



全国工程硕士专业学位教育指导委员会推荐教材

刘家祺 编著 Liu Jiaqi

分离过程与模拟

Separation Processes
and Simulation

<http://www.tup.com.cn>



清华大学出版社

全国工程硕士专业学位教育指导委员会推荐教材

分离过程与模拟

Separation Processes and Simulation

刘家祺 编著

Liu Jiaqi

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是全国工程硕士专业学位教育指导委员会推荐的工程硕士研究生教育核心教材之一。

本书共分4章。第1章间歇精馏和反应精馏,包括精馏曲线和精馏边界;间歇精馏工艺和过程模拟,反应精馏工艺,反应精馏过程模拟和工艺开发。第2章结晶,介绍结晶原理,溶液结晶和熔融结晶工业过程、计算及装置。第3章吸附和离子交换,介绍吸附过程原理,搅拌槽吸附器,固定床吸附器,吸附循环系统和离子交换过程。第4章膜分离,包括分离膜及膜组件,反渗透、纳滤、超滤和微滤,气体膜分离,电渗析,渗透汽化和蒸气渗透,以及其他的膜分离方法。

本书适用于化学工程、化学工艺学科专业工程硕士研究生分离工程课程教学,也可作为工学硕士研究生分离工程课程教材,并适于化工、石油、材料、冶金、轻工、环境治理等部门从事科研、设计、生产的工程技术人员阅读和参考。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

分离过程与模拟/刘家祺编著. —北京:清华大学出版社,2007.4

(全国工程硕士专业学位教育指导委员会推荐教材)

ISBN 978-7-302-14067-2

I. 分… II. 刘… III. 分离—化工过程—高等学校—教材 IV. TQ028

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第126731号

责任编辑:柳萍 霍志国

责任校对:刘玉霞

责任印制:孟凡玉

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦A座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

c-service@tup.tsinghua.edu.cn

社总机:010-62770175

邮购热线:010-62786544

投稿咨询:010-62772015

客户服务:010-62776969

印刷者:北京鑫丰华彩印有限公司

装订者:三河市溧源装订厂

经 销:全国新华书店

开 本:185×230 印 张:23

字 数:472千字

版 次:2007年4月第1版

印 次:2007年4月第1次印刷

印 数:1~3000

定 价:48.00元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:010-62770177 转 3103 产品编号:016801-01

序言

分离工程在化工以及石油、材料、生物、医药、环境保护等相关领域中可定义为借助于物理、化学或电学推动力实现从混合物中选择性地分离某些成分的过程。分离操作是化工类型工业生产的重要组成部分和基本过程之一。

“分离”的对象可以是均相的固体、液体、气体或超临界流体，也可以是由不同相的物料组合成的非均相混合物。分离任务包括从原料、产物和副产物中脱除杂质；循环物料的分选；从废气和废水中脱除污染物。这三方面的分离任务涉及多种传统分离过程和新型分离过程以及它们之间的各种集成。

分离过程可分为机械分离和传质分离两大类。机械分离过程是将机械混合的两相或多相混合物简单地分相或分离，例如过滤、沉降、离心分离、旋风分离和静电除尘等。传质分离过程用于均相混合物的分离，其特点是有质量传递现象发生。按所依据的物理、化学原理不同，工业上常用的传质分离过程又可分为两大类，即平衡分离过程和速率分离过程。

平衡分离过程是借助分离媒介（如热能、溶剂或吸附剂），使均相混合物系统变成两相系统，再以混合物中各组分在处于相平衡的两相中不等量的分配为依据而实现分离。分离媒介可以是能量媒介或物质媒介，有时也可两种同时应用。前者是指传入或传出系统的热，还有输入或输出的功。后者可以是纯物质或混合物。基于平衡分离过程的分离单元操作主要有闪蒸和部分冷凝、精馏（含萃取精馏、共沸精馏等）、吸收、结晶、凝聚、浸取、吸附、离子交换等。平衡分离过程经历了长时期的应用实践，随着科学技术的进步和高新产业的兴起，不断发展和日趋完善，表现在：①精馏过程的强化，例如从设备上广泛采用新型塔板和高效填料，从过程上开发与反应或其他分离方法的耦合；②开发出分离提纯含量微小的生物活性物质的新型萃取过程，例如反胶团萃取和双水相萃取过程；③新型多级分步结晶技术的工业化应用，例如混合二氯苯的分离、硝基氯苯的分离、精萘的生产、均四甲苯提取和蜡油分离等；④气体分离技术中变压吸附技术的崛起和广泛应用，例如从合成氨尾气、甲醇尾气等各种含氢混合气中制纯氢，从含 CO_2 或 CO 混合气中制纯 CO_2 、 CO ，从空气中制富氧、纯氮等；⑤超临界流体萃取技术应用于天然产物中有效成分和生化产品的分离提取、食品原料的处理和化学产品的分离精制等。

