

高等学校教学参考书

基本有机化学工程

中 册

天津大学基本有机化工教研室编

人 民 教 育 出 版 社

DF 39/30
高等学校教学参考书

基本有机化学工程

中 册

天津大学基本有机化工教研室编



人民教育出版社

基本有机化学工程

中 册

天津大学基本有机化工教研室编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

1977年8月第1版 1978年6月第2次印

书号 15012·029 定价 1.35 元

目 录

(中册)

第六章 二组分溶液的精馏

§ 6-1 精馏的基本原理.....	1	§ 6-5 回流比及其确定.....	25
§ 6-2 二组分溶液连续精馏操作的分析.....	11	§ 6-6 连续精馏装置的热量衡算.....	31
§ 6-3 理论塔板数的确定.....	16	§ 6-7 几种特殊情况的计算.....	35
§ 6-4 实际塔板数的确定.....	23	§ 6-8 气-液平衡数据的计算.....	40

第七章 多组分溶液的精馏

§ 7-1 多组分溶液精馏方案的选择.....	54	§ 7-4 最小回流比的计算.....	86
§ 7-2 多组分溶液的气-液平衡.....	58	§ 7-5 理论塔板数的确定.....	89
§ 7-3 多组分溶液精馏的物料分布预计.....	77		

第八章 特殊精馏

§ 8-1 共沸现象.....	107	§ 8-3 共沸精馏.....	116
§ 8-2 二组分非均相共沸物的精馏.....	112	§ 8-4 萃取精馏.....	124

第九章 精馏设备及其计算

§ 9-1 精馏塔的分类.....	136	§ 9-4 精馏设备的选用.....	178
§ 9-2 板式塔的设计.....	146	§ 9-5 精馏塔的辅助结构.....	179
§ 9-3 填料塔的设计.....	170	§ 9-6 精馏塔的附属设备.....	184

第十章 气体的吸收

§ 10-1 气体在液体中的溶解度.....	192	§ 10-4 化学吸收计算举例.....	232
§ 10-2 吸收塔的计算.....	201	§ 10-5 多组分吸收.....	239
§ 10-3 非等温吸收计算举例.....	228		

第十一章 液-液萃取

§ 11-1 液-液萃取流程.....	246	§ 11-4 萃取过程的计算.....	252
§ 11-2 萃取过程的相平衡.....	247	§ 11-5 萃取设备简介.....	258
§ 11-3 萃取操作的基本原理.....	249		

第十二章 轻烃的分离

§ 12-1 裂解气的分离.....	263	§ 12-2 C ₄ 馏份的分离.....	279
--------------------	-----	----------------------------------	-----

附录.....	287
---------	-----

第六章 二组分溶液的精馏

在基本有机化学工业中,原料、中间产物或粗产品常常是由若干个组分所组成的混合物。粗产品中的杂质(即我们所不希望存在的组分)应该加以分离,制成合格的产品,这是很明显的。而且基本有机化工的特点之一是很多产品为合成高分子化合物所用的单体,某些杂质的允许含量常常只有几个ppm(百万分之几),因此,对分离提出的要求还是很高的。至于原料或中间产物,要求达到一定的纯度,这在基本有机化工中也很突出,因为基本有机化工所用的原料多是烃类的混合物,如果把这样的混合物直接用来合成,一般总是使反应变得复杂,副反应很多,以致粗产品的精制任务很繁重,因此不如在反应之前把原料加以精制,可使产品容易得到,经济上也更合理。如果原料中某些组分的存在会使反应所用的催化剂中毒时,则把这些不希望存在的组分加以分离的必要性就变得更为明显了。总之,基本有机化工生产中,分离操作是十分重要的一环。基本有机化工的发展也推动了分离操作在理论和实践上的进展。

分离操作可以用物理方法、化学方法,当然也还有化学、物理结合起来的方法。属于物理方法的主要有:精馏、吸收、萃取、吸附、结晶等。其中精馏、吸收和萃取在基本有机化工中用得最多。这些方法都是利用混合物中各组分某一物理性质的不同而进行的分离操作。其中,精馏便是利用混合液中各组分具有不同的挥发度,即在同一温度下各组分的蒸汽压不同的性质,而实现液体混合物的分离操作。

精馏过程的实质是液相中的轻组分转入气相,而气相中的重组分则进入液相,即在两相中发生物质传递的过程,是传质过程的一种。

溶液中组分的数目可以是两个或两个以上。实际工业生产中,只有两个组分的溶液不多,大量需分离的溶液往往是多组分溶液。多组分溶液的精馏在基本原理方面和二组分溶液的精馏是一样的。在本章中先讨论较为简单的二组分溶液的精馏,着重弄清精馏的基本概念,然后再以此为基础,进一步研究较为复杂的多组分溶液的精馏和其它形式的特种精馏操作。

在实际生产中,精馏操作可分间歇操作与连续操作。在基本有机化工生产中,主要的是使用连续操作;在个别特殊情况下,例如小规模的生产、实验室工作等,才用到间歇操作。因此,我们以后所讨论的都是指连续操作的稳定状态。

§ 6-1 精馏的基本原理

目前,工业上一般所采用的连续精馏装置的流程如图6-1所示,其中最主要的设备是精馏塔。精馏塔可以由若干块塔板重叠组成的所谓板式塔(图6-1所示),也可以是充满填料的所谓填料塔。要分离的原料经过预热达到一定温度后,进入塔中,由于溶液各组分的沸点不同,沸

• 1 •

1103715

点低的组分(易挥发组分)较易汽化而往上走, 沸点高的组分则更多地随液体往下流。下流的液体到塔底后, 有一部分被连续地引出成为塔釜产品; 有一部分在再沸器(或称蒸馏釜)中被载热体加热汽化后又返回塔中。塔顶上升的蒸汽在冷凝器中被冷凝成为液体, 一部分成为塔顶产品连续引出, 一部分则又返回塔内, 称为回流液。

