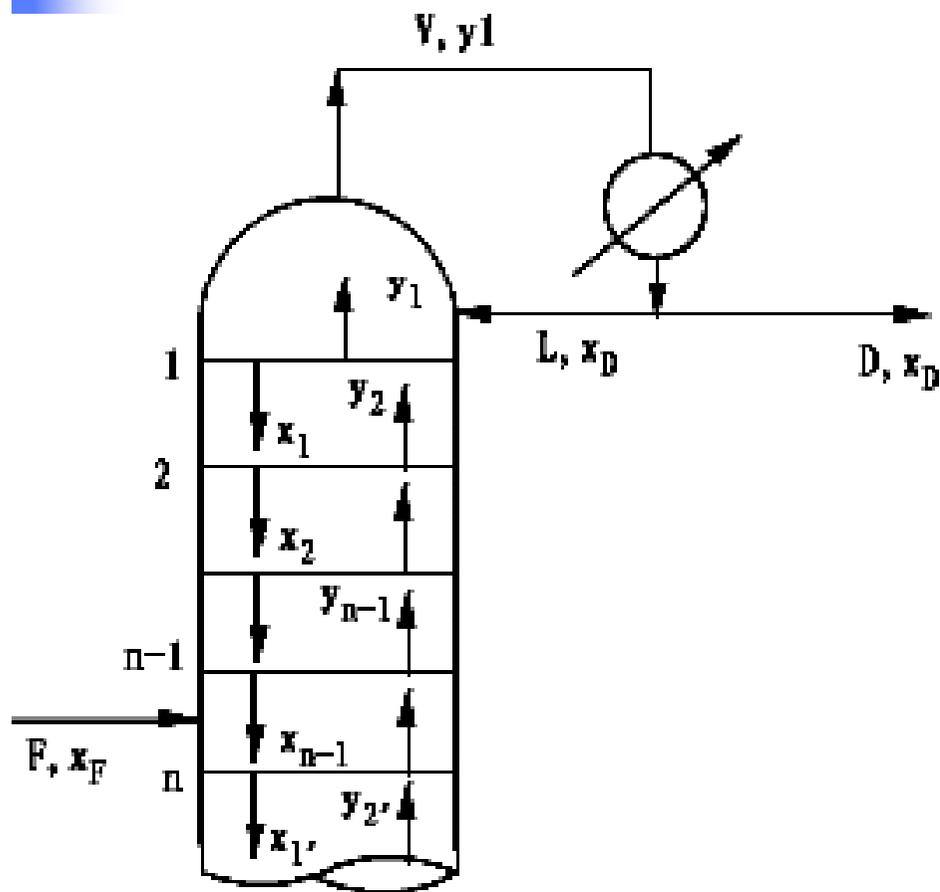
改换提馏段操作方程, 至 $x_N \leq x_W$ 止。

精馏段所需理论板层数: $n-1$ (进料板算在提馏段)

全塔理论板数 N 含再沸器

9.4 双组分连续精馏塔的计算

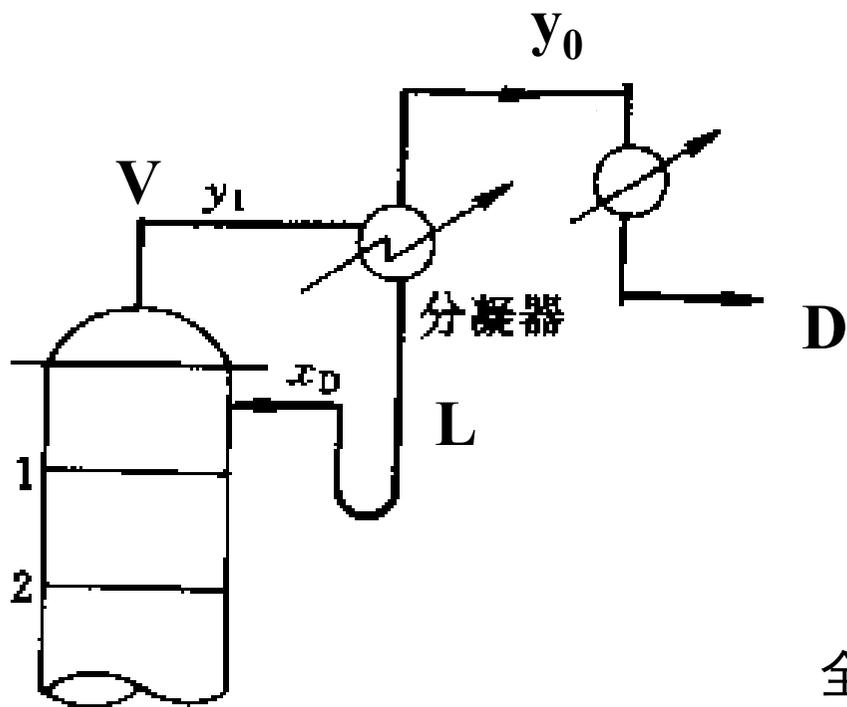
2. 梯级图解法



逐板计算法的图示

9.4 双组分连续精馏塔的计算

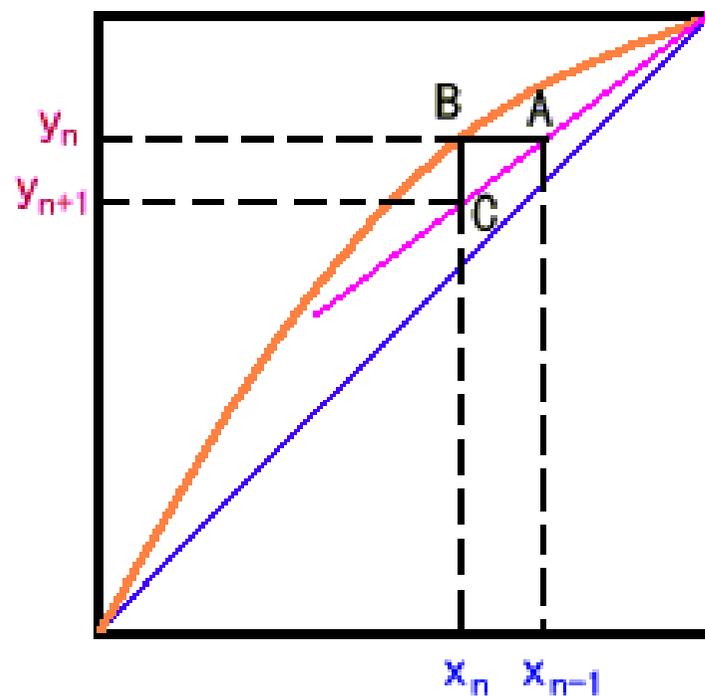
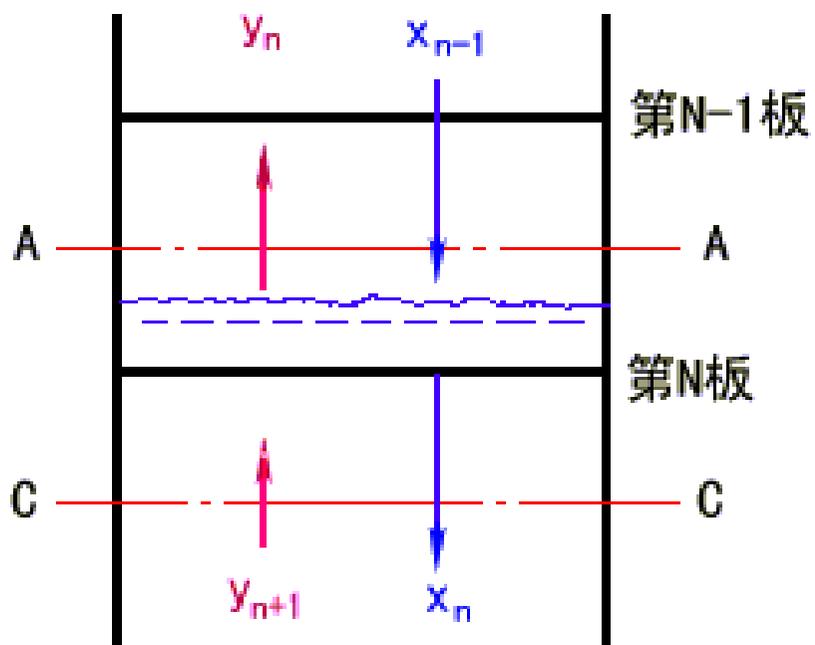
2. 梯级图解法



