

广东省精品课程教材

# 化工单元操作 过程与设备

下册

陈兰英 李功样 余林 编著



华南理工大学出版社

广东省精品课程教材

# 化工单元操作过程与设备

(下册)

陈兰英 李功样 余 林 编著

华南理工大学出版社

· 广州 ·

## 内 容 提 要

本书主要介绍化工生产过程中常用单元操作的基本原理、典型设备的结构及其选用(或设计)计算。全书分上、下两册。上册内容包括:绪论、流体流动、流体输送机械、沉降与过滤及其流态化、传热、蒸发及附录;下册内容包括:蒸馏、吸收、气液传质设备、干燥和膜分离。每章均配有一定的例题和习题。

全书内容循序渐进、深入浅出,强调工程观点与实际运用能力;文字简洁、语言通俗,便于自学。

本书可作为高等院校化工及相关专业的“化工原理”课程教材,并与已出版的《常用化工单元设备设计》一书配套使用;也可作为化工、医药、食品、环保等部门从事科研、设计和生产的技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

化工单元操作过程与设备, 下册/陈兰英, 李功样, 余林编著. —广州: 华南理工大学出版社, 2010. 8

广东省精品课程教材

ISBN 978-7-5623-3338-8

I. ①化… II. ①陈… ②李… ③余… III. ①化工单元操作 ②化工设备  
IV. ①TQ02 ②TQ05

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 158281 号

总发行: 华南理工大学出版社(广州五山华南理工大学 17 号楼 邮编 510640)

营销部电话: 020-87113487 87110964 87111048(传真)

E-mail: scutel3@scut.edu.cn http://www.scutpress.com.cn

责任编辑: 胡元 张颖

印刷者: 广州市穗彩印厂

开本: 787 mm×1092 mm 1/16 印张: 17.25 字数: 431 千

版次: 2010 年 8 月第 1 版 2010 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1~3 000 册

定 价: 30.00 元

版权所有 盗版必究

# 目 录

1 蒸馏 .....	1	2.2.2 气液相平衡关系 .....	85
1.1 概述 .....	1	2.2.3 相平衡关系在气体吸收中 的应用 .....	88
1.2 两组分溶液的气液平衡关系 .....	2	2.2.4 吸收剂的选择 .....	90
1.3 平衡蒸馏与简单蒸馏 .....	9	2.3 吸收过程机理及速率方程 .....	91
1.3.1 平衡蒸馏 .....	9	2.3.1 菲克定律 .....	91
1.3.2 简单蒸馏 .....	11	2.3.2 分子扩散和对流传质 .....	92
1.4 精馏原理及其操作流程 .....	13	2.3.3 吸收过程机理 .....	101
1.4.1 精馏原理 .....	13	2.3.4 膜吸收速率方程 .....	102
1.4.2 精馏操作流程 .....	15	2.3.5 总吸收速率方程 .....	104
1.5 两组分连续精馏塔的计算 .....	16	2.4 吸收塔的计算 .....	109
1.5.1 全塔物料衡算 .....	17	2.4.1 物料衡算与操作线方程 .....	110
1.5.2 操作线方程 .....	18	2.4.2 最小液气比及吸收剂用量 的确定 .....	111
1.5.3 进料热状况( $q$ 线)方程 .....	21	2.4.3 吸收操作流程的确定 .....	115
1.5.4 适宜回流比的确定 .....	26	2.4.4 塔径的计算 .....	116
1.5.5 理论板层数的计算 .....	31	2.4.5 填料层高度的计算 .....	117
1.5.6 几种特殊情况下理论 板层数的计算 .....	38	2.4.6 吸收系数的求算方法 .....	128
1.5.7 塔高和塔径的计算 .....	44	2.4.7 吸收塔的操作型计算 .....	134
1.5.8 连续精馏装置的热量衡算 .....	47	2.4.8 解吸 .....	137
1.5.9 精馏过程的操作型计算 .....	52	2.5 其他类型的吸收 .....	140
1.6 间歇精馏 .....	57	2.5.1 高组成气体吸收 .....	140
1.6.1 回流比恒定时的间歇精馏 .....	57	2.5.2 非等温吸收 .....	144
1.6.2 馏出液组成保持恒定时的 间歇精馏 .....	59	2.5.3 多组分吸收 .....	145
1.7 特殊精馏 .....	61	2.5.4 化学吸收 .....	146
1.7.1 恒沸精馏 .....	62	习题 .....	147
1.7.2 萃取精馏 .....	63	思考题 .....	150
1.7.3 反应精馏 .....	64	3 气液传质设备 .....	152
1.8 多组分精馏 .....	65	3.1 板式塔 .....	152
1.8.1 多组分物系的气液相平衡 .....	66	3.1.1 塔板的主要类型及其特点 .....	153
1.8.2 流程方案的选择 .....	69	3.1.2 浮阀塔的设计计算 .....	157
1.8.3 主要工艺计算 .....	70	3.2 填料塔 .....	178
习题 .....	77	3.2.1 填料塔的构造及填料的类型 与特性 .....	178
思考题 .....	80	3.2.2 填料塔的流体力学性能 .....	182
2 气体吸收 .....	82	3.2.3 填料塔的计算 .....	184
2.1 概述 .....	82	3.2.4 填料塔的附属装置 .....	189
2.2 气液相平衡关系 .....	84	习题 .....	193
2.2.1 溶解度 .....	84		