为什么在精馏塔中可以把原料溶液分成以易挥发组分为主的塔顶产品和以难挥发组分为主的塔釜产品呢? 为什么从塔顶出来的蒸汽经冷凝后又有一部分返回塔里去呢? 为什么从塔底出来的液体除了一部分引出做为塔釜产品外, 有一部分需要在再沸器里汽化后返回塔里去? 要弄清楚这些问题, 就得先从溶液的气-液相平衡开始讨论。

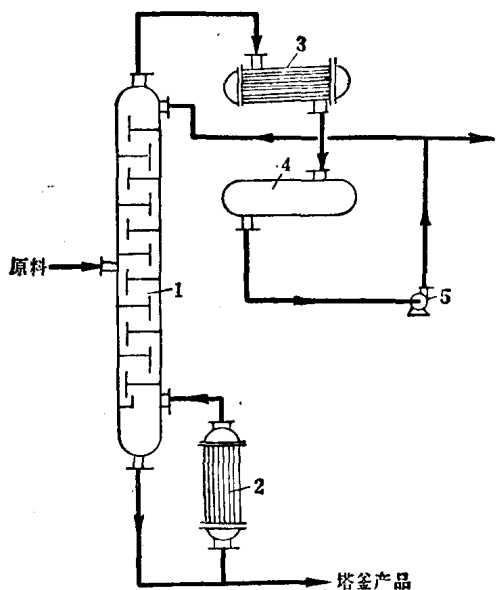


图 6-1 连续精馏装置的流程

1—精馏塔; 2—再沸器; 3—冷凝器; 4—回流罐; 5—泵

一、二组分溶液的气-液相平衡

图 6-2 为一种气-液平衡测定仪。将一定组成的溶液加入釜中, 使液面达釜高的五分之一左右。釜底用电炉或煤气炉加热。因加热而产生的溶液蒸汽将系统中的空气通过放空口 5 排出。待空气排尽后, 就关闭放空口 5。釜中蒸发的蒸汽由进口 9 进入蒸汽管中, 然后抵达冷凝器, 在此全凝后, 凝液流入接受器 2, 再经 U 形管返回釜中。如此循环一定时间后(1~2 小时左右), 温度计及压力计的读数均维持恒定, 说明该系统气-液两相已处于平衡状态。可记下平衡温度与平衡压力, 并由两个取样口分别取样测定其组成。由取样口 3 取出的样品代表平衡液相的组成, 由取样口 4 取出的样品代表平衡气相的组成。若再将另一不同组成的溶液装入釜中, 则用同样方法可测得另一组气-液平衡数据。表 6-1 便是用不同浓度的苯-甲苯溶液, 在恒压(760 毫米汞柱)下所测得的一系列气-液平衡数据。

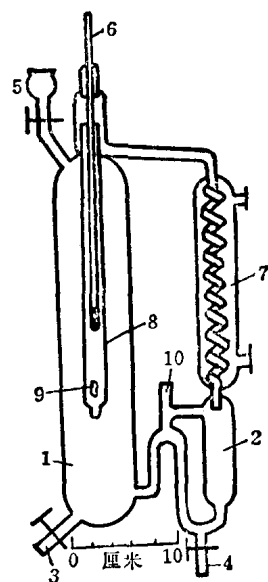


图 6-2 气-液平衡测定仪

1—釜; 2—接受器; 3, 4—取样口; 5—放空口; 6—温度计; 7—冷凝器; 8—蒸汽管; 9—进口; 10—测压计连接口

由表 6-1 可看出: 在一定压力下, 溶液气-液平衡的温度与其组成有关。高沸点组分的含量越高(在苯-甲苯系统中, 甲苯是高沸点组分), 平衡温度越高。与纯物质的气-液平衡相比较, 溶液气-液平衡的一个特点是: 互成平衡的气相浓度与液相浓度是不相等的。一般,

表 6-1 苯-甲苯气-液平衡数据

液相组成 x_a^* (苯的分子分数)	气相组成 y_a (苯的分子分数)	温度 t (°C)	压力 P (毫米汞柱)
0.0	0.0	110.7	760
0.107	0.219	105.9	760
0.207	0.381	101.9	760
0.303	0.509	98.4	760
0.393	0.609	95.4	760
0.486	0.696	92.6	760
0.578	0.769	90.0	760
0.673	0.835	87.5	760
0.773	0.893	85.1	760
0.875	0.945	82.8	760
1.000	1.000	80.2	760

注*：对二组分溶液来说，组成 x 或 y 如不注明是哪一个组分时，通常是指易挥发组分的含量。在本章及以后的讨论中均采用这一惯例。

气相中低沸点组分的含量高于它在液相中的数值。对于纯物质的气-液相平衡，我们把一定压力下的平衡温度称为该压力下的沸点或冷凝点。但对溶液的相平衡，我们把平衡温度，例如表 6-1 中的 101.9°C，称为在该压力下气相 $y_a = 0.381$ 的露点温度，或液相 $x_a = 0.207$ 的泡点温度。对于同一浓度的气相和液相来说，露点温度和泡点温度一般是不相等的。若以温度为纵坐标，组成 x 或 y 为横坐标，将表 6-1 的数据标绘成曲线，则可得图 6-3 所示的温度-组成图 ($t-x-y$ 图)。不同的系统有不同的温度-组成图。

图 6-3 中上面的一条曲线是不同浓度气相的露点线 (亦称气相线)，下面的一条曲线则是不同浓度液相的泡点线 (亦称液相线)。纯物质的泡点 (即沸点) 和露点 (即冷凝点) 是同一个数值，所以图上露点线与泡点线的两个交点 (A 和 B 点) 分别为纯甲苯与纯苯的沸点和冷凝点。露点线与泡点线将图 6-3 分成为三个区域：露点线以上的区域是气相区；泡点线以下的区域是液相区；两条线之间的区域是气-液共存区。