全凝器
分凝器
再沸器

9.4 双组分连续精馏塔的计算

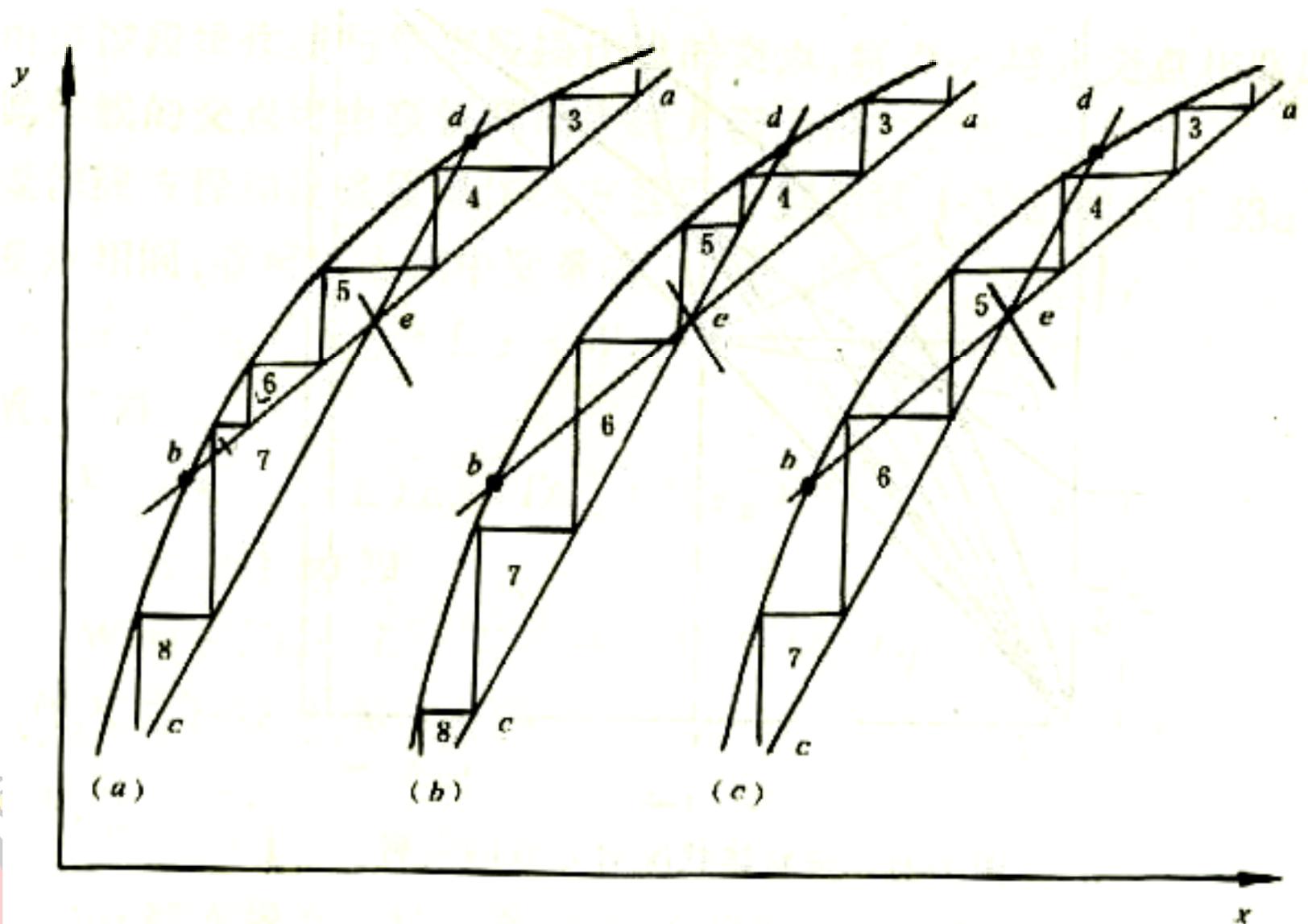
2. 梯级图解法



梯级的物理意义

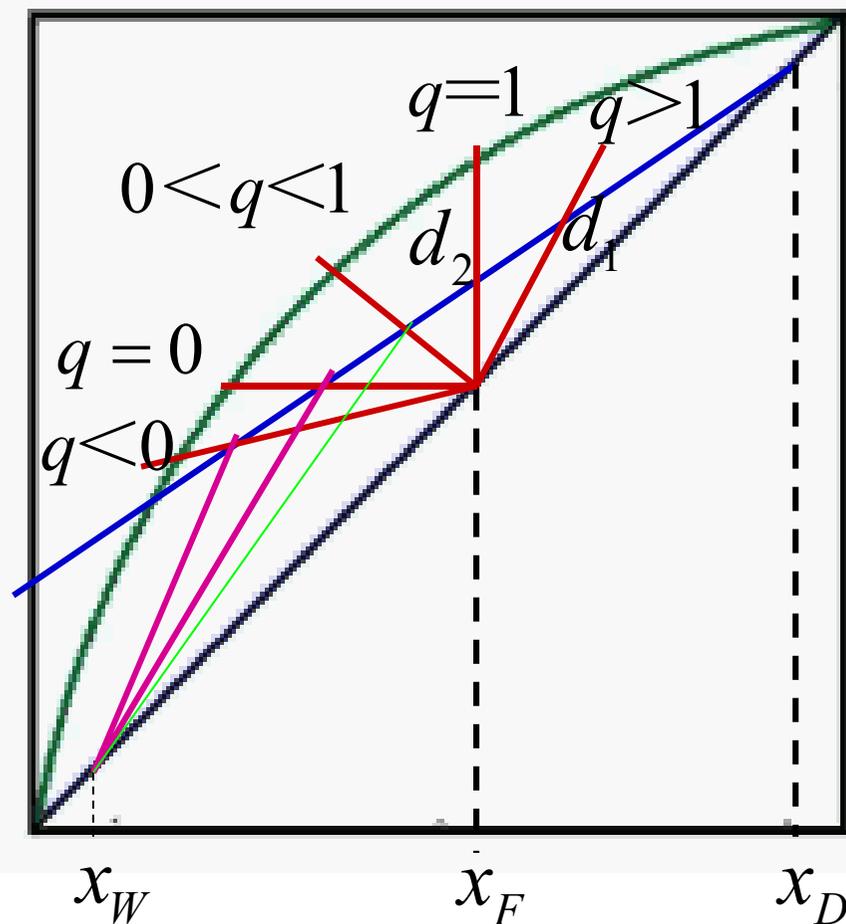
9.4 双组分连续精馏塔的计算

4.7 最优进料位置



9.4 双组分连续精馏塔的计算

4.8 进料热状况对 N_T 数的影响



R一定时， q 值越大，进料温度越低，所需的理论板层数越少。

进料热状况的影响

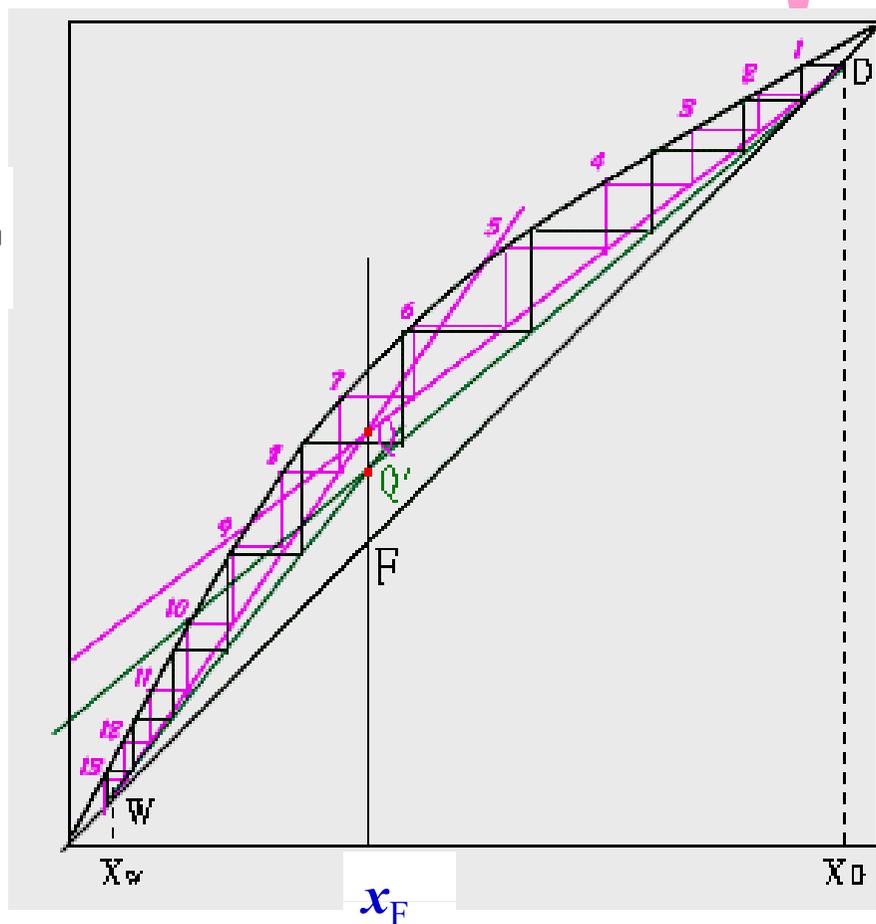
化工原理——精馏

9.4 双组分连续精馏塔的计算

4.9 回流比的影响与选择

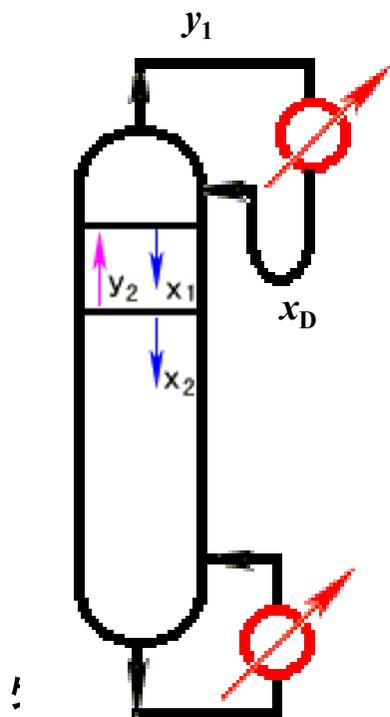
$$R \uparrow, \left(\frac{L}{V}\right) \uparrow, \left(\frac{L}{V} = \frac{R}{R+1} = \frac{1}{1+1/R}\right)$$
$$\left(\frac{\bar{L}}{\bar{V}}\right) \downarrow$$

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



9.4 双组分连续精馏塔的计算

4.9.1 全回流和最少理论塔板数



$$R = \frac{L}{D} = \frac{L}{0} = \infty$$

操作线的斜率和截距分别为：

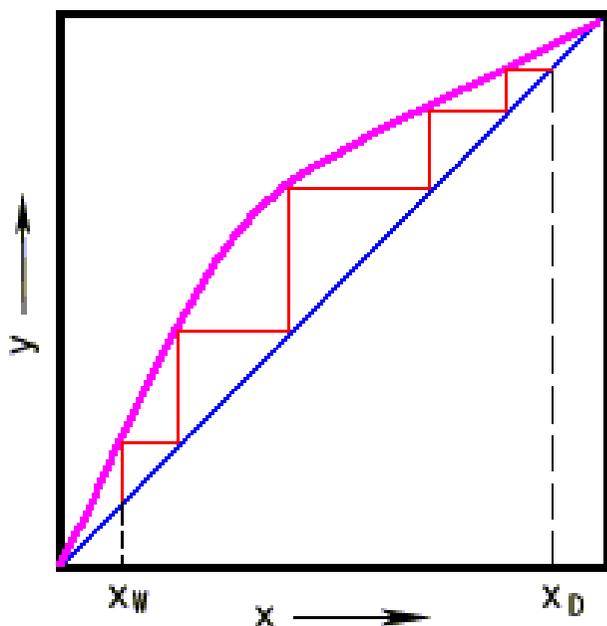
$$\frac{R}{R+1} = 1 \quad \frac{x_D}{R+1} = 0$$

操作线方程为：

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

9.4 双组分连续精馏塔的计算

4.9.1 全回流和最少理论塔板数



所需理论板数最少

Fenske方程:

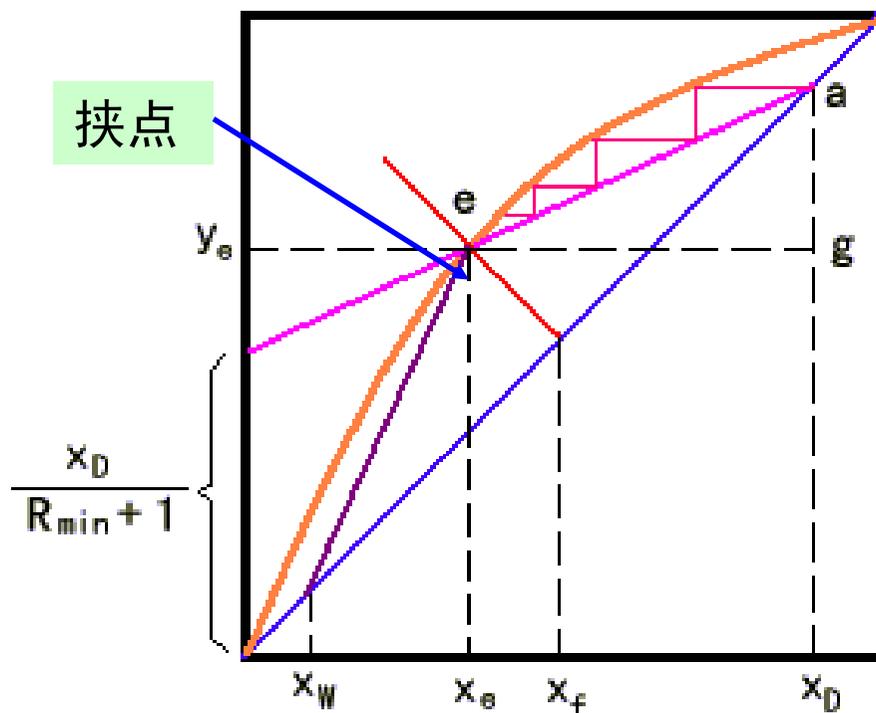
$$N_{T \min} = \frac{\log\left[\left(\frac{x_D}{1-x_D}\right)\left(\frac{1-x_W}{x_W}\right)\right]}{\log \alpha}$$

注:

- $\alpha = \sqrt{\alpha_{\text{顶}} \alpha_{\text{底}}}$
- 含再沸器
- 仅适用于理想溶液

9.4 双组分连续精馏塔的计算

4.9.2 最小回流比



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

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

R_{\min} 与相平衡性质
及分离要求有关。



相同物系，分离要求一定， q 越小， R_{\min} 越大；

相同物系， x_F 及 q 一定， x_D 越大， R_{\min} 越大。

三种特殊的进料状态

$$\begin{cases} y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \\ y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \end{cases} \longrightarrow (x_e, y_e)$$

1. 汽液混合物进料

求出的 x, y 既是进料中汽液组成, 也是求 R_{\min} 中的 x_e, y_e

三种特殊的进料状态

2. 泡点进料 ($q=1$)

$$x_e = x_F$$

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

3. 露点进料 ($q=0$)

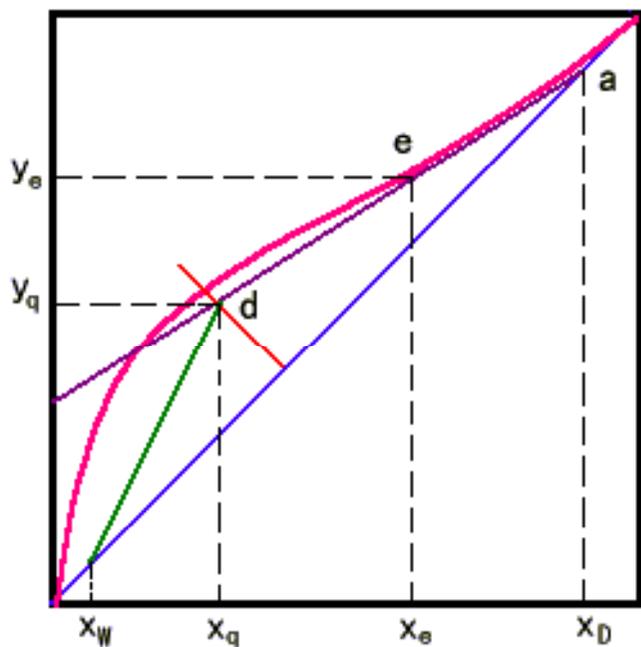
$$y_e = x_F$$

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

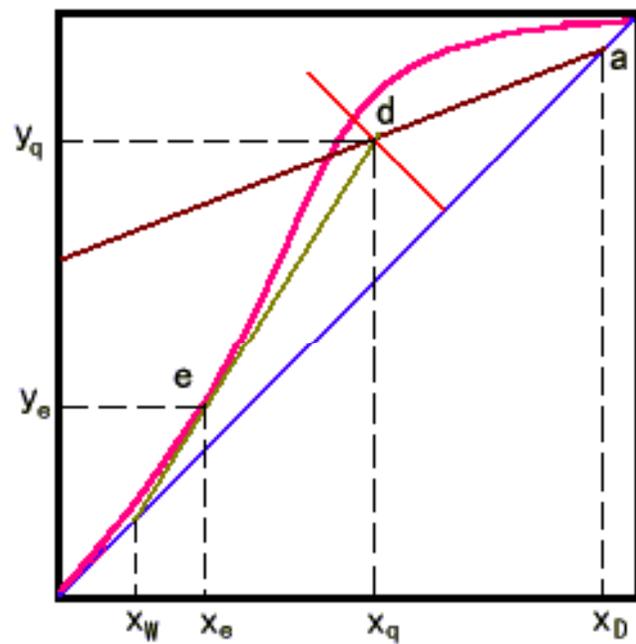
最小回流比



特殊体系的 Rmin



(a)



