



化工分离单元

集成技术及应用

顾正桂 ● 等编著

HUAGONG FENLI DANYUAN JICHENG JISHU JI YINGYONG



化学工业出版社

化工分离单元 集成技术及应用

顾正桂 • 等编著

TQ028
G521



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要阐述了常用化工分离技术的共性及代表性分离单元如精馏、共沸蒸馏、萃取精馏、液-液萃取、结晶分离、膜分离等的研究方法及其在工程中的应用,同时还详细介绍了各化工分离单元集成技术在石油加工体系、酯化产品分离过程、苯衍生产物分离过程和生物质综合利用过程中的应用等内容。

本书可作为化工等专业及相关专业的科研人员、技术人员、大专院校师生等参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工分离单元集成技术及应用/顾正桂编著. —北京:
化学工业出版社, 2010.5
ISBN 978-7-122-07831-5

I. 化… II. 顾… III. 化工过程-分离法(化学)
IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 032288 号

责任编辑:曾照华

文字编辑:冯国庆

责任校对:王素芹

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12¼ 字数 281 千字 2010 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化工分离单元集成技术及应用是以分离单元操作为背景的一个工业研究及应用领域，是化工、医药、环境工程、材料及其相近研究方向的重要环节。学习此内容对熟悉分离单元方法、生产工艺、设备设计及生产应用均有重要的指导意义。

分离单元种类繁多，设计工艺过程及条件各有差异，但均有共性的内容。本书重点介绍了每个分离单元的基本原理、工艺及装置，分离单元集成技术在石油化工、医药及环境技术领域中的应用方法及典型装置。通过学习，可以熟悉化工分离技术的共性和代表性分离单元。

当前国内关于分离技术方面的图书，内容涉及面广，而且各具特色。本书力求在汲取各家之长的基础上，融入自己多年的教学和实践体会，将专业基础与实践环节内容有机结合，写出自己的风格。由于编者学识水平限制，书中定存在疏漏之处，恳请专家、读者予以赐正，以便订正。

本书由顾正桂等编著。书中第1部分化工分离单元技术由顾正桂、林军、苏复执笔，第2部分分离集成技术的工程应用由顾正桂、刘俊华执笔。

编者对编写过程中给予热情帮助的清华大学金涌院士，南京工业大学姚虎卿教授、马正飞教授，扬子石化公司科技部姚小利教授级高工，南化集团公司科研处戴杰高工，南化集团研究院储政高工等表示衷心感谢，周永兵、詹其伟、刘玲、顾美娟、陈琦、王琼、管小伟、职慧珍、杨胜凯等研究生为本书提供相关资料，在此一并致以深切的谢意。

编 者
2010 年 1 月

目 录

第 1 部分 化工分离单元技术

第 1 章 概述	2
1.1 石油化学工业发展状况	2
1.2 石油化学工业特点及发展趋势	2
1.2.1 现代石油化学工业特点	2
1.2.2 国际石油化工发展趋势	3
1.2.3 国内石油化工发展趋势	4
1.3 化工单元集成技术对产品加工过程的影响	5
第 2 章 精馏及其集成技术	7
2.1 精馏	7
2.1.1 目的及种类	7
2.1.2 气-液平衡	8
2.1.3 精馏过程计算	9
2.1.4 理论板数确定	9
2.1.5 进料状况的影响	10
2.1.6 回流比影响及选择	10
2.2 侧线出料精馏过程	13
2.2.1 单侧线出料精馏装置	13
2.2.2 多侧线出料精馏装置	13
2.3 反应精馏	14
第 3 章 共沸蒸馏	15
3.1 共沸体系及共沸剂	15
3.2 共沸蒸馏的一般流程	16
3.3 共沸蒸馏过程的计算	17
3.3.1 恒沸物组成的计算	17