思考题 .....	193	4.5.2 干燥器的选用与设计 .....	231
4 干燥 .....	194	习题 .....	234
4.1 概述 .....	194	思考题 .....	236
4.2 湿空气的性质及湿度图 .....	195	5 膜分离 .....	237
4.2.1 湿空气的性质 .....	195	5.1 概述 .....	237
4.2.2 湿度图( $H-I$ 图)及其应用 .....	201	5.2 膜分离及其技术特点 .....	239
4.3 干燥过程的物料衡算和热量衡算 .....	205	5.3 分离膜应具备的基本条件和膜分离 的基本原理 .....	240
4.3.1 物料中含水量的表示法 .....	205	5.4 各种膜分离的主要过程及其应用 .....	241
4.3.2 物料衡算 .....	205	5.5 浓差极化和膜污染 .....	260
4.3.3 热量衡算 .....	207	5.5.1 浓差极化 .....	261
4.3.4 空气通过干燥器的状态 参数确定 .....	208	5.5.2 膜污染 .....	262
4.3.5 干燥系统的热效率 .....	210	5.6 分离膜的制备方法 .....	262
4.4 恒定干燥条件下的干燥速率 与干燥时间 .....	213	5.6.1 高分子膜的制备 .....	263
4.4.1 物料中的水分 .....	213	5.6.2 无机膜的制备 .....	264
4.4.2 干燥速率 .....	215	5.6.3 无机-有机复合膜的制备 .....	266
4.4.3 干燥时间 .....	219	5.7 膜分离装置 .....	266
4.5 干燥器 .....	224	思考题 .....	269
4.5.1 常用干燥器 .....	224	参考文献 .....	271

# 1 蒸 馏

## 1.1 概述

化工生产中各行业通常对所采用的原料有严格的要求,尤其对物料的纯度一般都要求很高。自然界的物质多以不纯态存在,而生产工艺对物质纯度的要求高,这是工业中普遍存在的矛盾。对于这一矛盾,化学工业中一般用分离的方法解决。在上册第3章我们学习了非均相物系的分离,由于它是利用流体力学方法进行分离,因此非均相物系的分离不属于化工分离过程的范畴。

均相物系只有一个相,系统内没有相界面存在,任何部分的性质均匀一致。例如,原油、汽油、重油等的液体混合物,空气混合物等。均相物系的分离是化工生产中的重要过程,为了获得符合工艺要求的原料、产品或中间产物,往往需要将混合物进行分离和提纯。例如,从发酵醪液中提取饮用酒;将石油分离成汽油、煤油、柴油及润滑油等馏分作为产品;单体氯乙烯在进行聚合前先要除去原料中的杂质,达到99.99%以上的纯度要求;用洗油处理焦炉气以回收其中的芳烃;等等。这些都属于均相混合物的分离过程。

对于均相物系的分离,首先需利用组分间某种物性的差异或加入使得某种组分能溶于其内的某种溶剂以造成一个两相物系,然后,再根据不同的平衡关系使其中某些组分从一相迁移到另外一相,从而实现传质分离目的。根据造成两相的方法的不同,分离均相混合物有蒸馏、吸收、萃取及结晶等单元操作,其中蒸馏(distillation)广泛用于分离均相液体混合物。

液体均具有挥发成为蒸气的的能力,该种特性称为“挥发性”(volatility),并且不同的液体挥发性大小不同。根据液体的这种特性,对液体混合物进行加热使其部分汽化产生蒸气,可以出现第二个物相(气相),与原来的液相共同形成一个两相物系。挥发性大的组分比挥发性小的组分易于从液相中汽化出来而转移到气相中,从而使液体混合物中的组分得到部分分离,这就是蒸馏过程。因此,蒸馏操作是利用液体混合物中各组分挥发性的差异实现对液体混合物分离的过程。

蒸馏操作中将挥发性大、沸点低的组分称为易挥发组分(或轻组分),挥发性小、沸点高的组分称为难挥发组分(或重组分)。

蒸馏操作历史悠久,应用广泛。它具有以下特点:

(1)蒸馏分离可以直接获得所需要的产品。因吸收、萃取等分离过程是采用从外界引入另一相物质(吸收剂、萃取剂)的办法形成两相系统,故需进一步将所提取的组分与外加组分进行第二个分离操作(例如脱吸),才能实现组分间的完全分离。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,再用精馏方法获得氧、氮等产品;再如,脂肪酸

的混合物,可通过加热使其熔化,并在减压条件下建立气液两相系统,用蒸馏方法实现分离。

(3)蒸馏过程适用于各种浓度混合物的分离,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)蒸馏操作是通过将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,因此耗能较大。蒸馏过程中的节能是个值得重视的问题。

蒸馏过程可以按不同的方式进行分类:

(1)根据操作方式的不同,可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。间歇蒸馏比较灵活,对于小批量的生产或某些有特殊要求的场合较为合适。连续蒸馏操作稳定,常用于大规模的生产过程。

(2)根据蒸馏方法的不同,可分为单级蒸馏和多级蒸馏。单级蒸馏包括简单蒸馏和平衡蒸馏;多级蒸馏包括精馏和特殊精馏(如萃取精馏、恒沸精馏)。当混合物中组分间的挥发性差异较大,且对分离要求不高时,可采用简单蒸馏或平衡蒸馏,这是最简单的分离方法。当对混合物中组分的分离要求较高时,应采用精馏操作,它在工业中应用最为广泛。若混合物中各组分挥发性差异很小或体系中会形成共沸物,普通的精馏难以达到分离要求,则应采用特殊精馏。

(3)根据操作压强的不同,可分为常压、加压和减压蒸馏。加压可使物料的沸点提高,减压则可使物料的沸点降低,所以加压蒸馏适用于常压下沸点很低或为气态的物系,减压蒸馏则适用于常压下沸点较高、使用高温热源不经济或含热敏性物料的物系。

(4)根据原料中待分离的组分数目,可分为两组分蒸馏和多组分蒸馏。

本章重点讨论常压下两组分连续精馏过程的原理及计算方法。

## 1.2 两组分溶液的气液平衡关系

蒸馏操作是气液两相间进行的传质过程,常用组分在两相间的浓度(组成)偏离平衡的程度来衡量传质推动力的大小,气液两相达到平衡状态是传质过程的极限。

在一定条件下,气液两相互相接触时,液相中各组分均有部分分子从界面逸出进入液面上方气相空间,而气相也有部分分子返回液面进入液相内。经长时接触,当每个组分的分子从液相逸出与从气相返回的速度相同,达到动态平衡时,该过程即达到了相平衡。平衡时气液两相的组成之间的关系称为相平衡关系。

