

第八章 蒸馏 Distillation

§ 1 传质过程概述 Generalization

8-1 传质过程的定义 Definition of Mass Transfer

传质过程的定义——物质以扩散的方式，从一相转移到另一相的相界面的转移过程，称为物质的传递过程，简称传质过程。

日常生活中的冰糖溶解于水，樟脑丸挥发到空气中，都有相界面上物质的转移过程。

例如某焦化厂里，用水吸收焦炉气中的氨。 $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$ 。如图 8-1 所示。

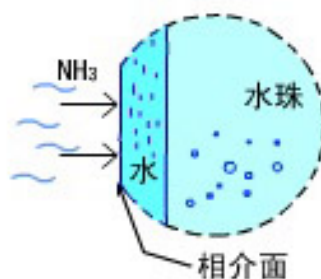


图 8-1 吸收传质示意图

再如某酒精厂里，酒精的增浓与提纯。即利用乙醇与水的沸点不同，或挥发度不同，使乙醇与水分离的过程。如图 8-2 所示。

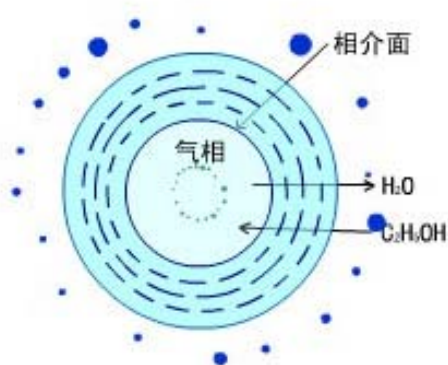


图 8-2 精馏传质示意图

这两个例子说明，有物质(NH_3 ， C_2H_5OH ， H_2O)在相界面的转移过程，都称为传质过程。

8-2 传质过程举例 Examples of Mass Transfer Process

焦化厂的例子，是吸收操作。——利用组成混合气体的各组分在溶剂中溶解度不同来分离气体混合物的操作，称为吸收操作。

焦炉气中不仅含有 NH_3 ，还有 CO ， CO_2 ， CH_4 ， H_2 等气体，利用 NH_3 易溶于水，以水为吸收剂，使 NH_3 从焦炉气中分离出来。吸收主要用来分离气体混合物，所以有的教材称吸收为气体吸收。如图 8-3 所示。

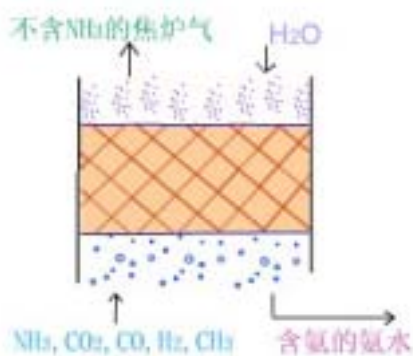


图 8-3 吸收局部示意图

水称为溶剂， NH_3 称为溶质，炉气中其他气体称为惰性组分。

用水吸收氯化氢气体 (HCl)，制备盐酸，也是一种吸收操作。

酒精厂的例子，是精馏操作。——利用液体混合物各组分沸点（或挥发度）的不同，将物质多次部分汽化与部分冷凝，从而使液体混合物分离与提纯的过程，称为精馏操作。

精馏主要用来分离液体混合物，所以有的教材称精馏为液体精馏。

传质过程还有，

萃取——利用混合物各组分对某溶剂具有不同的溶解度，从而使混合物各组分得到分离与提纯的操作过程。

例如用醋酸乙酯萃取醋酸水溶液中的醋酸。如图 8-4 所示。

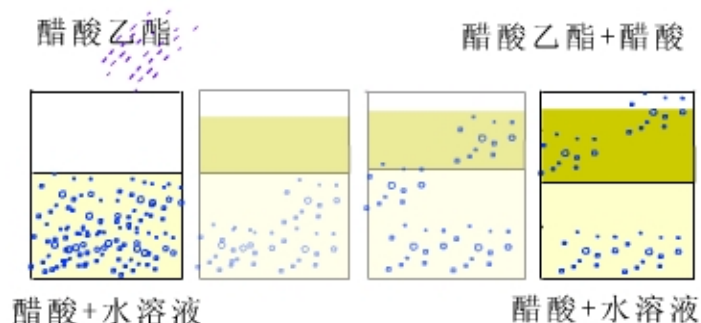


图 8-4 萃取示意图

此例中醋酸乙酯称为萃取剂 (S)，醋酸称为溶质 (A)，水称为稀释剂 (B)。萃取操作能够进行的必要条件是：溶质在萃取剂中有较大的溶解度，萃取剂与稀释剂要有密度差。