3.3.2 恒沸体系压力的计算	18
3.3.3 恒沸过程理论板数及塔内组成的计算	18
第4章 萃取精馏	20
4.1 萃取原理	20
4.2 萃取精馏过程	22
4.3 物料守恒	23
4.4 理论板数确定	24
4.5 复合萃取精馏	29
4.6 反应萃取精馏	29
第5章 液-液萃取	31
5.1 液-液平衡模型	31
5.2 相平衡数据测定及关联	32
5.3 液-液萃取装置	32
5.3.1 液-液萃取装置设计	32
5.3.2 逆流萃取装置	33
5.4 萃取工艺及模拟计算	35
5.5 液-液萃取塔高度	38
第6章 结晶分离技术	40
6.1 结晶分离方法	41
6.1.1 冷却结晶及直接接触冷却法	41
6.1.2 反应结晶法	42
6.1.3 蒸发结晶法	42
6.1.4 氧化还原-结晶液膜法	43
6.1.5 盐析结晶	43
6.1.6 萃取结晶法	44
6.2 结晶分离装置及工艺	44
6.2.1 连续多级分离装置与工艺	44
6.2.2 降膜结晶装置与工艺	44
6.2.3 Breiband 结晶装置与工艺	45
6.2.4 板式结晶器	46
第7章 膜分离简介	47
7.1 概述	47
7.2 膜分离方法简介	48
7.3 常见膜分离设备	49
7.4 常用分离过程	51

第2部分 分离集成技术的工程应用

第8章 石油加工过程的应用	54
8.1 石油综合利用及开发状况	54
8.2 烯烃分离过程	55
8.2.1 概况	55
8.2.2 典型流程——顺序分离流程	55
8.2.3 主要精馏分离过程剖析	57
8.3 “三苯”分离过程	61
8.3.1 萃取与精馏结合分离混合芳烃	61
8.3.2 其他分离方法	65
8.4 C_9 芳烃分离	66
8.4.1 重整 C_9 芳烃分离	66
8.4.2 裂解 C_9 分离	73
8.5 C_{10} 芳烃分离	81
8.5.1 C_{10} 芳烃的开发现状	81
8.5.2 C_{10} 芳烃的开发前景	82
8.5.3 分离方法	83
第9章 苯衍生产品分离过程	87
9.1 精细化工加工概况	87
9.1.1 国际精细化工发展趋势	87
9.1.2 国内精细化工发展趋势	88
9.1.3 我国精细化工产业面临的问题	89
9.1.4 我国发展精细化工产业的对策	90
9.1.5 结束语	91
9.2 苯氯化反应产物分离	91
9.2.1 混合氯化苯分离	91
9.2.2 混合二氯苯分离	93
9.2.3 典型分离工艺	99
9.3 氯化苯硝化反应产物分离	108
9.3.1 硝基氯化苯分离	108
9.3.2 多股侧线出料精馏法和连续结晶法相结合的分离工艺	115
第10章 酯化产品分离过程	118
10.1 醋酸酯分离技术	118
10.1.1 精馏法	118
10.1.2 共沸精馏及加盐恒沸精馏	120

10.1.3	盐析法分离	122
10.1.4	液-液萃取	122
10.1.5	超临界萃取分离	124
10.1.6	膜分离	124
10.1.7	萃取精馏及加盐萃取精馏	124
10.1.8	水作萃取剂分离乙酸乙酯、乙醇和水	125
10.1.9	加盐萃取精馏分离乙酸乙酯、乙醇和水	125
10.1.10	以乙酸作溶剂分离乙酸乙酯、乙醇和水	126
10.1.11	采用萃取剂为 $C_2 \sim C_4$ 醇分离乙酸乙酯、乙醇和水	126
10.1.12	复合萃取分离乙酸乙酯、乙醇和水	128
10.2	甲醛酯和乙醛酯分离技术	129
10.2.1	甲醛酯分离技术	129
10.2.2	乙醛酯分离技术	133
10.3	结束语	144
第 11 章	生物质资源综合利用	145
11.1	生物质资源综合利用概况	145
11.2	玉米芯等发酵制糠醛回收和浓缩技术	145
11.2.1	概述	145
11.2.2	国内外研究糠醛水溶液分离的现状	146
11.2.3	分离集成技术应用于糠醛和水的分离	148
11.3	废弃壳类制备甲壳素系列产品综合利用技术	158
11.3.1	概述	158
11.3.2	过程改进与试验比较	159
11.3.3	结论	164
11.4	烟草中提取茄呢醇技术	164
11.4.1	概述	164
11.4.2	茄呢醇的性质及用途	165
11.4.3	国内外提纯茄呢醇的主要方法	169
11.4.4	连续萃取结晶法	173
参考文献		179

