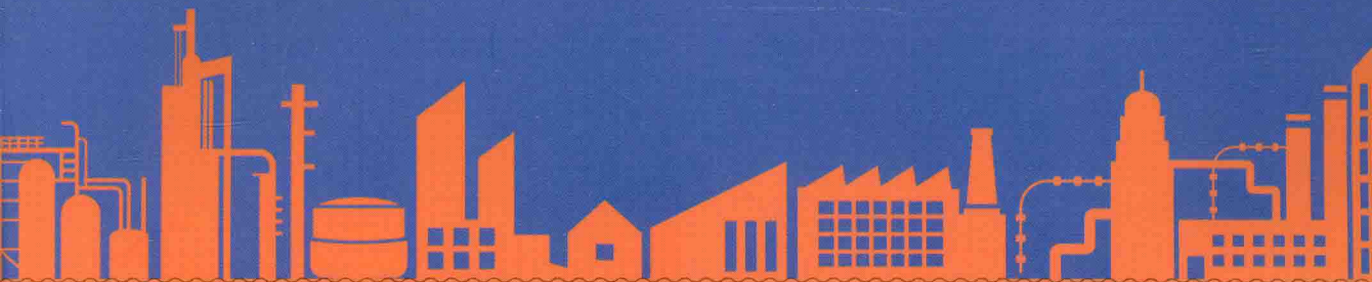




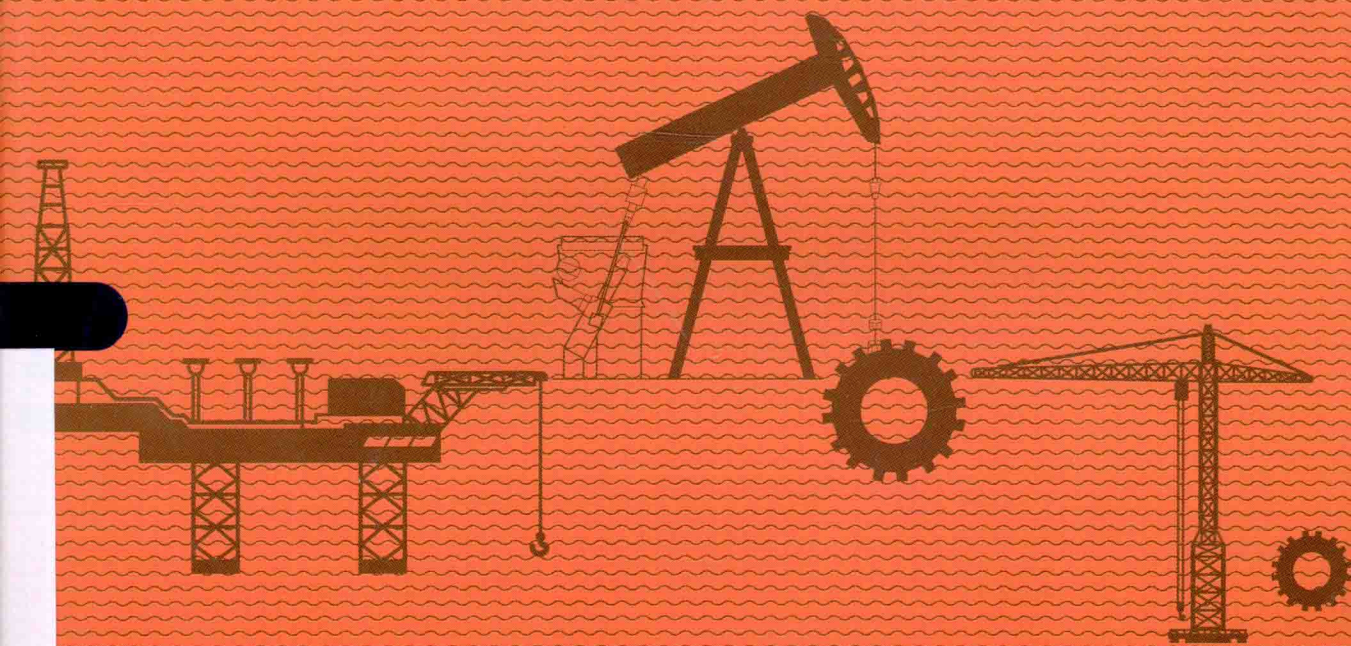
普通高等教育“十一五”国家级规划教材



第三版
下册

化工原理

大连理工大学 编



高等教育出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化工原理

Huagong Yuanli

第三版
下册

大连理工大学 编

高等教育出版社·北京

内容简介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在大连理工大学化工原理教研室编写、高等教育出版社2009年出版的《化工原理》(上、下册,第二版)基础上修订而成的。本书主要介绍化学工程中常见单元操作的基本原理、典型设备及其工艺设计计算。全书分上、下两册出版。上册包括绪论、流体流动基础、流体输送设备、流体与颗粒(床层)的相对运动、传热过程及换热器、蒸发各章;下册包括蒸馏、吸收、气液传质设备、液-液萃取、干燥、膜分离和吸附分离过程各章。本书加强了动量传递、热量传递和质量传递的理论基础,努力与工程实际结合,并介绍了与学科相关的发展前沿,注重培养工程观念及处理工程问题的能力 and 创新意识。