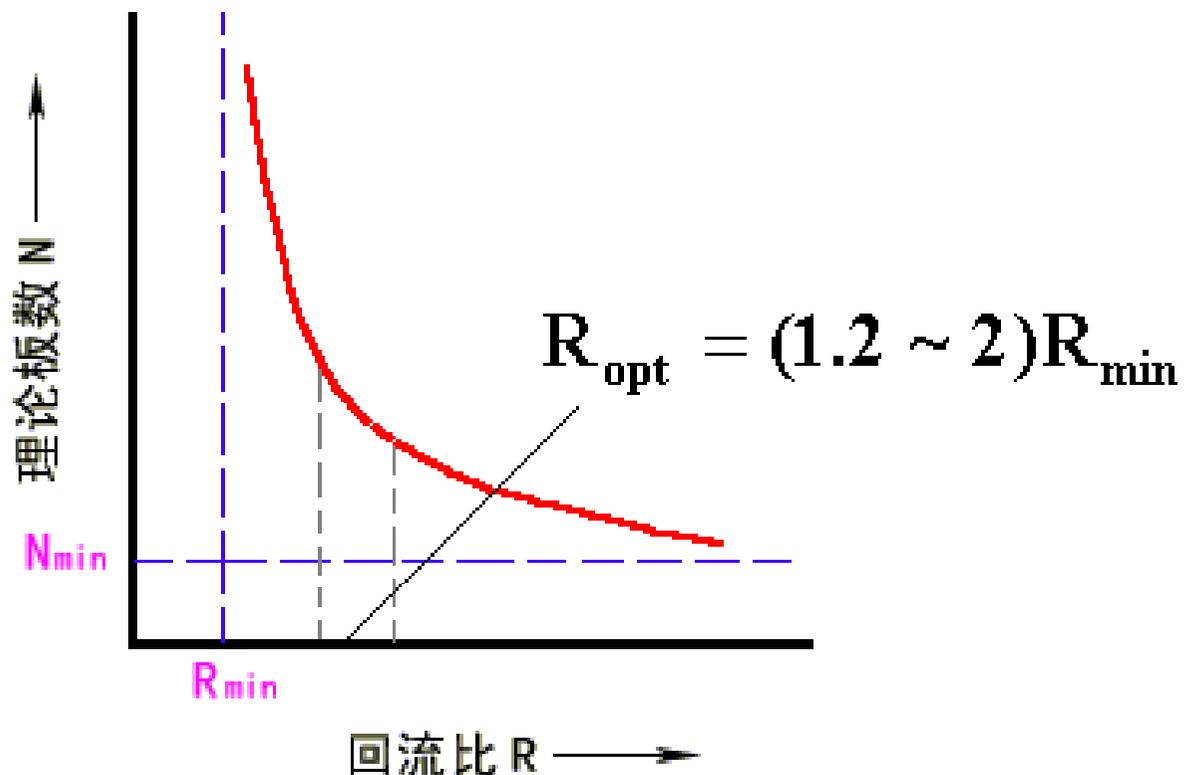
(b)

不同平衡线形状的最小回流比





4.9.3 适宜回流比的选择



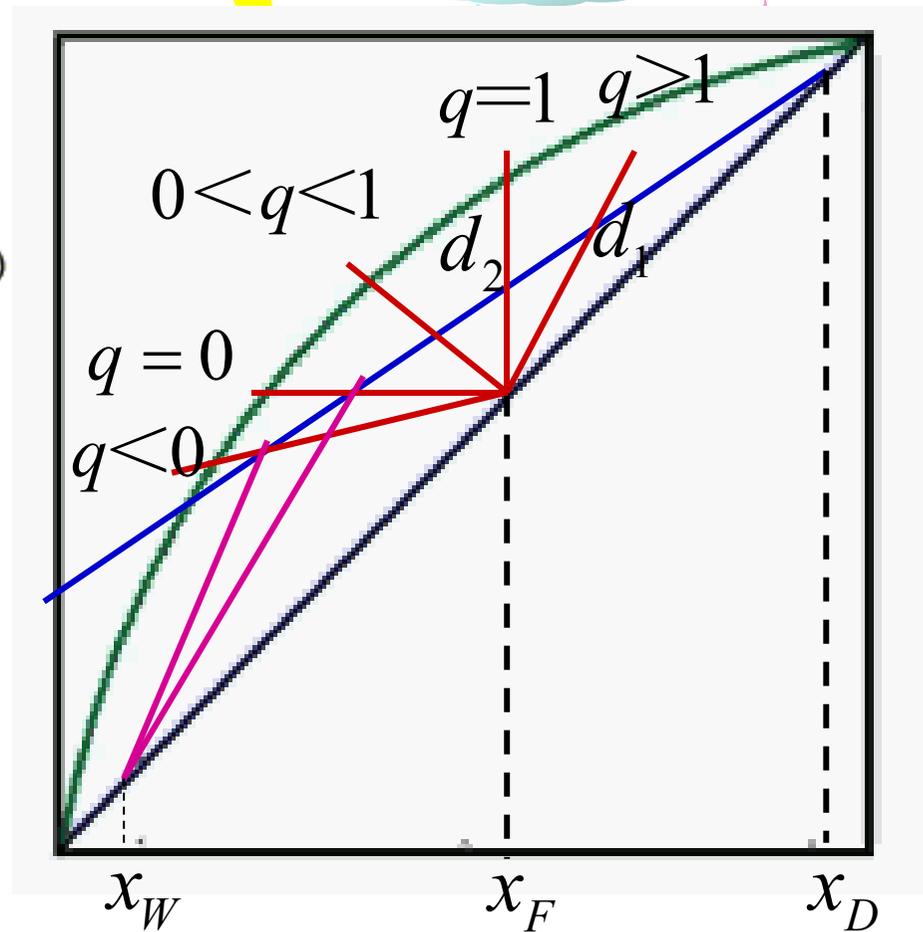
回流比与理论板数的关系



4.10 加料状态的选择

(1) R 一定 (冷却量固定)

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



进料热状况的影响

4.10 加料状态的选择

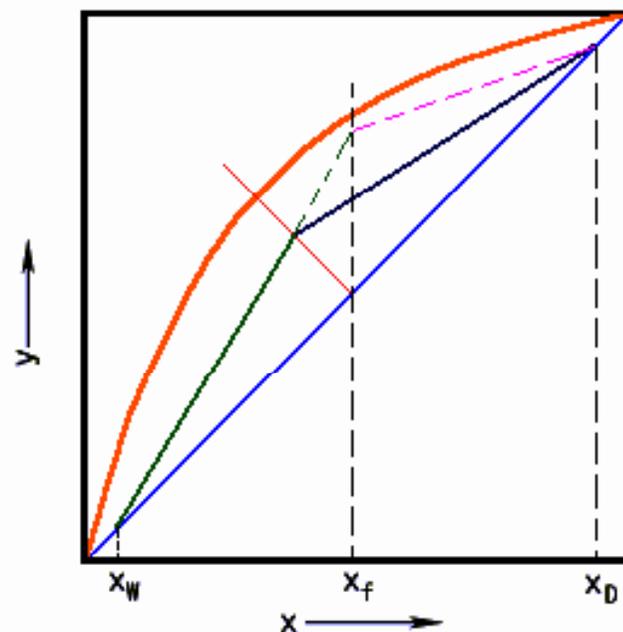
(2) \bar{V} 一定 (塔釜加热量固定)

q^\uparrow (预冷原料), N_T^\uparrow

冷量尽可能施于塔顶!!

原因: \bar{V} 一定 (加
热量一定), q^\uparrow (预冷原
料), R^\downarrow , $(\frac{L}{V})^\downarrow$, 传质推

动力 $^\downarrow$, N_T^\uparrow 。



违背冷在塔顶、热在塔底的原则时汽液组成图

4.11 理论板数的捷算法

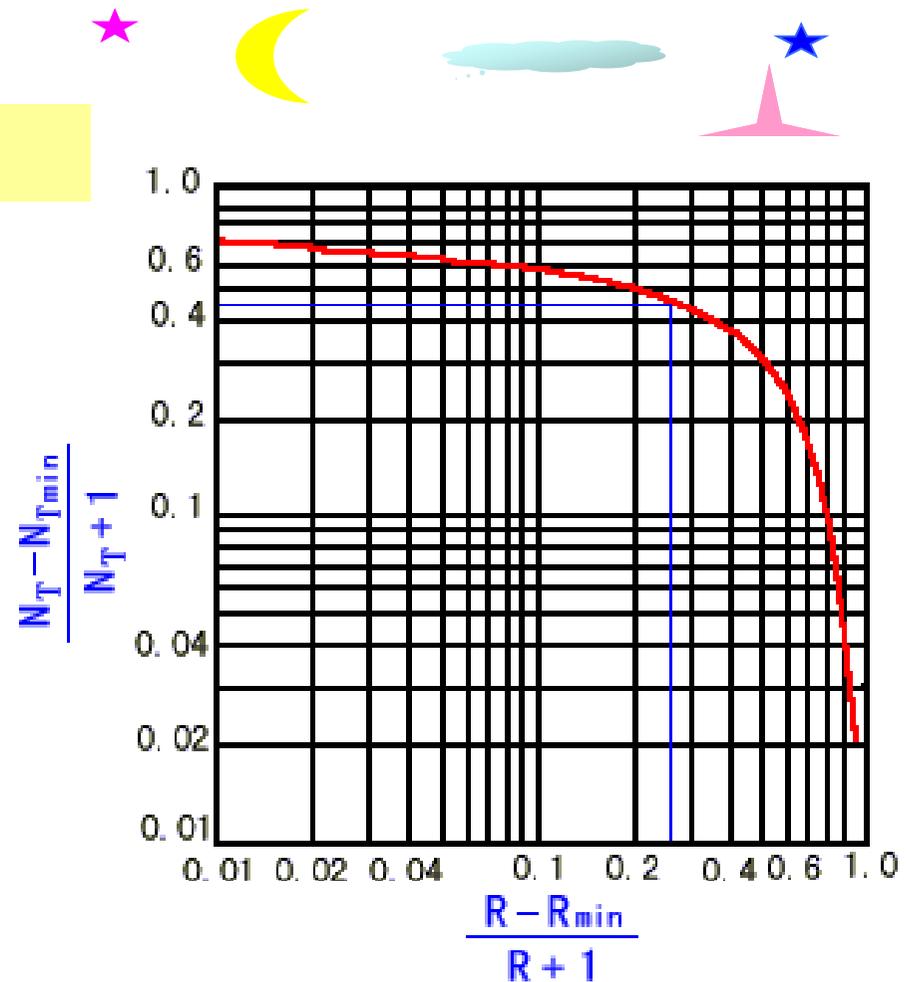
- 依设计条件计算 R_{min}, R
- 由Fenske 方程计算 N_{min}

- 计算 $x = \frac{R - R_{min}}{R + 1}$

- 由图查得 $y = \frac{N_T - N_{Tmin}}{N_T + 1}$

- $\rightarrow N_T$

N_T 与 N_{Tmin} 均含再沸器



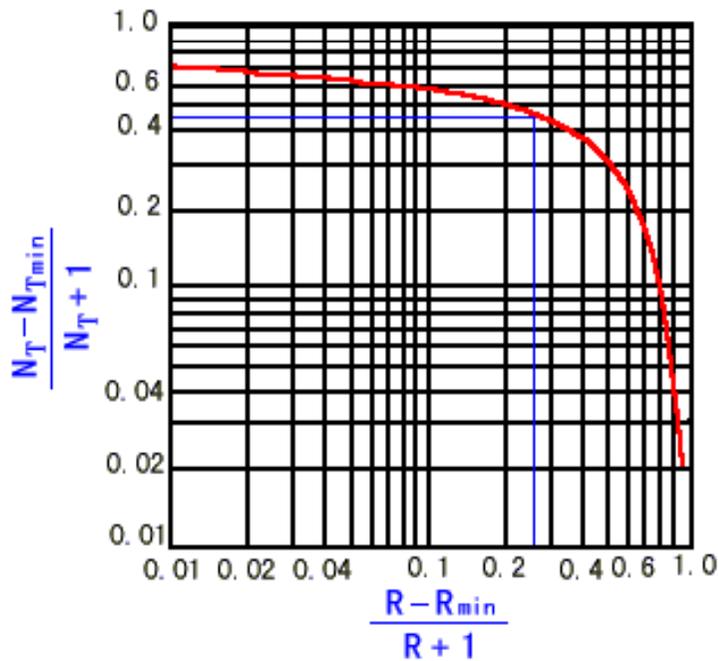
吉利兰关联图

4.11 理论板数的捷算法

该简捷法也可求精馏段或提馏段理论板数或进料位置

如精馏段 N_{TR} : N_{TminR} , $x_W \rightarrow x_F$, $\alpha \rightarrow \alpha_R$

$$N_{TR} = N - 1$$



吉利兰关联图

$$\lg \frac{N_T - N_{Tmin}}{N_T + 1} = -0.9 \left(\frac{R - R_{min}}{R + 1} \right) - 0.17$$

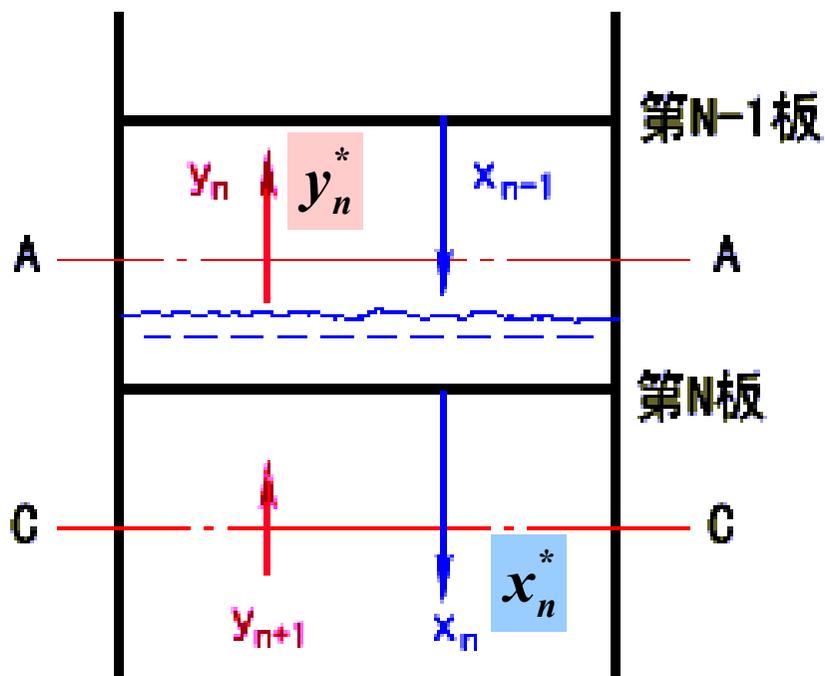
$$\left(\frac{R - R_{min}}{R + 1} < 0.17 \right)$$