Foreword

速率分离过程是在某种推动力(浓度差、压力差、温度差、电位差等)的作用下,多数情况在选择性透过膜的配合下,利用各组分扩散速度的差异实现组分的分离。这类过程所处理的原料和产品通常属于同一相态,仅有组成上的差别。

膜分离是最重要的速率分离过程。其中,微滤、超滤、反渗透、渗析和电渗析为较成熟的膜分离技术,已有大规模的工业应用和市场。气体分离和渗透汽化是两种正在开发应用中的膜技术。气体分离更成熟些,工业规模的应用有空气中氧、氮的分离,从合成氨厂混合气中分离氢,以及天然气中二氧化碳与甲烷的分离等。渗透汽化是有相变的膜分离过程,由于它能用于脱除有机物中的微量水、水中的微量有机物,以及实现有机物之间的分离,故应用前景广阔。20世纪80年代初,有机物中脱水的渗透汽化技术已在工业中大规模应用,如无水乙醇的制造。乳化液膜是液膜分离技术的一个分支,应用于烃类分离、废水处理和金属离子的提取和回收等。正在开发中的新的膜分离过程有支撑液膜、蒸气渗透、渗透蒸馏、气态膜等。

热扩散属场分离的一种,该技术用于分离同位素、高粘度润滑油,并预计在精细化工和药物生产中可得到应用。

从以上简要介绍可知,传质分离过程中的精馏、吸收、萃取等一些具有较长历史的单元操作已经应用很广,膜分离和场分离等新型分离操作在产品分离、节约能耗和环保等方面已显示出它们的优越性。

尽管化学工业中很多分离技术都有了长足的发展,然而新分离技术的研究和开发在过程节能、提高原料的利用率以及降低成本等方面仍有巨大的潜力。目前有很多分离工艺的热点研究开发课题:

(1) 开发低成本氧、氮和稀有气体的分离方法。开发中的新方法有:①研究采用反应金属络合吸附剂生产氧气,该工艺的实验室研究已取得成果;②研制高选择性和高通量的聚芳酰胺和聚酰亚胺共混气体分离膜,以便达到降低压缩功和膜组件膜面积的目的;③研制专用吸附剂回收稀有气体,新吸附剂按分子形状或其他特性选择性地回收液态空气馏分中的氦或氩;④研制钙钛型氧化物致密膜用于高纯氧的生产;⑤将极薄的纳米结构致密金属膜和金属氧化物膜应用于分离高纯度氢气、氧气和氮气等;⑥使用高选择性的聚合物——沸石混合膜制造高纯气。上述空气分离新方法的研究和开发将对化学工业有举足轻重的促进作用。

(2) 开发酸性气体的脱除方法。开发从煤制气产品中连续脱除 H_2S 和 COS 的方法,其经济效益是很可观的。研制新型膜材料从天然气中脱除酸性气体,提高 CO_2 和 H_2S 对 CH_4 的选择性,降低甲烷的渗透损失,实现高通量和高选择性地脱除酸性气体。

(3) 开发有机物/有机物分离的渗透汽化膜过程,以取代传统的精馏操作或与精馏过程集成。研究课题包括从汽油中分离苯,从柴油中分离芳烃;用聚酰亚胺/聚酯共聚膜分离深度催化裂化石脑油,得到富芳烃的汽油调和剂和贫芳烃的柴油调和剂;采用含

AgNO₃交联聚乙烯醇膜和被 Ag⁺交换的全氟代磺酸膜分离烯烃/烷烃物系;采用碳分子筛膜分离丙烯/丙烷物系;研制沸石分子筛膜、碳分子筛膜、金属和金属氧化物膜进行异构体分离,从二甲苯混合物中分离对-二甲苯,从带支链的烯烃和烷烃中分离出正构烯烃和烷烃。

