

石油化工大专院校统编教材

# 化工分离工程

郁浩然 主编



中国石化出版社

# 化工分离工程

郁浩然 主编

中国石化出版社

(京)新登字048号

## 内 容 提 要

《化工分离工程》是中国石化总公司人事部组织的高等专科学校统编教材中的一种。

全书共分六章，分别介绍了非理想体系的气液平衡，多组分精馏，特殊精馏，多组分吸收，多级分离的严格计算和分离过程的节能。各章均附有例题、习题和参考文献。结和大专工科教学的工作，本书具有针对性和实用性的特点，并强调了计算机在课程中的应用。

本书适用于高等工程专科化学工程及有关化工工艺专业，也可供大学本科有关专业师生及生产、设计部门的工程技术人员参考。

石油化工大专院校统编教材

## 化 工 分 离 工 程

郁浩然 主 编

中国石化出版社出版

北京京东印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本10<sup>1/4</sup>，印张8插页217千字印5000—7000

1992年8月北京第1版1995年8月北京第2次印刷

ISBN 7-80043-237-8/TQ·124 定价：6.00元

## 绪 论

分离过程是指将两组分或多组分的混合物分离成为接近于纯的物质，或者分离成为满足一定组成要求的物质的过程。化工分离工程作为化学工程学科的一个重要分支，它是根据分离过程的基本原理以及从实验或生产中得到的有关分离的资料，研究化学工业生产中大规模的物质分离过程。

化学工业生产原料来源广泛，产品种类繁多，生产方法各异。虽然化工生产的主要特征是化学变化或化学处理，但是分离过程是其中必不可少的环节。化工生产流程中，除了有反应器之外，通常都有若干分离设备。这些分离设备用于原料的预处理和反应产物的分离、提纯。在化学反应中，原料如果达不到一定的纯度要求，将会引起各种副反应，有时甚至会导致主反应不可能进行。例如，在催化反应中，原料中的杂质，有的会使催化剂活性降低，甚至使催化剂中毒而失去活性，导致催化反应无法进行。因此，需要将反应原料进行预处理，使之达到一定的浓度或纯度要求。此外，从经济上讲，将反应原料预处理，将它提浓或提纯，比分离、提纯反应产物的效果好。但是，无论原料提纯到什么程度，由于有的反应转化率有一定限度、而且可能存在副反应，所以反应的粗产物一般都是混合物。为了回收未反应的原料，分离副产物，使目的产物达到规定的纯度要求，需要将粗产物进行分离、提纯。有些生产过程，例如原油分馏、制氧等，并不存在化学反应，其本身就是一个分离过程。此外，分离

过程也单独用于三废处理。

分离过程及其设备不仅是为了生产合格的产品所必须具备的手段，而且在化工生产的经济上也具有重要意义。分离设备的投资在化学工业基本建设投资中占很大比重。炼油和石油化工企业中，分离设备投资占总投资50~90%。例如，在石油馏分裂解制乙烯的工程中，分离设备投资占75%左右。炼油和化工生产的运行费用主要是能量的消耗。能耗主要用于分离。例如，炼油厂加工1吨原油，耗能约3400MJ，合消耗50kg原油。据统计，发达国家用于精馏的能耗，约占全国能耗的3%。

化学工业中的分离过程包括机械分离和传质分离两大类。机械分离是指被分离的混合物由多于1相的物料组成，分离设备只是简单地将混合物进行相分离。例如，过滤器将浆液分离成固相和液相两部分；沉降器将固体颗粒和气体分开。这类分离在化学工业中相当重要，因化工原理课程中已详细讨论，所以不列入本书范围。化学工业中更为重要的分离是多组分均相混合物，包括溶液和气体混合物的分离。这类分离是依靠组分的扩散或传质来完成的，所以称为扩散分离或传质分离。