4.12 塔板效率

1 全塔效率

$$E_T = \frac{N_T}{N} \times 100\%$$

2 默弗里板效率



气相默弗里效率:

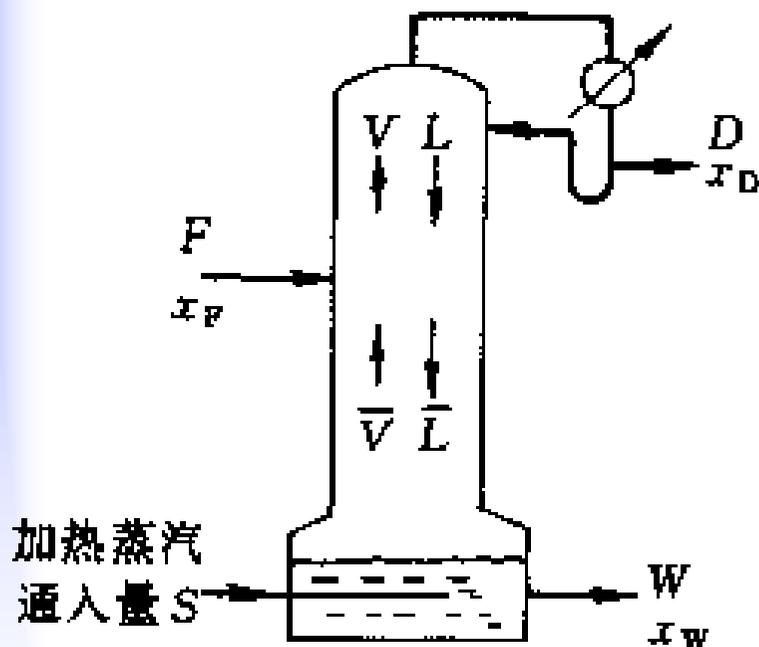
$$E_{mV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

液相默弗里效率:

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

9.5 双组分精馏过程的其它类型

9.5.1 直接蒸汽加热



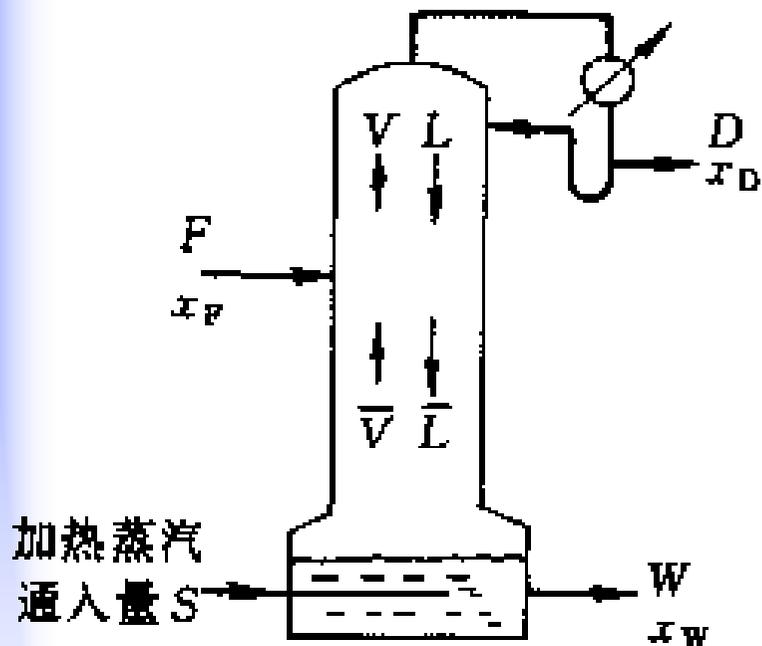
应用背景:

- 待分离的物系为水溶液;
- 水为难挥发组分。

直接蒸汽加热的意义

- 省掉再沸器，减少设备费；
- 提高加热蒸汽利用率，节约能耗，减少操作费。

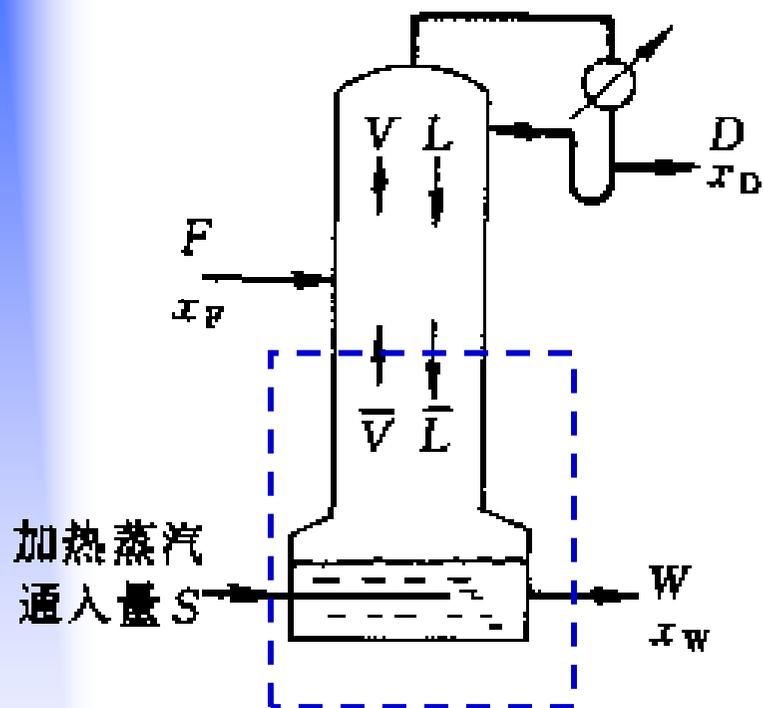
9.5.1 直接蒸汽加热



全塔物料衡算:

$$\begin{cases} F + S = D + W \\ Fx_F + S \cdot 0 = Dx_D + Wx_W \end{cases}$$
$$\Rightarrow \frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W \left(1 + \frac{S}{F}\right)}{x_D - x_W}$$

9.5.1 直接蒸汽加热



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

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

由恒摩尔流假定:

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

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

提馏段操作线方程

特点: 过点 $(x_W, 0)$, (x_q, y_q)

∴ 也可由两点法求:
$$\frac{y-0}{x-x_W} = \frac{y_q-0}{x_q-x_W}$$

9.5.1 直接蒸汽加热

(1) x_f, q, R, x_D, x_W 相同, 比较能耗及 $\eta_{\text{顶}}$

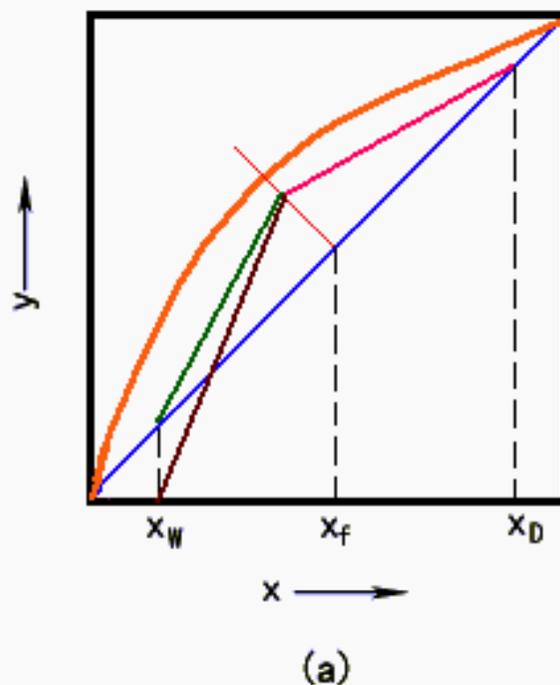
直接蒸汽加热
$$\frac{D}{F} = \frac{x_f - x_W (1 + S/F)}{x_D - x_W}$$

间接蒸汽加热
$$\frac{D}{F} = \frac{x_f - x_W}{x_D - x_W}$$

$$\left(\frac{D}{F}\right)_{\text{直}} < \left(\frac{D}{F}\right)_{\text{间}}, \quad \eta_{\text{直}} < \eta_{\text{间}}$$

R 不变, $D_{\text{直}} \downarrow, \bar{V}_{\text{直}} \downarrow, \text{能耗}_{\text{直}} \downarrow$

$$N_{T\text{直}} < N_{T\text{间}}$$



9.5.1 直接蒸汽加热

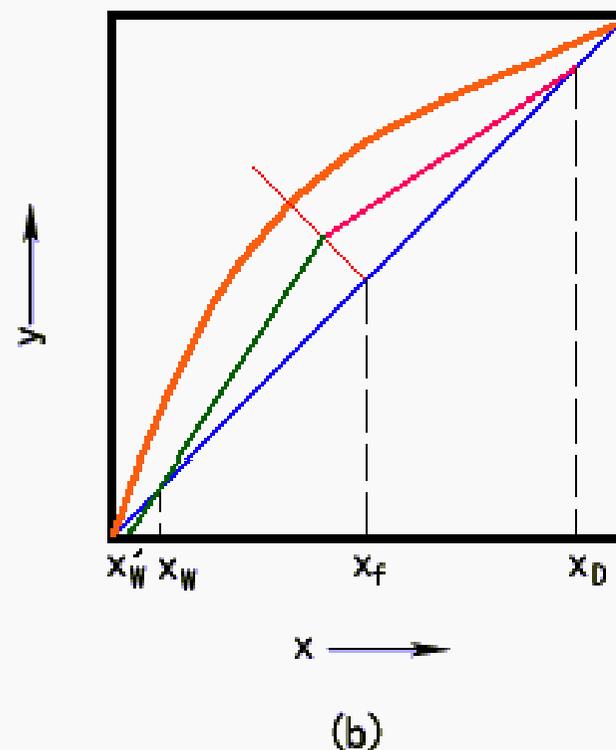
(2) x_f, q, R, x_D, η 相同, 比较 N_T 及能耗

D, x_D 相同, $V = (R+1)D$ 相同,

\bar{V} 相同, 能耗相同。

D/F 保持一定, S 冷凝

由釜底排出, $x_{W直} \downarrow, N_{T直} \uparrow$



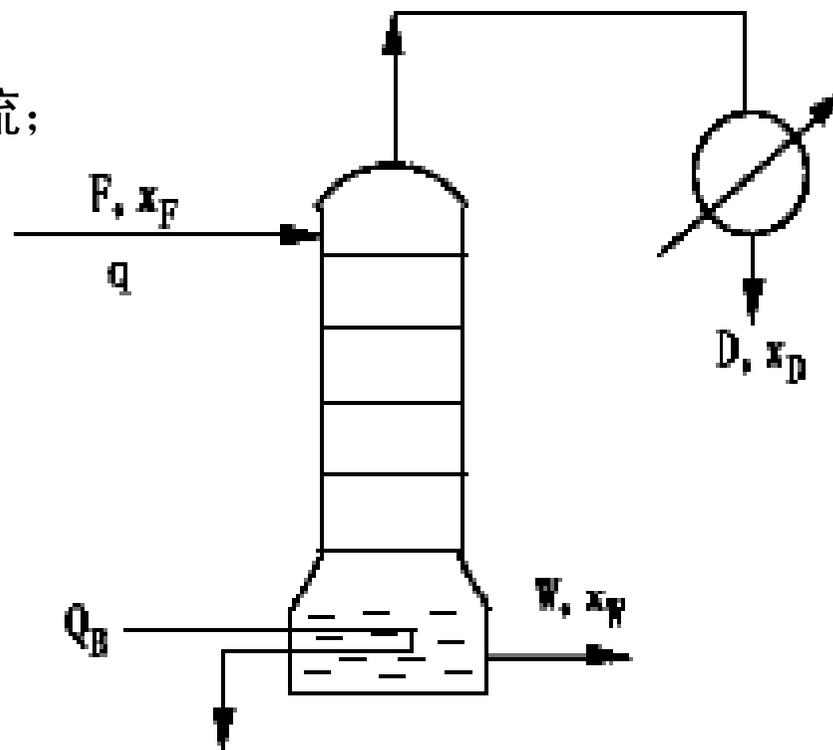
9.5.2 提馏塔

特点:

- 塔顶进料，塔顶馏出物全部采出，无回流；
- 只有提馏段，而没有精馏段。

应用背景:

- 回收稀溶液中的轻组分。
- 物系在低浓度下的相对挥发度较大，无精馏段也可达到希望的馏出液组成；



9.5.2 提馏塔

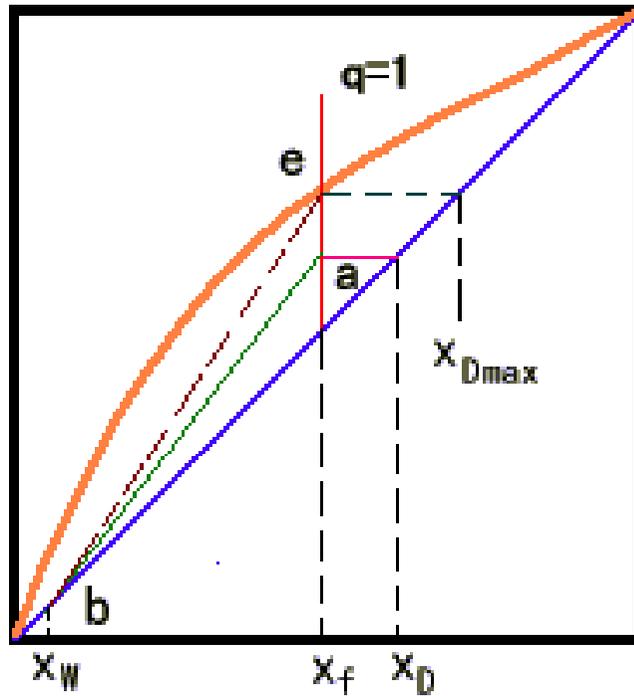
操作线方程（与一般精馏塔提馏段操作线方程相同）：

$$y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}} x_n - \frac{W}{\bar{V}} x_W \quad \text{其中: } \begin{cases} \bar{L} = qF \\ \bar{V} = D + (q-1)F \\ \bar{V} = \bar{L} - W \end{cases}$$

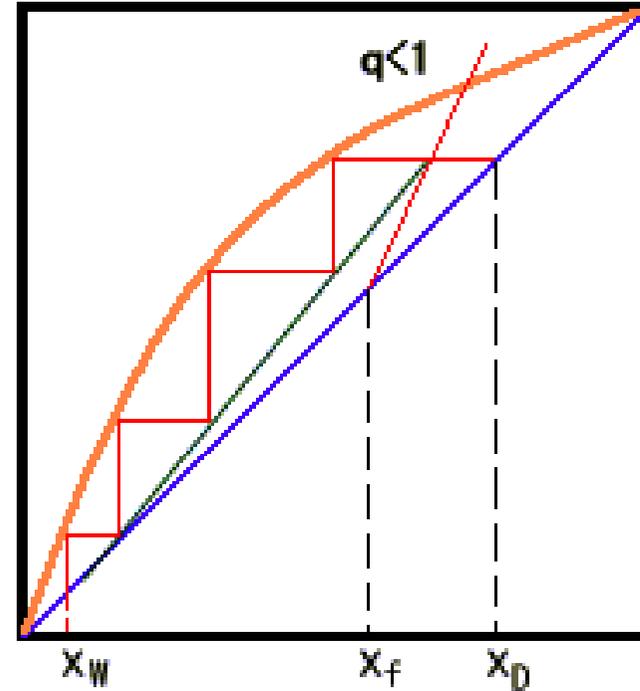
若泡点进料: $\bar{L} = F$
 $\bar{V} = D$

操作线方程: $y_{n+1} = \frac{F}{D} x_n - \frac{W}{D} x_W$

9.5.2 提馏塔

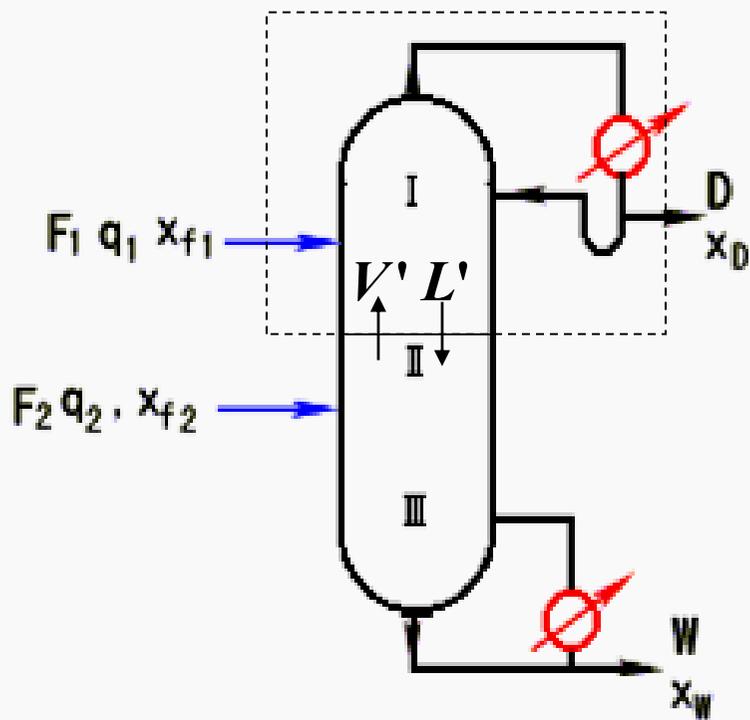


(a) 泡点进料提馏塔



(b) 冷进料提馏塔

9.5.3 多股加料



$$\text{I: } y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1}$$

$$\text{II: } F_1 x_{F1} + V' y_{n+1} = L' x_n + D x_D$$

$$y_{n+1} = \frac{L'}{V'} x_n + \frac{D x_D - F_1 x_{F1}}{V'}$$

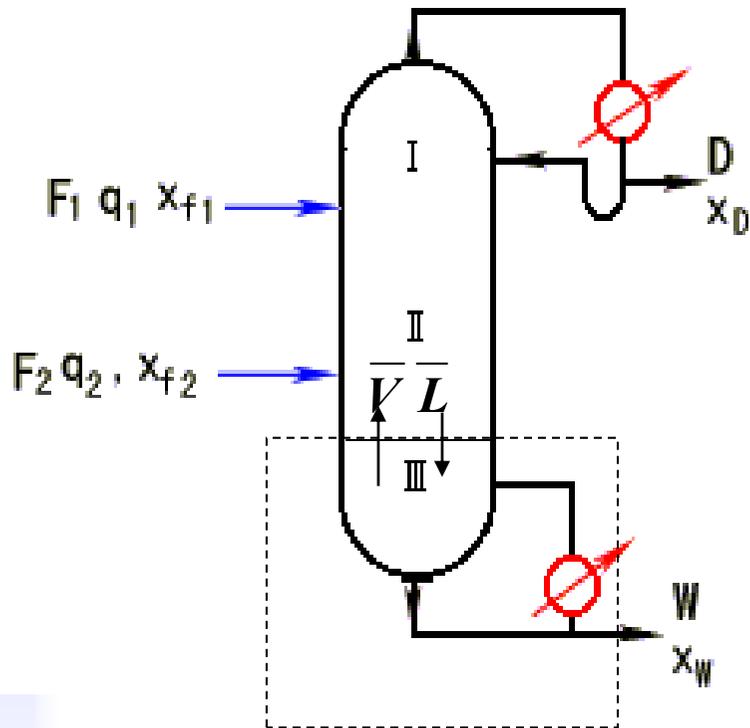
其中: $L' = L + q_1 F_1 = R D + q_1 F_1$

$$V' = V + (q_1 - 1) F_1$$

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

$$y_{n+1} = \frac{R + q_1 \cdot \frac{F_1}{D}}{(R + 1) + (q_1 - 1) \cdot \frac{F_1}{D}} x_n + \frac{x_D - x_{F1} \cdot \frac{F_1}{D}}{(R + 1) + (q_1 - 1) \cdot \frac{F_1}{D}}$$

9.5.3 多股加料



$$\text{III: } \bar{V} y_{n+1} + W x_W = \bar{L} x_n$$

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

$$= \frac{\bar{L}}{\bar{L} - W} x_n - \frac{W}{\bar{L} - W} x_W$$

$$\text{其中: } \bar{L} = L' + q_2 F_2$$

$$= RD + q_1 F_1 + q_2 F_2$$

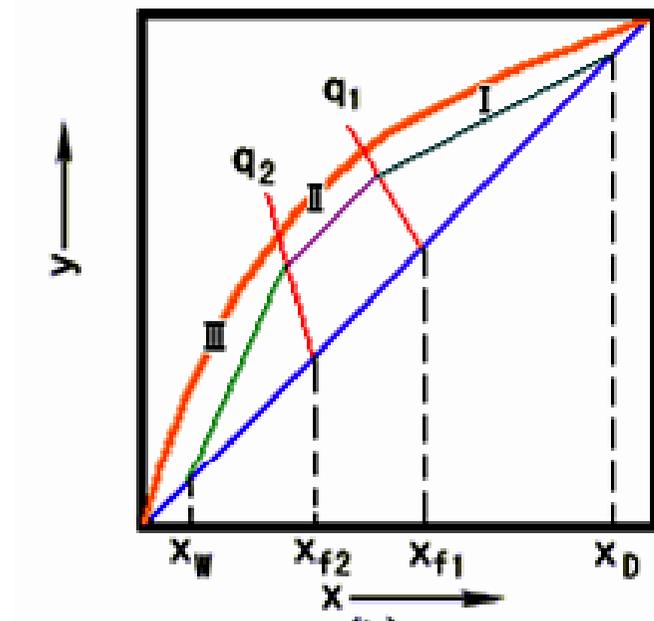
$$W = F_1 + F_2 - D$$

9.5.3 多股加料

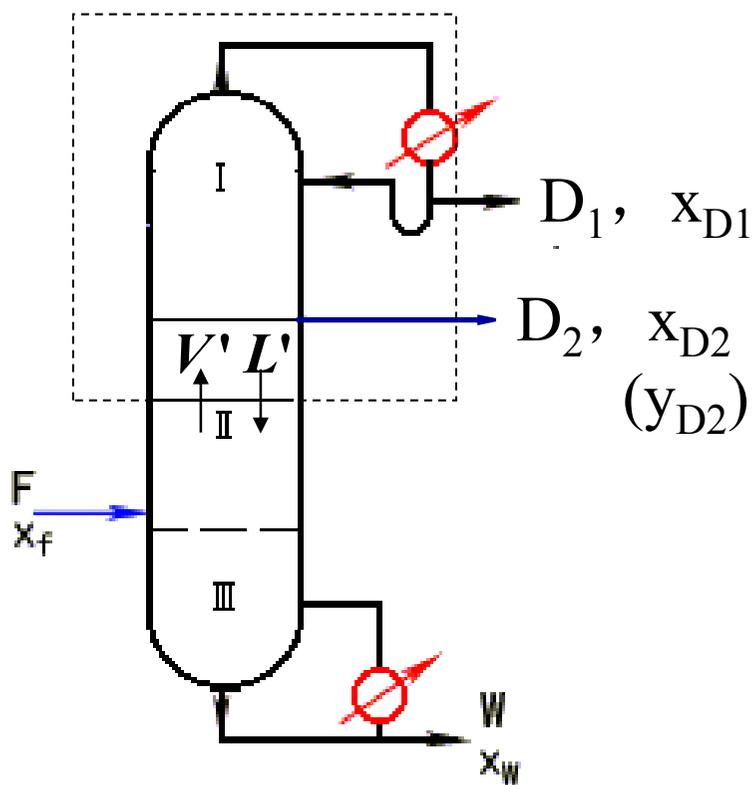
$$y_{n+1} = \frac{R + q_1 \cdot \frac{F_1}{D} + q_2 \cdot \frac{F_2}{D}}{(R + 1) + (q_1 - 1) \cdot \frac{F_1}{D} + (q_2 - 1) \cdot \frac{F_2}{D}} x_n - \frac{F_1 + F_2 - D}{(R + 1)D + (q_1 - 1)F_1 + (q_2 - 1)F_2} x_W$$

操作线斜率：III > II > I

R减小时，三条线均向平衡线靠拢，挟点位置有多种可能。



9.5.4 侧线出料



操作线方程（以 D_2 为饱和液体为例）

$$\text{I: } y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_{D1}}{R+1}$$

$$\text{II: } V'y_{n+1} = L'x_n + D_1x_{D1} + D_2x_{D2}$$

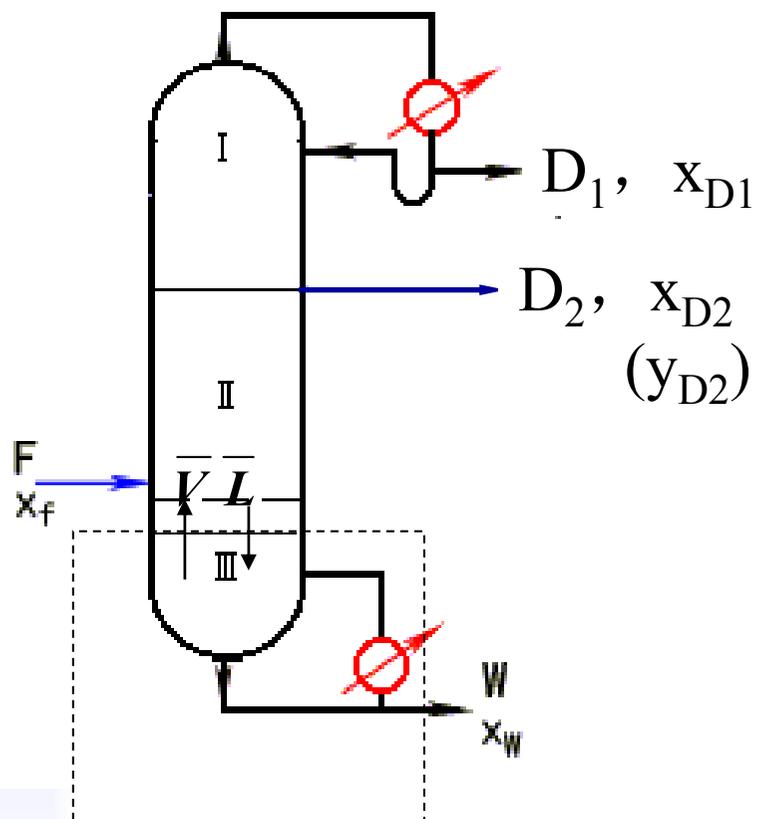
$$y_{n+1} = \frac{L'}{V'}x_n + \frac{D_1x_{D1} + D_2x_{D2}}{V'}$$