第1部分

化工分离单元技术

第1章

概 述

1.1 石油化学工业发展状况

化学工业是国民经济中一个非常重要的组成部分。它包含的内容极其广泛,各分支也错综复杂,一般将化学工业分为无机化学工业和有机化学工业,20世纪80年代起,我国加快引进国外先进技术及装置,并加以消化和吸收,使有机化学工业达到前所未有的发展,有机化学工业遍及医药、生物、材料、环境及军事技术的每一个领域。有机化学工业主要涉及:

① 基本有机工业——甲烷、一氧化碳、氢、乙烯和乙炔等加工制造有机工业的基本原料以及醇、酸、醚和酯类物质的生产;

② “三药”工业——试剂、药剂、胶黏剂、有机杀虫剂、香料及染料中间体等的生产;

③ 材料工业——塑料、合成橡胶、人造及合成纤维、成膜材料的生产等;

④ 燃料工业——石油、煤、木材、泥炭、天然气的化学加工工业等;

⑤ 发酵工业——糖、油脂、蛋白质、饮料、生物化学产品的生产等;

⑥ 轻工业——造纸、制革、橡胶加工等;

⑦ 冶金工业——焦油炼制等。

尽管上述产品属于不同领域,但产品加工环节均有共性的过程及装置。

1.2 石油化学工业特点及发展趋势

1.2.1 现代石油化学工业特点

(1) 投资较高

这是由于化学工业的发展,在很大程度上要领先科研和新技术开发的成果,而用于科研、开发工作的经费很高。在引进关键技术或专利权利时需大量投资;化工厂设备专业性强、复杂,常需特殊材料制造;基建投资高,安装要求高;化工过程消耗能量较高等。

(2) 高度控制系统

自动化的连续性生产,在许多现代化化工生产中,操作工人人数甚至少于管理人员及专业人员数,但操作工人要求的技术水平较高。

(3) 利润较高

某些精细化工工业利润可高出成本许多倍, 短期内可收回投资, 增值快, 大大促进了化学工业的高速发展。

(4) 综合性强

许多化工生产表现出各种生产的纵向联合, 如炼焦工业生产出的副产焦油可进一步加工其他化工产品, 还表现在各种生产的横向联合, 同样的生产线, 同样的设备可以轮换用不同的原料生产不同的产品, 如染料厂、制药厂等。

(5) 企业大型化

许多化工过程的设备费用并不与设备尺寸或生产能力成正比, 如反应器、精馏塔等设备的费用约与生产能力成 $2/3$ 次方比例关系。即生产能力翻一番, 设备投资增加不到一倍。所以装置规模大, 可降低产品成本。

(6) 清洁化生产

应用新技术、新工艺及装置, 优化生产过程, 实现资源最大化利用, 节能减排, 对社会做出贡献。

1.2.2 国际石油化工发展趋势

近 30 多年来, 化学工业结构发生了根本性变化, 主要体现在三个方面: 一是原料路线的变化, 由早期以煤炭为原料, 逐渐改变为以天然气和石油原料, 显著降低了生产成本; 二是装置和能源的综合利用, 实现了装置的多功能化, 减少了设备的投资; 三是注重节能减排, 实现了生产过程的清洁化生产。目前以不同原料生产不同种类精细化学品的体系已基本形成, 以生物质为原料制备精细化学品尚处于完善之中。在发达的国家, 尤其是化学工业发达国家著名的跨国化工公司, 注重发展精细化工, 促进精细化工向规模化、系列化、清洁化及综合化方向发展。