干燥操作——利用热能使湿物料的湿分汽化，水汽或蒸汽经气流带走，从而获得固体产品的操作。如图 8-5 所示。

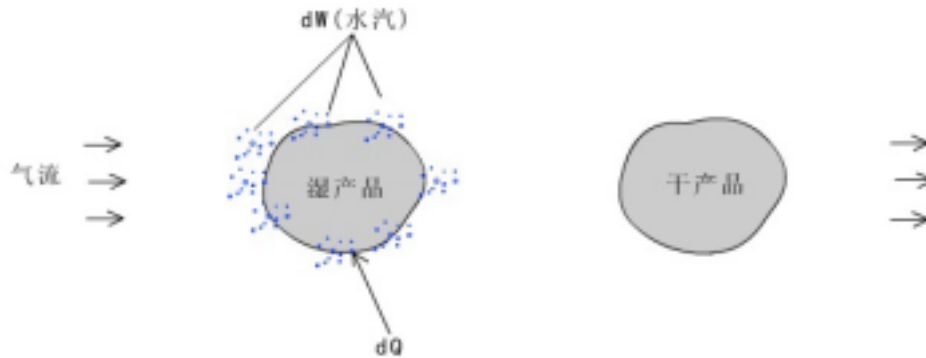


图 8-5 干燥传质示意图

还有固—液萃取，结晶，吸附等操作。

要研究传质过程，主要从三个方面进行研究。相平衡关系（气-液溶解度，液-液溶解度，干燥中的水蒸气分压），物料衡算关系和传质速率关系。

浓度表示法及其换算：重量百分率（质量分率）

质量百分率（质量分率）

$$W_A = \frac{m_A \text{ kg}}{m_A + m_B \text{ kg}}$$

摩尔分率

$$x_A = \frac{A \text{ 的摩尔数}}{A \text{ 的摩尔数} + B \text{ 的摩尔数}}$$

摩尔比分率

$$X_A = \frac{A \text{ 的摩尔数}}{B \text{ 的摩尔数}}$$

$$W_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + (1 - x_A) M_B}$$

$$x_A = \frac{W_A / M_A}{W_A / M_A + (1 - W_A) / M_B}$$

$$X_A = \frac{x_A}{1 - x_A}$$

$$x_A = \frac{X_A}{1 + X_A}$$

§ 2 理想溶液的汽-液平衡 Equilibrium of Gas-Liquid for Ideal Solutions

8-3 由制酒作坊引出相平衡 Introduction to Phase Equilibrium by Wine Making

大庆油田开采出来的是原油，如何将原油加工成汽油、煤油、柴油、重油呢？酿酒厂酿制出了原酒，如何将粗酒加工成 60° 的白酒呢？

先介绍以下古老的烧酒作坊吧！目前江浙一带仍有这种家庭小作坊，主要分三步：

- (1) 糶的制作——发酵过程（获得菌种）
- (2) 粗酒的制作——将酒糶与蒸熟的米饭，按一定比例混合发酵，制成酒、水、酒糟的糊状混和物（生物降解）。

(3) 酒的提纯——蒸馏操作过程。

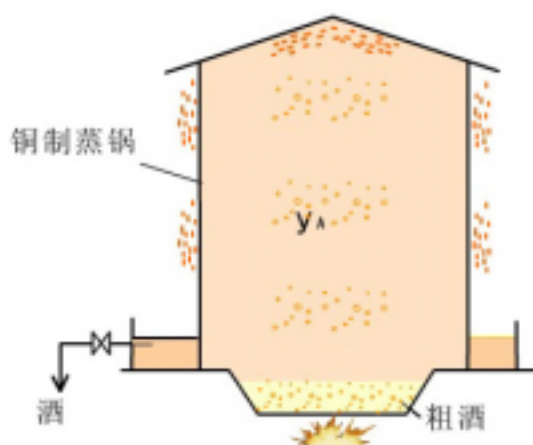


图 8-6 制酒作坊装置图

锅为汽化器，顶盖为冷凝器。如图 8-6 所示。

这就是一种简单蒸馏的操作过程。我还不知道“对酒当歌”源于哪个朝代的帝王将相，但可以肯定，从“对酒当歌”那个时候起，劳动人民已经掌握了简单精馏这种操作过程。

为什么能使乙醇增浓呢？主要因为乙醇比水的沸点低（或说乙醇比水的挥发度高）。这样蒸汽中乙醇的含量（ y_A ）高于粗酒中乙醇的含量（ x_A ），即 $y_A > x_A$ 。蒸汽冷凝之后，就得到乙醇含量高的酒。

(y_A) ——蒸汽中乙醇所占的摩尔分率

$$y_A = \frac{\text{乙醇的摩尔数}}{\text{乙醇的摩尔数} + \text{水的摩尔数}}$$

(x_A) ——液相中乙醇所占的摩尔分率

本章中， y 均代表蒸汽的组成（摩尔分率）， x 均代表液体的组成（摩尔分率）

我们要问， (y_A) 与 (x_A) 服从什么规律呢？即 $y = f(x_A)$ 的函数关系如何呢？本节就要回答这个问题。

$$p_A = p_A^0 x_A \quad n = n^0 x = n^0 (1 - x) \quad \text{8-4 理想溶液及拉乌尔定律}$$

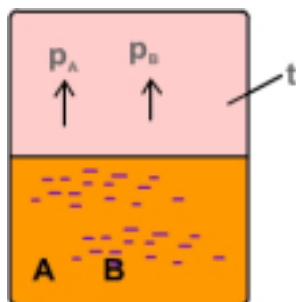


图 8-7 拉乌尔定律示意图

如图 8-7 所示，在一定的温度下，溶液上方任意组分的蒸汽分压，等于该纯组分在同温度下的蒸汽压与该组分在溶液中的摩尔分率之乘积。——拉乌尔定律。

p_A^o (p_B^o) 的意思是 $x_A = 1$ ($x_B = 1$) 时的蒸汽分压。

道尔顿分压定律的表达式为：

$$p_A = y_A \cdot P \quad , \quad p_B = y_B \cdot P$$

8-5 $t-x-y$ 图

在一定外压条件下 (P)，沸点 t 与汽液相组成 (x, y) 的关系，绘在图上即是 $t-x-y$ 图。

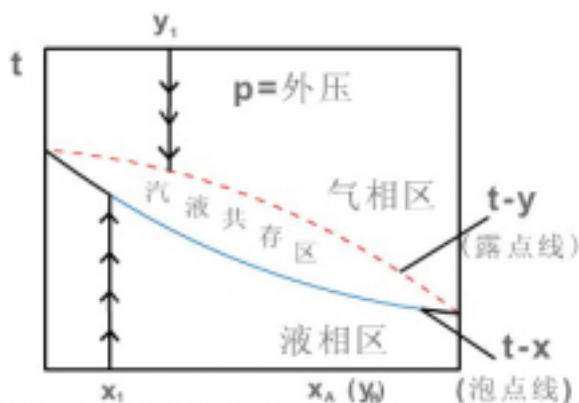


图 8-8 温度-组成图

如图 8-8 所示，对于一定组成的溶液 (x_1) 加热到与 $t-x$ 相交的点，即出现第一个气泡，所以 $t-x$ 线亦称泡点线。

对于组成为 y_1 的蒸汽，冷却至与 $t-y$ 线相交，出现第一个露珠，所以称 $t-y$ 线为露点线。

若 $t-x$ 线与 $t-y$ 线重合，则表示该溶液不能分离。若两线相距愈远，则表示愈易分离。 $t-x-y$ 图可通过实验测定。

若为二元理想溶液， $t-x-y$ 图可利用计算方法求得：

$$p_A = p_A^o x_A \quad p_B = p_B^o x_B = p_B^o (1 - x_A)$$

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

$$\left. \begin{aligned} \therefore x_A &= \frac{P - p_B^o}{p_A^o - p_B^o} \\ y_A &= \frac{p_A}{P} = \frac{p_A^o x_A}{P} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (I)$$

式(I)说明,只要知道某温度下的 p_A^o 和 p_B^o (饱和蒸汽压数据),就可以计算得到 x 与 y ,就可以作出在指定外压(P)下的 $t-x-y$ 图。式(I)还说明,总压 P 对 $t-x-y$ 图是有影响的。

8-6 x-y 图

取 $t-x-y$ 图中的 x, y 数据,以 x 为横坐标, y 为纵坐标,绘成的图为 $x-y$ 图。如图8-9所示,用一条曲线表达汽-液相平衡,图面清晰,数据易查。

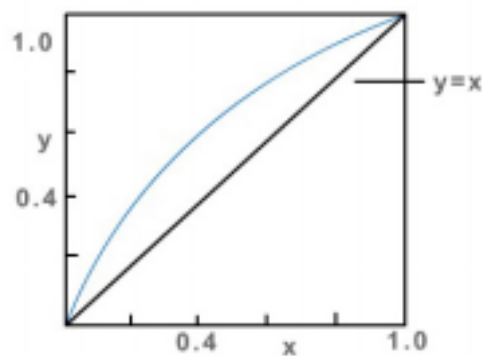


图 8-9 x-y 图

对于易挥发组分,因为 $y_A > x_A$,所以 $x-y$ 线均在对角线上方。

$x-y$ 线与对角线偏离越远,表示越易分离。若 $x-y$ 线与对角线重合,则不能用精馏方法分离。

对于二元理想溶液, $x-y$ 图可由式(I)计算得到。

8-7 汽-液平衡解析表达式 Analytical Expressions of Phase Equilibrium

用图表达汽-液相平衡关系,利用计算机计算就十分不便,能不能用一解析式来表达呢? 挥发度——达到相平衡时,某组分在蒸汽中的分压(p_A)和它在平衡液相中的摩尔分率

(x_A) 之比，叫做该组分的“挥发度”。

$$v_A = \frac{P_A}{x_A}, \quad v_B = \frac{P_B}{x_B}$$

相对挥发度——各组分的挥发度之比，称为组分间的“相对挥发度”。

$$\alpha_{AB} = \frac{v_A}{v_B}, \quad \alpha_{AB} = \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} = \frac{P_A^\circ \cdot x_A/x_A}{P_B^\circ \cdot x_B/x_B} = \frac{P_A^\circ}{P_B^\circ}$$