其中： $L' = L - D_2 = RD_1 - D_2$

$$V' = V = (R+1)D_1$$

$$\therefore y_{n+1} = \frac{R - \frac{D_2}{D_1}}{R+1}x_n + \frac{x_{D1} + \frac{D_2}{D_1} \cdot x_{D2}}{R+1}$$

9.5.4 侧线出料

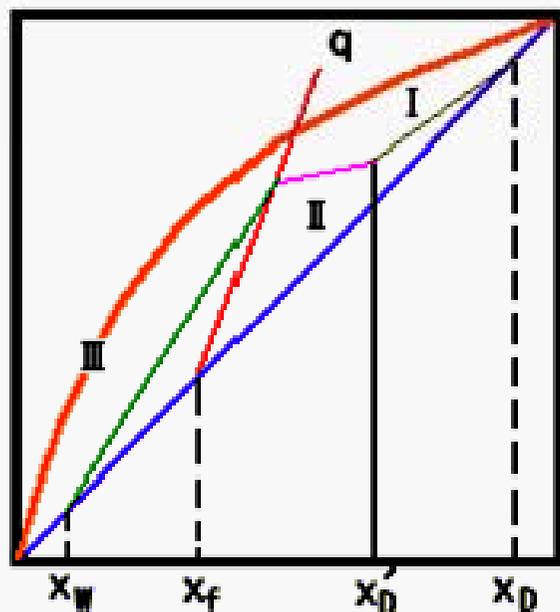


$$\text{III: } y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{L-W} x_n - \frac{W}{L-W} x_W$$

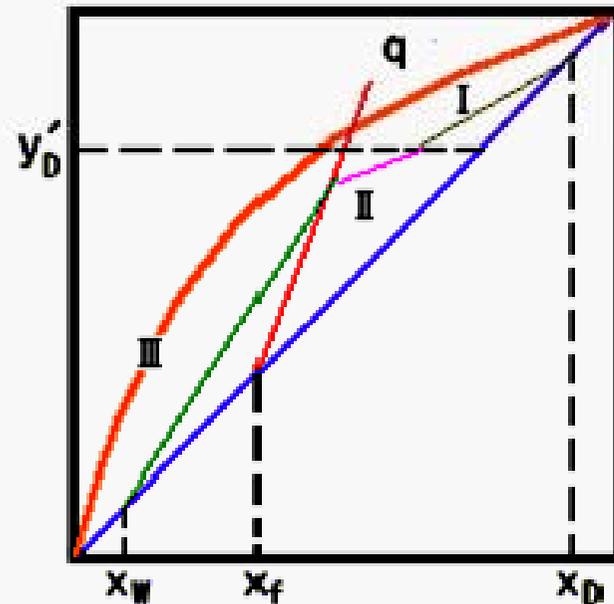
$$\text{其中: } \bar{L} = L' + qF = L - D_2 + qF \\ = RD_1 - D_2 + qF$$

$$W = F - D_1 - D_2$$

9.5.4 侧线出料



(b)



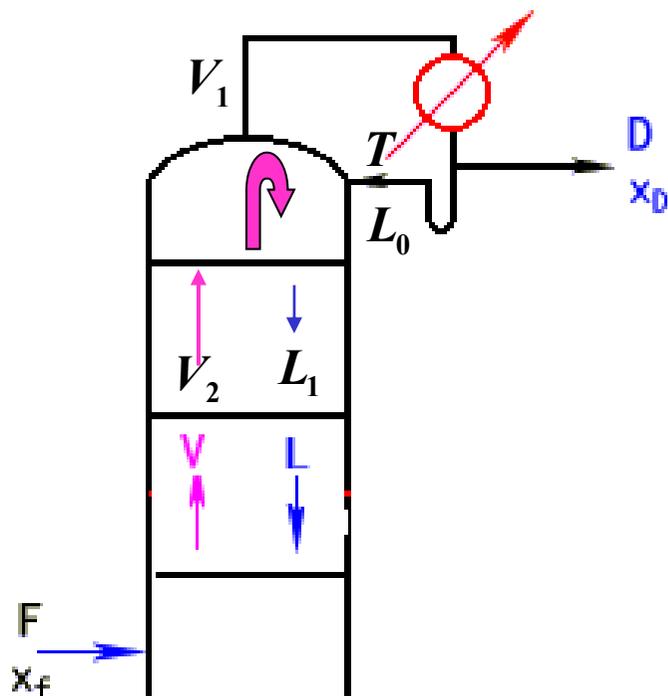
(c)

操作线斜率: $II < I$

$R_{\min} \uparrow$

侧线出料时的操作线

冷回流



$$T < T_B \quad R' = \frac{L_0}{D}$$

$$\therefore L_1 > L_0, \quad V_1 < V_2$$

恒摩尔流假定: $L = L_1, \quad V = V_2$

$$\therefore R > R'$$

为达到相同的分离要求:

$$N_{T\text{冷}} < N_{T\text{泡}}, \quad \text{但塔釜热耗} \uparrow$$

冷回流

回流液的热状况参数 q_0 :

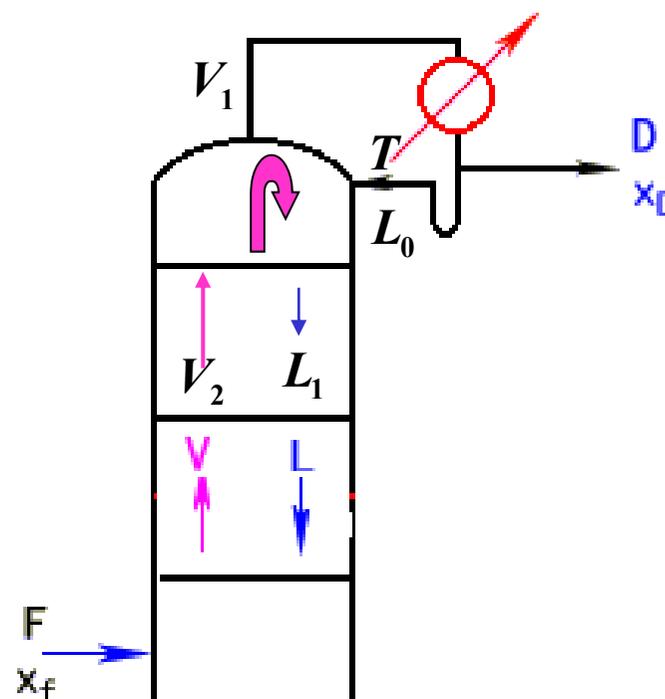
$q_0 = \frac{\text{把1kmol回流液变为饱和蒸汽所需热量}}{\text{回流液的kmol汽化热}}$

$$= \frac{\gamma + C_{pm}(T_S - T)}{\gamma}$$

$$L_1 = q_0 L_0$$

$$V_2 = V_1 + (q_0 - 1)L_0$$

塔内实际回流比 : $R = \frac{L}{D} = q_0 R'$





9.6 精馏塔的操作型问题

9.6.1 问题的特点与解法

特点：精馏塔已给定 (N_T , 进料位置 (若干))

- (1) 操作条件改变, 核算其分离程度
- (2) 调控方案
- (3) 逐板的组成分布



9.6 精馏塔的操作型问题

定量计算方法

① 假设 x_W $\xrightarrow{\text{全塔物料衡算}}$ x_D

② 逐板计算

③ $N_T \quad |x'_W - x_W| < \delta$

9.6 精馏塔的操作型问题

定性分析方法

分析出 $\frac{L}{V}, \frac{\bar{L}}{\bar{V}}$ 的变化



假设 x_D 的变化

全塔物料衡算

$\frac{L}{V}, \frac{\bar{L}}{\bar{V}}$ 的变化

做出新工况下的
二操作线

图解法



是否满足
 N_T 不变

否



假设 x_D

9.6 精馏塔的操作型问题

定性分析方法

1. 已知: N_T , α , x_f , q , D/F 一定, $R \uparrow$

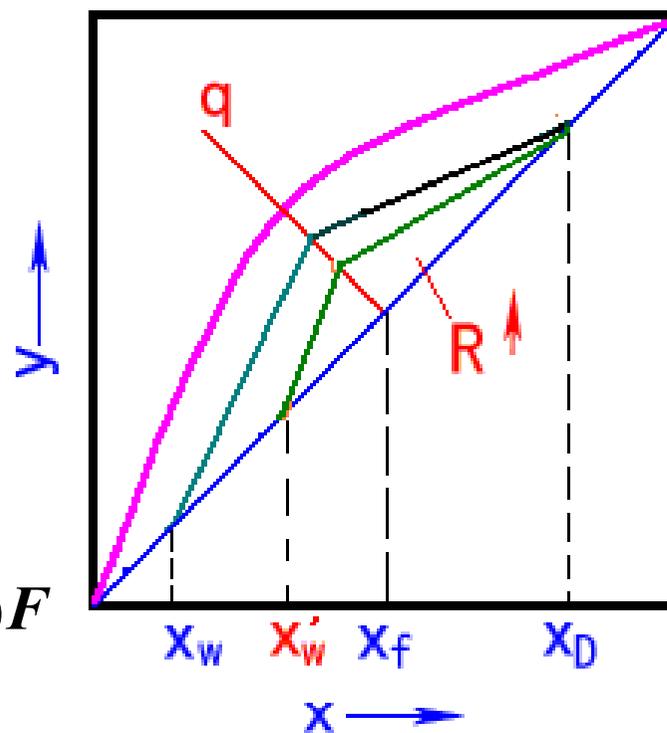
求: x_D, x_W 的变化。

分析: $\frac{L}{V} = \frac{R}{R+1} \uparrow$

$$\frac{\bar{L}}{\bar{V}} = \frac{\bar{V} + W}{\bar{V}} = 1 + \frac{W}{\bar{V}} \downarrow$$

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

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



9.6 精馏塔的操作型问题



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

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

$$\frac{D}{F} \leq x_f, x_{D\max} = 1.0$$

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



9.6 精馏塔的操作型问题

2. 保持 F, x_F, q, \bar{V} 不变, $R \uparrow$, 则 $L, V, \bar{L}, D, W, x_D, x_W$ 如何变化?

分析: $V = \bar{V} - (q-1)F$ 不变

$$D = V / (R+1) \downarrow$$

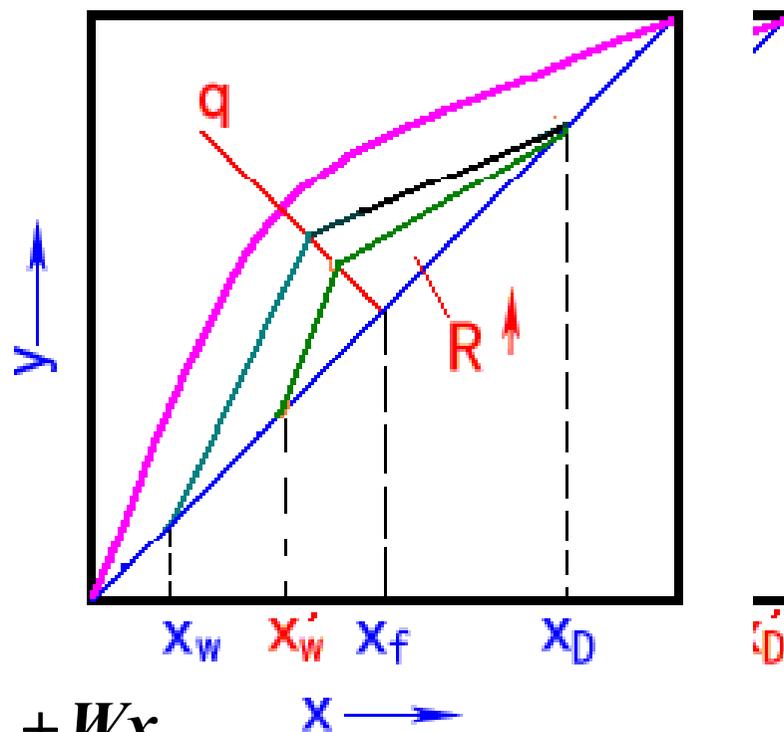
$$L = V - D \uparrow$$

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

$$W = F - D \uparrow$$

$$\therefore x_D \uparrow, x_W \uparrow$$

物料衡算考核: $Fx_F = Dx_D + Wx_W$



9.6 精馏塔的操作型问题

3. 已知: $N_T, \alpha, x_f, q, R, F$ 一定, $D \uparrow$

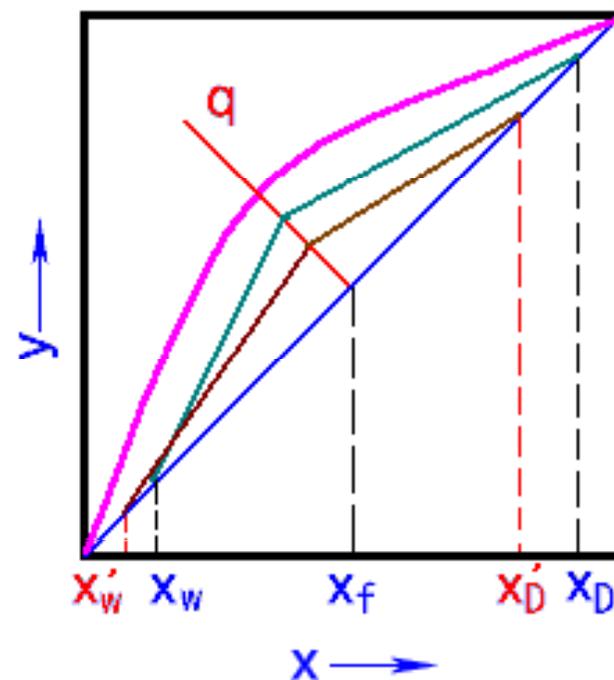
求: x_D, x_W 的变化。

分析: $L/V = R/R+1$ 不变,

$$\frac{\bar{L}}{\bar{V}} = 1 + \frac{W}{\bar{V}} \downarrow$$

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

$$\therefore x_D \downarrow, x_W \downarrow$$



9.6 精馏塔的操作型问题

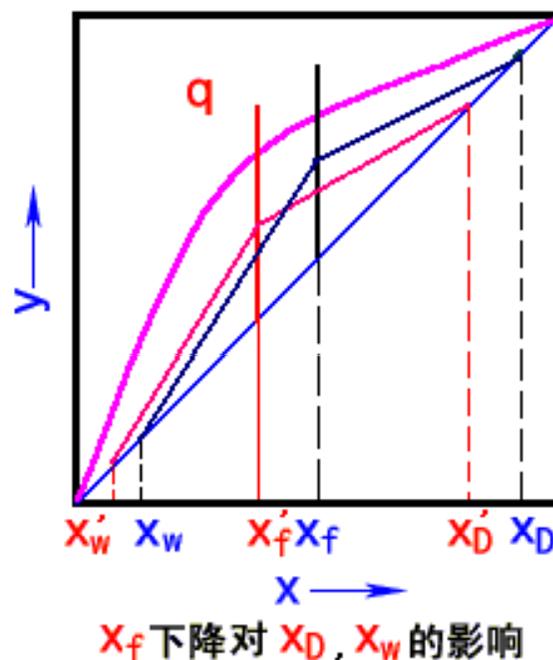
4. 已知: $N_T, \alpha, q, R, D/F$ 一定, $x_f \downarrow$,