(1) 稳定基础化工, 加强基础原料深加工, 发展精细化工

自 20 世纪 80 年代以来, 发达国家逐渐由基础化工向深加工方向转化, 精细化工得到前所未有的发展, 发展中国家自 90 年代中期起, 逐渐从基础化工向精细有机化工方向发展。近几年, 世界精细化工增长速度明显高于整个化学工业的发展, 全世界化工产品年总销售额约为 1.7 万亿美元, 其中精细化学品和专用化学品约为 4200 亿美元, 年均增长率在 $5\% \sim 6\%$, 高于整个化工产值的 $2\% \sim 3\%$ 。预计今后几年, 全球精细化工仍将以 $6\% \sim 7\%$ 的年均速度增长, 发展中国家将达到 $7\% \sim 8\%$, 精细化工产品品种达到 10 万种以上。

精细化工发展程度代表一个国家和地区化学工业发展的水平。以美国、德国和日本等为代表的发达国家, 精细化工已达到化学工业的 $60\% \sim 70\%$ 。近几年, 美国精细化学品年销售额约为 1250 亿美元, 居世界首位, 欧洲约为 1000 亿美元, 名列第二, 日本约为 600 亿美元, 名列第三。三者合计约占世界总销售额的 75% 以上。

(2) 提升技术含量, 优化石油化工产品结构

加强技术创新, 调整石油化工产品结构, 在现有产品的基础上深加工, 实现精细化学品清洁化生产已成为当前世界精细化工发展的重要特征, 是今后精细化工发展的关键领域。以德国为例, 在基本有机化工原料的基础上, 深加工基本原料, 实现了有机精细化学品系列化和规模化, 在石油产品深加工过程中, 取得集群技术, 形成了系列化产品, 实现

资源最大化利用,达到清洁化生产效果。又如日本在过去的10年中,合成染料和传统精细化学品市场缩减了一半,取而代之的是大量开发功能性、绿色化等高端精细化学品,从而大大提升了精细化工的产业能级和经济效益。

(3) 深化投资体制改革,优化重组

精细化工企业要积极争取相关基金对科研开发和产业化的支持,同时,在社会主义市场经济体制下,更要建立、健全多投资渠道的投入体系,形成以财政投入为引导、企业投入为主体、银行贷款为支撑、社会集资和引进外资为补充、优惠政策作扶持的全社会投资体系和股份制运行机制。为扩大融资渠道,提高投资抗风险能力,应大力推进兼并、联合,实行资产重组和组织企业集团。另外,应借鉴国外的经验,尽快强化风险投资体制,为高技术发展创造了良好的投资环境,提高经济效益和国际竞争力。例如,2005年7月,世界著名橡胶助剂生产商——美国康普顿公司(Crompton)花20亿美元收购了大湖化学公司后成立名为“科聚亚”公司(Chemturags),成为继鲁姆哈斯和安格公司后的美国第三大精细化工公司和全球最大的塑料添加剂生产商,产品包括了塑料添加剂、石化添加剂、阻燃剂、有机金属、聚氨酯、游泳池及温泉维护产品及农业化学品,在高价值产品的市场上具有领导地位,其精细化工的年销售额可达到37亿美元。

1.2.3 国内石油化工发展趋势

近十多年来,我国十分重视精细化工的发展,“十五”期间,国家发改委将新材料、新能源及节能减排立为优先发展方向,将精细化工,特别是新领域精细化工作为发展化学工业和新材料的战略重要组成部分,列入多项国家计划中,从政策和资金上予以重点支持。我国《“十一五”化学工业科技发展纲要》又将精细化工列为“十一五”期间优先发展的六大领域之一,并将功能涂料及水性涂料,染料新品种及其产业化技术,重要化工中间体绿色合成技术及新品种,电子化学品,高性能水处理化学品,造纸化学品,油田化学品,功能型食品添加剂,高性能环保型阻燃剂,表面活性剂,高性能橡塑助剂等列为“十一五”精细化工技术开发和产业化的重点。可以预见,随着我国石油化工的蓬勃发展和化学工业由粗放型向精细化方向发展,以及高新技术的广泛应用,我国精细化工自主创新能力和产业技术提升将得到显著提高,成为世界精细化学品生产和消费大国。