传质分离过程包括平衡分离过程和速率控制过程。平衡分离过程在化学工业中应用的最为广泛，对它的研究也最为深入、系统，平衡分离过程是设法使均相混合物原料转化为两相，各组分在两相间通过扩散进行传质，从而改变混合物的浓度，达到分离目的。两相间传质极限由相平衡原理所确定。使均相混合物成为两相有两种方法。一是将能量加入均相混合物或从其中取走能量，使均相混合物的温度或压力发生变化，转化为两相。例如，蒸发过程是将溶液加热，使其

部分汽化，成为气液两相。这类过程有蒸发、部分冷凝、精馏和结晶等。二是在均相混合物中加入另一相物质作为分离剂，形成两相体系。例如，吸收过程是加入溶剂作为吸收剂，吸收剂和原料气体构成两相体系。萃取也属于这种过程。此外，有的过程，例如吸收精馏则同时采用上述两种方法。由于平衡分离过程存在两相，所以也称为非均相传质分离过程。

另一类传质分离过程是速率控制分离过程。这类过程依靠均相中各组分传质速率不同而实现分离，所以也称均相传质分离过程。在这类过程中，采用某些措施在均相混合物中造成压力、温度、组成和电位等强度性质的梯度，导致各组分产生不同的传递速率，在某一区域浓集或淡化，达到分离的目的。例如热扩散分离就是利用均相混合物的温度梯度实现的。近来发展比较迅速的膜分离技术也属于这类分离过程。膜分离是使均相混合物（气体混合物或溶液）借助于特定的膜的渗透作用进行分离。根据各种膜的渗透作用在均相混合物中造成压力差、电位差或浓度差，膜分离方法分为渗透法、电渗析法和浓差渗透法，膜分离方法已用于海水淡化，现在正逐步扩展到化学工业的许多领域，但尚未达到普遍大规模的应用。

本课程讨论在化学工业中大规模应用的平衡分离过程。平衡分离过程的研究包括三个方面。一是平衡的研究，或称为分离静力学，主要是研究平衡级的计算。二是速率的研究，或称为分离动力学，主要是研究设备的分离效率。三是分离过程的能量研究，主要是研究节能问题。本课程主要讨论精馏和吸收的平衡级计算，对节能问题只作简要的讨论。关于分离动力学的知识，对于强化设备有重要意义。但是，

有关传质的基本原理属于另一门课程——传递过程原理，而设备效率的提高则主要通过实验来达到。所以，本课程没有涉及分离动力学的讨论。此外，分离过程的研究还涉及分离方法的选择。分离方法的选择的影响是多种多样的，必须结合具体的工艺过程来讨论，这是工艺设计的一项重要任务，已超出本课程范围。

化工分离工程以物理化学、化工热力学和化工原理为基础。在物理化学中主要涉及理想体系。化工原理中的分离主要讨论二组分分离。而在实际生产中的许多问题是多组分非理想体系的分离。化工分离工程作为一门学科，既研究二组分体系和理想体系的分离，但作为一门课程，则将在化工原理的基础上应用化工热力学关于相平衡的知识，向实用方向提高一步，着重讨论多组分、非理想体系的分离。

精馏和吸收不仅是在化工生产中应用最为广泛的分离过程，而且具有代表性是本课程讨论的重点。精馏和吸收具有各自的特点，形成独立的化工单元操作。精馏是液体原料的分离，通过重沸器加热和冷凝器取热形成气液两相。而吸收是处理气体原料，利用加入吸收剂的方法形成两相。和精馏不同，吸收过程中被吸收组分可以是亚临界物质也可以是超临界物质。因此，在此两种分离过程的设计计算中所应用的方法也各有其特点，在本书中将首先分别进行讨论。但是，精馏和吸收都属于平衡传质分离，在设计计算中应用相同的基本工作方程，能量衡算、物料衡算、相平衡以及流量或浓度加和方程。因此可以有相同的一般解法。本书第五章将对精馏和吸收从平衡级计算的角度一起进行讨论。