本书可作为化工类及相关专业本科生教材,也可供轻工、石油、食品、制药等专业选用及有关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理.下册/大连理工大学编.--3版.--北京:高等教育出版社,2015.9
ISBN 978-7-04-043161-2

I. ①化… II. ①大… III. ①化工原理-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第140220号

策划编辑 刘佳 责任编辑 刘佳 封面设计 张楠 版式设计 童丹
插图绘制 杜晓丹 责任校对 刘丽娟 责任印制 尤静

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.landrac.com
印 刷	北京凌奇印刷有限责任公司		http://www.landrac.com.cn
开 本	787mm×1092mm 1/16	版 次	2002年12月第1版
印 张	24		2015年9月第3版
字 数	600千字	印 次	2015年9月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	34.90元
咨询电话	400-810-0598		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 43161-00

第三版前言

本书是在大连理工大学编写、高等教育出版社出版的《化工原理》(上、下册)第二版(2009年)和第一版(2002年)基础上修订的,在此对第二版和第一版教材全体编者所付出的辛苦工作表示深深的谢意。同时本书在修订过程中还参考了国内外的许多优秀教材。

本书在修订过程中对第二版教材的部分内容和体系进行了调整,以使其更加适应教育教学改革的需要,满足现代技术人才培养的要求。

全套教材共11章,上册含绪论、流体流动基础、流体输送设备、流体与颗粒(床层)的相对运动、传热过程及换热器、蒸发共5章;下册含蒸馏、吸收、气液传质设备、液-液萃取、干燥、膜分离和吸附分离过程共6章。上册由都健、王瑶主编,其中绪论由都健、匡国柱编写,第1章由王瑶编写,第2章由王瑶、贺高红编写,第3章由董宏光、潘艳秋编写,第4章由都健编写,第5章由刘琳琳、赵毅编写。下册由潘艳秋、贺高红主编,其中第6章由潘艳秋、樊希山编写,第7章由吴雪梅、韩志忠、匡国柱编写,第8章由韩志忠、匡国柱、樊希山编写,第9章由肖武、孙力编写,第10章由姜晓滨、吴雪梅、王瑶编写,第11章由李祥村、贺高红、吴雪梅编写。

本书是大连理工大学化工原理教研室教师多年的教学和科研工作的积累,在编写过程中得到了教研室全体同事及多年来历次参加教材编写教师们的关心和支持,在此一并表示衷心的感谢!

限于作者的水平,书中难免有不妥与错误之处,敬请读者指正。

编者
2015年1月

第二版前言

化工原理课程是化学工程与化工工艺类及相关专业的重要专业基础课。其主要任务是研究化工过程的单元操作基本原理、典型过程设备结构,进行过程工艺设计计算、设备设计或选型和单元过程的操作分析。第二版加强了动量传递、热量传递和质量传递的理论基础,并努力与工程实际结合,提高教材的理论和技术水平,以适应创新人才培养的要求。

大连理工大学从20世纪70年代开始,坚持不懈地进行化工原理课程的教材建设。本书是在大连理工大学编写、高等教育出版社2002年出版的《化工原理》(上册、下册)基础上修订的,在此对第一版教材的全体作者付出的辛苦工作表示深深的谢意。同时在编写过程中参考了国内外的许多优秀教材。

本书在编写过程中努力遵循学科的发展和认识规律,由浅入深,循序渐进,注意基础理论和工程实际的结合,并适当介绍了与学科相关的发展前沿,以满足现代技术人才培养的需要。

全套教材共十二章。上册含绪论、流体力学基础、流体输送设备、流体与颗粒(床层)的相对运动、传热过程及换热器、蒸发共五章;下册含质量传递过程基础、蒸馏、吸收、液-液萃取、传质设备、干燥、膜分离和吸附分离过程共七章。上册由都健、王瑶主编,其中绪论由匡国柱编写,第1章由王瑶编写,第2章由贺高红编写,第3章由董宏光、潘艳秋编写,第4章由都健编写,第5章由赵毅编写。下册由潘艳秋、贺高红主编,其中第6章由匡国柱编写,第7章由潘艳秋、樊希山编写,第8章由韩志忠、匡国柱编写,第9章由孙力编写,第10章由匡国柱、孙力、樊希山编写,第11章由吴雪梅、王瑶编写,第12章由贺高红、吴雪梅编写。

该书是大连理工大学化工原理教研室教师多年的教学和科研工作的积累,在编写过程中得到了教研室的全体同事及多年来历次参加教材编写的教师们的关心和支持。北京化工大学杨祖荣教授在教材审阅中提出许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢!