(1) 发展迅速,取得瞩目成就

近年来,国家加快科技进步,有力促进了精细化工发展,在“三药”及炼油助剂等领域部分产品生产居世界领先水平。我国精细化工的快速发展,不仅基本满足了国民经济发展的需要,而且部分精细化工产品成为世界上重要的精细化工原料及中间体的加工地与出口地。统计表明,目前我国精细化工门类近30个,品种达3.5万多种,已建成省级精细化工技术开发中心27个,精细化学品生产能力近1400万吨/年,年总产量近1000万吨,年产值超过1000亿元。

(2) 规划发展,形成高科技石油化工园区

建设化工园区,推进产业结构调整。许多省市都把建设化工园区,作为调整地方化工产业布局、提升产业、发展新材料产业、推进集聚的重要举措。据报道,目前全国已建和在建的化工园区至少有15个。例如,南京化学工业园规划面积45平方公里,集聚了世界著名的石油化学品生产跨国公司和国内知名的精细化工生产企业,自2001年10月启动以

来,世界著名的石油化工企业如德国巴斯夫公司、英国 BP 公司、美国塞拉尼斯公司、德国德司达公司等已在园区规模化生产,化工园区充分发挥其在石油、天然气等部分产业领域的产品、原料优势,着力发展下游高端精细化工产品,有效吸引了国内外一批技术含量高、经济效益好、环境污染少的高新技术项目在精细化工产业基地内落户,相关产品涉及高效低毒安全农药、节能环保型涂料、安全环保染料中间体、饲料添加剂等多个行业。

(3) 国际合作,推进石油化工国际化

国际跨国公司加速来华合作,有力推动了精细化工的发展。跨入 21 世纪以来,随着经济全球化趋势快速发展,以及我国精细化学品市场需求量增加,吸引了诸多世界著名跨国公司纷纷来我国投资精细化工行业,投资领域涉及精细化工原料和中间体、催化剂、油品添加剂、塑料和橡胶助剂、纺织/皮革化学品、电子化学品、涂料和胶黏剂、发泡剂和制冷剂替代品、食品和饲料添加剂以及医药等,从而有力地推动我国精细化工产业的发展。例如,世界著名的巴斯夫公司不仅投资基础原料加工,同时注重精细化学品生产,至 2009 年在华投资达到 97 亿美元,1998 年以来,德国萨公司已在我国南京、广州、上海、青岛、天津和北京等 11 个地区建有 18 家生产厂,2004 年实现营业收入达到 3 亿欧元。为了扩大中国市场,并成为中国特种化工领域的领跑者,德国萨去年在上海成立了研发中心,为中国乃至亚洲市场研发专用产品。又如,世界十大涂料公司已全部进入我国,迄今为止独资和合资建筑涂料厂约 16 家,生产规模都在 2 万~5 万吨/年。

随着现代化学工业和石油工业的发展,20 世纪初兴起了以石油、天然气为原料的石油化学工业,许多煤化工产品,包括烯烃、芳烃、乙炔,各种单体以及合成氨等都相继转为利用石油、天然气生产。目前已约有 90% 以上的有机化工产品来源于石油、天然气,合成氨以天然气、石油为原料的比重也逐年上升。石油化学工业已成为我国经济发展的重要基础产业。“十五”期间,国家发改委重点强调新能源、资源开发及节能减排技术的发展,今后,石油化工及相关行业将会更多、更好地采用新工艺、新技术,进一步综合利用资源,强化生产过程,加强生产管理、节能减排,促进石油化工及相关领域获得更大的发展。

1.3 化工单元集成技术对产品加工过程的影响

化工生产过程可分为间歇和连续两类,两种类型的生产过程各有优缺点,应根据具体情况加以选择,一般情况下间歇过程所需设备简单,适宜于小规模生产及中间试验等,连续生产占地面积小、生产过程平稳,适宜规模化生产,但需要严格的控制系统及新型装置。