(4) 精馏技术的改进。研究的热点课题之一是降低精馏过程的能耗,因其节能潜力巨大、经济效益可观,例如开展热串联、蒸气压缩的研究。另一热点课题是共沸物系或近沸点物系的分离,例如化学合成与精馏的耦合、膜分离和精馏的集成等。

(5) 稀溶液的分离。目前将微生物应用到合成化学品的势头不断增长,生物过程经常产生水溶液,其中有用物质低于 10% 质量分数。回收和提纯这些物质是一个挑战性的研究课题。其难点是这些物质很脆弱,提高溶液的浓度将破坏生物组织。为满足生物过程的需要,应开发合适的分离技术,从分子结构相近的组分的稀溶液中回收有价值的物质。有应用前景的研究包括反应金属络合吸附、气体膜分离、选择性还原/氧化剂的应用、电渗析、连续吸附过程、吸收与空气氧化过程的集成、渗透汽化等。

(6) 手性化合物的分离。手性化合物用于抗生素、抗癌制剂、镇痛剂等药品的生产。有前景的手性化合物分离方法包括高效液相色谱、结晶以及选择性手性膜渗透。

(7) 废高聚物的分离回收。有机聚合物材料制品的大量报废派生出废旧材料的处理和回收问题。由于有机聚合物材料制品的物理性质很接近,鉴别和分离不同聚合物需要更高分辨率的分离技术和仪器,这样才能实现自动化拣选。由于聚合物的种类繁多,它们的大小和形状又五花八门,所以聚合物的分离是很复杂的。

综上所述,分离工程是化学工程学科的重要分支,又与化学工艺密切相关。因此,作为一门重要的技术基础课程,“分离工程”在国内外大学化工类研究生教学计划中均被列为必修或选修课程。工程硕士的培养直接面向企业,面向从事化工产品开发和生产的科技队伍,因此“分离工程”是培养创新性高级化工人才必不可少的课程。

本书是全国工程硕士专业学位教育指导委员会批准立项的工程硕士研究生教育核心教材之一。本教材保持和发扬了我们多年来在工学硕士和工程硕士研究生分离工程教学研究和实践中所取得的成果,着眼于加强基本概念、基本理论和过程分析,强调工程与工艺相结合、理论紧密联系实际的观点,培养和提高工程硕士研究生在分离工程领域的研究开发能力、设计能力、管理能力和科技创新能力。

本教材试图合理地解决传统分离过程内容和新型分离技术内容在工程硕士研究生教学中的地位 and 深度把握等问题。近年来分离工程已有突飞猛进的发展,涌现出很多新过程、新方法,然而在工业生产中传统分离过程仍居主导地位,而新型分离技术工业化应用的广度和深度还有限。处于生产、设计第一线工作的科技人员对这一点体会更深。为使工程硕士教材更具针对性,本教材力求使传统分离技术的内容反映化学工程的最新成果,深化和更新工程硕士学员在传统分离过程方面的知识,为技术改造和消化吸收再创新做

好知识准备。对于新型分离技术的内容,则注重基本原理和应用,理论深度适中,其目的是拓宽学员在分离工程领域的知识面,启迪其创新意识,提高其科技自主创新能力。

根据工程硕士研究生入学水平参差不齐和部分学员知识老化的实际情况,并考虑到2005年出版的适用于化学工程、化学工艺专业大学本科分离工程课教学的“十五”国家级规划教材《传质分离过程》的内容深度,本教材原则上与上述新编本科生教材衔接,从知识的连续性和层次性出发,从低起点切入,介绍更高层面上的分离工程知识。工程硕士研究生必须先修通过大学本科课程“物理化学”和“化工原理”,这是学习本课程的基本要求,最好修过大学本科课程“化工热力学”、“化工分离过程”和“化工传递过程”,若知识断层比较明显,则教学会有一定难度。

本教材将先进的设计手段引入工程硕士教学中,除为加强基本概念编写手算例题外,主要运用化工模拟软件如 ASPEN PLUS, Pro II 等完成例题和习题,工程硕士学员应结合本单位具体条件通过自学掌握一种或多种化工模拟软件的使用方法,深化“分离工程”的学习并应用于以后的技术工作中。