相平衡关系是分析蒸馏原理和进行设备计算的热力学基础,故在讨论精馏过程的计算前,首先简述相平衡关系。

### 1. 气液两相平衡共存的自由度

相律是研究相平衡的基本规律。根据相律,平衡物系的自由度  $F$  为

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

式中,  $C$  表示组分数;  $\Phi$  表示相数; 数字“2”表示影响系统平衡状态的外界因素只有温度和压强两个。对于两组分物系的气液相平衡,其组分数  $C=2$ , 相数  $\Phi=2$ , 所以  $F=2$ , 即该体系的自由度数是 2。

气液平衡中所涉及的参数有温度  $t$ 、压强  $p$ 、气液两相的组成  $y_A$  和  $x_A$ (易挥发组分 A

的摩尔分数)。若任意规定其中两个参数,此平衡物系的状态也就被唯一地确定了。蒸馏通常在一定的压强下进行,即  $p$  值固定,此时在  $t$ 、 $x$ 、 $y$  这三个参数中就只有一个独立变量,其他参数都是它的函数。因此,两组分体系的气液平衡关系可以用总压一定时的  $t \sim x$  (或  $y$ ) 及  $x \sim y$  函数关系或相图表示。

## 2. 理想物系的气液相平衡关系

根据溶液中同分子间与异分子间作用力的差异,可将平衡物系分为理想物系和非理想物系。理想物系的液相和气相应符合以下条件:

- ①液相为理想溶液,服从拉乌尔定律;
- ②气相为理想气体,服从道尔顿分压定律。

理想物系的相平衡是平衡关系中最简单的模型。严格地讲,理想溶液并不存在,但对由化学结构相似、性质相近的组分组成的物系,如苯-甲苯、甲醇-乙醇等有机同系物所形成的溶液,可作为理想溶液处理;而蒸气压-组成关系与拉乌尔定律偏差较明显的,就是非理想溶液。

总压不太高(一般不高于  $10^4$  kPa)时的气体可视为理想气体。

### (1) 用饱和蒸气压表示的气液相平衡关系

拉乌尔定律表明,当理想溶液的气液两相平衡时,溶液上方组分的分压与溶液中该组分的摩尔分数成正比,即

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (1-2)$$

$$p_B = p_B^0 x_B = p_B^0 (1 - x_A) \quad (1-2a)$$

式中,  $x$ ——溶液中组分的摩尔分数;

$p$ ——溶液上方组分的平衡分压, Pa;

$p^0$ ——同温度下纯组分的饱和蒸气压, Pa。

下标 A 表示易挥发组分, B 表示难挥发组分。

通常,纯组分的饱和蒸气压  $p^0$  仅与  $t$  有关,可直接从理化手册中查得,也可用安托因方程推算:

$$\lg p^0 = A - \frac{B}{t + C} \quad (1-3)$$

式中, A、B、C 为该组分的安托因常数。常用液体的安托因常数可由有关手册查得。

当混合溶液沸腾时,溶液上方各组分的蒸气压之和等于总压,即

$$p_A + p_B = p$$

$$p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p$$

得

$$x_A = \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (1-4)$$

式(1-4)表示气液相平衡时液相组成与 A、B 两纯组分的饱和蒸气压的关系,因  $p_A^0$ 、 $p_B^0$  与温度之间的关系已知,故式(1-4)实际上给出了液相组成与溶液温度(泡点)之间的定量关系,称为泡点方程。根据此式可计算一定压强下,某液体混合物的泡点温度。

当外压不太高时,平衡的气相可视为理想气体,遵循道尔顿分压定律,即

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad (1-5)$$



或

$$y_A = \frac{p_A^0 x_A}{p}$$

所以

$$y_A = \frac{p_A^0 x_A}{p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A)} \quad (1-6)$$

式(1-6)表示气液相平衡时气相组成与平衡温度之间的关系,称为露点方程。根据此式可计算一定压强下,某蒸气混合物的露点温度。

若引入相平衡常数  $K$ , 上式可写成

$$y_A = K x_A \quad (1-7)$$

其中

$$K = \frac{p_A^0}{p} \quad (1-8)$$

式(1-7)为以平衡常数表示的气液相平衡方程。此平衡方程在多组分精馏计算中较多采用。

由式(1-8)知,相平衡常数  $K$  并非恒定,当总压不变时,  $K$  随  $p_A^0$  而变,因此也随温度而变。混合液组成的变化,必然引起泡点的变化,故相平衡常数  $K$  不可能始终保持定值。总的来说,平衡常数  $K$  是温度和总压的函数。

**【例 1-1】** 已知双组分混合液中,苯(A)占 80%, 甲苯(B)占 20%(摩尔分数)。试求常压下与该液相平衡的气相组成及泡点温度。苯、甲苯的饱和蒸气压可按安托因(Antoine)公式计算:

$$\lg p_A^0 = 6.031 - \frac{1211}{t + 220.8}$$

$$\lg p_B^0 = 6.080 - \frac{1345}{t + 219.5}$$

式中,  $p^0$  的单位为 kPa;  $t$  的单位为  $^{\circ}\text{C}$ 。

**解** 由已知  $x_A = 0.8$ ,  $p = 101.3 \text{ kPa}$ , 气相平衡组成可利用下式计算:

$$y_A = \frac{p_A^0 x_A}{p}$$

饱和蒸气压和温度的关系已知,为求  $p_A^0$ , 需先确定温度  $t$ 。

因  $x_A = \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0}$ , 故  $\frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = 0.8$ 。此式可作为试差计算中所设温度是否正确的判据。

假设  $t = 85^{\circ}\text{C}$ , 由上述安托因方程可求得  $p_A^0 = 117.7 \text{ kPa}$ ,  $p_B^0 = 46.0 \text{ kPa}$ 。

$$\frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{101.3 - 46.0}{117.7 - 46.0} = 0.77 < 0.8$$