限于作者的水平,书中难免有不妥与错误之处,敬请读者指正。

编者

2009年5月

第一版前言

化工原理课程是化学工程与化工工艺类及相关专业的重要基础技术课。其主要任务是研究化工过程的单元操作基本原理、典型过程设备结构,进行过程工艺设计计算和设备选型及单元过程的操作分析。本课程在培养从事化工科学研究和工程技术人才过程中发挥着重要的作用。为此,不断改进和建设本课程、结合人才培养和社会生产发展及时充实、调整教学内容,提高教材理论和技术水平,适时编写新教材是十分必要的。

大连理工大学从早期的翻译、编著化工原理到20世纪70年代的自编教材,从80年代参编全国统编教材,到80年代中期再度在校内试用自编教材、90年代正式出版教材至今,长期坚持不懈地进行化工原理课程的教材建设。现又在多年教材建设和教学积累的经验基础上,结合近十年的教学和科研成果编写了《化工原理》(上册、下册)。

该教材在编写中努力遵循认识规律,从学科的特点出发进行编写。注意汲取国内外本学科发展的新成果和现代技术。坚持继承发扬的原则,合理地提升理论基础,强化理论与工程实际的联系,努力创新。

本教材适当地介绍了单元操作的发展和运用,较多地采用工程实例,以计算机为工具,采用现代技术和方法完成本课程的工程设计和过程的模拟与分析。以满足现代技术人才培养的需要。

全套教材共十章。上册含流体流动、流体输送设备、液体流过颗粒床层和流态化、传热、蒸发共五章;下册含蒸馏、吸收、萃取、干燥、膜分离与吸附共五章。上册由王世广主编。参加各章编写的有:袁一、王世广(绪论),王世广(第1章),贺高红(第2章),潘艳秋(第3章),都健(第4章),赵毅(第5章)。下册由樊希山主编。参加各章编写的有:樊希山(第6章),匡国柱(第7章),孙力(第8章),王瑶(第9章),贺高红(第10章)。在本书的编写中,得到了教研室的全体同行们及多年来历次参加教材编写的教师们关心和支持。清华大学蒋维钧教授在教材审阅中提出许多宝贵意见,于此,表示衷心的感谢。限于编者的水平,书中难免有错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

编者

2001年12月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010)58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010)82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

第 6 章 蒸馏	1	6.6.3 多股进料	58
6.1 概述	1	6.6.4 回收塔	59
6.1.1 蒸馏在工业生产中的应用	1	6.6.5 冷回流和塔顶加设部分冷凝器 (分凝器)	60
6.1.2 蒸馏过程的分类及特点	2	6.7 间歇精馏过程	61
6.2 溶液的气液相平衡	3	6.7.1 恒定回流比的间歇精馏	62
6.2.1 气液相平衡与系统自由度	4	6.7.2 恒定馏出液组成的间歇精馏	64
6.2.2 溶液气液相平衡的条件及表达 方法	4	6.8 多组分精馏过程	67
6.2.3 理想体系的气液相平衡关系	5	6.8.1 多组分精馏分离序列的选择	67
6.2.4 非理想体系的气液相平衡关系	15	6.8.2 全塔物料衡算	68
6.3 简单蒸馏和平衡蒸馏	16	6.8.3 多组分精馏过程的回流比	74
6.3.1 简单蒸馏	16	6.8.4 多组分精馏过程的理论板数 计算	75
6.3.2 平衡蒸馏	18	6.8.5 多组分精馏过程的节能技术	80
6.4 精馏过程原理	20	6.9 特殊蒸馏过程简介	85
6.4.1 精馏过程原理	20	6.9.1 恒沸精馏过程	86
6.4.2 精馏过程的物料衡算与热量衡算 ..	23	6.9.2 萃取精馏过程	87
6.4.3 精馏过程衡算关系的求解	31	6.9.3 反应精馏过程	88
6.5 简单塔双组分连续精馏 过程计算	33	6.9.4 加盐精馏和加盐萃取精馏	93
6.5.1 精馏过程的操作线方程	34	6.9.5 分子蒸馏过程	93
6.5.2 进料热状态对精馏过程的影响	35	习题	94
6.5.3 精馏过程理论板数的计算	36	本章符号说明	98
6.5.4 精馏过程回流比的选择	42	参考文献	100
6.5.5 理论板数的简捷算法	46	第 7 章 吸收	101
6.5.6 精馏过程的操作型计算	48	7.1 概述	101
6.5.7 精馏操作过程操作条件的选择与 优化	50	7.1.1 吸收过程及其应用	101
6.5.8 实际塔板数及塔板效率	52	7.1.2 工业吸收过程	102
6.6 复杂塔精馏过程分析	55	7.1.3 吸收过程的分类	103
6.6.1 水蒸气直接加热的精馏	55	7.1.4 吸收剂的选择	103
6.6.2 带侧线采出的精馏	56	7.1.5 吸收过程的技术经济评价	104
		7.2 均相混合物内的质量传递	104