本书由刘家祺编著。参加编写、计算、制图和排版等工作的还有姜忠义、李俊台、马敬环、唐娜、贾彦雷、张晓辉等。由于作者的水平有限,书中会有不妥之处,敬请读者批评指正。

作 者

2007年1月于天津大学

目 录

第 1 章 间歇精馏和反应精馏

/1

1.1 精馏曲线和精馏边界	1
1.1.1 剩余曲线	2
1.1.2 精馏曲线图	5
1.1.3 可行的分离产物组成	8
1.2 间歇精馏	10
1.2.1 概述	10
1.2.2 间歇精馏分离过程	13
1.2.3 多组分物系间歇精馏的严格计算	23
1.3 反应精馏工艺	33
1.3.1 反应精馏原理	34
1.3.2 反应精馏的概念设计	39
1.3.3 催化精馏中催化剂的填充方式	46
1.3.4 反应精馏的应用	51
1.4 反应精馏过程模拟和工艺开发	54
1.4.1 模拟方法简介	54
1.4.2 平衡级模型——NS-SC 同时校正法	56
1.4.3 非平衡级模型	64
1.4.4 反应精馏工艺的开发方法	79
符号说明	80
参考文献	83
习题	84

Contents

第2章 结晶 /91

2.1	结晶原理	92
2.1.1	晶体	92
2.1.2	固液平衡与过饱和度	93
2.1.3	晶核形成和成核动力学	97
2.1.4	结晶生长	100
2.1.5	结晶的粒数衡算和粒度分布	105
2.2	溶液结晶	115
2.2.1	溶液结晶类型和设备	115
2.2.2	间歇结晶器的设计和操作	117
2.2.3	连续结晶器的设计和操作	124
2.2.4	分离结晶器的设计	133
2.3	熔融结晶	136
2.3.1	悬浮结晶法	137
2.3.2	逐步冻凝法	143
	符号说明	147
	参考文献	151
	习题	152

第3章 吸附和离子交换 /157

3.1	吸附过程原理	158
3.1.1	吸附过程和吸附剂	158
3.1.2	吸附平衡和动力学	163
3.2	搅拌槽吸附器	176
3.2.1	搅拌槽吸附过程及设备	176
3.2.2	搅拌槽吸附过程的模拟计算	177
3.3	固定床吸附器	182
3.3.1	固定床吸附过程基础	182
3.3.2	固定床吸附过程计算	187
3.4	吸附循环系统	192
3.4.1	变温吸附	193
3.4.2	变压吸附	199

3.4.3 连续逆流吸附分离	205
3.5 离子交换过程	213
3.5.1 离子交换树脂	213
3.5.2 离子交换原理	217
3.5.3 离子交换过程	227
符号说明	234
参考文献	237
习题	238

第 4 章 膜分离 /244

4.1 概述	244
4.1.1 膜分离过程及其特点	244
4.1.2 分离膜及其制备方法	249
4.1.3 膜组件和膜系统	257
4.1.4 膜性能表示法	263
4.1.5 膜和膜分离过程的研究开发趋势	265
4.2 反渗透、纳滤、超滤和微滤	266
4.2.1 反渗透	266
4.2.2 纳滤	278
4.2.3 超滤和微滤	286
4.3 气体膜分离	297
4.3.1 膜材料及其性质	298
4.3.2 气体膜分离机理	301
4.3.3 气体膜分离的应用	308
4.4 电渗析	310
4.4.1 电渗析的基本原理	311
4.4.2 电渗析过程中的传质	316
4.4.3 电渗析设备与流程	320
4.4.4 电渗析的应用	323
4.5 渗透汽化和蒸气渗透	324
4.5.1 基本原理	324
4.5.2 分离膜及膜组件	330



分离过程与模拟

4.5.3 渗透汽化和蒸气渗透的应用.....	332
4.6 其他膜分离方法简述	335
符号说明.....	348
参考文献.....	350
习题.....	352