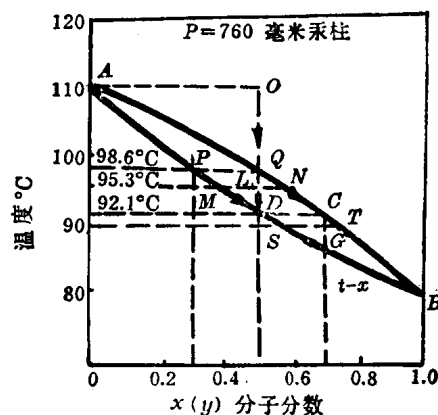


图 6-3 苯-甲苯溶液的温度-组成图

若有一苯-甲苯蒸汽混合物，其中苯的含量为 $y_a = 0.51$ ，温度为 110°C，压力为 760 毫米汞柱。将一定数量的上述蒸汽混合物在恒压下加以冷却，将会产生什么变化过程呢？由图 6-3 可以看出，冷却开始时的情况是图中的 O 点。温度下降，系统的状态将沿垂线而改变，因为该蒸汽混合物的露点为 98.6°C，所以在 98.6°C 以上时，温度虽然有所下降，但始终是一个气相，没有液体出现，冷却到 98.6°C 时 (即图上之 Q 点)，开始有第一个液滴出现。此时气相的组成为 Q 点，液滴的组成应是 P 点， $x_a = 0.30$ 。即冷凝下来的液相中苯的浓度小于气相中苯的浓度。如果冷凝液不移走，那末，随着冷凝液量的增加，气相的总量逐渐减少，而气相中苯的浓度将逐渐增加。相应地，气相的露点是逐渐下降。也就是说，冷凝过程中，气相的状态将沿着露点线 QC 改变，而液相

的状态将沿着泡点线 PD 改变。当气相只剩下最后一个气泡时, 液相的组成应为 $x_a = 0.51$, 实际上可以看成是全部冷凝, 为 D 点。此时的平衡温度为 92.1°C , 即 $x_a = 0.51$ 时的泡点温度。从 98.6°C 开始有第一个液滴出现, 到 92.1°C 只剩下最后一个气泡时为止, 系统一直是两相共存的。整个冷凝过程与纯物质的冷凝过程不同, 不是一个恒温过程, 而是一个变温过程。温度低于 92.1°C 以后, 最后一个气泡消失, 继续冷却时状态又沿垂线而改变。

当系统被冷却到 95.3°C 时(即图上之 L 点), 液相为 M 点($x_a = 0.4$), 气相为 N 点($y_a = 0.62$), 气、液混合物的总组成为 L 点, 此时剩下的气相数量和已冷凝下来的液相的总量各是多少呢? 这可以通过物料衡算求得。也可用另一个简捷的办法, 就是利用所谓杠杆规则。即

$$\frac{\text{液相 } M \text{ 的量}}{\text{气相 } N \text{ 的量}} = \frac{\text{线段 } \overline{LN} \text{ 的长度}}{\text{线段 } \overline{LM} \text{ 的长度}}$$

故从图上也就可以看出, 气相越接近 C 点, 代表气相数量的线段长度与代表液相数量的线段长度相比, 相对地就越越来越小。当相图的横坐标——组成是以分子分数表示时, 按杠杆规则所求得的比值即为分子数的比值; 若组成以重量百分数表示时, 则所得之值为重量的比值。

例 6-1 如将一含有 70% (分子百分数) 苯的溶液在一大气压下加热到 90°C , 产生的蒸汽不移走始终与液相接触。问:

(1) 此时的液相组成与气相组成;

(2) 汽化率。

解: (1) 由图 6-3 $t = 90^\circ\text{C}$ 的水平线与气相线及液相线的交点 (T, S) 可得出: 气相的组成为 76.9% (分子百分数), 液相的组成为 57.8% (分子百分数)。

(2) 以 100 克分子起始溶液为基准:

若汽化量为 x 克分子,

则起始溶液中的苯克分子数 = $(0.7)(100)$

气相中的苯克分子数 = $0.769x$

液相中的苯克分子数 = $0.578(100 - x)$

故 $(0.7)(100) = 0.769x + 0.578(100 - x)$

所以 $x = \frac{70 - 57.8}{0.769 - 0.578} = \frac{12.2}{0.191} = 63.9$ 克分子

$$\text{汽化率} = \frac{63.9}{100} \times 100\% = 63.9\%$$

也可在图 6-3 量线段 $\overline{SG}$ 及 $\overline{TG}$ 的长度, 由杠杆规则求出:

$$\begin{aligned} \text{汽化率} &= \frac{\text{气相克分子数}}{\text{气相克分子数} + \text{液相克分子数}} \times 100\% \\ &= \frac{\overline{SG}}{\overline{SG} + \overline{TG}} \times 100\% = \frac{\overline{SG}}{\overline{ST}} \times 100\% = \frac{6.4}{10} \times 100\% = 64\% \end{aligned}$$

二、相律

我们知道, 纯物质气-液平衡时, 温度和饱和蒸汽压(即平衡的温度和压力)这两个参数中只

能选定一个参数值。例如: 给定了温度, 则饱和蒸汽压的数值就一定, 而且饱和蒸汽和饱和液体的所有其它性质也均已确定, 不能自由选择。

对二组分溶液的气-液平衡, 温度 t 、压力 P 、气相浓度 y 及液相浓度 x 这几个参数中, 只能有两个是可以自由选择的。例如前面讨论过的苯-甲苯溶液的气-液平衡, 若压力和温度一定, 则平衡的气相组成、液相组成就不能再自由选择。

这种可供自由选择的状态参数的数目, 称为自由度。通过实验和理论分析, 人们总结出, 在相数 Φ 、组分数 C 和自由度 F 之间存在着以下的简单关系:

$$F = C - \Phi + 2 \quad (6-1)$$

上式就是用来确定平衡系统自由度的相律。

根据相律可知:

对纯物质来说, $C=1$, 气-液两相平衡时

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

对二组分系统来说, $C=2$, 气-液两相平衡时

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$

对三组分系统来说, $C=3$, 气-液两相平衡时

$$F = 3 - 2 + 2 = 3$$

知道了自由度, 在选择状态参数时, 需要注意的是: 因为 $\sum x_i = 1.0$, $\sum y_i = 1.0$, 因此在组成 x_i 或 y_i 中, 只有 $(C-1)$ 个是独立的。例如, 对二组分溶液来说, 只有一个组分的组成可以做为状态参数。其次, 相律只能提供可以自由选择的状态参数有几个, 却不能提供这些状态参数的具体数值。例如, 相律可以告诉我们, 二组分溶液气-液平衡共存时, P 及 t 确定后, 其它状态也就一定了, 但却不能告诉我们这个 P 及 t 的数值究竟是多少? 或在什么范围内。要解决这些问题, 只能靠实验来测定, 或应用由实验归纳出来的其它定律来估计。如图 6-3 所示的相图或表 6-1 的数据, 到目前为止已经做了不少。随着工业生产和科学技术的发展, 这方面的数据越来越多, 我们可以查阅有关的文献, 也可以自己动手测定。

例 6-2 精馏塔釜的釜液浓度是生产要求控制的指标之一。因为成份仪表目前还不普遍, 所以通常均在塔釜上装有压力表和温度计。试根据相律说明利用压力表和温度计代替成份仪表的可能性。

解: 因为在塔釜中气、液是成平衡的, 若釜液为二组分溶液, 则根据相律 $F=2$, 说明只要压力值、温度值一定, 组成也是一定的。所以压力表和温度计结合使用可以代替成份仪表。

若釜液为三组分溶液, 则 $F=3$ 。即 P 、 t 一定时组成并不一定。也就是说, 只是压力和温度的数值不变, 并不能说组成一定也不变。

三、二组分溶液的 y - x 图及相对挥发度

在精馏中应用最广泛的是表示气-液两相平衡组成之间关系的相图, 简称 y - x 图。 y - x 图也是在 $P=\text{常数}$ 的情况下做出的, 因为根据相律, P 被固定后, y 或 x 中任选一项, 另一项即被确定。

图 6-4 中的平衡线就是根据表 6-1 的数据所作出的, 图中的对角线 $y=x$ 是以后精馏计算中有用的辅助线。

相平衡曲线的上下方并不代表什么气相区或液相区。凡是落在相平衡曲线上的坐标点均代表平衡两相的组成; 相平衡曲线以外各点则代表不平衡的气、液两相的组成。

$y-x$ 图上并没有标出温度。但应强调指出, 平衡曲线上每一点都有一相应的温度, 此温度要从 $t-x-y$ 图上去读出。

$y-x$ 平衡线虽然是在恒定总压下作出的, 但实验表明, 总压对平衡线的影响不大, 例如, 一般情况下, 总压变化 20~30%, $y-x$ 平衡线的变动不超过 2%。故在总压变化不大时, 其影响可以忽略。这是 $y-x$ 图比 $t-x-y$ 图方便的地方, 因为总压改变时, $t-x-y$ 平衡线变化明显而不能忽略。

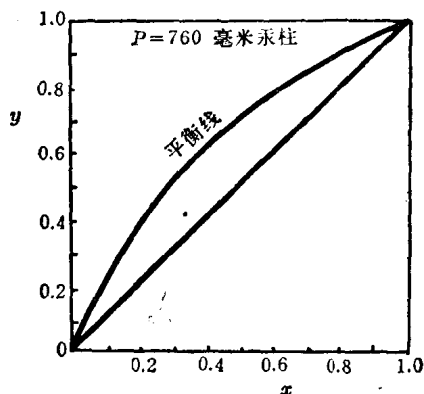


图 6-4 苯-甲苯的 $y-x$ 相图

平衡关系 $y-x$ 除了用相图来表示外, 也可用相对挥发度来表示。相对挥发度的定义是:

$$\alpha_{ab} = \frac{(y_a/x_a)}{(y_b/x_b)} = \frac{(y_a/y_b)}{(x_a/x_b)} \quad (6-2)$$

下标“ab”表示组分 a 对组分 b 的相对挥发度。若将(6-2)式变换为:

$$\frac{y_a}{y_b} = \alpha_{ab} \frac{x_a}{x_b} \quad (6-3)$$

则不难看出当 $\alpha_{ab}=1$ 时, $\frac{y_a}{y_b} = \frac{x_a}{x_b}$, 即 $y_a = x_a$, 平衡组成落在辅助对角线上。当 $\alpha_{ab}>1$ 时,

$\frac{y_a}{y_b} > \frac{x_a}{x_b}$, 即两个组分在平衡气相中的浓度比值大于在平衡液相中的浓度比值。 α 越大, 这两个比值相差越大, 也就是 $y-x$ 图上代表平衡组成的点离辅助对角线越远。由此看出, 相对挥发度可表示平衡气-液相浓度的相差程度。

将 $y_b=1-y_a$, $x_b=1-x_a$, 代入(6-3)式; 简化可得

$$y_a = \frac{\alpha_{ab} x_a}{1 + (\alpha_{ab} - 1) x_a} \quad (6-4)$$

上式即为通过相对挥发度 α 表示的相平衡方程式。对某些系统来说, α 随 x 的变化很小, 可以取其平均值作为一个常数, 则应用(6-4)式是很方便的, 但是, 对那些 α 随 x 变化很大的系统来讲, 应用(6-4)式效果就不明显了。

例 6-3 试根据表 6-1 的数据计算苯-甲苯的平均相对挥发度。

解:

$$\alpha_{ab} = \frac{y_a \cdot x_b}{y_b \cdot x_a} = \frac{y_a}{(1-y_a)} \cdot \frac{(1-x_a)}{x_a}$$