一个完整的化工生产过程,无论是连续生产或是间歇生产,从原料到产品都需要经过各个阶段。然而,不论何种类型的化工生产过程,除有不同的化学反应过程外,其余步骤皆可归纳为若干个基本的物理过程,如流体的输送与压缩、沉降、过滤、传热、蒸发、结晶、干燥、蒸馏、吸收、萃取、冷冻等。这些基本物理过程称为单元操作。若干单元操作串联组合则可构成一个工艺制造过程。此外,还有着原材料的供应、产品的加工、产品的贮存和输送以及共用工程等方面的共同特点,其中的部分单元操作已在化工原理课程中学

过，在介绍几个典型的化工生产工艺过程之前，首先了解一下这些共性。

资源充分利用需要不断地对加工方法、加工过程及设备进行改进和提高，完整的化工加工过程主要由原材料供应、反应过程、分离过程、传热过程、环保及公用工程所构成，如图 1-1 所示。对于原料的深加工、产品的品质提高及节能减排，控制加工过程每一个环节尤为重要，采取新方法、新工艺和新型设备是关键，新型化工单元技术在这一领域显得十分重要。

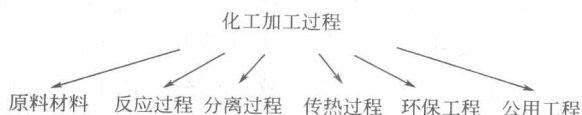


图 1-1 化工加工过程的构成

近年来，化工集成技术在资源综合利用领域中越来越受到欢迎，如连续固定床反应、连续反应精馏、萃取精馏、连续结晶及分离集成技术受到生产的重视，按照分离介质，分离方法大体可分为如图 1-2 所示状况。在炼油、精细化学品、医药及环保应用领域中，常遇到固-液相分离、混合液体及混合气体分离等问题，对于这类介质的分离，采取化工单元集成技术是行之有效的。

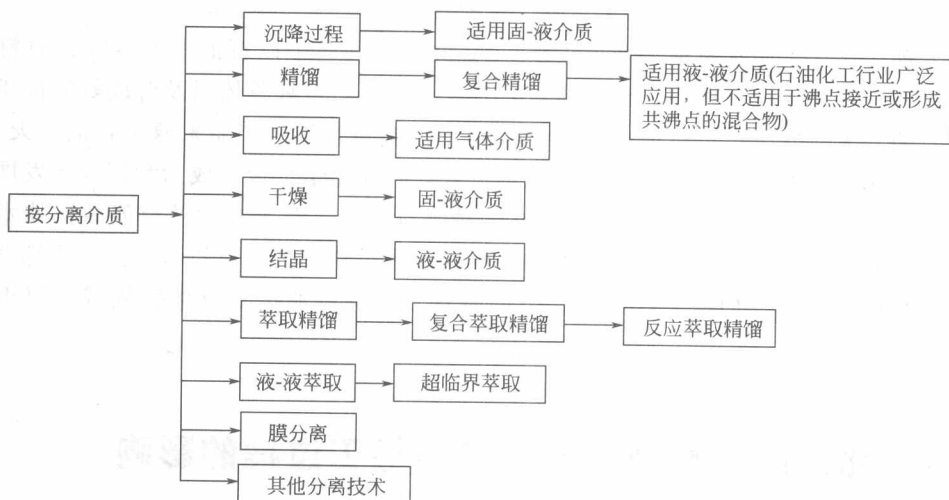


图 1-2 化工分离方法种类

第2章

精馏及其集成技术

2.1 精馏

2.1.1 目的及种类

(1) 目的

精馏是石油化工、医药、染料及环境等领域中广泛使用的分离单元,是利用混合溶液中各组分相对挥发度差别实现分离,用于混合液体的分离过程,达到实现目标产品的精制、稀溶液中有效成分回收及废液净化的目的。

(2) 种类

按精馏方法可分为平衡蒸馏、简单蒸馏及连续精馏;按照生产过程可分为间歇过程和连续过程;按照操作压力可分为加压、常压及减压;按照待分离组成可分为双组分和多组分分离。下面简单介绍三种精馏方法。