求: x_D, x_W 的变化。

分析: $L/V, \bar{L}/\bar{V}$ 不变,

$x_D \downarrow, x_W \downarrow$ 加料

板位置不一定最优。





9.6.2 精馏塔的温度分布和灵敏板

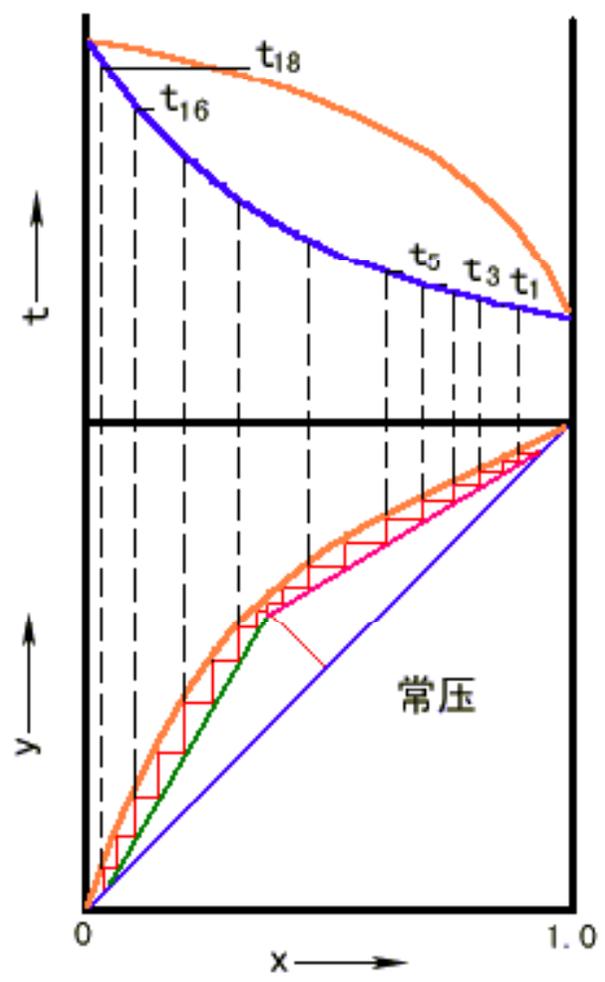
1 精馏塔的温度分布

$t_B = f(P, x)$, 各板 P , x 不同, 因而精馏塔

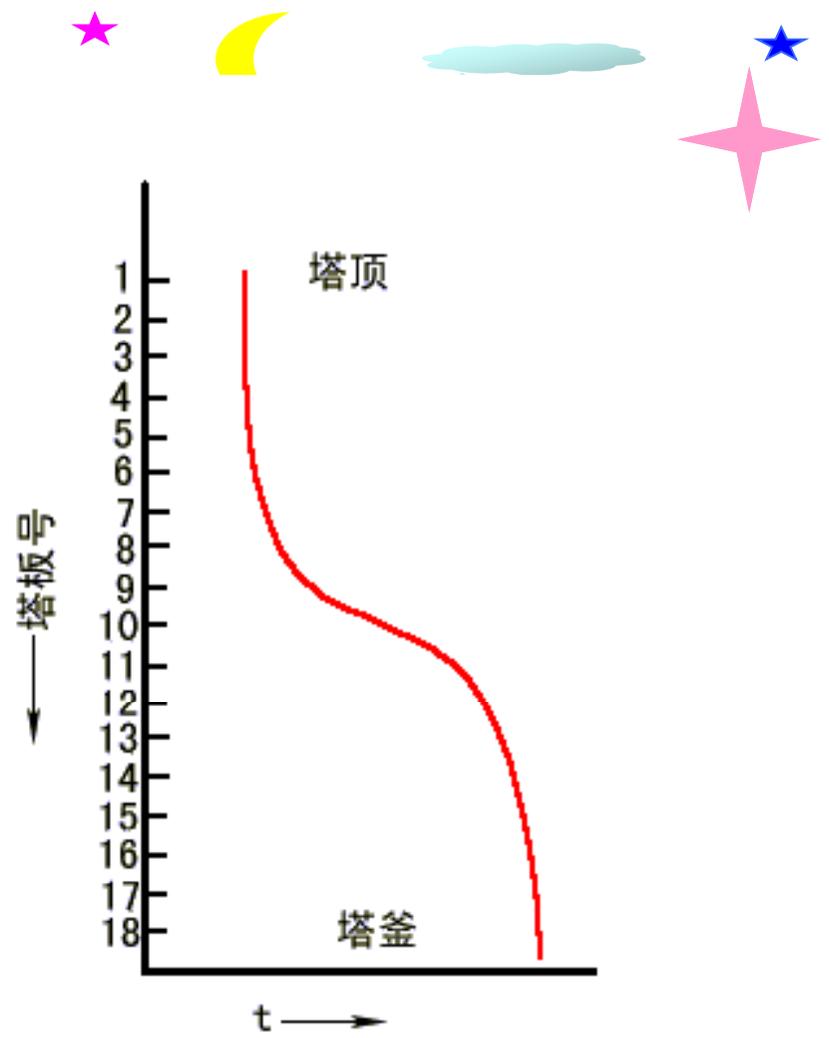
存在温度分布。

理论上, 可以用温度来表示混合物的组成。

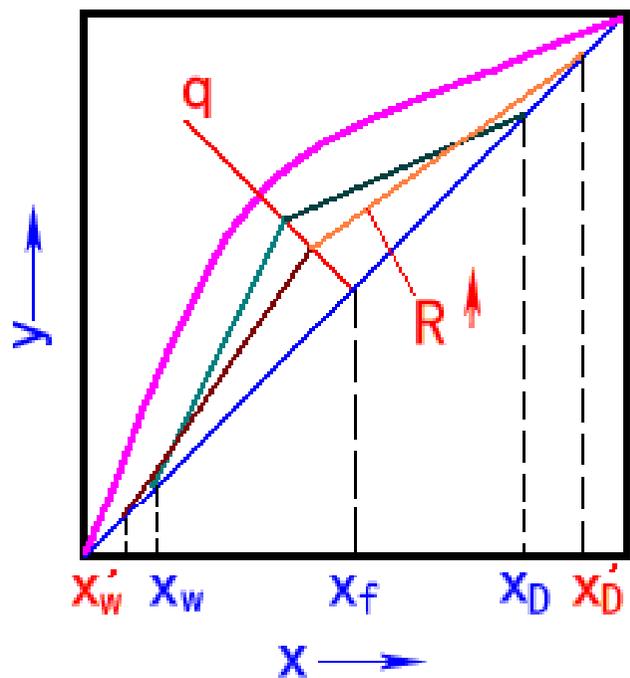




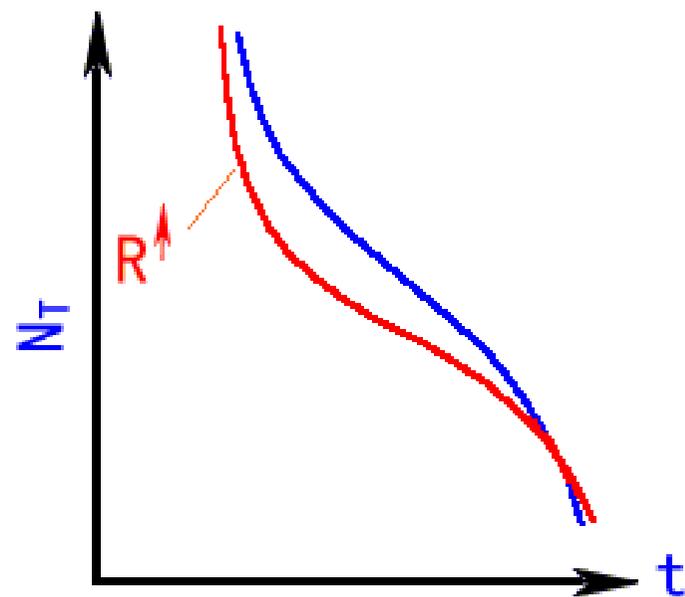
(a) 精馏塔的温度分布



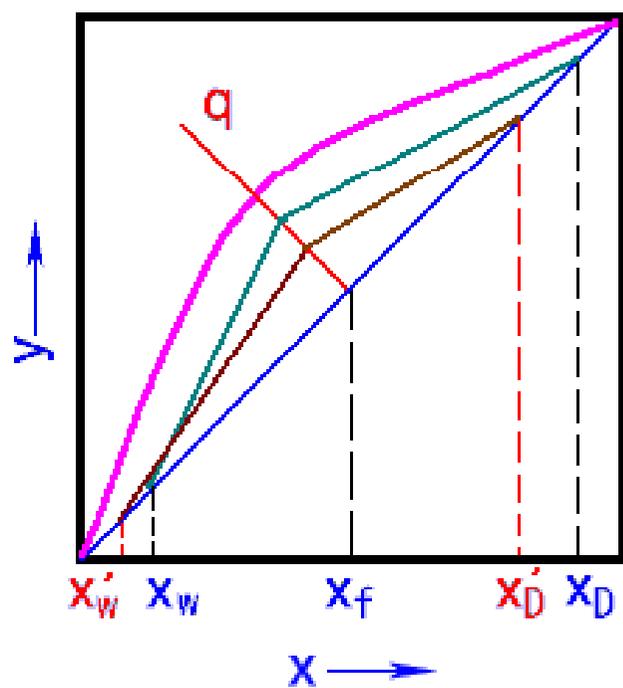
(b)