第 1 章

间歇精馏和反应精馏

1.1 精馏曲线和精馏边界

无论是间歇精馏还是连续精馏,是普通精馏还是特殊精馏甚至反应精馏,经常会碰到共沸物系。这类物系气液平衡的特殊性构成了精馏问题的复杂性。首先分析如图 1-1 所示的正辛烷(A)-2-乙氧基乙醇(B)-乙苯(C)三元物系的三角相图。组分 A 和 B 形成二元最低共沸物,共沸点为 116.1°C;组分 B 和 C 也形成二元最低共沸物,共沸点为 127.1°C。图中曲线表示处于该曲线上任意点的混合物在精馏过程中平衡液相组成变化的轨迹。连接二元共沸物的粗实线是一条特殊的液相组成变化轨迹线,称为蒸馏边界,它将三角相图分为两个区域,即 1 区和 2 区。连接精馏进料、馏出液和釜液的物料平衡线不能穿过该蒸馏边界,因而它决定了普通精馏产物分离的可行范围。例如,组成处于 2 区的原料通过精馏得不到系统中沸点最高的纯乙苯,只能得到接近 A-B 二元最低共沸物的馏出液和 B,C 二元混合物的釜液;或者塔釜得到纯 B,而馏出液为三元混合物。如果进料组成处于 1 区,通过精馏可得到接近 A-B 二元最低共沸物的馏出液和由 A,C 混合物构成的釜液;或者塔釜得到纯 C,而馏出液为 A,B,C 混合物。因此,在有蒸馏边界存在情况下,仅靠纯组分的沸点、共沸

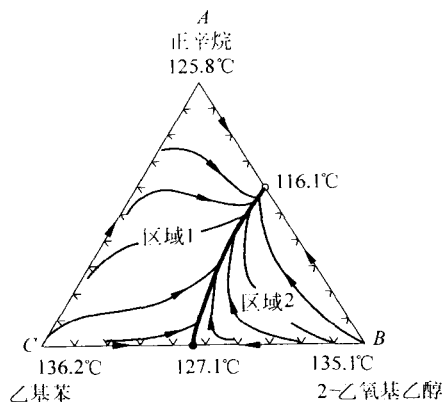


图 1-1 正辛烷(A)-2-乙氧基乙醇(B)-乙苯(C)三元物系的三角相图

点以及规定馏出液/釜液的物质的量比难以预测产品的组成。本节介绍剩余曲线^[1]、精馏曲线和精馏边界等解决复杂物系精馏问题所必需的基础知识和估算方法。

1.1.1 剩余曲线

分析如图 1-2 所示的简单蒸馏过程。液体混合物在蒸馏釜中慢慢沸腾,气体在逸出瞬间立即移出,每一微分量的生成气体与釜中的剩余液体成气液平衡,由于一般情况下气相组成与液相组成不同,故液相组成连续变化。

对于三元混合物的蒸馏,假设釜中液体完全混合并处于泡点温度,做任意组分 i 的物料衡算:

$$\frac{dx_i}{dt} = (y_i - x_i) \frac{dB}{Bdt} \quad (1-1)$$

式中, x_i ——釜中剩余液体 B mol 中组分 i 的摩尔分数;

y_i ——与 x_i 成平衡的瞬时馏出蒸气中组分 i 的摩尔分数。

由于 B 随时间 t 改变,故可以将 B 和 t 结合成一个变量,设该变量为 ξ ,则

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (1-2)$$

将式(1-1)和式(1-2)合并,消去 $dx_i/(x_i - y_i)$:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{B} \frac{dB}{dt} \quad (1-3)$$

蒸馏的初始条件: $t=0, B=B_0, x_i=x_{i0}$ 。解式(1-3)得到任意时间 t 的 ξ 为

$$\xi\{t\} = \ln[B_0/B\{t\}] \quad (1-4)$$

因为 $B\{t\}$ 随 t 单调降低,则 $\xi\{t\}$ 必然随 t 单调增加, ξ 称为无因次时间。对于三元物系,其简单蒸馏过程可以用下列微分-代数方程组描述(假设没有第二液相形成):

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (1-5)$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1 \quad (1-6)$$

$$y_i = K_i x_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1-7)$$

$$\sum_{i=1}^3 K_i x_i = 1 \quad (\text{泡点温度方程}) \quad (1-8)$$

式中, $K_i = K_i(T, p, x, y)$ 。

这样,该系统由 7 个方程组成,其中有 9 个变量: $p, T, x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3$ 和 ξ 。如果固定操作压力,则后面 7 个变量可作为无因次时间 ξ 的函数。当规定蒸馏的初始条件情