须重新假设  $t$ , 并重复上述计算。

最后,当假设  $t = 84.3^{\circ}\text{C}$  时,得到  $p_A^0 = 115.3 \text{ kPa}$ ,  $p_B^0 = 45.0 \text{ kPa}$ 。则

$$\frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{101.3 - 45.0}{115.3 - 45.0} \approx 0.8$$

可见,所设温度正确,即溶液的泡点温度为  $84.3^{\circ}\text{C}$ 。

由于  $p_A^0 = 115.3 \text{ kPa}$ , 故气相组成为

$$y_A = \frac{p_A^0}{p} x_A = \frac{115.3}{101.3} \times 0.8 = 0.91$$

## (2)用相对挥发度表示的气液相平衡关系

前已述及,蒸馏分离的依据是混合液中各组分挥发性的差异,衡量组分挥发能力的物理量用挥发度  $v$  来表示。通常,纯液体的挥发度是指该液体在一定温度下的饱和蒸气压,而混合液中各组分的蒸气压因组分间的相互影响要比纯态时的低,故溶液中各组分的挥发度定义为该组分在蒸气中的分压和与之平衡的液相中的摩尔分数之比。对于由 A、B 组成的两组分溶液,写为

$$v_A = \frac{p_A}{x_A}, \quad v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (1-9)$$

式中,  $v_A$  和  $v_B$  分别为溶液中 A、B 两组分的挥发度。

对于理想溶液,由于符合拉乌尔定律,可写为

$$v_A = p_A^0, \quad v_B = p_B^0$$

在蒸馏分离中起决定作用的是两组分挥发难易程度的对比,而挥发度表示某组分挥发能力的大小,随温度而变,在使用上不太方便,故引出相对挥发度的概念。习惯上将易挥发组分的挥发度与难挥发组分的挥发度之比称为相对挥发度,以  $\alpha$  表示,写为

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} \quad (1-10)$$

因 A 组分较 B 组分易挥发,故  $\alpha > 1$ 。将式(1-9)代入式(1-10),得

$$\alpha = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B}$$

对于理想物系,气相遵循道尔顿分压定律,则上式可改写为

$$\alpha = \frac{py_A/x_A}{py_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (1-11)$$

通常,将式(1-11)称为相对挥发度的定义式。对于理想溶液,则有

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (1-12)$$

由于  $p_A^0$  与  $p_B^0$  随温度沿着相同方向变化,因而两者的比值变化不大,计算时一般可将  $\alpha$  取作常数或取操作温度范围内的平均值。

对于两组分溶液,当总压不高时,由式(1-11)可得

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad \text{或} \quad \frac{y_A}{1-y_A} = \alpha \frac{x_A}{1-x_A}$$

为了简单起见,常略去公式中表示相组成的下标,习惯上以  $x$  和  $y$  分别表示易挥发组分 A 在液相和气相中的摩尔分数,以  $(1-x)$  和  $(1-y)$  分别表示难挥发组分 B 在液相和气相中的摩尔分数。

将上式下标略去,经整理可得

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-13)$$

式(1-13)为以相对挥发度表示的相平衡方程。在蒸馏的分析和计算中,常用此式来表示气液两相间平衡时所对应的组成关系。

$\alpha$  的大小可作为用蒸馏方法分离某物系难易程度的标志。若  $\alpha > 1$ , 表示组分 A 较组分 B 容易挥发,  $\alpha$  值越大,挥发性差异越大,组分越容易分离。因此,对两组分混合液体,能够实现蒸馏分离的条件是  $\alpha > 1$ 。若  $\alpha = 1$ , 由式(1-13)可知  $y = x$ , 即气相组成与液相组成相

等,此时该混合液不能用普通蒸馏方法分离提纯,需要采用特殊精馏或其他分离方法。

### 3. 两组分理想溶液的气液平衡相图

气液相平衡关系用相图来表达较为直观,尤其对两组分蒸馏的气液相平衡关系的表达更为方便,影响蒸馏的因素可在相图上直接反映出来。蒸馏中常用的相图为恒压下的温度-组成图和液相-气相组成图。

#### (1) 温度-组成( $t-x-y$ )相图

在恒定的总压下,溶液的平衡温度随组成而变,将不同温度下互成平衡的液相-气相组成( $x, y$ )数据,在温度-组成坐标系中标绘成曲线,如图 1-1 所示,该曲线图即为  $t-x-y$  相图。

$t-x-y$  相图以  $x$ (或  $y$ )为横坐标,以  $t$  为纵坐标。图中有两条曲线,上方的曲线为  $t-y$  线,表示混合物的平衡温度  $t$  与气相组成  $y$  之间的关系,称为饱和蒸气线或露点线,可由露点方程式(1-6)绘制得到。下方的曲线为  $t-x$  线,表示平衡温度  $t$  与液相组成  $x$  之间的关系,称为饱和液体线或泡点线,由泡点方程式(1-4)绘制得到。上述两条曲线将  $t-x-y$  图分成三个区域:饱和液体线以下的区域代表未沸腾的液体,称为液相区;饱和蒸气线上方的区域代表过热蒸气,称为气相区;两曲线包围的区域表示气液两相同时存在,称为气液共存区。

在恒定的压强下,若将温度为  $t_1$ 、组成为  $x_1$ (图中点 A)的混合液加热,当温度升高到  $t_2$ (点 B)时,溶液开始沸腾,此时产生第一个气泡,该温度即为泡点温度  $t_b$ 。继续升温到  $t_3$ (点 C)时,气液两相共存,其气相组成为  $y$ ,液相组成为  $x$ ,两相互为平衡。同样,若将温度为  $t_5$ 、组成为  $y_1$ (点 E)的过热蒸气冷却,当温度降到  $t_4$ (点 D)时,过热蒸气开始冷凝,此时产生第一个液滴,该温度即为露点温度  $t_D$ 。继续降温到  $t_3$ (点 C)时,气液两相共存。