在本课程中，通常定义易挥发组分挥发度与难挥发组分挥发度之比为相对挥发度。这样定义的 α ，则 $\alpha > 1$ 。

对于二元理想溶液

$$\begin{aligned} y_A &= \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{P_A^\circ x_A}{P_A^\circ x_A + P_B^\circ (1 - x_A)} = \frac{\frac{P_A^\circ}{P_B^\circ} x_A}{\frac{P_A^\circ}{P_B^\circ} x_A + (1 - x_A)} \\ &= \frac{\alpha x_A}{\alpha x_A + (1 - x_A)} \\ \therefore y_A &= \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} \quad \dots\dots\dots (II) \end{aligned}$$

式(II)为汽-液平衡的解析表达式。

由式(II)得知，当 $\alpha = 1$ 时， $y_A = x_A$ ，则表示该二元溶液不能用精馏的方法分离。

注意：以后所见的 x, y 均为易挥发组分浓度，就是表示 x_A, y_A 的意思。

8-8 相平衡计算举例 Calculation Examples of Phase Equilibrium

【例 8-1】正庚烷和正辛烷的饱和蒸汽压和温度的关系数据如下表所示。试求出该体系的平均相对挥发度。

$t [K]$	371.4	378	383	388	393	398.6
正庚烷 $p_A^\circ [kPa]$	101.3	125.3	140.0	160.0	180.0	205.0
正辛烷 $p_B^\circ [kPa]$	44.4	55.6	64.5	74.8	86.6	101.3

$x_A = \frac{P - p_B^o}{p_A^o - p_B^o}$	1.0	0.656	0.487	0.311	0.157	0
$y_A = \frac{p_B^o x_A}{P}$	1.0	0.811	0.673	0.491	0.279	0
$\alpha = \frac{p_A^o}{p_B^o}$	2.282	2.254	2.171	2.139	2.079	2.024

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha}{6} = \frac{12.949}{6} = 2.157$$

§ 3 简单蒸馏及其计算 Simple Distillation and Its Calculations

8-9 简单蒸馏的装置 Equipments for Simple Distillation

在家庭制酒业中，即是一个简单蒸馏装置，只是冷凝装置较简单，是一个空气自然对流冷却装置。

在实验室或工业生产中，采用如图 8-10 所示的装置，实质也是一个汽化器，一个冷凝器。

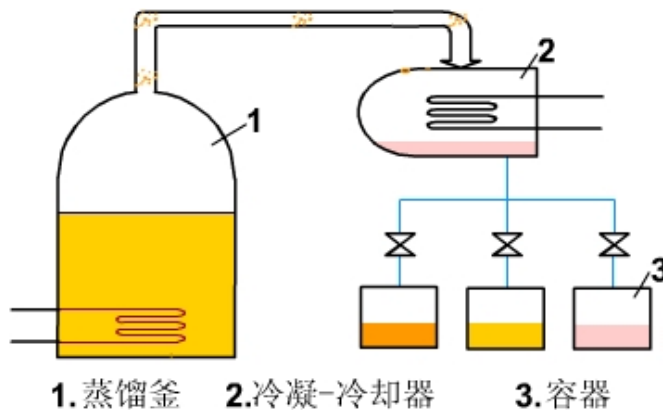


图 8-10 简单精馏装置图

8-10 简单蒸馏的原理 Principles of Simple Distillation

在简单精馏的过程中：液相组成由 $x_1 \rightarrow x_2 \rightarrow x_3 \rightarrow \dots \rightarrow x_n$

汽相组成 (馏出液组成) 由 $y_1 \rightarrow y_2 \rightarrow y_3 \rightarrow \dots \rightarrow y_n$

釜液量由 $F \rightarrow F - dn \rightarrow \dots \rightarrow W$

若全部汽化, 又全部冷凝, 即最终釜液量 $W = 0$, 则达不到分离的目的。只有部分汽化, 部分冷凝, 才可得到易挥发组分较高的馏出液。

由图 8-11 看出, 当料液组成为 x_1 时, 所得馏出液最高组成为 y_1 。所以用简单蒸馏的方法, 得不到纯度高的产品。

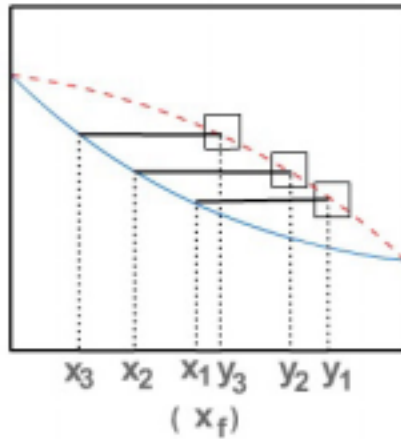


图 8-11 蒸馏原理示意图

8-11 简单蒸馏的计算公式 Calculation Formulae for Simple Distillation

设 W ——任一时刻蒸馏釜中的釜液量, $kmol$;

x ——任一时刻釜液组成, 摩尔分率 ;

y ——任一时刻蒸汽组成, 摩尔分率 ;

经 $d\tau$ 时间后, 溶液汽化量为 dW ,

釜液组成变化为 dx ,

如图 8-12 所示, 在 $\tau \rightarrow \tau + d\tau$ 的时间间隔, 对易挥发组份作衡算得 :

$$Wx = (W - dW) \cdot (x - dx) + ydW \quad \dots\dots\dots (a)$$

$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{|c} \hline \tau \text{ 时刻蒸馏釜中} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c} \hline \tau + d\tau \text{ 时刻易} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c} \hline \tau + d\tau \text{ 蒸出的} \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{|c} \hline \text{易挥发组分量} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c} \hline \text{挥发组分量} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c} \hline \text{易挥发组分量} \\ \hline \end{array}
 \end{array}$

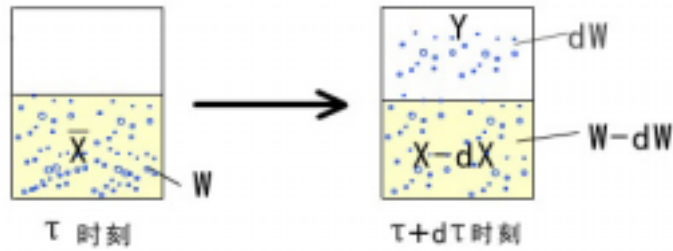


图 8-12 蒸馏计算原理推导图

整理式 (a) 得：

$$Wx = Wx - Wdx - xdW + dW \cdot dx + ydW$$

忽略高阶无穷小，即 $dW \cdot dx \rightarrow 0$ ，即得：
$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y - x}$$