由表 6-1 查得 $x_a=0.107$ $y_a=0.219$ 所以 $\alpha_{ab} = \frac{0.219}{0.781} \cdot \frac{0.893}{0.107} = 2.34$

$$x_a = 0.207 \quad y_a = 0.381 \quad \text{所以} \quad \alpha_{ab} = \frac{0.381}{0.619} \cdot \frac{0.793}{0.207} = 2.36$$

依此类推, 得结果如下:

温 度 $t/^{\circ}\text{C}$	液 相 组 成 x_a	气 相 组 成 y_a	α_{ab}
105.9	0.107	0.219	2.34
101.9	0.207	0.381	2.36
98.4	0.303	0.509	2.38
95.4	0.393	0.609	2.41
92.6	0.486	0.696	2.42
90.0	0.578	0.769	2.43
87.5	0.673	0.835	2.46
85.1	0.773	0.893	2.44
82.8	0.875	0.945	2.45

因此

$$(\alpha_{ab})_{\text{平均}} = \frac{\sum \alpha_{ab}}{N} = \frac{21.69}{9} = 2.41$$

故在 1 大气压下, 苯-甲苯的 y - x 关系可用下式表示

$$y = \frac{2.41x}{1 + 1.41x}$$

四、精馏原理

如前所述, 一溶液进行部分汽化, 或一蒸汽混合物进行部分冷凝时, 其气相组成和液相组成一般是不一样的。因此, 我们可以利用部分汽化的办法(如图 6-5)把一溶液分成两部分: 一部分的易挥发组分含量较原溶液高, 而另一部分的易挥发组分含量较原溶液低。例如, 若将组成为 x_f 的溶液(参阅图 6-6)加热到温度 t_1 后将气相与液相分开, 则所得气相的组成为 y_1 , 液相的组成为

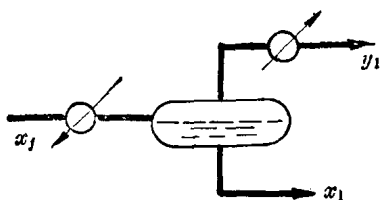


图 6-5 一次部分汽化的分离示意图

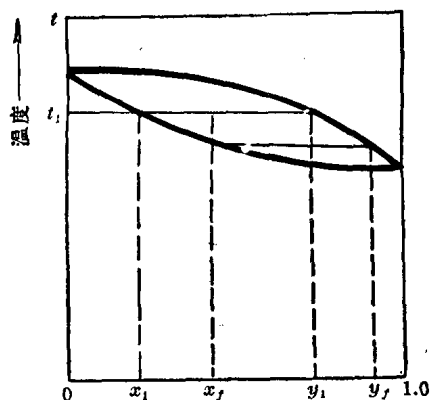


图 6-6 一次部分汽化的温度-组成示意图

x_1 , 而 $y_1 > x_f > x_1$ 。但由图上也可以看出, 这样用一次汽化的方法所得产品的最高浓度是不能大于 y_f 的(而且当气相浓度为 y_f 时, 蒸汽的量非常小)。

如果将第一次部分汽化所得的蒸汽加以冷凝, 然后再将此凝液进行第二次部分汽化(参阅

图 6-7), 则此时所得的蒸汽组成 y_2 将大于一次部分汽化时所得的组成 y_1 。这样重复次数 (即图 6-7 中的级数) 越多, 最后所得蒸汽的浓度也就越高, 直至近于纯净的易挥发组分。因此, 多次的部分汽化和冷凝是提高所得产品浓度的必要条件。

但是, 我们也会看出, 象图 6-7 中那样做的结果, 除了得到所要的高浓度产品以外, 会同时产生许多中间馏分 (如图 6-7 中的 $x_2, x_3 \dots$), 因此收率不高。如果比较一下第二级部分汽化所得剩余液体的组成 (即图 6-7 中的 x_2) 与第一级所用料液的组成 (即图 6-7 中的 x_1), 就可以看出, 它们是比较接近的, 因为 $x_1 < x_f$

$< y_1$ 而 $x_1 < x_2 < y_1$ 。所以把第二级所产生的中间馏分与第一级的料液合并是增加收率的有效方法。同样, 可以把第三级所产生的中间馏分 x_3 与第二级的料液 y_1 相合并, 等等。其结果如图 6-8 所示, 消除了各中间馏份, 提高了目的产品的收率。

这样, 收率的问题虽然解决了, 但设备仍很庞杂, 而且能量的消耗也很大。如果能进一步改成象图 6-9 那样, 即把第一级所得蒸汽 y_1 与第三级所得的液体 x_3 直接进行混合, 那末, 因为液体 x_3 的温度 t_3 低于蒸汽 y_1 的温度 t_1 ($t_3 < t_1$), 故高温的蒸汽 y_1 将使低温的液体 x_3 加热并部分汽化, 而蒸汽自身则被部分冷凝。也就是起到了原来的冷凝器与加热器的双重作用。这样既节省设备, 又使能量得到充分的利用。但需要提出注意的是, 发展到如图 6-9 所示时, 将原来的中间馏份 (即 $x_2, x_3 \dots$) 返回到系统中, 已经不只是可以提高目的产物的收率, 而且也是使过程能够进行所必不可少的条件。因为, 如果既没有 x_3 来与 y_1 相混合, 又没有中间的冷凝器和加热器, 那么, 就没有部分汽化和冷凝, 第二级也就没有任何作用了。

讨论到这里, 自然又会使我们产生这样一个问题, 即最上面的那一级 (例如图 6-9 中的第三级) 由什么地方来的液体与下一级上升的蒸汽 (图 6-9 中的 y_2) 相混合, 以达到部分汽化和冷凝