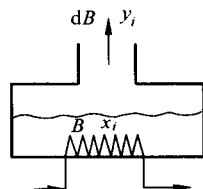


图 1-2 简单蒸馏

况时,沿 ξ 增加或减小的方向可计算出液相组成的连续变化。在三角相图上所绘制的液相组成随时间变化的曲线称为剩余曲线。同一条剩余曲线上不同点对应不同的蒸馏时间,箭头指向时间增加的方向,也是温度升高的方向。对于复杂的三元相图,剩余曲线按簇分布,不同簇的剩余曲线具有不同的起点和(或)终点,构成了不同的蒸馏区域。下面用例题说明剩余曲线图的计算方法。

例 1-1 计算并绘制正丙醇(1)-异丙醇(2)-苯(3)三元物系的剩余曲线图。操作压力为 101.3 kPa;起始组成: $x_1=0.2, x_2=0.2, x_3=0.6$ (摩尔分数)。气液平衡常数按下式计算:

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s}{p}$$

式中,液相活度系数 γ_i 按正规溶液计算。3 个组分的正常沸点分别为 97.3°C, 82.3°C 和 80.1°C。组分 1,3 和 2,3 均形成二元最低共沸物,共沸温度分别为 77.1°C 和 71.7°C。

解: 由式(1-7)和式(1-8)进行泡点计算,得到起始气相组成: $y_1=0.1437, y_2=0.2154, y_3=0.6409$, 温度的起始值 79.07°C。

指定 ξ 的增量 $\Delta\xi$, 用欧拉法解微分方程式(1-5), 求得 x_1 和 x_2 , 再由式(1-6)得到 x_3 , 然后由式(1-7)和式(1-8)求解相应的 y 值和 T 值。当 ξ 增加 $\Delta\xi$ 后重复上述计算。这样, 从式(1-5)得

$$\begin{aligned} x_1^{(1)} &= x_1^{(0)} + (x_1^{(0)} - y_1^{(0)})\Delta\xi \\ &= 0.2000 + (0.2000 - 0.1437) \times 0.1 \\ &= 0.2056 \end{aligned}$$

式中,上标(0)表示起始值;上标(1)表示增加 $\Delta\xi$ 后的计算值。取 $\Delta\xi=0.1$ 是合适的,因 x_1 的变化仅为 2.7%。以此类推:

$$x_2^{(1)} = 0.2000 + (0.2000 - 0.2154) \times 0.1 = 0.1985$$

由式(1-6)得

$$x_3^{(1)} = 1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)} = 1 - 0.2056 - 0.1985 = 0.5959$$

再经泡点计算得

$$y^{(1)} = [0.1474, 0.2134, 0.6392]^T \quad \text{和} \quad T^{(1)} = 79.14^\circ\text{C}$$

计算沿 ξ 增加的方向进行至 $\xi=1.0$, 再沿相反方向计算至 $\xi=-1.0$ 。结果列于表 1-1。

表 1-1 例 1-1 的计算结果

ξ	x_1	x_2	y_1	y_2	$T/^\circ\text{C}$
-1.0	0.1515	0.2173	0.1112	0.2367	78.67
-0.9	0.1557	0.2154	0.1141	0.2344	78.71
-0.8	0.1600	0.2135	0.1171	0.2322	78.75
-0.7	0.1644	0.2117	0.1201	0.2300	78.79
-0.6	0.1690	0.2099	0.1232	0.2278	78.83

续表

ξ	x_1	x_2	y_1	y_2	$T/^\circ\text{C}$
-0.5	0.1737	0.2081	0.1264	0.2256	78.87
-0.4	0.1786	0.2064	0.1297	0.2235	78.91
-0.3	0.1837	0.2047	0.1331	0.2214	78.95
-0.2	0.1889	0.2031	0.1365	0.2194	79.00
-0.1	0.1944	0.2015	0.1401	0.2173	79.05
0.0	0.2000	0.2000	0.1437	0.2154	79.07
0.1	0.2056	0.1985	0.1474	0.2134	79.14
0.2	0.2115	0.1970	0.1512	0.2115	79.19
0.3	0.2175	0.1955	0.1550	0.2095	79.24
0.4	0.2237	0.1941	0.1589	0.2076	79.30
0.5	0.2302	0.1928	0.1629	0.2058	79.24
0.6	0.2369	0.1915	0.1671	0.2041	79.41
0.7	0.2439	0.1902	0.1714	0.2023	79.48
0.8	0.2512	0.1890	0.1758	0.2006	79.54
0.9	0.2587	0.1878	0.1804	0.1989	79.61
1.0	0.2665	0.1867	0.1850	0.1973	79.68