7.2.1 传质的基本方式	105	8.2.2 板式塔内的流体力学性能及 操作限制	172
7.2.2 组分运动速度与传质通量	105	8.2.3 塔板类型	177
7.2.3 分子扩散	107	8.2.4 溢流塔板结构	183
7.2.4 涡流扩散	113	8.2.5 板式塔工艺设计	189
7.3 相际间质量传递	114	8.3 填料塔	205
7.3.1 相际传质的应用	114	8.3.1 主要塔内件简介	205
7.3.2 气液相平衡	114	8.3.2 填料塔的流体力学性能	215
7.3.3 对流传质	117	8.3.3 填料塔的传质性能	219
7.3.4 相际传质速率方程	121	8.3.4 填料塔工艺设计简介	222
7.3.5 相界面浓度及传质推动力	122	本章符号说明	224
7.3.6 传质速率方程的其他形式	123	第9章 液-液萃取	225
7.3.7 相际传质速率分析	124	9.1 萃取过程概述	225
7.3.8 传质单元法和平衡级法	126	9.1.1 萃取过程原理	225
7.4 低浓度气体吸收	127	9.1.2 萃取过程的分类与应用	226
7.4.1 低浓度气体吸收过程的特点	128	9.2 液液相平衡关系	227
7.4.2 吸收过程的数学描述	129	9.2.1 三角形坐标和杠杆定律	228
7.4.3 传质单元数的计算	134	9.2.2 三角形相图	230
7.4.4 理论级法在气体吸收过程计算 中的应用	139	9.2.3 分配曲线及分配系数	233
7.4.5 吸收过程几个关键参数的选取	142	9.3 部分互溶物系的萃取	235
7.5 高浓度气体吸收	147	9.3.1 单级萃取	235
7.5.1 高浓度气体吸收的特点	147	9.3.2 多级错流萃取	239
7.5.2 高浓度气体吸收的计算	148	9.3.3 多级逆流萃取	241
7.6 多组分吸收过程	153	9.3.4 微分接触式逆流萃取	248
7.6.1 多组分吸收的特点	153	9.4 完全不互溶物系萃取	250
7.6.2 多组分吸收的计算	154	9.4.1 单级萃取	250
7.7 化学吸收	154	9.4.2 多级错流萃取	251
7.7.1 化学吸收的数学描述	156	9.4.3 多级逆流萃取	254
7.7.2 化学吸收传质高度的计算	159	9.5 萃取剂的选择和其他萃取过程 简介	258
7.8 解吸	160	9.5.1 萃取剂的选择	258
7.8.1 气提解吸法	160	9.5.2 其他萃取过程简介	260
7.8.2 其他解吸方法	162	9.6 浸取和超临界萃取	261
习题	163	9.6.1 浸取	261
本章符号说明	168	9.6.2 超临界萃取	261
第8章 气液传质设备	170	9.7 液-液传质设备	265
8.1 气液传质设备概述	170	9.7.1 混合-澄清槽	265
8.2 板式塔	171	9.7.2 塔式萃取设备	266
8.2.1 板式塔结构	171		

9.7.3 离心萃取器	269	习题	333
9.7.4 萃取设备的选择	271	本章符号说明	336
习题	272	参考文献	337
本章符号说明	275	第 11 章 膜分离和吸附分离过程	338
参考文献	275	11.1 概述	338
第 10 章 干燥	277	11.2 膜分离	338
10.1 干燥过程概述	277	11.2.1 膜的定义和分类	339
10.1.1 物料干燥过程的应用	277	11.2.2 膜分离过程	340
10.1.2 干燥过程分类	277	11.2.3 膜的形态结构	342
10.1.3 对流干燥过程原理	278	11.2.4 反渗透与纳滤	344
10.2 干燥介质	279	11.2.5 超过滤与微孔过滤过程	347
10.2.1 常用干燥介质简介	279	11.2.6 渗析和电渗析	349
10.2.2 湿空气的状态参数	279	11.2.7 气体膜分离过程	350
10.2.3 湿空气的湿球温度	282	11.2.8 渗透蒸发过程	352
10.2.4 湿空气的湿度图	284	11.2.9 其他膜过程	354
10.3 物料干燥过程的相平衡	288	11.3 吸附	355
10.3.1 湿物料中湿含量的表示方法	288	11.3.1 固体表面上的吸附作用	356
10.3.2 湿分在气-固相之间的相平衡	288	11.3.2 吸附分离过程的分类	356
10.4 干燥过程速率	292	11.3.3 吸附剂	357
10.4.1 影响干燥过程速率的因素	292	11.3.4 吸附分离的应用	359
10.4.2 干燥曲线及干燥速率曲线	292	本章符号说明	360
10.4.3 湿分在物料内的传递机理	296	参考文献	360
10.5 干燥过程计算	297	附录	361
10.5.1 干燥过程的物料衡算	297	附录 A 部分体系的气液平衡数据	361
10.5.2 干燥过程的热量衡算	299	附录 B 部分物质的安托因常数	362
10.5.3 干燥时间计算	303	附录 C 气体的扩散系数	363
10.6 干燥设备	312	附录 D 部分气体稀水溶液的亨利 系数	365
10.6.1 工业上常用的对流干燥器	313	附录 E 部分气体在水中的溶解度	366
10.6.2 其他类型的干燥技术及干燥器	320	附录 F 某些三元物系的液液平衡 数据	368
10.6.3 干燥器的选择	326		
10.6.4 干燥器设计简介	327		