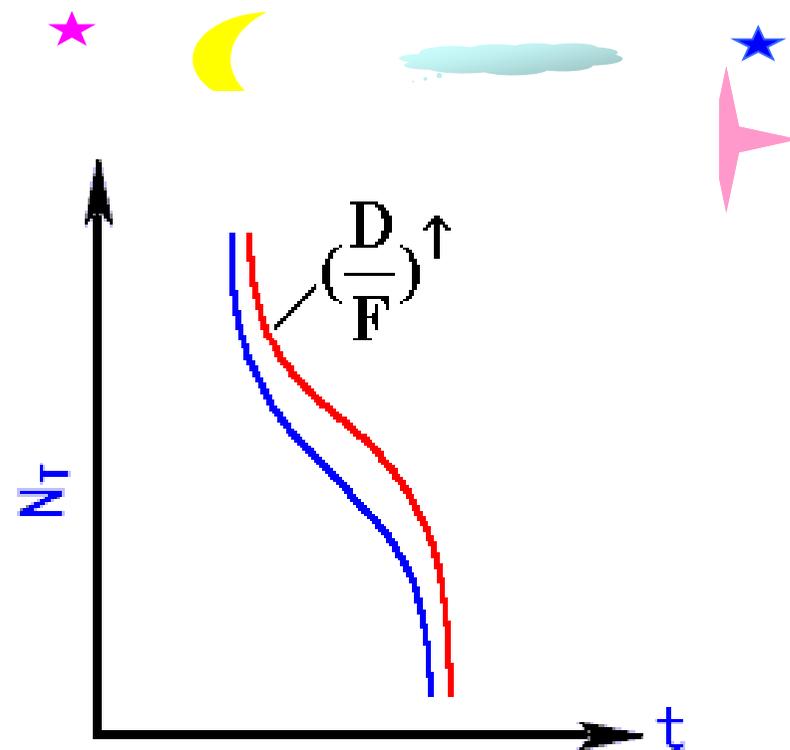
R增加对 x_D, x_w 的影响



两种R时的温度分布



D/F 增加对 x_D, x_w 的影响

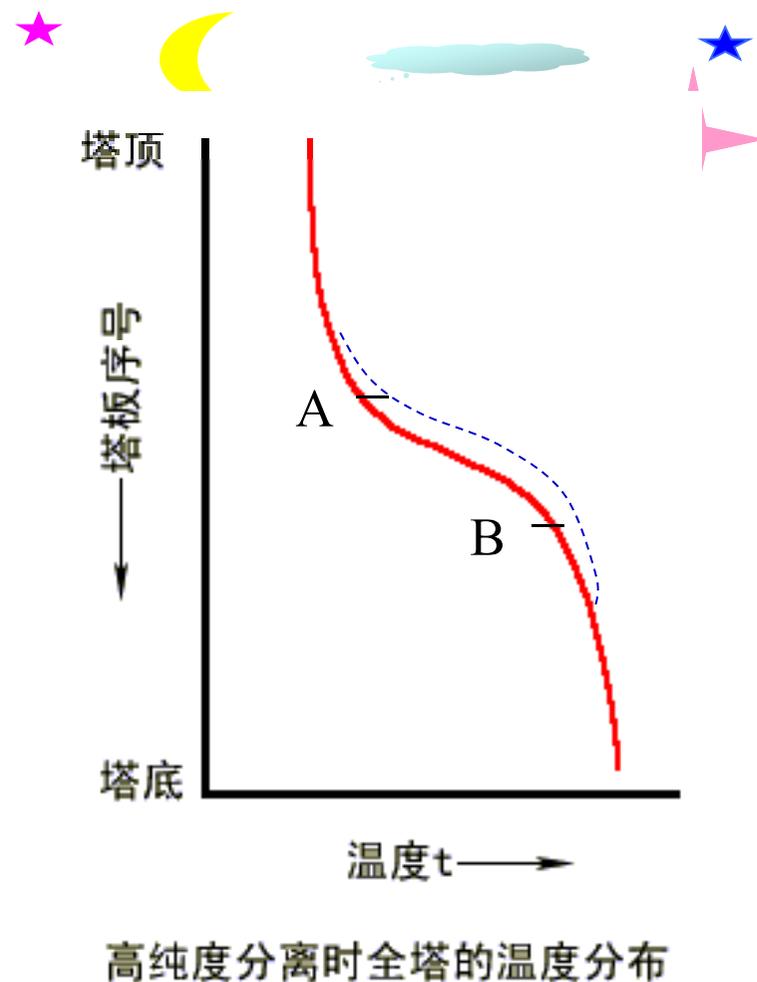


两种 D/F 时的温度分布

2 灵敏板

灵敏板：操作条件变动引起温度变化最为显著的塔板。

这些塔板的温度对外界干扰的反映最灵敏。



9.7 间歇精馏

- 间歇过程的特点:

- (1) 过程非定态

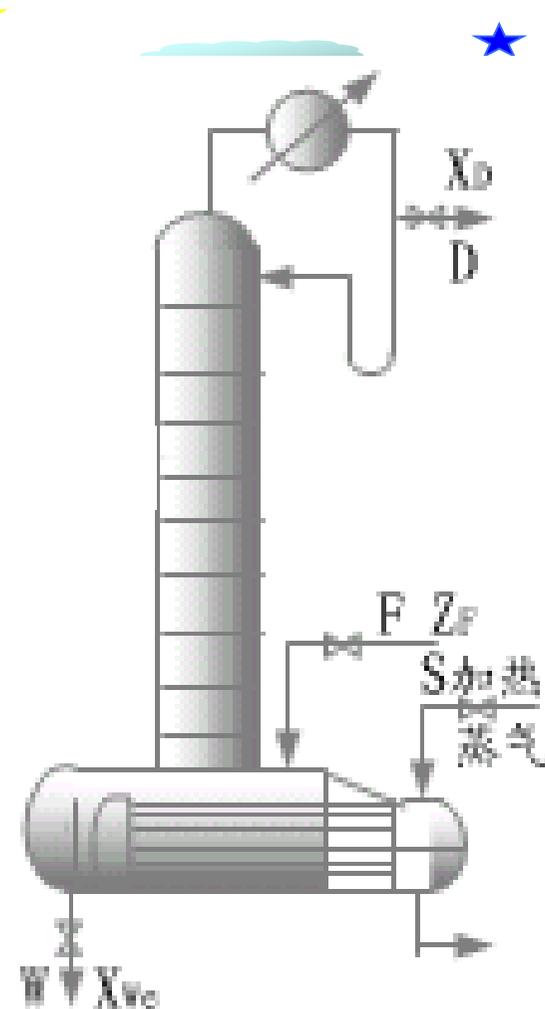
- (2) 无提馏段, 获得 x_D, x_W 一定的产品, 能耗大于连续精馏

- 应用场合:

- 小批量、多品种的生产;
多组分混合物的初步分离。

- 操作方式: 1) 恒定回流比

- 2) 恒定 $x_D, R \uparrow$





9.8 特殊精馏

适用于：具有恒沸点的物系

相对挥发度接近于1的物系

基本原理：

在被分离溶液中加入第三组分，改变各组分间的相对挥发度。

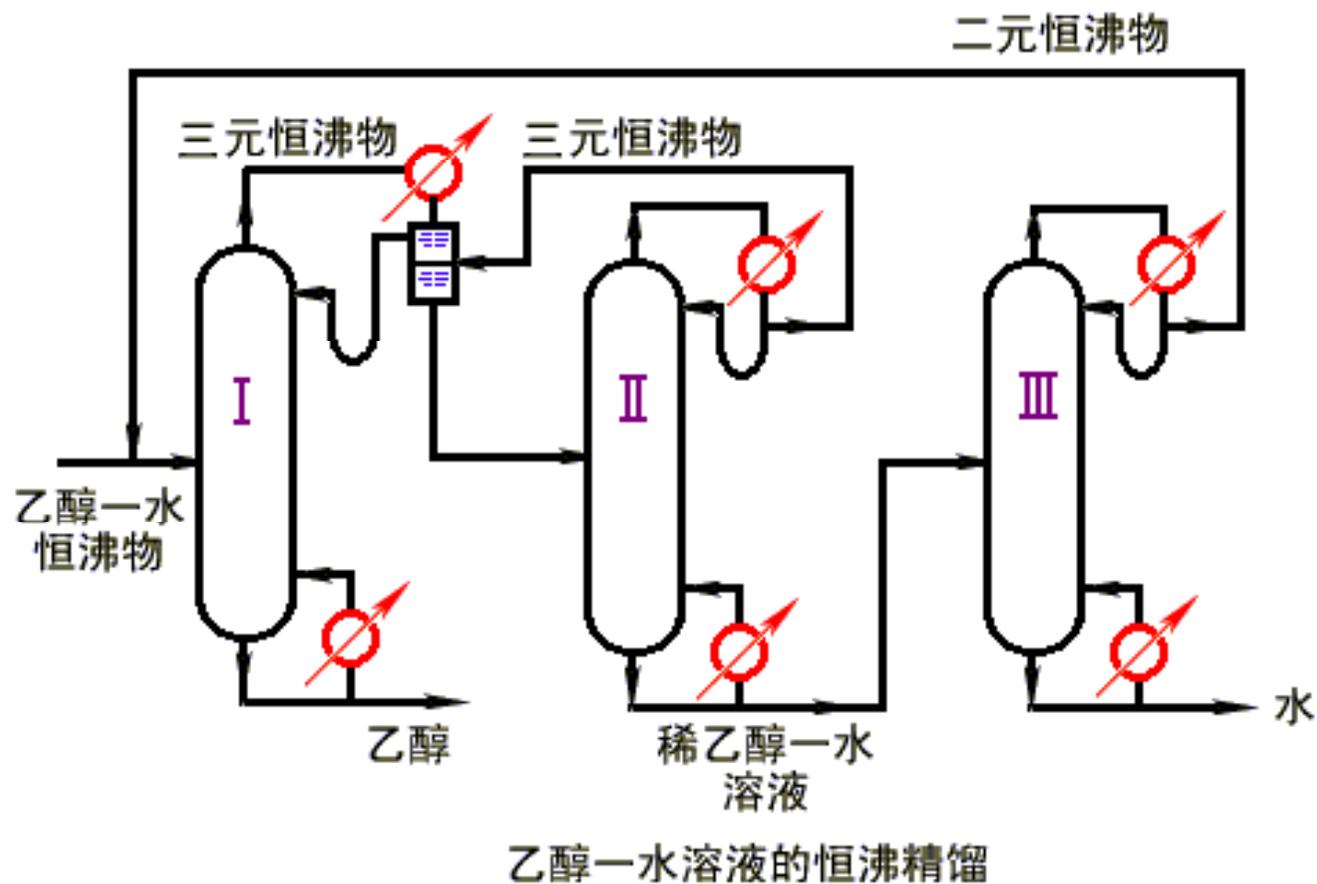
常用方法：

恒沸精馏 萃取精馏



9.8.1 恒沸精馏

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，从塔顶馏出。



9.8.1 恒沸精馏



挟带剂的选择原则:

1. 能与被分离组分之一（或两个）形成最低恒沸物，挟带其中含量较少的组分，且该恒沸物易于和塔底组分分离；
2. 形成的最低恒沸物应易于分离，以回收其中的挟带剂；
3. 形成恒沸物中挟带剂的组成要小，以减少操作费用。



9.8.1 恒沸精馏



恒沸精馏的问题：

- 1) 性能良好的挟带剂比较难找；
- 2) 挟带剂以汽相状态将组分带出，能耗较大。

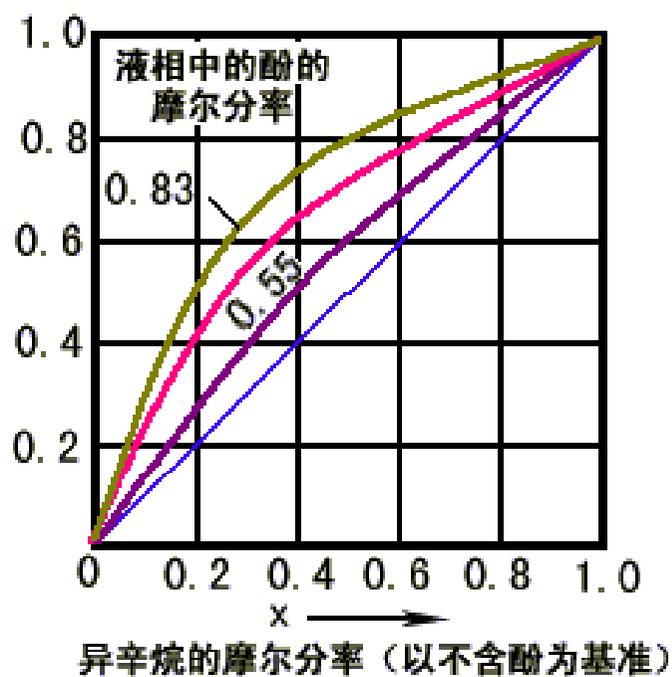
恒沸精馏实例

体系	挟带剂
乙醇—水	苯、戊烷、三氮乙稀
苯—环己烷	丙酮、甲醇
水—醋酸	异丙醚

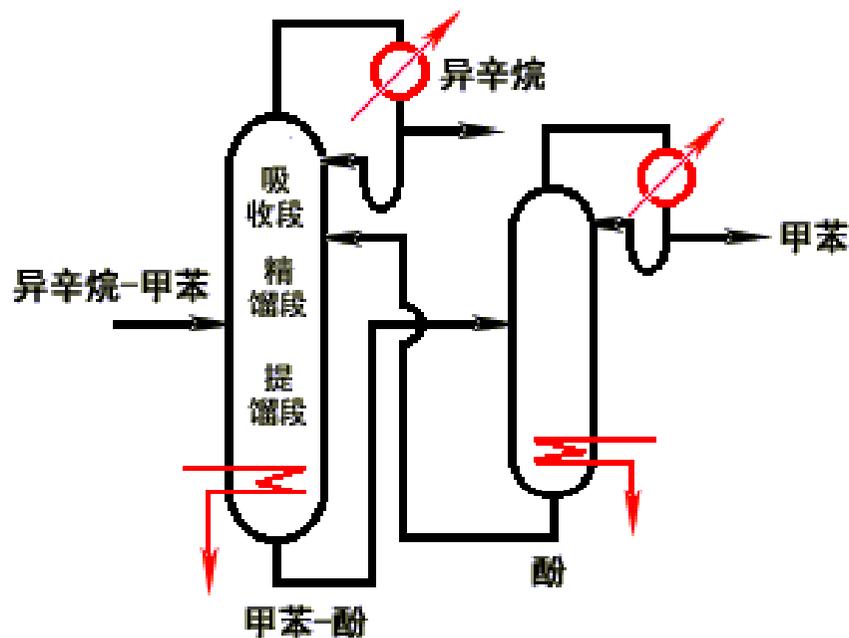


9.8.2 萃取精馏

加入的第三组分仅改变组分间的相对挥发度，随重组分从塔底排出。



(a)



(b)

异辛烷-甲苯的萃取精馏

9.8.2 萃取精馏



萃取剂的选择原则:

1. 选择性高;
2. 挥发性小, 且不与原溶液组分形成恒沸物;
3. 与原溶液互溶度大, 不分层。

萃取精馏的实例

体系	萃取剂
乙醇-水	乙二醇、甘油
甲醇-异辛烷	苯酚
甲醇-醋酸甲酯	水
甲醇-丙酮	水
异丁烷-丁稀-1	糠醛



9.8.2 萃取精馏



恒沸精馏与萃取精馏的比较：

- ① 萃取剂的选择范围广。
- ② 萃取精馏能耗较少。
- ③ 萃取剂的加入量可在较大范围内变化，操作控制容易。但萃取剂必须不断地由塔顶加入，故萃取精馏不能简单地用于间歇操作，而恒沸精馏则无此限制。
- ④ 恒沸精馏时的操作温度一般比萃取精馏的低，故适用于分离热敏性物料。