由相图可见,气液两相平衡时,气液两相的温度相同,但气相组成大于液相组成;若气液两相组成相同时,则露点温度总是大于泡点温度。并且,对纯组分溶液,溶液的露点温度与泡点温度相同;对非纯组分溶液,露点温度与泡点温度不相等。

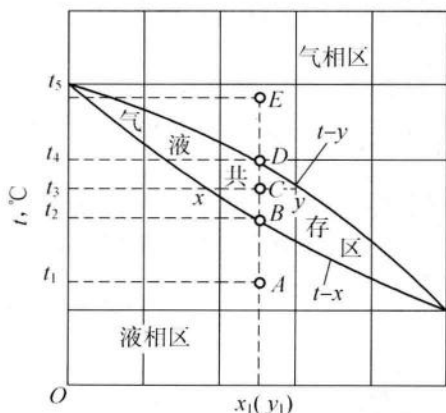


图 1-1  $t-x-y$  相图

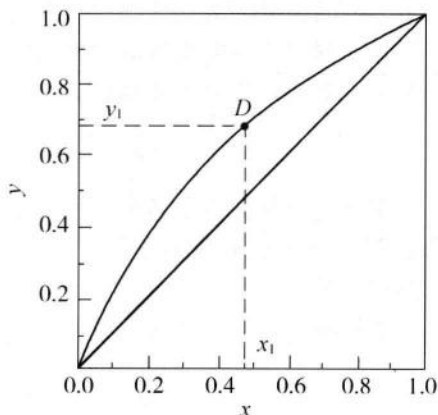


图 1-2  $x-y$  相图

#### (2) 液相-气相组成( $x-y$ )相图

蒸馏计算中,经常要将液相组成  $x$  与气相组成  $y$  的相互关系绘成曲线,简称  $x-y$  相图,如图 1-2 所示。图中 D 点表示组成为  $x_1$  的液相与组成为  $y_1$  的气相互成平衡,图中

对角线为参考线, 方程为  $y=x$ 。对于多数溶液, 当达到气液相平衡时, 气相中易挥发组分的浓度总大于液相的, 故其平衡线位于对角线上方, 而且, 平衡线偏离对角线越远, 表示达到气液平衡时气、液相组成的差异越大, 组分越容易通过蒸馏的方法进行分离。而当平衡线趋近对角线或与对角线重合时, 则不能采用常规蒸馏方法分离混合液。

$x-y$  相图可以通过  $t-x-y$  相图绘出。对于理想物系, 此曲线亦可由相平衡方程式 (1-13) 绘制而成。实验表明, 压力变化不大时,  $x-y$  平衡曲线随总压强的变化不明显, 如总压强变化 30% 时,  $x-y$  关系的变化一般不超过 2%。因为饱和温度随总压强的变化较平衡关系随总压强的变化要大得多, 故  $x-y$  相图比  $t-x-y$  相图在应用上更为方便。但若总压强变化较大(如变化 1 倍以上), 就要考虑其对平衡曲线的影响了。

#### 4. 非理想物系的气液相平衡关系

由于混合物中异种分子间的作用力与同种分子间的作用力不同, 以及组分混合前后分子的缔合及解离, 使分子数发生变化, 从而引起气相或液相性质的变化, 使得混合后各组分产生的分压偏离拉乌尔定律和道尔顿分压定律, 显示出溶液的非理想性质。溶液蒸气压的偏差可正可负: 若溶液的蒸气压较拉乌尔定律计算值高, 称为与理想溶液发生正偏差; 若溶液的蒸气压较拉乌尔定律计算值低, 称为与理想溶液发生负偏差。

化工生产中遇到的物系大多为非理想物系, 非理想物系常有以下几种:

- ① 液相为非理想溶液, 气相为理想气体;
- ② 液相为理想溶液, 气相为非理想气体;
- ③ 液相为非理想溶液, 气相为非理想气体。

一般, 非理想溶液引入一活度系数来修正对拉乌尔定律的偏差, 即

$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i \quad (1-14)$$

式中,  $\gamma_i$  为液相组分  $i$  的活度系数。各组分的活度系数与其组成有关, 一般可由实验测得或用热力学公式计算。

若系统压强不很高, 气相仍服从道尔顿分压定律, 则平衡气相组成为

$$y_i = \frac{p_i^0 x_i \gamma_i}{p} \quad (1-15)$$

若系统在高压或低温下操作, 平衡物系的气相为非理想气体, 应对气相的非理想性进行修正, 此时要用逸度代替压强进行相平衡计算, 即

$$f_{iV} = f_{iV}^0 x_i \quad (1-16)$$

$$f_{iL} = f_{iL}^0 x_i \quad (1-16a)$$

式中,  $f_{iV}$ 、 $f_{iL}$ ——气相及液相混合物中组分  $i$  的逸度;

$f_{iV}^0$ 、 $f_{iL}^0$ ——纯组分  $i$  在系统温度、压强下的逸度。

两组分非理想物系的气液相平衡也可用相图表示。

对于与理想溶液相比具有较大的正偏差的溶液, 在某一组成时其两组分的蒸气压之和出现最大值, 则此组成下溶液的泡点比其他任何组成下的泡点都低, 称此溶液为具有最低恒沸点的溶液。乙醇-水、苯-乙醇物系都是具有很大正偏差的例子。图 1-3 和图 1-4 分别是乙醇-水溶液的  $t-x-y$  相图和  $x-y$  相图, 从两图中可见, 在点  $M$  处液相线和气相线重合, 且平衡线与对角线相交, 此时两相组成相等, 点  $M$  即为乙醇-水溶液的最低恒沸点。从相对挥发度的定义来看, 此物系的相对挥发度  $\alpha$  随组成变化很大。常压下乙醇-水溶液的恒沸组成为 89.4% (摩尔分数), 恒沸点为 78.15℃, 该点溶液的相对挥发度为 1。