## 前 言

化工分离工程是化学工程专业和有关化工工艺专业的专业课。1985年11月中国石油化工总公司人事部召开的高等工程专科教材会议上决定编写《化工分离工程》统编教材。根据高等工程专科教学的特点，加强针对性和实用性，全书内容分为六章，既照顾到学科的完整性又突出了重点。第二章至第五章分别重点叙述了多组分精馏、特殊精馏、多组分吸收（包括化学吸收）和多级分离过程的严格计算，可以满足各专业化工分离工程课程的基本要求。第一章简要说明了非理想体系的气液平衡，作为分离过程的基础，同时也可满足不同学校和专业的需要。第六章分离过程的节能增强了本书的实用性。本书强调了计算机在本课程中的应用。本书各章均附有例题、习题和参考文献。

本书适用于高等工程专科化学工程及有关化工工艺专业，也可供大学本科有关专业师生及生产、设计部门的工程技术人员参考。

本书由郁浩然主编。绪论和第一章由郁浩然编写；第二章由应雪文、郁浩然编写；第三章由应雪文编写；第四章一、二、四节由赵运胜编写，第三节由郁浩然、应金良编写；第五章、第六章由应金良编写。施萍演算了书中部分习题。初稿由清华大学化工系教授段占庭主审，提出了不少宝贵意见。郁浩然根据审稿会议的意见对全书作了修改。由于



编者水平有限，书中难免有不少缺点和错误，敬请广大读者批评指正。

编者

1990年5月

# 目 录

## 绪论

<b>第一章 非理想体系相平衡</b> .....	1
第一节 气相的非理想性 .....	1
一、逸度和逸度系数 .....	2
二、纯气体逸度的计算 .....	4
三、气体混合物逸度的计算 .....	12
四、温度和压力对逸度的影响 .....	19
第二节 液相的非理想性 .....	20
一、标准态和标准态逸度 .....	22
二、活度系数和浓度的关系 .....	25
三、活度系数和温度、压力的关系 .....	27
第三节 气液平衡比 .....	29
一、平衡的等逸度规则 .....	30
二、 $K$ 因子对称型计算式 .....	31
三、 $K$ 因子非对称型计算式 .....	33
四、 $K$ 因子的经验式 .....	37
第四节 气液相平衡计算 .....	38
一、泡点计算 .....	39
二、露点计算 .....	44
三、平衡浓度计算 .....	45
第五节 单级平衡分离过程 .....	47
一、气液两相的焓 .....	48
二、闪蒸和部分冷凝 .....	52
符号表 .....	61

习题 .....	62
参考文献 .....	65
<b>第二章 多组分精馏 .....</b>	<b>66</b>
<b>第一节 普通多组分精馏塔 .....</b>	<b>66</b>
一、清晰分割的物料衡算 .....	67
二、回流比 .....	74
三、平衡级数 .....	80
四、非关键组分的分配 .....	89
五、简捷法计算的程序 .....	94
<b>第二节 复杂精馏塔 .....</b>	<b>95</b>
一、复杂精馏流程 .....	96
二、复杂精馏塔的简捷法计算 .....	97
符号表 .....	108
习题 .....	109
参考文献 .....	113
<b>第三章 特殊精馏 .....</b>	<b>114</b>
<b>第一节 萃取精馏 .....</b>	<b>116</b>
一、萃取精馏的流程 .....	116
二、萃取精馏塔的计算 .....	117
<b>第二节 共沸精馏 .....</b>	<b>127</b>
一、共沸精馏的流程 .....	128
二、共沸精馏的计算 .....	130
三、共沸精馏和萃取精馏的比较 .....	142
符号表 .....	143
习题 .....	144
参考文献 .....	146
<b>第四章 多组分吸收 .....</b>	<b>148</b>
<b>第一节 多组分吸收的计算 .....</b>	<b>149</b>
一、吸收因子法 .....	149