第 6 章

蒸 馏

6.1 概述

6.1.1 蒸馏在工业生产中的应用

在化工生产过程中,常常需要将原料、中间产物或粗产物进行分离,以获得符合工艺要求的产品。蒸馏作为化工生产中的典型分离方法,是分离均相液体混合物的典型单元操作,应用最为广泛。例如,石油炼制工业应用蒸馏方法将原油裂解后的混合物分离成汽油、煤油、柴油和润滑油等不同沸程的产品;石油化工工业以石油炼制获得的石脑油和轻柴油等为原料,通过热裂解获得含乙烯、丙烯和丁二烯等原料的混合气体,再经过冷却、加压和深冷后,采用蒸馏方法从中分离出乙烯、丙烯和丁二烯等重要化工原料,并以此为原料合成其他化工原料和产品,形成了当今的乙烯工业;又如,工业生产中常需要纯度较高的氧气和氮气等,常规方法是将空气加压和深冷后,采用蒸馏的方法进行分离,获得所需的氧气、氮气及氢气。此外,蒸馏方法还在食品加工及医药生产等工业领域中得到了广泛的应用。

蒸馏分离的依据,是根据溶液中各组分挥发度(或沸点)的差异,使其中各组分得以分离。溶液中较易挥发的组分称为易挥发组分 A(或轻组分),较难挥发的组分称为难挥发组分 B(或重组分)。例如在容器中将乙醇和水形成的溶液加热使之部分汽化,形成气液两相。当气、液两相趋于平衡时,由于乙醇的挥发性能比水强(即乙醇的沸点较水低),气相中乙醇的含量必然较原来溶液的高。将蒸气引出并全部冷凝后,即可得到含乙醇浓度较高的液体。而残留在容器中的液体,乙醇的含量比原来溶液的低,即其中水的含量比原来溶液的高。这样,原溶液就得到了初步的分离。同理,若将以上获得的气相在冷凝器中部分冷凝,由于水难挥发,则水相对乙醇更多地转移到液相中,而气相中乙醇的含量相对原气相有所增加,也即原气相得到了初步的分离。若多次进行上述分离过程(部分汽化和部分冷凝),即可获得较纯的乙醇和水。图 6.1.1 即为实现这一部分汽化分离过程的流程图。由于 A 组分比 B 组分容易挥发,所以 A 组分相对 B 组分更多地向气相中转移。获得

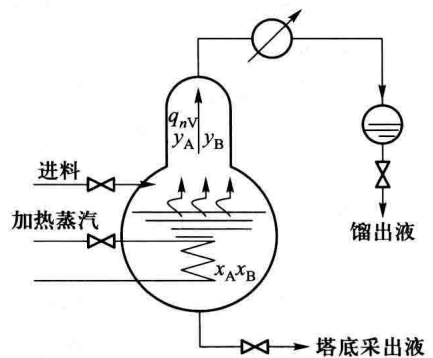


图 6.1.1 简单蒸馏过程

的气相组成 y_A, y_B 与容器内液相组成 x_A, x_B 存在以下关系:

$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$$

或

$$y_A > y_B \quad (6.1.1)$$

由此可见,通过部分汽化或部分冷凝可使液相(或气相)混合物得到一次分离。然而,仅有一次部分汽化(或部分冷凝)使混合物分离的程度十分有限。为了获得更高分离,必须进行多次部分汽化和多次部分冷凝。

由以上分析可知,采用蒸馏方法分离混合物的必要条件,一是通过加热或冷却冷凝方法使混合物形成气、液两相共存的体系,可为相际传质提供必要的条件;二是混合物中各组分之间挥发能力要存在足够大的差异,以保证蒸馏过程的传质推动力。否则,不宜采用蒸馏方法进行分离。

由于蒸馏技术比较成熟,易于实现不同物系及不同程度的分离,同时完成以上分离所需的设备、能源及过程控制方法也较容易获得。因此,在选择混合物分离方法时,一般优先考虑蒸馏方法。当蒸馏方法不太适宜时,再选择其他的分离方法。

6.1.2 蒸馏过程的分类及特点

(1) 蒸馏过程的分类 工业上,蒸馏操作可按以下几种方法分类:

① 按蒸馏操作方式分类 可分为简单蒸馏、平衡蒸馏(闪蒸)、精馏和特殊蒸馏等。简单蒸馏和平衡蒸馏为单级蒸馏过程,常用于混合物中各组分的挥发度相差较大、对分离要求又不高的场合;精馏为多级蒸馏过程,适用于难分离物系或对分离要求较高的场合;特殊蒸馏适用于某些普通精馏难以分离或无法分离的物系。工业生产中以精馏的应用最为广泛。

② 按蒸馏操作流程分类 可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。间歇蒸馏为非稳态操作过程,具有操作灵活、适应性强等优点,主要应用于小规模、多品种或某些有特殊要求的场合;连续蒸馏为稳态操作过程,具有生产能力大、产品质量稳定、操作方便等优点,主要应用于生产规模大、产品质量要求高的场合。

③ 按物系中组分的数目分类 可分为双组分蒸馏和多组分(三组分及三组分以上)蒸馏。工业生产中,绝大多数为多组分蒸馏,但由于双组分蒸馏的原理及计算原则同样适用于多组分蒸馏,只是在处理多组分蒸馏过程时更为复杂些,因此常以双组分蒸馏为基础。