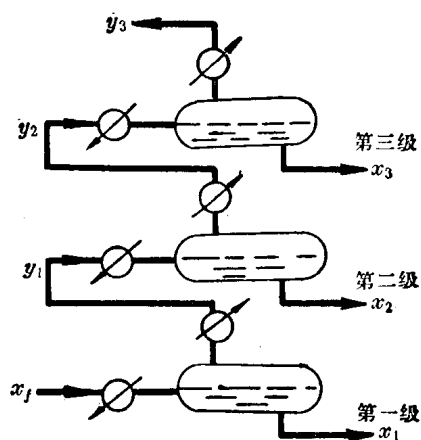


图 6-7 多次部分汽化的分离示意图

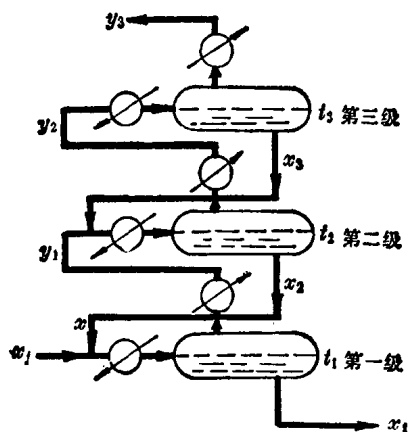


图 6-8 无中间馏份的多次部分汽化分离示意图

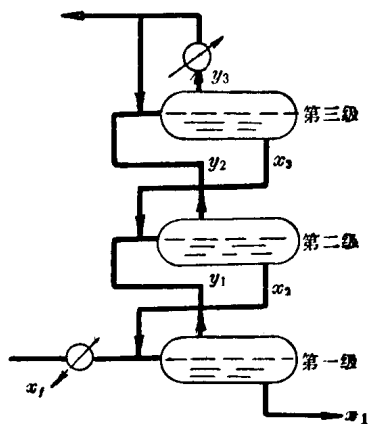


图 6-9 无中间馏份中间冷凝器及加热器的部分汽化分离示意图

呢？显然，将 y_3 冷凝后不全部作为产品取出，而将其中的一部分返回塔内与 y_2 相混合是最适合的办法。这样将一部分塔顶产品返回塔内的过程我们称之为回流。因此，回流是使整个过程能够进行所必不可少的。

上面所讨论的是浓缩易挥发组分的情况。对浓缩难挥发组分的情况来说，道理是一样的，所不同的只是以逐步浓缩液相中的难挥发组分来代替前面所讲的逐步浓缩气相中的易挥发组分；以再沸器中被汽化后返回塔内的蒸汽来代替回流液。因此，在再沸器中的部分汽化，正如塔顶的回流一样，是浓缩难挥发组分过程中所必不可少的。图 6-10 就是既浓缩易挥发组分，又浓缩难挥发组分的精馏塔模型。一般工业上所用的精馏塔也就是它的体现。图 6-1 中的每一层塔板就相当于图 6-10 中的每一级。如以第二层板为例，由第三层板上升的蒸汽和由第一层板下流的液体在第二层板上充分接触（塔板上的浮阀或泡罩等元件就是为了有利于这种接触而设置的），进行热量与物质的交换。轻组分得到浓缩后的蒸汽升入第一层板，重组分得到浓缩后的液体则往下流入第三层板。其余各层板，依此类推。各板温度均不相同，愈往上愈低，塔顶温度最低，塔釜温度最高。

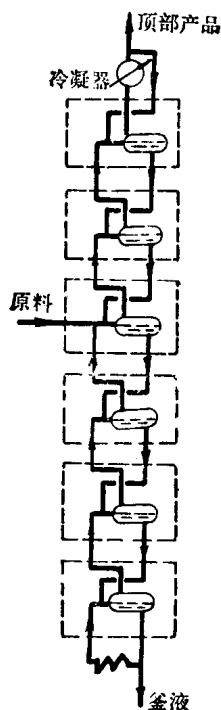


图 6-10 精馏塔的模型

通常把精馏塔进料板以上的部分称为精馏段，进料板以下的部分（包括进料板）称为提馏段。从上面的讨论可以看出，精馏段的作用是浓缩轻组分（提高塔顶产品中易挥发组分的浓度），提馏段的作用是浓缩重组分（提高塔釜产品中难挥发组分的浓度），而浓缩重组分的结果，是使随釜液带走的轻组分数减少，因此也就提高了轻组分的收率。所以对轻组分来说，精馏段是提高它的浓度，提馏段是增大它的收率。对重组分来说，则正好相反。在实际生产中，常根据塔顶和塔釜产品的组成和收率的要求，可以是既有精馏段又有提馏段的精馏塔，也可以是只有精馏段或只有提馏段的精馏塔。

例 6-4 有一连续操作的乙醇精馏塔，每小时送入 30%（重量百分数）的乙醇 3 吨。从塔顶蒸出的蒸汽，含乙醇 80%，通入一冷凝器全部冷凝，所得液体取出一部分作为产品，其余部分回流入塔。回流量与产品量之比为 2:1。从塔底取出的残液中含乙醇 1%，因浓度很低，放入地沟废弃。试求：

- (1) 每小时的产量及随残液所损失的乙醇量；
- (2) 每小时送入冷凝器的蒸汽量；
- (3) 若设法使塔顶产品纯度提高为 90%，而塔底残液浓度不变，求每小时随残液所损失的乙醇量；
- (4) 若塔顶产品纯度仍保持 80%，而设法使塔底残液浓度降低为 0.5%，求每小时随残液所损失的乙醇量。

解：（1）求产品量及残液中的损失量。

因为料液流入精馏塔,残液从精馏塔流出,而产品又是从冷凝器中取出的,故必须把精馏塔与冷凝器联在一起取作系统(如图中的虚线所包围的部分)进行物料衡算。由于是连续过程,故可取基准:1小时