若最初釜液量为 F ，此时釜液组成为 x_F ，最终釜液量为 W ，此时釜液组成为 x_W ，积分上式：

$$\int_{x_W}^{x_F} \frac{dW}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y - x}$$

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y - x} \quad \dots\dots\dots (b)$$

式 (b) 可用图解积分求解。

若 $y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$ ，代入上式积分得：

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_F}{x_W} + \alpha \ln \frac{1 - x_W}{1 - x_F} \right] \quad \dots\dots\dots (c)$$

若对最初与最终易挥发组分作衡算，则得：

$$x_F F = x_W \cdot W + x_D (F - W) \quad \dots\dots\dots (d)$$

其中， x_D 为馏出液的平均组成，摩尔分率；

式 (b)、(d) 是简单蒸馏的计算公式。共有六个物理量 ($F, W, x_1, x_2, x_D, \alpha$) 两个方程

[式 (b)、(d)]，必须直接或间接的已知四个量，才可计算其他两个量。

8-12 简单蒸馏计算举例 Calculation Examples of Simple Distillation

【例 8-2】在常压下用简单蒸馏方法处理含苯为 0.5 的苯与甲苯混合液。当釜液中苯的浓度降至 0.37（以上均为摩尔分率）时，操作停止。试计算：(1) 馏出液的平均组成；(2) 从每 100 kmol 的原料中所获得的馏出液量。操作条件下，该物系的平均相对挥发度为 2.47。

解：已知 $\alpha = 2.47$ ， $x_F = 0.5$ ， $x_W = 0.37$ ， $F = 100 \text{ kmol}$

求 $W = ?$ $x_D = ?$

$$\text{由于 } \ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_F}{x_W} + \alpha \ln \frac{1 - x_W}{1 - x_F} \right]$$

$$\ln \frac{100}{W} = \frac{1}{(2.47 - 1)} \left[\ln \frac{0.5}{0.37} + 2.47 \ln \frac{1 - 0.37}{1 - 0.5} \right] = 0.593$$

$$\therefore W = 55.3 [\text{kmol}]$$

由于 $x_F \cdot F = x_W \cdot W + x_D (F - W)$

$$\therefore x_D = \frac{F x_F - W x_W}{F - W} = \frac{100 \times 0.5 - 55.3 \times 0.37}{100 - 55.3} = 0.661 \text{ 摩尔分率}$$

§ 4 精馏原理 Rectification Principles

8-13 Multiple Step Simple Distillations 多次简单精馏

如何由简单蒸馏发展为大型精馏塔？为什么塔顶要引入回流？为什么必须在塔中部加料？这是进行精馏计算之前必须解决的问题。

为获得纯度高的产品，人们首先想到应用多次简单蒸馏的办法。例如从含乙醇 10° 左右的发酵粗酒液，经一次蒸馏可得到 50° 的烧酒。再将 50° 的烧酒经过一次蒸馏，就可得到 60° ~ 65° 的烧酒。

原则上讲经过几次的简单蒸馏，可以得到一种纯度高的产品。但是，需要几个加热器和几个冷凝器，要消耗大量蒸汽和冷却水；最终产品的产量小；操作是间歇的。

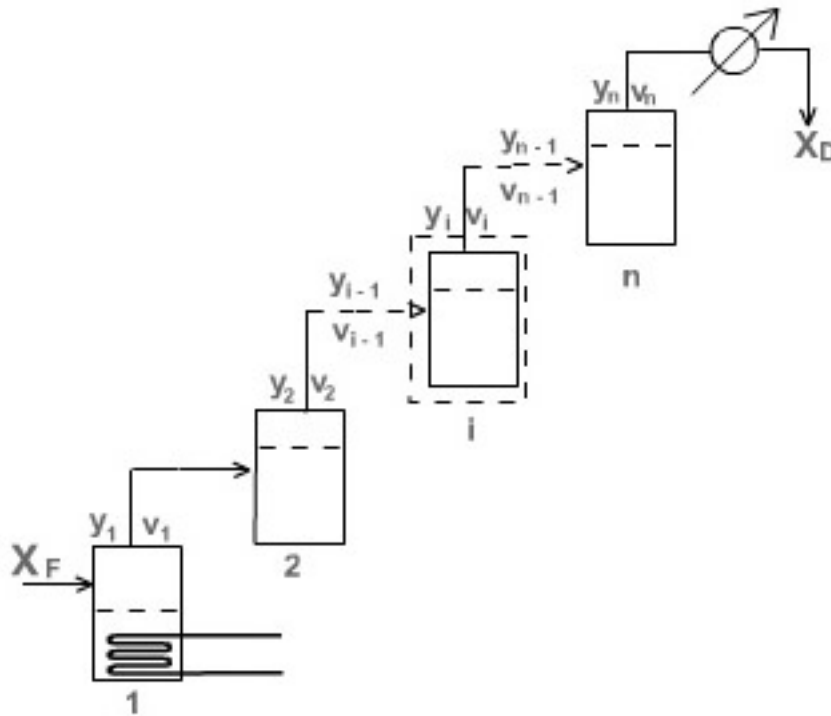


图 8-13 无回流多次简单蒸馏图

利用前段工序蒸汽冷凝时放出的冷凝潜热，来加热汽化后段工序的液体，就可以省去 $(n-1)$ 个加热器和 $(n-1)$ 个全凝器，进而节省了大量的蒸汽与冷却水，如图 8-13 所示。但此时的操作是不稳定的，绝大多数化学工程教科书，虽指出了这一点，但没有充分加以展开。

在图 8-13 中，对第 i 釜作物料衡算：

$$\text{由总物料流衡算得： } V_{i-1} = V_i \quad \dots\dots\dots (a)$$

$$\text{由易挥发组分衡算得： } V_{i-1}y_{i-1} = V_i y_i \quad \dots\dots\dots (b)$$

众所周知，只有同时满足式 (a) 和式 (b) ，才可称为稳定操作。我们分两种情况进行分析：

A . 若式 (a) 成立，即 $V_{i-1} = V_i$ 。由于 $y_i > y_{i-1}$ ，所以 $y_i V_i > y_{i-1} V_{i-1}$ ，即式 (b) 不能成立。

B . 若式 (b) 成立，即 $y_i V_i = y_{i-1} V_{i-1}$ 。亦由于 $y_i > y_{i-1}$ ，所以得 $V_i < V_{i-1}$ ，即式 (a) 不能成立。