① 简单蒸馏 混合液加入蒸馏釜中,在恒定压力下加热至汽化,气体经冷凝后按不同组成范围分罐收集,得到不同沸程的馏分,如图 2-1 所示。简单蒸馏只能使混合液粗分离,适用于沸点相差较大、分离要求不高的过程,例如原油或煤油的初馏。

② 平衡蒸馏 平衡蒸馏是一个连续稳定过程(图 2-2)。原料连续进入加热器中,加热至一定温度经节流阀骤然减压到规定压力,料液部分汽化,气液两相在塔内 3 中分开,塔顶得到易挥发组分,塔底得到难挥发组分。平衡蒸馏为稳定连续过程,生产能力大,但得不到高纯度产品,适用于粗加工过程。

③ 连续精馏 如图 2-3 所示为连续精馏装

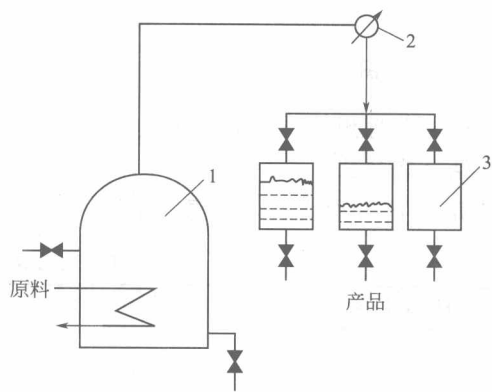


图 2-1 简单蒸馏

1—蒸馏釜; 2—冷凝器; 3—容器

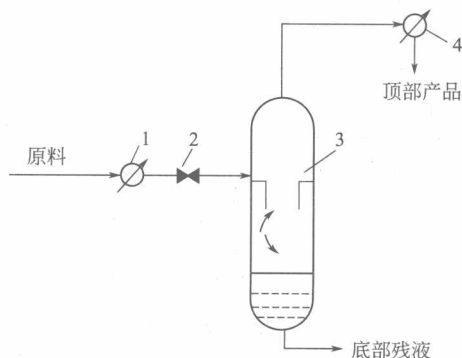


图 2-2 平衡蒸馏

1—加热器; 2—节流阀; 3—塔; 4—冷凝器

置，精馏塔是板式结构，整个过程由精馏塔、冷凝器、回流罐及再沸器构成，原料连续加入精馏塔，轻组分经塔顶冷凝器冷凝后，部分回流，其余出料；塔底物料经再沸器加热后，气体进入塔底，其余出料。该过程稳定、产品纯度高，适用于精加工过程。

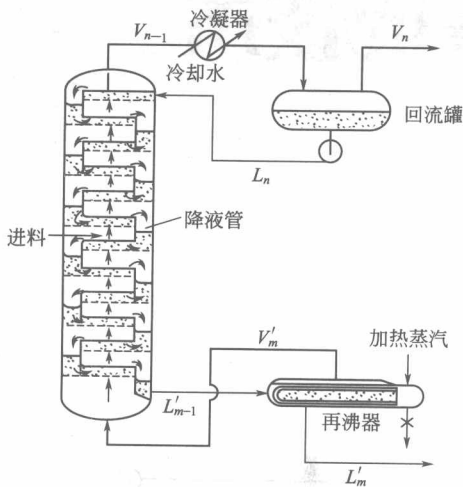


图 2-3 连续精馏过程

2.1.2 气-液平衡

在密闭的容器中，当容器的温度、压力保持不变，容器中气-液两相组成保持不变，将这种状态称为气-液平衡，平衡状态分为理想和而非理想状态，不同分子之间的力相等时称为理想状态，不同分子之间的力不等时称为非理想状态。

(1) 理想体系气-液组成表达式

拉乌尔定律： $p_i = p_i^0 x_i$, $p_i = p y_i$ 。

平衡常数表达式： $y_i = m x_i$, m 为平衡常数。

相对挥发度表达式： $y_i = \alpha x_i / (1 + \alpha x_i)$, α 为相对挥发度。

(2) 非理想体系组成表达式

活度表达式： $y_i = \gamma_i p_i^0 x_i / p$, γ_i 成为活度， γ_i 可采用不同状态方程计算，表 2-1 为常见计算 γ_i 的方程式。非理想体系气-液平衡也可以用相对挥发度计算气-液组成。