设 P = 产品量 (吨),

W = 残液量 (吨),

则从系统的总物料衡算可得出:

$$P + W = 3 \quad (a)$$

从系统的乙醇衡算,可得出:

$$3(0.3) = P(0.8) + W(0.01) \quad (b)$$

由(a)式得

$$W = 3 - P$$

代入(b)式得出

$$0.9 = 0.8P + (3 - P)(0.01) = 0.8P + 0.03 - 0.01P$$

故

$$P = \frac{0.87}{0.79} = 1.1 \text{ 吨}$$

$$W = 3 - P = 1.9 \text{ 吨}$$

所以 随残液损失的乙醇量 $= 1.9 \times 0.01 = 0.019 \text{ 吨}$ 。

(2) 求每小时送入冷凝器的蒸汽量

这时如仍把精馏塔与冷凝器联在一起取作系统则不能求得解答,因为从塔顶送到冷凝器的蒸汽并不穿越这个系统,无从建立包括这股蒸汽的物料衡算。在这种情况下,可取冷凝器为系统,如图中点划线所包围的部分。

基准: 1 小时

因回流量与产品量之比为 2:1,已求得产品量为 1.1 吨,故回流量为

$$1.1 \times 2 = 2.2 \text{ 吨}$$

由系统的总物料衡算,即可求得进入冷凝器的蒸汽量为

$$1.1 + 2.2 = 3.3 \text{ 吨}$$

(3) 求塔顶产品纯度提高后的乙醇损失量

如(1)所取系统,并仍以 1 小时为基准。

设 P = 产品量,则残液量为 $3 - P$,从系统的乙醇衡算可得出

$$3(0.3) = P(0.9) + (3 - P)(0.01)$$

所以

$$P = 0.98 \text{ 吨, 残液量} = 3 - P = 2.02 \text{ 吨}$$

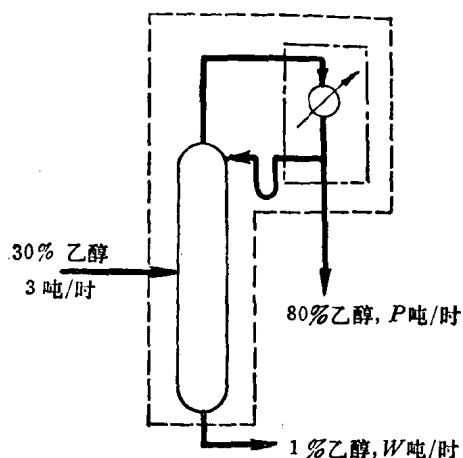
故

$$\text{乙醇损失量} = 2.02 \times 0.01 = 0.020 \text{ 吨}$$

(4) 求残液浓度降低后的乙醇损失量

如(3)一样,可得出

$$3(0.3) = P(0.8) + (3 - P)(0.005)$$



例6-4 附图

所以 $P=1.11$ 吨, 残液量 $=1.89$ 吨

故 乙醇损失量 $=1.89 \times 0.005 = 0.0095$ 吨

由本例题可以看出, 对于稳定的连续操作的精馏塔, 进料的组成及数量一定时, 塔顶及塔底产品的量是由这两个产品的组成所决定的。轻组分(例题中的乙醇)的损失率随釜液组成的降低而降低, 并随塔顶产品组成的增高而增高。所以要降低轻组分的损失, 不是靠精馏段, 而是靠提馏段。

§ 6-2 二组分溶液连续精馏操作的分析

一、理论塔板的概念及恒分子流的假设

在精馏塔的设计或操作管理中, 最主要的问题之一, 常常是要确定为了完成某一特定的分离任务需要多少层塔板。要解决这一问题, 就要了解在各层塔板上气、液两相组成变化的规律。目前, 一般都是先把塔板看作是“理论塔板”, 根据各层理论塔板上气、液相的组成变化关系求出所需的理论塔板数, 然后再过渡到实际塔板数。

所谓理论塔板就是离开这一块塔板的液体与离开这一块塔板的蒸汽是互成平衡的, 而且塔板上的液体组成均匀一致。例如, 设第 n 块塔板为理论塔板(参阅图 6-11), 那末, 从该塔板上升的蒸汽组成 y_n 应与该塔板溢流的液体组成 x_n 互相平衡, 即 y_n 与 x_n 符合气-液平衡关系。

理论塔板的概念实质上是认为气、液两相在塔板液层中的接触达到了平衡, 而且塔板上液体混合均匀。我们知道, 要达到平衡从理论上讲就是相接触面积或相接触时间为无限大, 这当然与实际情况不符合, 因此理论塔板与实际塔板是有差异的。但从下面的讨论中可以看到, 引入理论塔板的概念可以使我们便于解决问题。我们将利用理论塔板的概念作为衡量实际塔板的数量及效率的依据和标准。

如果气-液平衡关系为已知, 则离开理论塔板的气、液两相的组成 y_n 与 x_n 之间的关系即已确定。若能通过进一步的分析, 掌握进入第 n 层塔板的蒸汽组成与该塔板上的液相组成之间的关系, 即 y_{n+1} 与 x_n 之间的关系(参阅图 6-11), 则对塔内各层塔板的气、液两相组成的变化规律即可掌握, 使理论塔板数的计算就有了解决的可能。 y_{n+1} 与 x_n 之间的关系由操作条件所决定, 称为操作关系。为了导出表达操作关系的操作线方程式, 我们先作两项基本假设, 即:

(1) 在塔的精馏段, 单位时间内从每层塔板上升的蒸汽的公斤分子数都是相等的。在提馏段内也是如此。但精馏段的上升蒸汽量与提馏段的上升蒸汽量则不一定相等。即

在精馏段 $V_1 = V_2 = V_3 = \dots = V_n = V = \text{定值};$

在提馏段 $V'_1 = V'_2 = V'_3 = \dots = V'_n = V' = \text{定值};$

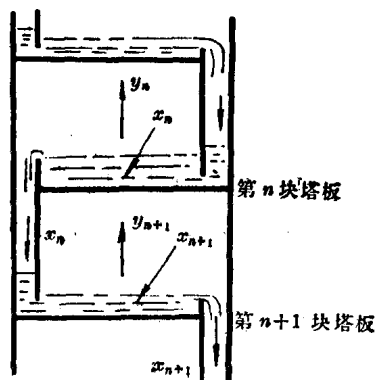


图 6-11 理论塔板间各股流体的关系

但 V_n 不一定等于 V'_n 。

式中: V ——精馏段的上升蒸汽流量, 公斤分子/小时, 下标代表精馏段自上往下数的塔板序号。

V' ——提馏段的上升蒸汽流量, 公斤分子/小时, 下标代表提馏段自上往下数的塔板序号。

(2) 在塔的精馏段, 单位时间内从每一层塔板溢流下的液体的公斤分子数都是相等的。在提馏段也是如此。但精馏段的溢流量与提馏段的溢流量则不一定相等。即若设精馏段溢流液的流量为 L (公斤分子/小时), 提馏段溢流液的流量为 L' (公斤分子/小时), 下标分别代表精馏段或提馏段塔板序号。则