据此分析，由于实际中 $y_i > y_{i-1}$ ，式 (a) 和式 (b) 不能同时成立，所以，图 8-13 的流程是不稳定操作。

8-14 有回流的多次简单蒸馏

倘若在图 8-13 流程中增加回流，如图 8-14 所示，则可使操作成为稳定操作。

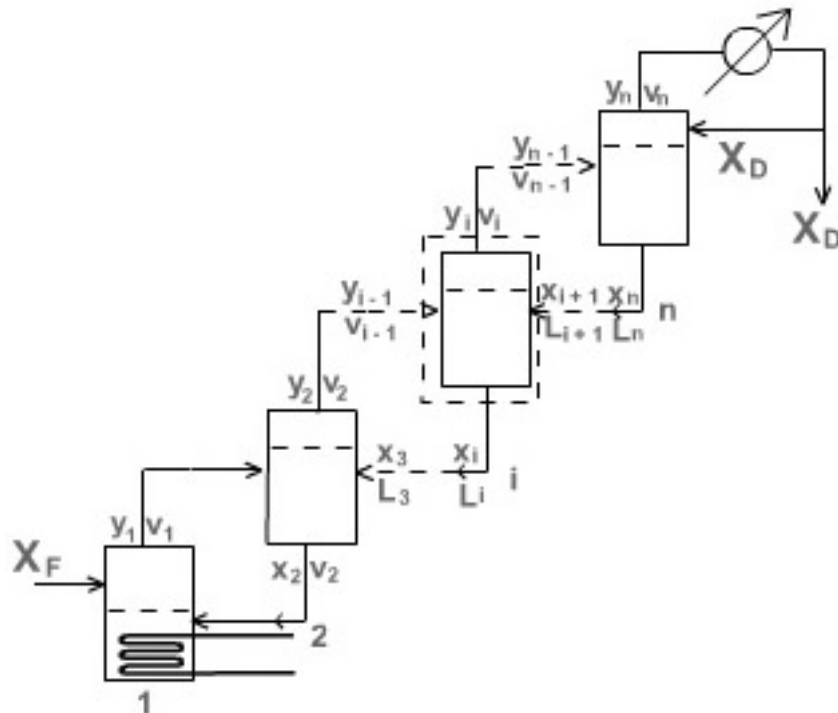


图 8-14 有回流多次简单蒸馏图

在图 8-14 中，对 I 釜作物料衡算：

$$\text{总物料流衡算：} \cdot V_{i-1} + L_{i+1} = V_i + L_i \quad \dots\dots\dots (c)$$

$$\text{易挥发组分衡算：} V_{i-1}y_{i-1} + L_{i+1}x_{i+1} = V_iy_i + L_ix_i \quad \dots\dots\dots (d)$$

只有同时满足式 (c) 和式 (d)，才称为稳定操作。

A . 若 $V_{i-1} = V_i = V$; $L_{i+1} = L_i = L$; 则式 (c) 成立。将 L , V 代入式 (d) 得：

$$V(y_i - y_{i-1}) = L(x_{i+1} - x_i) \quad \dots\dots\dots (e)$$

在式 (e) 中， V 和 L 是常量，有四个变量： y_i 、 y_{i-1} 、 x_{i+1} 、 x_i ，只有一个等式约束，则对于方程 (e) 有无穷多组解。所以若式 (c) 成立，则式 (d) 亦成立。

B . 若 $V_{i-1} \neq V_i$, $L_{i+1} \neq L_i$, 则式 (c) 与式 (d) 同时成立更是明显的。因为在此方程组中，共有八个变量： V_{i-1} 、 V_i 、 L_{i+1} 、 L_i 、 y_i 、 y_{i-1} 、 x_i 、 x_{i+1} ，却只有两个等式约束，所以方程组 [式 (c)、式 (d)] 有无穷多组解。

§ 5 双组分连续精馏塔的计算

8-17 理论板与恒摩尔流假设

为了实现精馏，需要多次部分汽化与部分冷凝，则“多次”是多少次呢？
为了使操作稳定，要引入塔顶回流，回流量对“次数”有什么影响呢？
为了得到两种纯度高的产品，需要中间加料，则“中间”是在什么位置呢？
本章的重点，就是要解答这些问题。

1. 理论板——

如图 8-17 所示，假设离开该板（第 n 块板）的上升蒸汽组成（ y_n ）和板上（第 n 块板）

下流液体组成（ x_n ）互成平衡，该板称之为理论板。

即 y_n 与 x_n 服从汽-液平衡关系： $y_n = f(x_n)$

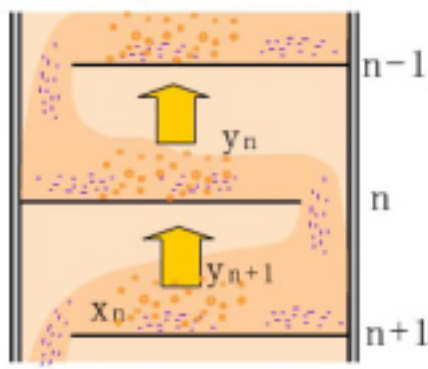


图 8-17 理论板示意图

2. 恒摩尔流假设

(1) 恒摩尔汽化：精馏段内每层塔板上升蒸汽的摩尔流率 $kmol \cdot s^{-1}$ 相等。即 $V_1 = V_2 = \dots = V_n$ ；同理，在提馏段内， $V'_1 = V'_2 = \dots = V'_n$ 。一般情况下， $V_n \neq V'_n$ 。

(2) 恒摩尔溢流：精馏段内每层塔板溢流液体的摩尔流率 $kmol \cdot s^{-1}$ 即 $L_1 = L_2 = \dots = L_n$ ；同理，在提馏段内， $L'_1 = L'_2 = \dots = L'_n$ 。一般情况下， $L_n \neq L'_n$ 。

恒摩尔汽化与恒摩尔溢流，总称恒摩尔流假设。

(3) 恒摩尔流假设成立的条件及其证明。

有三个条件，恒摩尔流假设才成立，第一，各组分的摩尔汽化潜热近似相等，即 $\gamma_A \approx \gamma_B \text{ kJ} \cdot \text{kmol}$ ；第二，忽略汽相和液相传递的显热，即 $t_{n-1} \approx t_n$ ；第三，忽略塔的热损失，即 $q' = 0$ 。

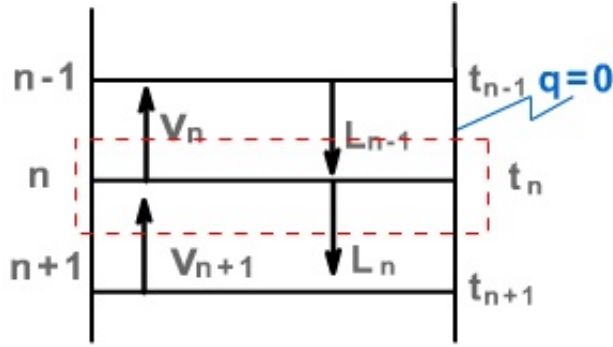


图 8-18 恒摩尔假设证明图

如图 8-18 所示，对第 n 块板作总的物料衡算

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

$$\text{即 } V_{n+1} - V_n = L_n - L_{n-1} \quad \dots\dots\dots (a)$$

对第 n 块板作总的热量衡算

$$\begin{aligned} & L_{n-1} \cdot x_{n-1} \cdot C_{pA} (t_{n-1} - 0) + L_{n-1} \cdot (1 - x_{n-1}) \cdot C_{pB} \cdot (t_{n-1} - 0) \\ & + V_{n+1} \cdot y_{n+1} \cdot C_{pA} \cdot (t_{n+1} - 0) + V_{n+1} \cdot (1 - y_{n+1}) \cdot C_{pB} \cdot (t_{n+1} - 0) \\ & + V_{n+1} \cdot y_{n+1} \cdot \gamma_A + V_{n+1} \cdot (1 - y_{n+1}) \cdot \gamma_B = L_n \cdot x_n \cdot C_{pA} \cdot (t_n - 0) \\ & + L_n \cdot (1 - x_n) \cdot C_{pB} \cdot (t_n - 0) + V_n \cdot y_n \cdot C_{pA} \cdot (t_n - 0) + V_n \cdot (1 - y_n) \cdot C_{pB} \cdot (t_n - 0) \\ & + V_n \cdot y_n \cdot \gamma_A + V_n \cdot (1 - y_n) \cdot \gamma_B + q' \end{aligned}$$

$$\because C_{pA} = C_{pB} = C_p \quad \gamma_A = \gamma_B = \gamma \quad t_{n-1} = t_n = t_{n+1} = t \quad q' = 0$$