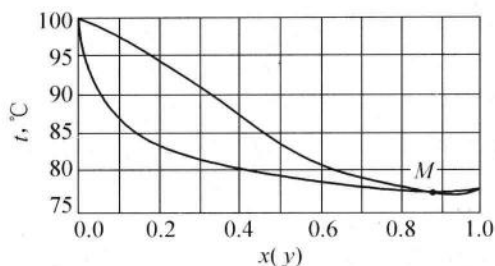


图 1-3 乙醇-水溶液的  $t-x-y$  相图

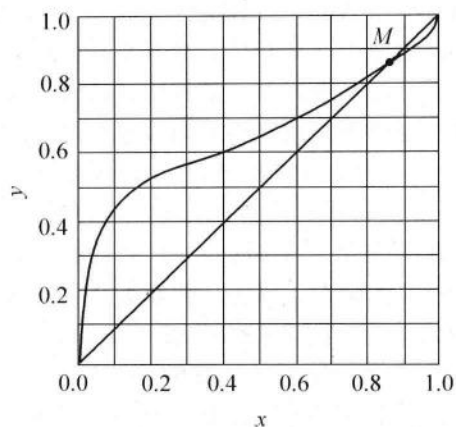


图 1-4 乙醇-水溶液的  $x-y$  相图

图 1-5 和图 1-6 分别为苯-乙醇溶液在 1 标准大气压下的  $t-x-y$  相图及  $x-y$  相平衡曲线, 含苯 55.2%(摩尔分数)的溶液具有最低恒沸点, 为  $68.3^{\circ}\text{C}$ 。

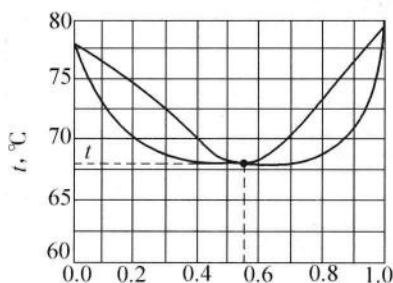


图 1-5 苯-乙醇溶液的  $t-x-y$  相图

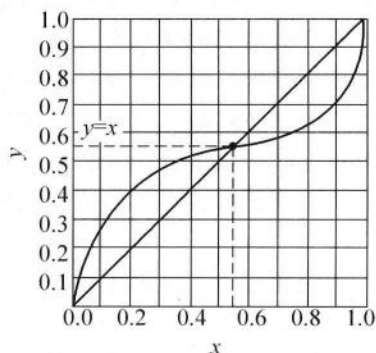


图 1-6 苯-乙醇溶液的  $x-y$  相图

与此相反, 硝酸-水溶液为具有较大负偏差的溶液, 在常压下当组成为 38.3%(摩尔分数) 时其两组分的蒸气压之和出现最小值, 此组成下溶液的泡点比其他任何组成下的泡点都高, 因而称为具有最高恒沸点的溶液。图 1-7 和图 1-8 分别为硝酸-水溶液的  $t-x-y$  相图和  $x-y$  相图, 其恒沸点为  $121.9^{\circ}\text{C}$ , 此时物系的平衡线与对角线相交, 该点处溶液的相对挥发度为 1。

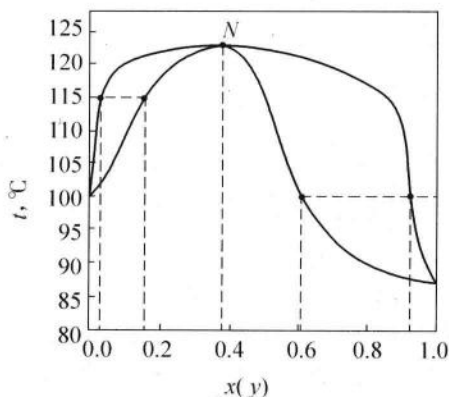


图 1-7 硝酸-水溶液的  $t-x-y$  相图

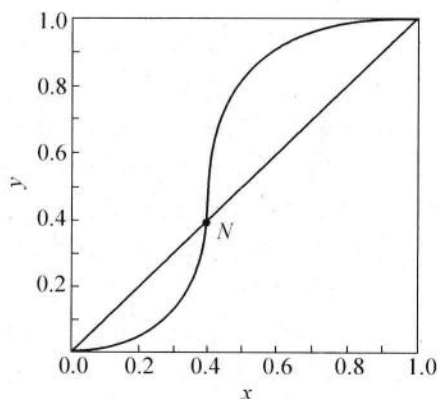


图 1-8 硝酸-水溶液的  $x-y$  相图

图 1-9 和图 1-10 分别为氯仿-丙酮溶液在 1 标准大气压下的  $t-x-y$  相图及  $x-y$  相平衡曲线, 含氯仿 65% (摩尔分数) 时形成最高恒沸点物系, 其恒沸点为  $64.5^{\circ}\text{C}$ 。

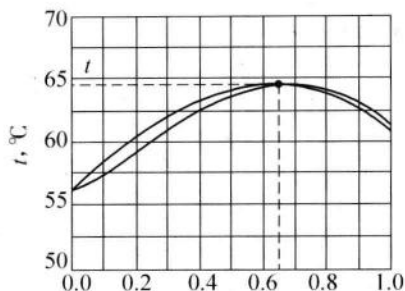


图 1-9 氯仿-丙酮溶液的  $t-x-y$  相图

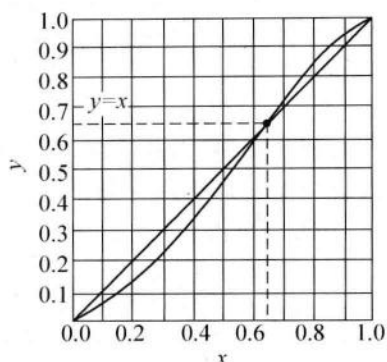


图 1-10 氯仿-丙酮溶液的  $x-y$  相图

不论何种恒沸物, 由于在恒沸点时气、液两相的组成相同, 故用一般的蒸馏方法均不能将它们分离。

### 1.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

从溶液的  $t-x-y$  相图可知, 若将某组成的混合液体加热至泡点以上, 溶液便会产生部分汽化, 形成互为平衡的气、液两相, 气相易挥发组分的组成比原混合液的组成高, 而液相中所含难挥发组分的组成又比原混合液的组成高, 使得原混合液达到一定程度的分离。平衡蒸馏与简单蒸馏均为仅利用一次部分汽化或冷凝的操作过程。