在精馏段 $L_1 = L_2 = L_3 = \dots = L_n = L = \text{定值};$

在提馏段 $L'_1 = L'_2 = L'_3 = \dots = L'_n = L' = \text{定值};$

但 L_n 不一定等于 L'_n 。

这两项假设一般常称为恒分子流假设。

前已指出, 气、液相在塔板上接触时, 气相要进行部分冷凝, 而液相则进行部分汽化。故恒分子流假设要能成立, 就必须是有一公斤分子蒸汽冷凝相应地就有一公斤分子液体汽化。而要能达到这种情况, 则需满足以下几个条件:

- ① 各组分的分子汽化潜热相等;
- ② 在气、液相接触时由于温度不同而交换的显热可以忽略;
- ③ 塔的热损失可以忽略。

表 6-2 中列出了几种烃类的分子汽化潜热数据, 由表中数据可以看出, 对沸点或分子量接近的烃类混合物, 其分子汽化潜热一般相差不多, 塔板间的温差也有限, 因此恒分子流的假定可以认为是合理的。

表 6-2

组 分	分子 汽 化 潜 热: 千 卡/公 斤 分 子	
	常 压 下 沸 点 时	-20°C 时
甲 烷	1959	—
乙 烯	3230	2020
乙 烷	3496	2640
丙 烯	4415	4120
丙 烷	4488	4240
丁 烯-1	5245	5550
正 丁 烷	5355	5620

二、操作线方程式

1. 精馏段操作线方程式

精馏段的操作线方程式可以根据物料衡算导出。

如符合前述两个基本假设, 则精馏段每块塔板的上升蒸汽量均可写为 V , 每块塔板的溢流液量均可写为 L 。以图 6-12 的上部虚线圈 a 所圈定范围, 即包括精馏段第 $n+1$ 块塔板以上的一

段塔及冷凝器在内为系统, 进行物料衡算。

令 F ——每小时送入塔的原料量, 公斤分子/小时;

P ——每小时从塔顶获得的馏出液量, 公斤分子/小时;

W ——每小时从塔底排出的残液量, 公斤分子/小时;

以一小时为基准, 由总物料衡算得

$$V = L + P \quad (6-5)$$

由易挥发组分的物料衡算得

$$V \cdot y_{n+1} = L \cdot x_n + P \cdot x_p \quad (6-6)$$

将(6-5)式代入(6-6)式可得

$$y_{n+1} = \frac{L}{L+P} \cdot x_n + \frac{P}{L+P} \cdot x_p$$

分子分母各除以塔顶产品量 P

$$y_{n+1} = \frac{L/P}{L/P+P/P} \cdot x_n + \frac{P/P}{L/P+P/P} \cdot x_p$$

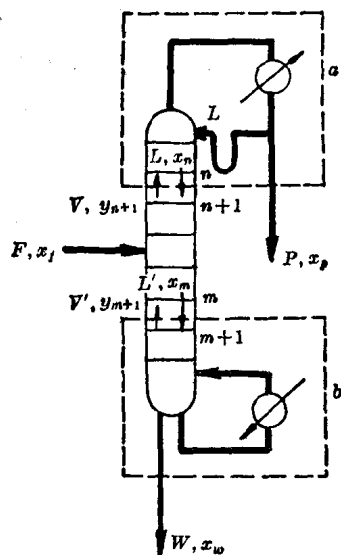


图 6-12 操作线方程式推导示意图

令 $L/P=R$ (R 称为回流比, 为回流液量与塔顶产品量之比, 是精馏塔的重要操作条件)。

上式可简化为

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} \cdot x_n + \frac{x_p}{R+1} \quad (6-7)$$

此即精馏段操作线方程式。它表达了在精馏操作的进程中, 精馏段内任一塔板的液体组成(x_n)与来自其下一块塔板的蒸汽组成(y_{n+1})之间的函数关系。

在精馏操作中, R 和 x_p 的值都是规定好的, 故(6-7)式为一直线方程式。在 $y-x$ 坐标图上, 此直线的斜率为 $R/R+1$, 在 y 轴上的截距应为 $x_p/R+1$ 。该线常称为精馏段操作线。

2. 提馏段操作线方程式

仍按上述两个基本假设, 对图 6-12 下部虚线圈 b 所圈定的范围, 即对包括提馏段第 m 块塔板以下的那一段塔和再沸器在内的系统, 进行物料衡算。

由总物料衡算可得

$$L' = V' + W \quad (6-8)$$

由易挥发组分的物料衡算可得

$$L'x_m = V'y_{m+1} + Wx_w \quad (6-9)$$

由(6-8)及(6-9)式可得

$$y_{m+1} = \frac{L'}{L'-W}x_m - \frac{W}{L'-W}x_w \quad (6-10)$$

此式表明 y_{m+1} 与 x_m 之间也是符合直线关系的。(6-10)式称为提馏段操作线方程式。

粗略看来, (6-10)式与(6-7)式极为相似, 但若仔细分析则可发现, 根据已知的回流比值, 即可确立精馏段的操作线方程式。但对提馏段操作线方程式, 知道了 R 还是不够的, 因为对于同一个 R 来说, L 不一定等于 L' , 故还需要进一步使 (6-10) 式直接与操作条件联系起来才能便于应用。