代入上式得：

$$\begin{aligned} & L_{n-1} \cdot C_{pA} \cdot t \cdot (x_{n-1} + 1 - x_{n-1}) + V_{n+1} \cdot C_p \cdot t \cdot (y_{n+1} + 1 - y_{n+1}) \\ & + V_{n+1} \cdot \gamma \cdot (y_{n+1} + 1 - y_{n+1}) = L_n \cdot C_p \cdot t \cdot (x_n + 1 - x_n) + V_n \cdot C_p \cdot t \cdot (y_n + 1 - y_n) \\ & + V_n \cdot \gamma \cdot (y_n + 1 - y_n) \\ & C_p \cdot t \cdot (L_{n-1} + V_{n+1} - L_n - V_n) + (V_{n+1} - V_n) \cdot \gamma = 0 \quad \dots\dots\dots (b) \end{aligned}$$

将式 (a) 代入式 (b) 得： $(V_{n+1} - V_n) \cdot \gamma = 0$

$$\because \gamma \neq 0 \quad , \quad \therefore \underline{V_{n+1} - V_n = 0} \Rightarrow V_{n+1} = V_n$$

代入式 (a) 得： $L_n = L_{n-1}$ ，即恒摩尔流成立。

8-18 全塔物料衡算方程

如图 8-19 所示，对全塔总的物料流作衡算：

$$\underline{F = D + W} \quad \dots\dots\dots (III)$$

对全塔易挥发组分物料作衡算：

$$\underline{Fx_F = Dx_D + Wx_W} \quad \dots\dots\dots (IV)$$

式中， F 、 x_w 、 $(\frac{L}{V})_D$ ——分别为进料、塔顶产品、塔底产品的摩尔流率 $R \uparrow, V \uparrow$ ；

x_F 、 x_D 、 x_W ——分别为进料、塔顶产品、塔底产品的组成，摩尔分率；

上列二式，尽管简单，却十分有用。

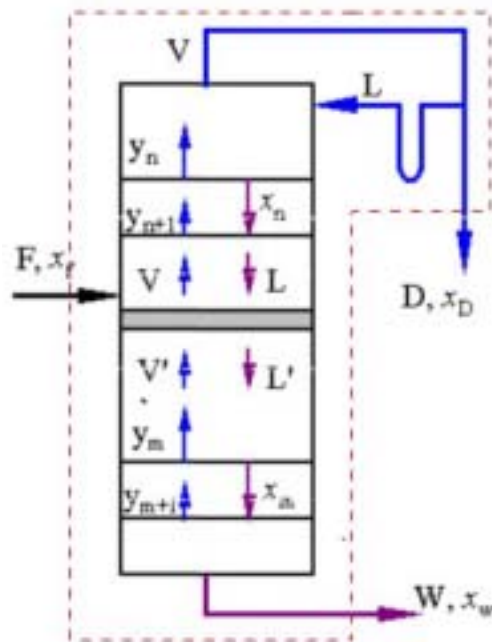


图 8-19 全塔物料衡算图

8-19 精馏段操作线方程

精馏段物料衡算方程，是解决 V 与 L 的关系问题。

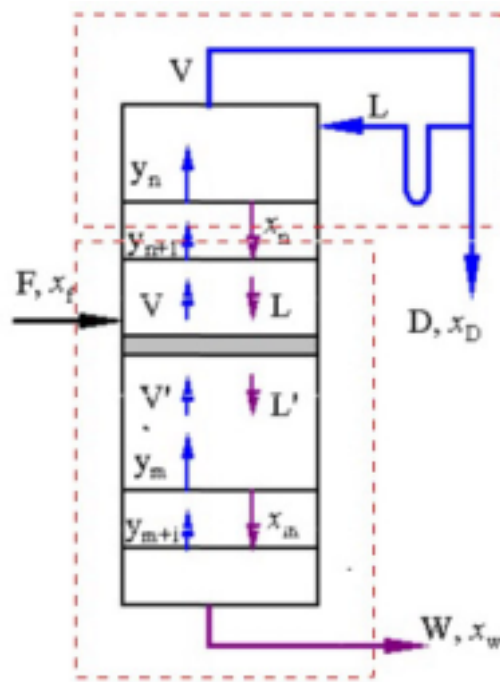


图 6-20 精馏段物料衡算图

如图 8-20 所示，根据恒摩尔流假设，上升蒸汽流率为 V (III)，回流液体流率为 $L \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ，产品流率为 $D \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ，产品组成为 x_D 。按虚线范围作总物料衡算与易挥发组分物料衡算得：

$$V = L + D$$

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

合并二式得：
$$y_{n+1} = \frac{L}{L+D}x_n + \frac{D}{L+D}x_D \quad \dots\dots\dots(V)$$

若从塔底画衡算范围，可以得到与式(V) 相同的结果，得：

$$\begin{cases} V = L + F - W \\ Vy_{n+1} = Lx_n + Fx_F - Wx_W \end{cases} \quad \text{将全塔物料衡算式代入得：}$$

$$\begin{cases} V = L + D \\ Vy_{n+1} = Lx_n + Dx_D \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \text{合并二式得 (V)}$$

令 $\frac{L}{D} = R$ ， R 称为回流比，则上式为：

$$\underline{y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1}} \quad \dots\dots\dots(Va)$$

由式(V)、(Va) 看出，若给出 L, D (或 $R = \frac{L}{D}$)，则 y_{n+1} 与 x_n 成简单直线关系，且是

斜率为 $\frac{R}{R+1}$ ，截距为 $\frac{x_D}{R+1}$ 的直线。

当 $x_n = x_D$ 时， $y_{n+1} = x_D \left(\frac{R}{R+1} + \frac{1}{R+1} \right) = x_D$ ，此线过点 (x_D, x_D)

当 $x_n = 0$ 时， $y_{n+1} = \frac{x_D}{R+1}$ ，此线过点 $\left(0, \frac{x_D}{R+1} \right)$