#### 1.3.1 平衡蒸馏

如图 1-11 所示为平衡蒸馏流程装置简图。被分离混合液先经加热器加热升温到高于分离器压强下液体的沸点, 然后通过减压器减压后进入分离器, 此时部分液体瞬间汽化, 液体降温, 产生的气液两相的温度和组成趋于平衡时被分离。这就是“闪蒸”过程, 分离器也称为“闪蒸塔(罐)”。这种蒸馏方法称为平衡蒸馏。

平衡的气液两相分别从闪蒸塔的塔顶和塔底排出, 得到组成不同的产品。

平衡蒸馏为连续稳态的生产过程, 生产能力大, 但不能得到高纯产物, 常用于只需粗略分离的物料, 在石油炼制及石油裂解分离过程中常使用多组分溶液的平衡蒸馏。此外, 也常用于海水淡化处理工程。

平衡蒸馏的计算基础是物料衡算、热量衡算及气液相平衡关系。下面分别作扼要说明。

##### 1. 物料衡算

对图 1-11 所示的平衡蒸馏流程装置作物料衡算, 可写出

对于总物料

$$F = D + W$$

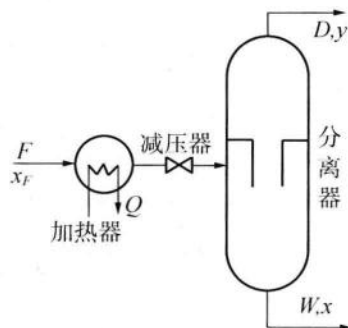


图 1-11 平衡蒸馏流程装置简图

对于易挥发组分  $Fx_F = Dy + Wx$

式中,  $F$ 、 $D$  和  $W$ ——原料液、气相和液相产品流量, kmol/h;

$x_F$ 、 $y$  和  $x$ ——原料液、气相和液相产品中易挥发组分的摩尔分数。

若已知各流股的组成, 将上两式联解可得气相产品的流量为

$$D = F \frac{x_F - x}{y - x} \quad (1-17)$$

令液相产品  $W$  占总进料量的分率  $W/F = q$ ,  $q$  称为液化分率, 那么汽化分率  $D/F = 1 - q$ , 代入式 (1-17) 并整理可得

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \quad (1-18)$$

式 (1-18) 表明了平衡蒸馏中气液相平衡组成的关系。当  $q$  为规定值时, 此式为一条通过点  $e(x_F, x_F)$ 、斜率为  $q/(q-1)$  的直线, 如图 1-12 所示。

## 2. 热量衡算

若图 1-11 中加热器的热损失可忽略, 那么加热物料所需热量为

$$Q = Fc_p(T - t_F) \quad (1-19)$$

式中,  $Q$ ——加热器的热负荷, kJ/h 或 kW;

$F$ ——原料液流量, kmol/h 或 kmol/s;

$c_p$ ——原料液的平均比热容, kJ/(kmol·°C);

$T$ ——通过加热器后原料液的温度, °C;

$t_F$ ——原料液的温度, °C。

原料液经节流减压后进入分离器, 此时物料所放出的显热等于部分汽化所需的潜热, 即

$$Fc_p(T - t_e) = (1 - q)Fr$$

式中,  $t_e$ ——分离器内的平衡温度, °C;

$r$ ——平均汽化潜热, kJ/kmol。

所以, 原料液离开加热器的温度为

$$T = t_e + (1 - q) \frac{r}{c_p} \quad (1-20)$$

## 3. 气液相平衡关系

平衡蒸馏中气液两相处于平衡状态, 即两相温度相同、组成平衡。若溶液为理想溶液, 那么

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-13)$$

及

$$t_e = f(x) \quad (1-21)$$

利用上述三种基本关系, 可计算平衡蒸馏中气液两相的平衡组成及平衡温度。平衡蒸馏的图解计算如图 1-12 所示, 其过程大体如下:

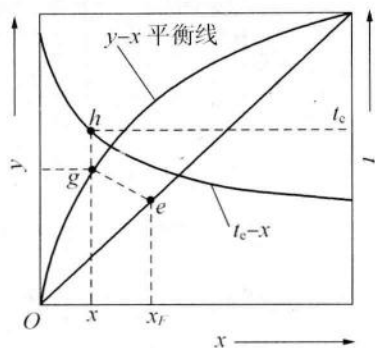


图 1-12 平衡蒸馏的图解计算

- ① 作出该原料液的  $y-x$  相图和  $t_e-x$  图;
- ② 由汽化分率  $(1-q)$  求出液化分率  $q$ ;
- ③ 过点  $e(x_F, x_F)$  作斜率为  $q/(q-1)$  的直线, 与平衡线  $y-x$  交于点  $g$ , 由  $g$  便可读出平衡的气液相组成  $y$  和  $x$ ;
- ④ 过点  $g$  作垂线与  $t_e-x$  线交于点  $h$ , 由  $h$  便可读出平衡温度  $t_e$ 。

应当指出, 图 1-13 所示为互不平衡的气、液两相  $V$  和  $L$  经一装置充分接触, 蒸气部分冷凝放出热量, 使得液体产生部分汽化, 形成新的气、液两相  $V'$  和  $L'$ 。离开时气液两相达到新的平衡状态, 则称这一装置为一个平衡接触级, 简称平衡级。气、液相流体在经过平衡级蒸馏的过程中, 部分易挥发组分  $A$  从液相转移到气相, 而部分难挥发组分  $B$  从气相中转移到液相, 两过程同时进行, 且  $A$  的汽化热等于  $B$  的冷凝热, 从而使得气相中  $A$  不断增浓, 液相中  $B$  不断增浓, 直至两相呈平衡状态。过程中气、液两相的量基本保持不变。