④ 按操作压力分类 可分为加压、常压和减压蒸馏。若混合物在常压下为气态(如空气、石油气)或常压下泡点为室温,常采用加压蒸馏;若混合液在常压下的泡点为室温至 150℃ 左右,一般采用常压蒸馏;对于常压下泡点较高或热敏性混合物(高温下易发生分解、聚合等变质现象),宜采用减压蒸馏,以降低操作温度。操作压力的选择通常还与蒸馏装置的上、下工序相关联,或受节能方案的影响。

(2) 蒸馏过程的特点 蒸馏是目前应用最广的一类分离均相液体混合物的方法,具有如下特点:

① 通过蒸馏分离可以直接获得所需要的产品。而吸收、萃取等分离方法,由于有外加的溶剂,需进一步使所提取的组分与外加组分再行分离,因而蒸馏操作流程通常较为简单。

② 蒸馏分离的适用范围广,它不仅分离液体混合物,而且可用于气态或固态混合物的

分离。例如,可将空气加压液化,再用蒸馏方法获得氧、氮等产品;再如,脂肪酸的混合物,可通过加热使其熔化,并在减压下建立气、液两相系统,用蒸馏方法进行分离。

③ 蒸馏过程适用于各种组成混合物的分离,而吸收、萃取等操作,只有当被提取组分浓度较低时才比较经济。

④ 蒸馏操作是通过对混合液加热建立气、液两相体系的,所得到的气相还需要再冷凝液化。因此,蒸馏操作耗能较大。蒸馏过程中的节能是个值得重视的问题。

本章主要以双组分混合物的蒸馏为基础,建立蒸馏过程的基本概念和基本原理,提出描述蒸馏过程的基础模型,并选择适宜的求解方法,完成蒸馏过程的设计计算和对蒸馏操作过程的初步分析诊断。此外,本章还介绍多组分蒸馏的特点和基本计算方法,讨论多组分蒸馏的部分工程实际问题,以及复杂塔和特殊蒸馏的特点,为其在化工生产上的应用奠定基础。

6.2 溶液的气液相平衡

蒸馏过程是在气、液两相间进行传质的过程,传质过程的极限状态是气、液两相达到传质的相平衡。所谓相平衡是混合物或溶液形成若干相,这些相保持着物理平衡共存状态。从热力学角度看,是整个体系的自由能处于最小的状态,从动力学角度看,是相间表观传递速率为零的状态。平衡状态下各组分在各相的含量(摩尔分数等)之间构成的函数关系称为该组分在此条件下的相平衡关系。相平衡关系取决于体系的热力学性质,是蒸馏过程的热力学基础和基本依据。由于各组分的热力学性质不同,在与其他组分混合时,同类分子间及不同类分子间作用不同,从而表现出不同的特点。若同类及不同类分子间作用完全相同,则在混合时,不会产生体积变化和热效应,在整个浓度范围内服从拉乌尔(Raoult)定律,称这种溶液为理想溶液。否则为非理想溶液。

现按形成混合物所表现的不同的气液相平衡特点进行分类。

(1) 气相是理想气体混合物,液相是理想溶液,称此体系为完全理想系或理想体系。实际上这种体系不存在或极少存在,只有在低压下和两种分子结构十分相近的溶液才比较接近此体系。例如苯、甲苯及 0.2 MPa(绝压)以下的轻烃混合物,在工程上按完全理想体系处理是可行的。

(2) 液相是理想溶液,气相也是理想溶液,但不是理想气体的混合物,即气相是非理想气体的理想混合,不服从道尔顿(Dalton)定律而服从路易斯-兰德尔(Lewis-Randall)逸度法则:

$$f_i^N = y_i f_i^\ominus$$

式中, f_i^\ominus ——组分 i 的气相标准态逸度;

f_i^N ——组分 i 的气相逸度。

在中压[1.5~2.0 MPa(绝压)]条件下,轻烃类混合体系属于此类。

(3) 气相属理想气体或接近理想气体混合物,而液相为非理想溶液。在低压下,大部分体系属于此类,例如醇、醛、酮和水的体系等。

(4) 气、液两相均为非理想溶液。例如高压下轻烃类,以及其他化学结构不相同物质的混合物属于此体系。

由此可见,气液平衡体系的分类既与体系的压力相关,又与混合物组分的化学结构相联系。

6.2.1 气液相平衡与系统自由度

体系相平衡状态的确定,取决于体系的自由度。根据相律,相平衡体系的自由度 F 可表示为

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

式中, C ——组分数;

Φ ——相数。

自由度 F 是自身变化不影响体系平衡的独立变量数。这里独立变量含体系的温度、压力和两相的组成。蒸馏过程存在气、液两相,所以体系平衡的自由度 $F = C - 2 + 2 = C$ 。例如,体系混合物组分数为 5,其自由度为 5,若规定液相 4 个组分的组成及体系压力,则该体系平衡关系被确定。可由此条件计算泡点及呈平衡的气相组成。同理,规定 4 个气相组成及体系压力,即可求得相应露点及呈平衡的液相组成。显然,对双组分混合物,其自由度为 2,故只需规定体系压力及某一相中的一个组成,该体系平衡状态就唯一确定下来,通过计算可求得该条件下的温度及互呈平衡的气、液相的组成。