8-20 提馏段操作线方程

提馏段物料衡算方程，是解决 y_{m+1} 与 x_m 的关系问题。

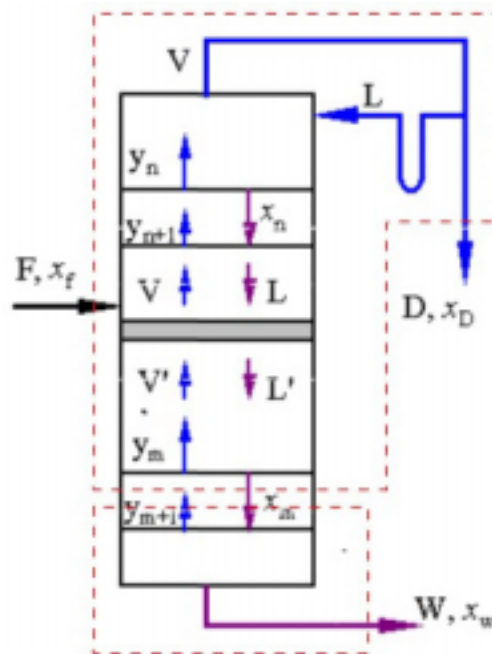


图 8-21 提馏段物料衡算图

如图 8-21 所示，根据恒摩尔流假设，上升蒸汽流率为 $V' \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ，回流液体流率为 $L' \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ，釜液产品流率为 $W \text{ kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ，釜液组成为 x_w 。按虚线范围作总物料衡算与易挥发组分物料衡算，得：

$$L' = V' + W$$

$$L'x_m = V'y_{m+1} + Wx_w$$

$$\text{合并二式得：} \underline{y_{m+1} = \frac{L'}{L' - W} x_m - \frac{W}{L' - W} x_w} \dots\dots\dots (VI)$$

若从塔顶画衡算范围，可以得到与式(VI) 相同的结果，得：

$$\begin{cases} V' = L' + D - F \\ V'y_{m+1} = L'x_m + Dx_D - Fx_F \end{cases} \quad \text{将全塔物料衡算式代入得：}$$

$$\begin{cases} V' = L' - W \\ V'y_{m+1} = L'x_m - Wx_W \end{cases} \Rightarrow \text{合并二式得(VI)}$$

式(VI) 为提馏段操作线方程，说明当 L' ， W 一定时， y_{n+1} 与 x_m 成直线关系。

当 $x_m = x_W$ 时， $y_{m+1} = x_W \left(\frac{L'}{L' - W} - \frac{W}{L' - W} \right) = x_W$ ，此线过点 (x_W, x_W)

由于 L 与进料状况有关，一般不易确定，下面我们讨论进料状况的影响。

8-21 进料状况参数 q

进料状况可能有如下五种，如图 6-22 所示。

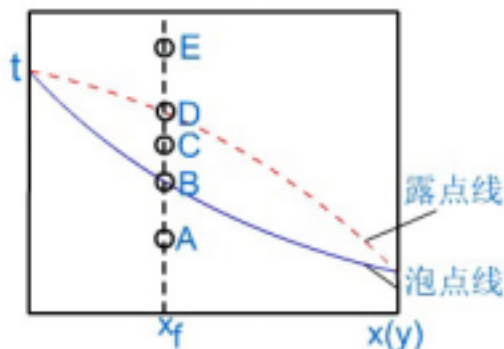


图 8-22 进料状况示意图

- A 状况——低于泡点的过冷液进料
- B 状况——泡点液体进料
- C 状况——汽-液混合物进料
- D 状况——露点蒸汽进料
- E 状况——高于露点的过热蒸汽进料

如何表达这五种进料状况呢？ L' 与 L ， V' 与 V 的关系如何随进料状况而变呢？

我们人为定义： $q = \frac{L' - L}{F}$ (VII)

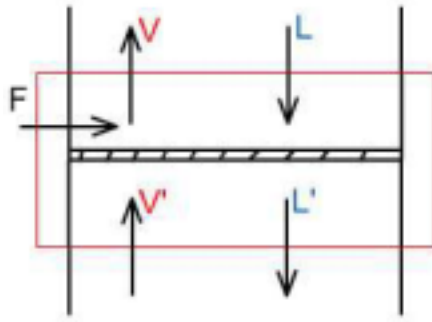


图 8-23 进料板物料衡算图

如图 6-23 所示，按虚线范围对加料板作总物料衡算：

$$F + L + V' = V + L' \quad \Rightarrow \quad L' - L = F + V' - V$$

$$\frac{L' - L}{F} = \frac{F + V' - V}{F} = 1 + \frac{V' - V}{F} \quad \therefore q = 1 + \frac{V' - V}{F}$$

$$\therefore \underline{1 - q = \frac{V - V'}{F}} \quad \dots\dots\dots(VIIa)$$

上列式(VII)与(VIIa)给出了 L' 与 L ， V' 与 V 的关系，下面的关键是如何求五种进料状况时的 q 值。

8-22 q 值的计算

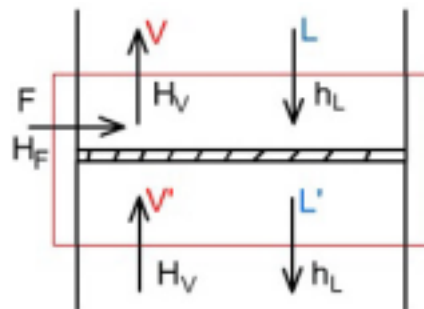


图 8-24 进料板热量衡算图

如图 8-24 所示，对加料板作热量衡算：

$$FH_F + V'H_V + Lh_L = VH_V + L'h_L$$

$$FH_F = (V - V')H_V + (L' - L)h_L$$

$$\therefore H_F = \frac{L' - L}{F} h_L + \frac{V - V'}{F} H_V$$

将式(VII)、(VIIa)代入上式得：

$$H_F = qh_L + (1-q)H_V$$

$$\therefore \underline{y_i, y_{i-1}, x_{i+1}, x_i} \dots\dots\dots d$$

式中， H_F ——原料的千摩尔焓， $\therefore H_F = \frac{L-L'}{F}h_L + \frac{V-V'}{F}H_V$ ；

H_V ——加料板上、下的饱和蒸汽千摩尔焓， $kJ \cdot kmol^{-1}$ ；

h_L ——加料板上、下的饱和液体千摩尔焓， V ；

ΔH_V ——原料的千摩尔汽化潜热， $kJ \cdot kmol^{-1}$ ；

$(H_V - H_F)$ ——饱和蒸汽的焓与进料状态下进料的焓之差，即每千摩尔进料变成饱和蒸汽所需的热量。

$(H_V - H_L)$ ——每千摩尔饱和液体变成饱和蒸汽所需热量，即千摩尔汽化潜热 r_c 。

$$q = \frac{\text{每千摩尔进料变成饱和蒸汽所需热量}}{\text{原料的千摩尔汽化潜热}} \dots\dots\dots (VIIIa)$$

q 的定义式为： $q = \frac{L' - L}{F}$ 。分析此式，可见 q 是无因次的。 $(L' - L)$ 是原料中液相的量， $\frac{L' - L}{F}$ 可看成是原料中液相的量在总量 F 中所占的比例，但对于 A 、 E 两种进料状况， q 又失去了这种直观的概念。