二、平均吸收因子法 .....	152
三、有效吸收因子法 .....	162
四、逐级计算法 .....	167
第二节 多组分解吸的计算 .....	170
一、几种常用的解吸方法 .....	171
二、解吸计算 .....	174
第三节 吸收精馏 .....	176
一、吸收精馏塔的物料衡算 .....	177
二、吸收精馏塔的简捷计算 .....	179
第四节 化学吸收 .....	185
一、具有化学反应体系的气液平衡 .....	186
二、化学吸收计算 .....	188
符号表 .....	194
习题 .....	195
参考文献 .....	196
<b>第五章 多级分离的严格计算 .....</b>	<b>197</b>
第一节 概述 .....	197
一、计算方法 .....	197
二、设计变量 .....	201
第二节 逐级计算 .....	210
一、路易斯-曼塞森法 .....	210
二、比流量法 .....	215
第三节 三对角矩阵法 .....	224
一、通用模型塔 .....	224
二、基本方程 .....	226
三、M方程和E方程的合并与化简 .....	228
四、托马斯(Thomas)法解三对角矩阵方程 .....	230
第四节 精馏问题的求解 .....	234
一、精馏计算的设计变量 .....	234

二、BP法	235
三、 $K_b$ 法计算泡点温度	242
四、 $\theta$ 法收敛	246
第五节 吸收问题的求解	255
一、设计变量	255
二、SR法	255
三、单 $\theta$ 法收敛	261
符号表	267
习题	268
参考文献	269
<b>第六章 分离过程的节能</b>	<b>271</b>
第一节 有效能	271
一、热力学第一定律	271
二、热力学第二定律	274
三、有效能	278
四、稳定物流的有效能	281
第二节 有效能损失及有效能衡算方程	285
一、实际过程的有效能损失	285
二、有效能衡算方程	289
第三节 分离过程的最小功	291
一、分离成纯组分所需的最小功	291
二、溶液的有效能	293
三、最小分离功	296
第四节 热力学效率与节能	297
一、热力学效率	297
二、精馏过程的节能	302
符号表	307
习题	308
参考文献	309

## 第一章 非理想体系相平衡

在相平衡传质分离中，组分在相接触的两相间发生传递。在一定温度和压力下，当两相达到相平衡时，各组分在两相中的浓度均为定值。组分在两相接触前的浓度和相平衡浓度差是传质过程的推动力。相平衡浓度是传质分离的极限。在实际的分离过程中，由于动力学的因素和设备的限制，两相一次接触通常达不到平衡。实际浓度和平衡浓度之差表示了接近平衡的程度，反映了设备的效率。因此，相平衡数据是精馏、吸收等传质分离过程的基础数据。

表示相平衡的特征常数是相平衡常数。对于理想体系，用于吸收的气-液平衡可用亨利定律表示，用于精馏的气-液平衡可以用拉乌尔定律表示；对于非理想体系，需要根据相平衡准则，用气相逸度和液相逸度或活度来计算相平衡常数。利用相平衡常数进行相平衡计算，包括计算泡点的温度（或压力）和组成，以及计算露点的温度（或压力）和组成。

相平衡常数是温度的函数。在两相从不平衡到平衡的过程中不仅有物质传递，而且存在着能量的传递。体系的平衡温度除了和两相原来温度有关外，还和传质过程的热效应有关。因此两相焓值的计算必是相平衡计算的组成部分。

### 第一节 气相的非理想性

化学热力学中判断相平衡的准则指出，在呈平衡的两相

中，各组分的化学位均相等。

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad i=1, 2, \dots, C \quad (1-1)$$

式中  $\mu_i^\alpha$  和  $\mu_i^\beta$  —— 组分  $i$  在  $\alpha$  相和  $\beta$  相中的化学位；

$C$  —— 体系的组分数

在压力不高的情况下，气相的组分可以看作理想气体，其化学位和压力的关系如 (1-2) 式所示。

$$d\mu_i = RT d \ln P \quad (1-2)$$

式中  $\mu_i$  —— 组分  $i$  在温度  $T$ 、压力  $P$  时的化学位；

$T$  —— 温度；

$P$  —— 压力；

$R$  —— 气体常数。

由 (1-2) 式积分可得：

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (1-3)$$

式中， $\mu_i^\circ$  为组分  $i$  在温度  $T$  时的标准化学位。温度  $T$  时的标准态压力为  $P^\circ$ ，通常取  $P^\circ = 101.33 \text{ kPa} (1 \text{ atm})$ 。