表 2-1 二元混合物活度系数方程式

模型名称	参 数	$\ln \gamma_1$ 和 $\ln \gamma_2$
Wilson	$\lambda_{12} \lambda_{21}$	$-\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right)$ $-\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right)$
NRTL	$\tau_{12} \tau_{21}$ $\alpha_{12} = \alpha_{21}$	$x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \right]$ $x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right) \right]$
UNIQUAC	$\tau_{12} \tau_{21}$	$\ln \gamma_1^f + \ln \gamma_1^i$ $\ln \gamma_2^f + \ln \gamma_2^i$
		$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^f + \ln \gamma_1^i$ $\ln \gamma_1^f = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right)$ $\ln \gamma_1^i = -q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$ $\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^f + \ln \gamma_2^i$ $\ln \gamma_2^f = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right)$ $\ln \gamma_2^i = -q_2 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$

2.1.3 精馏过程计算

(1) 物料守恒

塔模型如图 2-4 所示。

总的物料守恒：

$$F = D + W$$

轻组分物料守恒：

$$F x_F = D x_D + W x_W$$

轻组分收率：

$$\eta = D x_D / F x_F \times 100\%$$

(2) 理论塔板及恒摩尔流假设

如图 2-5 所示，第 i 块板气 (y_i) 液 (x_i) 两相组成达到平衡，该板称为理论塔板，即组成服从平衡关系式：

$$y_i = m x_i$$

塔的精馏段和提馏段气液两相摩尔流量保持不变，即为恒摩尔流假设。

图 2-5 中精馏段和提馏段摩尔流量之间关系：

$$L_{j-1} = L_i, V_i = V_{i+1}, L_{j-1} = L_j, V_j = V_{j+1}$$

(3) 操作线及 q 线方程

① 精馏段操作线方程

$$y_i = \frac{R}{R+1} x_{i-1} + \frac{X_D}{R+1}$$

② 提馏段操作线方程

$$y_j = \frac{L_j}{L_j - W} x_{j-1} + \frac{X_W}{L_j - W}$$

③ q 线方程

$$y_q = \frac{q}{q-1} x - \frac{x_F}{q-1}$$

式中， q 值与进料状态有关。如原料均为冷液进料，其中 q 值根据能量守恒方程可确定。

设塔内气、液焓值为 I 和 i ，原料的焓值为 i_F ，则：

$$q = \frac{I - i_F}{I - i}$$

2.1.4 理论板数确定

(1) 图解法

在直角坐标系中画出对角线、平衡曲线及精馏段和提馏段操作线，按照图 2-6 画出理论板数。该方法适用于大沸点差溶液，即理论板数较小情况的情况，当理论板数较高时，可能导致误差。

(2) 解析法

根据实际生产需要，可知第一块板气相组成 (y_1)，由气-液平衡关系式和精馏段、提

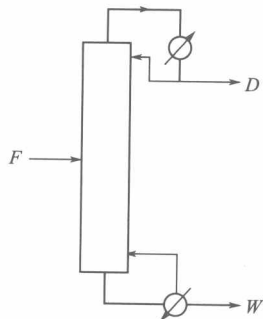


图 2-4 塔模型

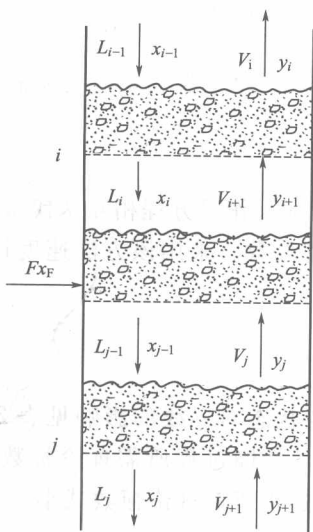


图 2-5 理论塔板