按照上述方法可以做出该物系完整的剩余曲线图,如图 1-3 所示。

图 1-3 中剩余曲线上标注的箭头,都从较低沸点的组分或共沸物指向较高沸点的组分或共沸物。这些曲线包括三角形的三个边。该三元物系的所有剩余曲线都起始于异丙醇-苯的共沸物 $D(71.7^\circ\text{C})$ 。其中特殊的一条剩余曲线 DE 终止于另一个共沸物 E ,即正丙醇-苯二元共沸物(77.1°C)。因为该剩余曲线将三角相图分成两个蒸馏区域,故称它为简单蒸馏边界。所有处于蒸馏边界右上方(即 $ADEC$ 区域)的剩余曲线终止于正丙醇顶点 C ,它是该区域内的最高沸点(97.3°C)。所有处于蒸馏边界左下方(即 DBE 区域)的剩余曲线都终止于纯苯的顶点 B ,它是第二蒸馏区域的最高沸点 80.1°C 。若原料组成落在 $ADEC$ 区域内,蒸馏过程液相组成趋于 C 点,蒸馏釜中最后一滴液体是纯正丙醇。位于 DBE 区域的原料蒸馏结果为纯苯(B 点)。蒸馏区域边界(如 DE)均开始和终止于纯组分顶点或共沸物。

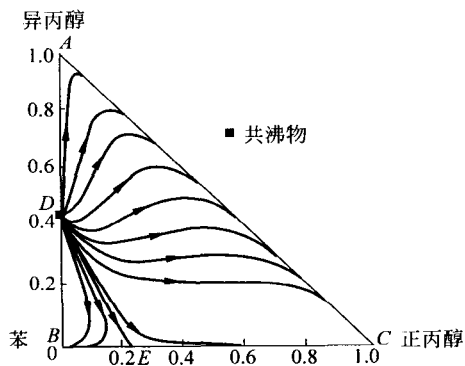


图 1-3 正丙醇(1)-异丙醇(2)-苯(3)三元物系的剩余曲线图

图 1-3 中表示 3 个纯组分的顶点和二元

共沸点是剩余曲线上的特殊点(若有三元共沸物存在,也是特殊点),这些特殊点表示其液相组成变化的推动力为0,即 $dx/d\xi=0$ 。这些特殊点附近剩余曲线的行为与该点的稳定性有关:凡剩余曲线汇聚于某特殊点,则该点称为稳定节点,如图 1-4(a)所示;凡剩余曲线发散于某特殊点,则该点为不稳定节点,如图 1-4(b)所示;当一些曲线汇集于某特殊点,而另一些曲线发散于该点,即在该特殊点附近的剩余曲线是双曲线的,则该点为鞍形点,见图 1-4(c)。按照这些特殊点的定义,对于图 1-3 所表示的三元相图, B、C 两点为稳定节点, D 点为不稳定节点, A、E 两点为鞍形点。在同一蒸馏区域中,剩余曲线簇仅有一个稳定节点和一个不稳定节点。



图 1-4 三元相图中节点的类型

1.1.2 精馏曲线图

对于一个精馏塔,假设每一块塔板为理论板,对从塔顶至第 $n-1$ 块塔板进行物料衡算:

$$L_{n-1}x_{i,n-1} + Dx_{i,D} = V_n y_{i,n} \quad (1-9)$$

式中, $D, x_{i,D}$ ——馏出液的摩尔流率和 i 组分的摩尔组成;

$L_{n-1}, x_{i,n-1}$ ——离开 $n-1$ 板的液相摩尔流率和 i 组分的摩尔组成;

$V_n, y_{i,n}$ ——自 n 板上气相的摩尔流率和 i 组分的摩尔组成。

定义 h 为自塔顶向下的无因次距离,则 $n+1$ 块塔板的微分近似式为

$$\left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{n+1} \approx x_{i,n} - x_{i,n-1} \quad (1-10)$$