尽管 q 没有确切的物理意义，但由于 q 的引入，使 L' 与 L ， V' 与 V 定量的联系在一起：解决了计算问题，所以 q 是表征进料状况很重要的量值。

8-23 进料线方程

进料线方程——精馏段操作线与提馏段操作线的交点轨迹方程。

由精馏段操作线方程：

$$y = \frac{L}{L+D}x + \frac{Dx_D}{L+D} \quad \Rightarrow \quad Ly + Dy = Lx + Dx_D$$

$$\therefore L(y-x) = D(x_D - y) \dots\dots\dots (a)$$

将 $q = \frac{L' - L}{F}$ 代入提馏段操作线方程得：

$$y = \frac{L+qF}{L+qF-W}x - \frac{Wx_w}{L+qF-W} \Rightarrow Ly + qFy - Wy = Lx + qFx - Wx_w$$

$$\therefore L(y-x) = qF(x-y) + W(y-x_w) \quad \dots\dots\dots (b)$$

联立式 (a) 与 (b) 得：

$$D(x_D - y) = qF(x - y) + W(y - x_w)$$

将 $D = F - W$ 代入上式得：

$$(F - W) \cdot (x_D - y) = qF(x - y) + W(y - x_w)$$

$$Fx_D - yF - Wx_D + Wy = qFx - qFy + Wy - Wx_w$$

将 $Wx_w = Fx_f - Dx_D$ 代入上式得：





$$Fx_D - yF - Wx_D = qFx - qFy + Dx_D - Fx_f$$

$$(q-1)Fy = qFx - Fx_f + (D+W-F)x_D$$

$$\therefore y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_f}{q-1} \quad \dots\dots\dots (IX)$$

上式即为进料线方程。精馏段操作线方程与进料线之交点，当然亦是提馏段操作线上的点。

8-24 五种进料对 q 线的影响

进料状况	q 值	斜率 $q/(q-1)$	进料线位置
A, 冷凝体	>1	+	
B, 泡点液体	$=1$		
C, 汽-液混合物	$0 \sim 1$	-	
D, 露点蒸汽	$=0$	0	
E, 过热蒸汽	<0	+	

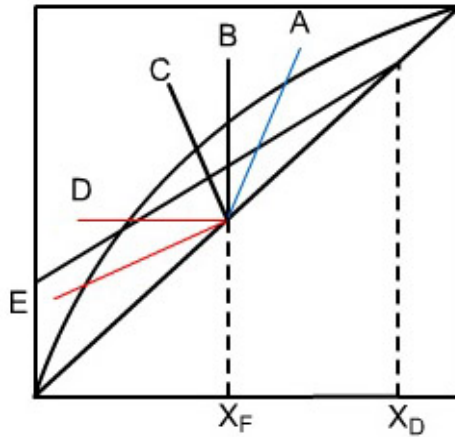


图 8-25 进料线示意图

精馏段操作线不变时，提馏段操作线与进料线位置有关。如图 8-25 所示。

8-25 精馏计算举例

【例 8-3】某液体混合物含易挥发组分 0.65（摩尔分率，下同），以饱和蒸汽加入连续精馏塔中，加料量为 $50 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ ，残液组成为 0.04，塔顶产品的回收率为 99%，回流比为 3，试求：塔顶、塔底的产品流率；精馏段和提馏段内上升蒸汽及下降液体的流率；写出精馏段和提馏段的操作线方程。

解：根据回收率的定义有：
$$\phi = \frac{Dx_D}{Fx_F}$$

$$\text{又 } \because Dx_D + Wx_W = Fx_F \quad \therefore \frac{Wx_W}{Fx_F} = 1 - \phi$$

$$\text{则 } W = Fx_F(1 - \phi)/x_W = \frac{50 \times 0.65 \times (1 - 0.99)}{0.04} = 8.125 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\therefore D = F - W = 50 - 8.125 = 41.88 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

根据回流比的定义 $R = L/D$ 有：

$$L = RD = 3 \times 41.88 = 125.6 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{又 } \because V = L + D = (R + 1)D = (3 + 1) \times 41.88 = 167.5 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

因为进料为饱和蒸汽 $q = 0$ ，所以提馏段上升蒸汽和下降的液流量如下：

$$V' = V - (1 - q)F = 167.5 - (1 - 0) \times 50 = 117.5 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$y = \frac{L}{x} + \frac{Dx_D}{x} \Rightarrow Ly + Dy = Lx + Dx_D$$

由回收率定义得：
$$x_D = \frac{Fx_F\phi}{D} = \frac{50 \times 0.65 \times 0.99}{41.88} = 0.77$$

精馏段操作线方程为：
$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1} = \frac{3}{3+1}x + \frac{0.77}{3+1} = 0.75x + 0.193$$

即 $y = 0.75x + 0.193$

提馏段操作线方程为：
$$y = \frac{L'}{L'-W}x + \frac{Wx_w}{L'-W} = \frac{125.6}{125.6-8.125}x + \frac{8.125 \times 0.04}{125.6-8.125}$$

(a)

8-26 理论板数的求法

所求理论塔板数，就是利用前面讨论的平衡关系， $y_n = f(x_n)$ 和操作关系，

计算达到指定分离要求所需的汽化-冷凝次数。

(1) 逐板计算法

每利用一次平衡关系和一次操作关系，即为一块理论板。提馏段也是一样。

(2) 图解法

通常采用直角梯级图解法，其实质仍然是以平衡关系与操作关系为依据，将两者绘在 $x-y$ 图上，便可图解得出达到指定分离任务所需的理论塔板数及加料板位置。

图解步骤如下：

作平衡线与对角线

作精馏段操作线 $y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1}$ ，即连 $C\left(0, \frac{x_D}{R+1}\right)$ 与 $A(x_D, x_D)$ 的直线。

作进料线 x_w ，过 $e(x_F, x_F)$ 点，作斜率为 $\frac{q}{q-1}$ 的直线交 AC 于 d

作提馏段操作线 $y_{m+1} = \frac{L'}{L'-W}x_m - \frac{Wx_w}{L'-W}$ ，即连 $B(x_w, x_w)$ 与 d 所得直线即是。

从 A 点开始，在平衡线与操作线之间作直角梯级，直到超过 B 点。有多少直角梯级，就有多少块理论板数。跨越 d 点的阶梯为加料板。

如图 8-26 所示，共有 5.2 块理论板，第三块板为加料板。

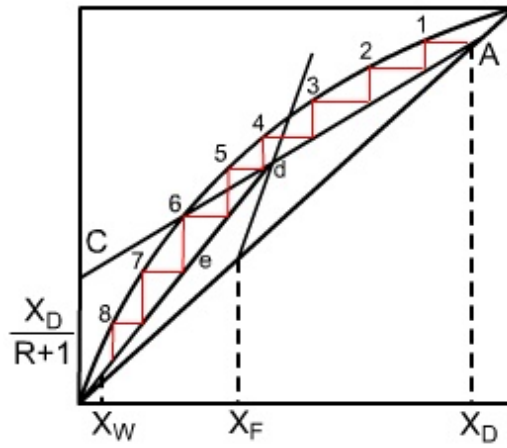


图 6-26 图解法示意图

主持人曾于 1985 年提出一种用折线拟合平衡曲线并结合差分方程来计算理论板数的新模型，可参见下面的文献：祁存谦等，“计算精馏理论板数的又一方法”，石油化工，15 (7)，419 ~ 422 (1986)。