实际气体不遵守由 (1-2) 和 (1-3) 式给出的化学位和压力之间的关系。为了使实际气体化学位仍然保持着 (1-2) 和 (1-3) 式的简单形式，而且又要反映化学位与实际气体压力之间的真实函数关系，路易斯引入了逸度的概念。

### 一、逸度和逸度系数

纯气体的逸度可用 (1-4) 式定义：

$$d\mu = RT d \ln f$$
$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = \lim_{P \rightarrow 0} \varphi = 1 \quad (1-4)$$

式中  $f$  —— 气体在温度  $T$ 、压力  $P$  时的逸度；

$\varphi$ ——气体在温度 $T$ 、压力 $P$ 时的逸度系数。

实际气体的逸度是温度和压力的函数。由(1-4)式可知，当压力趋于零时，气体可视为理想气体，逸度等于压力，(1-4)式和(1-3)式一致。对于实际气体，逸度不等于压力，逸度系数不等于1。逸度系数反映实际气体对理想气体的偏差，即实际气体的非理想性。它不仅与气体的压力有关，还和气体的温度有关。

由(1-4)式积分可得：

$$\mu = \mu^* + RT \ln \frac{f}{f^*} \quad (1-5)$$

式中  $\mu^*$ ——气体在温度为 $T$ 时的标准态化学位；

$f^*$ ——气体在温度为 $T$ 时标准态逸度。

若取温度为 $T$ 、压力为 $P$ 的理想气体作为标准态，则 $f^* = P^*$ ，(1-5)式成为：

$$\mu = \mu^* + RT \ln \frac{f}{P^*} \quad (1-6)$$

由(1-6)式可知，当实际气体的逸度为 $f$ 时，其化学位相当于压力和 $f$ 同值的理想气体的化学位。因此，逸度是对压力的校正。逸度和压力之比称为逸度系数。

$$\varphi = \frac{f}{P} \quad (1-7)$$

气体混合物中组分 $i$ 的逸度 $f_i$ 的定义式为：

$$\begin{aligned} d\mu_i &= RT \, d \ln f_i \\ \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} &= \lim_{P \rightarrow 0} \varphi_i = 1 \end{aligned} \quad (1-8)$$

式中  $\mu_i$ ——气体混合物中组分 $i$ 的化学位；

$P$ ——气体混合物总压；



$T$ ——气体混合物温度；

$y_i$ ——气体混合物中组分 $i$ 的摩尔分数；

$\varphi_i$ ——气体混合物中组分 $i$ 的逸度系数。

由(1-3)式可知，当气体混合物的总压趋近于零时，气体混合物接近于理想气体，组分 $i$ 的逸度等于其分压。

将(1-8)式积分，可得：

$$\mu_i = \mu_i^\dagger + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\dagger} \quad (1-9)$$

式中  $\mu_i^\dagger$ ——温度 $T$ 时组分 $i$ 的标准态化学位；

$f_i^\dagger$ ——温度 $T$ 时组分 $i$ 的标准态逸度。

同样，取温度 $T$ 、压力 $P^\circ$ 的理想气体作组分 $i$ 的标准态，则  $f_i^\dagger = P^\circ$ 。(1-9)式成为：

$$\mu_i = \mu_i^\dagger + RT \ln \frac{f_i}{P^\circ} \quad (1-10)$$

## 二、纯气体逸度的计算

气体的逸度不能直接测量，需要用可测量的温度、压力和体积通过热力学的关系进行计算。纯气体的逸度的计算有几种方法，如根据气体处于对应状态时，用相同性质的对应状态法，可以得到普遍化的逸度系数图，也可以利用实际气体的状态方程式代入化学位的表达式，结合逸度的定义计算。后者便于相平衡计算，下面予以介绍。

由热力学可知化学位 $\mu$ 和压力 $P$ 的关系为

$$d\mu = V_m dP \quad (1-11)$$

式中， $V_m$ 为摩尔体积。将(1-4)式和(1-11)式相结合，可得