体系在一定温度和压力条件下的相平衡关系通常通过实验方法测定,也可通过一定条件下的相平衡数据建立统计数学模型,以推算其他条件下的平衡数据。此外,还可根据热力学理论建立热力学方程,根据实验数据来求回归方程中的热力学参数,推算该物系适用范围内的平衡数据,以便采用计算机对过程进行严格的模拟计算,这已在现代化工计算中得到广泛应用。

6.2.2 溶液气液相平衡的条件及表达方法

相平衡热力学关系是建立在化学势概念上的,一个多组分体系达相平衡的条件是:所有各相的温度、压力及每一个组分的化学势相等。而化学势在工程上没有直接的物理真实性,难以使用,故采用路易斯提出的等价化学势的物理量——逸度。逸度具有压力单位,在理想气体混合物中,每个组分的逸度等于其分压。所以,从物理意义上讲,将逸度视为热力学压力较为方便。在实际混合物中,逸度可视为修正非理想溶液组分的分压。体系气液相平衡条件可表示如下:

$$\begin{aligned} T_L &= T_V \\ p_L &= p_V \\ \mu_i^L &= \mu_i^V \quad i = 1, 2, \dots, C \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

式中, T_V, T_L ——气、液相温度, K;

p_V, p_L ——气、液相压力, Pa;

μ_i^L, μ_i^V ——气、液相中组分 i 的化学势;

C ——组分数。

气、液两相中任意组分的化学势可表示为

$$\mu_i^V = \mu_i^{\ominus V} + RT \ln \left(\frac{f_i^V}{f_i^{\ominus V}} \right) \quad (6.2.2)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{\ominus L} + RT \ln \left(\frac{f_i^L}{f_i^{\ominus L}} \right) \quad (6.2.3)$$

$$\mu_i^{\ominus V} - \mu_i^{\ominus L} = RT \ln \frac{f_i^{\ominus V}}{f_i^{\ominus L}} \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (6.2.4)$$

联立式(6.2.1)至式(6.2.4),可得以下气液平衡时的关系:

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (6.2.5)$$

由式(6.2.5)可见,物系气、液两相达到平衡时,各组分在两相中的逸度相等。其逸度分别表示为

$$f_i^V = \phi_i y_i p \quad (6.2.6)$$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{\ominus} \quad (6.2.7)$$

联立式(6.2.5)、式(6.2.6)及式(6.2.7)得

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^{\ominus} \quad (6.2.8)$$

即

$$y_i = \frac{\gamma_i f_i^{\ominus}}{\phi_i p} \cdot x_i$$

或

$$y_i = K_i x_i \quad (6.2.9)$$

上式中,

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^{\ominus}}{\phi_i p} \quad (6.2.10)$$

以上各式中, $\mu_i^{\ominus V}, \mu_i^{\ominus L}$ ——组分 i 的气、液相标准态化学势;

$f_i^{\ominus V}, f_i^{\ominus L}$ ——组分 i 的气、液相标准态逸度;

f_i^V, f_i^L ——组分 i 的气、液相逸度;

ϕ_i ——组分 i 的逸度系数;

γ_i ——组分 i 的活度系数;

K_i ——组分 i 的气液相平衡常数;

x_i ——组分 i 的液相摩尔分数;

y_i ——组分 i 的气相摩尔分数;

p ——体系的总压。

式(6.2.7)中的 f_i^{\ominus} 为组分 i 的标准态逸度,通常取纯 i 组分在溶液温度和压力下的逸度,对不凝组分,则取另一种标准态逸度。

式(6.2.8)或式(6.2.9)是描述体系的相平衡关系式,用该式可表示不同体系的相平衡关系。可见确定平衡关系的关键是如何求取各组分的逸度系数及活度系数。

6.2.3 理想体系的气液相平衡关系

对于理想体系,其气相符合道尔顿分压定律,液相服从拉乌尔定律。尽管此体系实际上不存在或少有,但对研究实际混合物或溶液相平衡关系却十分有意义。

理想体系的气液相平衡关系可采用不同方法进行描述,现分别介绍如下。

(1) 平衡常数法 采用式(6.2.9)形式描述体系气液相平衡关系的方法,称之为平衡常数法。

式中的平衡常数 K_i 反映了组分的挥发能力, K_i 值越大, 说明组分 i 的挥发能力越强。在描述平衡常数 K_i 的式(6.2.10)中, 活度系数 γ_i 及逸度系数 ϕ_i 是描述实际体系偏离理想体系程度的参数。对理想体系, 式(6.2.8)中活度系数、逸度系数及逸度分别为

$$\gamma_i = 1.0 \quad \phi_i = 1.0 \quad f_i^\ominus = p_i^\ominus$$

式(6.2.8)则可化简为

$$y_i = \frac{p_i^*}{p} \cdot x_i \quad \text{或} \quad y_i = K_i x_i \quad (6.2.11)$$