重排式(1-9)并代入式(1-10)得

$$\left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{n+1} \approx x_{i,n} - \frac{V_n}{L_{n-1}} y_{i,n} + \frac{D}{L_{n-1}} y_{i,D} \quad (1-11)$$

全回流时, $D=0$ 和 $V_n=L_{n-1}$, 于是式(1-11)变为

$$\left. \frac{dx_i}{dh} \right|_{n+1} \approx x_{i,n} - y_{i,n} \quad (1-12)$$

可以看出,式(1-12)近似为全回流条件下的操作线,其中 h 和 ξ 都为无因次变量。它与式(1-5)具有相同的形式,因此剩余曲线图可近似描述连续精馏塔内全回流条件下的操作线。

在三角相图上可以表示连续精馏塔内在全回流条件下的液相组成分布。该分布曲线称为精馏曲线^[2]。计算可以从任何组成开始,沿塔向下或向上计算均可。假设我们选择自下而上计算,从第一级开始,则塔中任意相邻的两平衡级(j 和 $j+1$)上组分 i 的气、液

相组成在全回流条件下应符合下列操作关系:

$$x_{i,j+1} = y_{i,j} \quad (1-13)$$

离开同一级的组分 i 的气、液相组成符合平衡关系

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (1-14)$$

为计算固定操作压力条件下的精馏曲线,首先假设起始液相组成为 $x_{i,1}$ 。按式(1-14)计算泡点温度,得到第一级的平衡气相组成为 $y_{i,1}$ 。由式(1-13)可知 $x_{i,2} = y_{i,1}$ 。然后重复上述计算过程得到 $x_{i,3}, x_{i,4}$ 等。将所得到的液相组成数据依次绘于三角相图上,得到一条全回流条件下的精馏曲线,如图 1-5 所示。

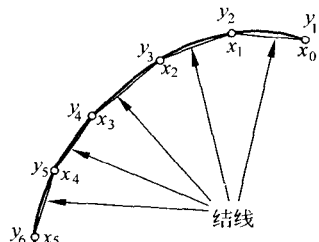


图 1-5 精馏曲线及其结线

例 1-2 计算和绘出精馏曲线,条件同例 1-1^[1]。

解: 计算的起始值为 $x_{1,1} = 0.2000, x_{2,1} = 0.2000, x_{3,1} = 0.6000$ 。从例 1-1,由泡点计算得到

$T_1 = 79.07^\circ\text{C}$; 平衡气相组成 $y_{1,1} = 0.1437, y_{2,1} = 0.2154, y_{3,1} = 0.6049$
由式(1-13)得到

$$x_{1,2} = 0.1437, x_{2,2} = 0.2154, x_{3,2} = 0.6409$$

再计算该液相组成的泡点:

$$T_2 = 78.62^\circ\text{C}; y_{1,2} = 0.1063, y_{2,2} = 0.2360, y_{3,2} = 0.6577$$

继续计算,结果汇总于表 1-2。

表 1-2 例 1-2 的计算结果

平衡级	x_1	x_2	y_1	y_2	$T/^\circ\text{C}$
1	0.2000	0.2000	0.1437	0.2154	79.09
2	0.1437	0.2154	0.1063	0.2360	78.62
3	0.1063	0.2360	0.0794	0.2597	78.29
4	0.0794	0.2597	0.0592	0.2846	78.02
5	0.0592	0.2846	0.0437	0.3091	77.80

将表 1-2 中数据绘于图 1-6,每个点表示一个平衡级,各点之间用直线连接。

精馏曲线的计算比剩余曲线更快些,两者所得到的结果很相近。当使用数值法解例 1-1 时,可将式(1-5)写成差分形式:

$$(x_{i,j+1} - x_{i,j})/\Delta\xi = x_{i,j} - y_{i,j} \quad (1-15)$$

在解例 1-1 时,设 $\Delta\xi = +0.1$,则沿 T 增加的方向计算;设 $\Delta\xi = -0.1$,则沿 T 降低的方向计算。如果选择后者,则与例 1-2 使用的计算方法是一致的,而当设 $\Delta\xi = -0.1$