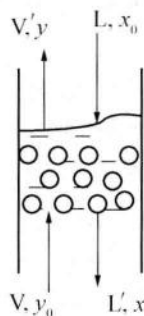


图 1-13 平衡级蒸馏示意图

平衡级与平衡蒸馏过程的实质是不同的。对平衡蒸馏来说, 气液两相进行部分汽化或部分冷凝时, 需要从外界传入或移去热量, 过程受传热控制; 对平衡级而言, 两相的部分汽化或部分冷凝无须与外界换热, 过程受传质控制。

平衡级蒸馏可以将多个接触级传接起来, 以实现混合液的高纯度分离。

### 1.3.2 简单蒸馏

简单蒸馏又称微分蒸馏, 它是一种单级蒸馏操作, 常以间歇(分批)方式进行。简单蒸馏流程装置如图 1-14 所示, 将原料液整批加入蒸馏釜 1 中, 在恒定压强下加热至沸腾, 使液体不断被汽化, 产生的蒸气进入冷凝器 2 中, 冷凝后的馏出液被收集到接收器中, 作为产品回收。在蒸馏过程的任一瞬间, 产生的气相与釜中液相互为平衡, 且气相组成  $y$  大于液相组成  $x$ 。随着蒸馏的进行, 釜液量不断减少, 气液两相组成亦逐渐降低, 温度随之升高。当釜液中易挥发组分的浓度降到一定程度(规定值)时, 则此批蒸馏过程完成, 接着再进行下一批的操作。

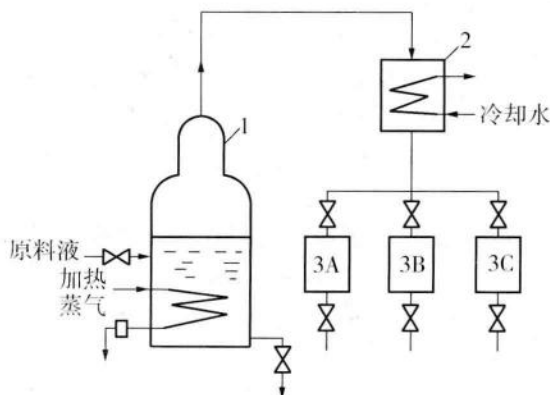


图 1-14 简单蒸馏流程装置

1—蒸馏釜; 2—冷凝器;

3A、3B、3C—接收器



应当指出, 作为产品的馏出液通常是按不同组成范围分罐收集的(见图 1-14 中的 3A、3B、3C 接收器), 釜液则最终一次排出。由此可见, 简单蒸馏是一个不稳定过程。

简单蒸馏只能使混合液部分分离, 故只适用于沸点相差较大而分离要求不高的场合, 或者仅作为初步加工, 粗略地分离多组分混合液, 例如原油或煤油的初馏。

由于简单蒸馏是一个不稳定的操作过程, 其计算应作微分衡算。主要包括馏出液组成、釜液组成与釜液量(或馏出液量)的关系确定及馏出液的平均组成的计算, 下面分别说明。

### 1. 馏出液组成、釜液组成与釜液量(或馏出液量)的关系

假设某瞬间釜液量为  $L$  kmol, 组成为  $x$ , 经微分时间  $d\tau$  后, 釜液量变为  $(L-dL)$  kmol, 组成为  $x-dx$ , 蒸出的气相量为  $dD$ , 组成为  $y^*$ ,  $y^*$  与  $x$  相平衡。作  $d\tau$  时间内的物料衡算, 可得

$$\text{对于总物料} \quad 0-dD=dL$$

$$\text{对于易挥发组分} \quad 0-y^*dD=Ldx+xdL$$

将上两式联立求解, 得

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y^* - x}$$

上式的积分上、下限为  $L=F$ ,  $x=x_F$ ,  $L=W$ ,  $x=x_2$ , 经积分得

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_2}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x} \quad (1-22)$$

式中,  $x_2$  为最终釜液组成。

当已知气液相平衡关系时, 式(1-22)右侧的积分值则可用图解积分法或数值积分法求出, 从而求得  $F$ 、 $W$ 、 $x_F$  及  $x_2$  之间的关系。

若所处理溶液可视为理想溶液, 气液相平衡关系可用式(1-13)表示, 那么代入式(1-22)并积分, 可得

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\alpha-1} \left[ \ln \frac{x_F}{x_2} + \alpha \ln \left( \frac{1-x_2}{1-x_F} \right) \right] \quad (1-23)$$

若在操作范围内,  $y-x$  相平衡关系为一般直线( $y^*=mx+b$ ), 则

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{m-1} \ln \frac{(m-1)x_F+b}{(m-1)x_2+b} \quad (1-23a)$$

若在操作范围内,  $y-x$  相平衡关系为通过原点的直线( $y^*=mx$ ), 则

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{m-1} \ln \frac{x_F}{x_2} \quad (1-23b)$$

### 2. 馏出液的平均组成

馏出液的平均组成  $\bar{y}$ (或  $x_{Dm}$ ), 可通过一批操作的物料衡算求得, 即

$$D = F - W \quad (1-24)$$

$$\bar{y} = \frac{Fx_F - Wx_2}{F - W} = x_F + \frac{W}{D}(x_F - x_2) \quad (1-24a)$$

**【例 1-2】** 常压下将某原料液组成为 0.6(易挥发组分的摩尔分数)的两组分溶液分别进行简单蒸馏和平衡蒸馏, 若汽化分率为 1/3, 试求两种情况下的釜液和馏出液组成。假设在操作范围内气液相平衡关系可表示为