式中,

$$K_i = \frac{p_i^*}{p} \quad i = 1, 2, \dots, C$$

式(6.2.11)中组分 i 的饱和蒸气压可由安托因(Antoine)方程确定, 如:

$$\ln p_i^* = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (6.2.12)$$

式(6.2.12)中 A_i , B_i 及 C_i 为组分 i 的安托因常数, 均可在相关化工手册上查得, 需要注意的是安托因方程的使用条件和公式中变量的单位。由安托因方程可见, 理想体系的相平衡常数仅与体系的温度有关。应用以上相平衡关系所确定的互呈平衡的气、液相组成 y_i, x_i , 必符合归一定理, 即

$$\sum_{i=1}^C x_i = 1.0 \quad (6.2.13)$$

$$\sum_{i=1}^C y_i = 1.0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, C \quad (6.2.14)$$

式中, x_i ——液相组分 i 的摩尔分数;

y_i ——气相组分 i 的摩尔分数。

利用式(6.2.11)至式(6.2.14)可计算体系在操作条件下的泡点和露点。

① 泡点的计算 当给定体系的操作压力 p 及液相的组成 x_i 时, 即可求该体系在压力 p 下的泡点 t_b 。对于理想体系, 其泡点 t_b 应在混合物中各纯组分的最高与最低沸点之间。为此, 首先在最重及最轻组分沸点间设定泡点初值 t_b , 然后由安托因方程(6.2.12)计算各组分饱和蒸气压 p_i^* , 再根据求得的 p_i^* 及操作压力 p 确定各组分的相平衡常数 K_i , 进而由相平衡关系式(6.2.11)计算与 x_i 呈平衡的气相组成 y_i 。所得气相组成 y_i 必须满足归一定理:

$$\begin{aligned} \sum y_i &= \sum K_i x_i = 1 \\ &= K_1 x_1 + K_2 x_2 + \dots + K_C x_C = 1 \end{aligned}$$

或

$$f_n = \sum K_i x_i - 1 = 0 \quad (6.2.15)$$

式(6.2.15)为迭代求目标函数或泡点的计算公式。当计算出的气相组成 y_i 使目标函数式(6.2.15)达到规定的精度 f_n , 如 $f_n < \varepsilon$ (ε 为误差值, 如 $\varepsilon = 10^{-3}$), 则计算之初设定的 t_b 即为所求泡点 t_b 。若迭代精度不满足要求, 则应重新设定 t_b 的初值, 返回迭代计算, 直至满足目标函数规定的精度要求。具体迭代计算步骤如图 6.2.1 所示, 图中的 f'_n 为目标函数对变量温度 T 的导数。

② 露点的计算 当给定系统压力 p 及气相组成 y_i 时, 即可确定该体系的露点 t_d 及平衡液相

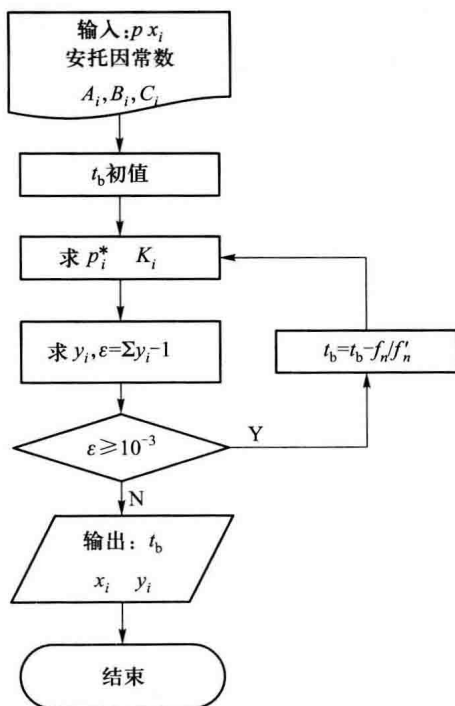


图 6.2.1 泡点计算框图

组成 x_i 。由式(6.2.11)及式(6.2.14)可导出露点计算公式:

$$\sum_{i=1}^c x_i = \sum_{i=1}^c y_i / K_i = \frac{y_1}{K_1} + \frac{y_2}{K_2} + \cdots + \frac{y_c}{K_c} = 1 \quad (6.2.16)$$

或目标函数 f_n :

$$f_n = \sum_{i=1}^c y_i / K_i - 1 = 0 \quad i=1, 2, \dots, C \quad (6.2.17)$$

同理,计算时先设定温度 t_d 初值,即可由式(6.2.12)计算 p_i^* ,再由式(6.2.11)求得 x_i ,然后通过目标函数式(6.2.17)进行检验,如果计算结果达到了精度要求,则所假设的 t_d 为所求露点,否则,返回迭代计算。具体计算过程及步骤,可参考图 6.2.1 的泡点计算框图自行设计。

双组分理想体系的相平衡关系计算过程可做以下简化:由 A, B 组分组成双组分混合物,气、液两相平衡时组分分压 p_i 及其液相组成 x_i 的关系,可直接由拉乌尔定律及道尔顿定律表示:

$$p_A = p_A^* x_A \quad (6.2.18)$$

$$p_B = p_B^* x_B \quad (6.2.19)$$

$$p = p_A + p_B \quad (6.2.20)$$

或

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B \quad (6.2.21)$$

式中, p_A, p_B —— A, B 组分在气相中的平衡分压;

p_A^*, p_B^* —— 操作条件下 A, B 纯组分饱和蒸气压;

x_A, x_B —— 液相中 A, B 组分的摩尔分数。