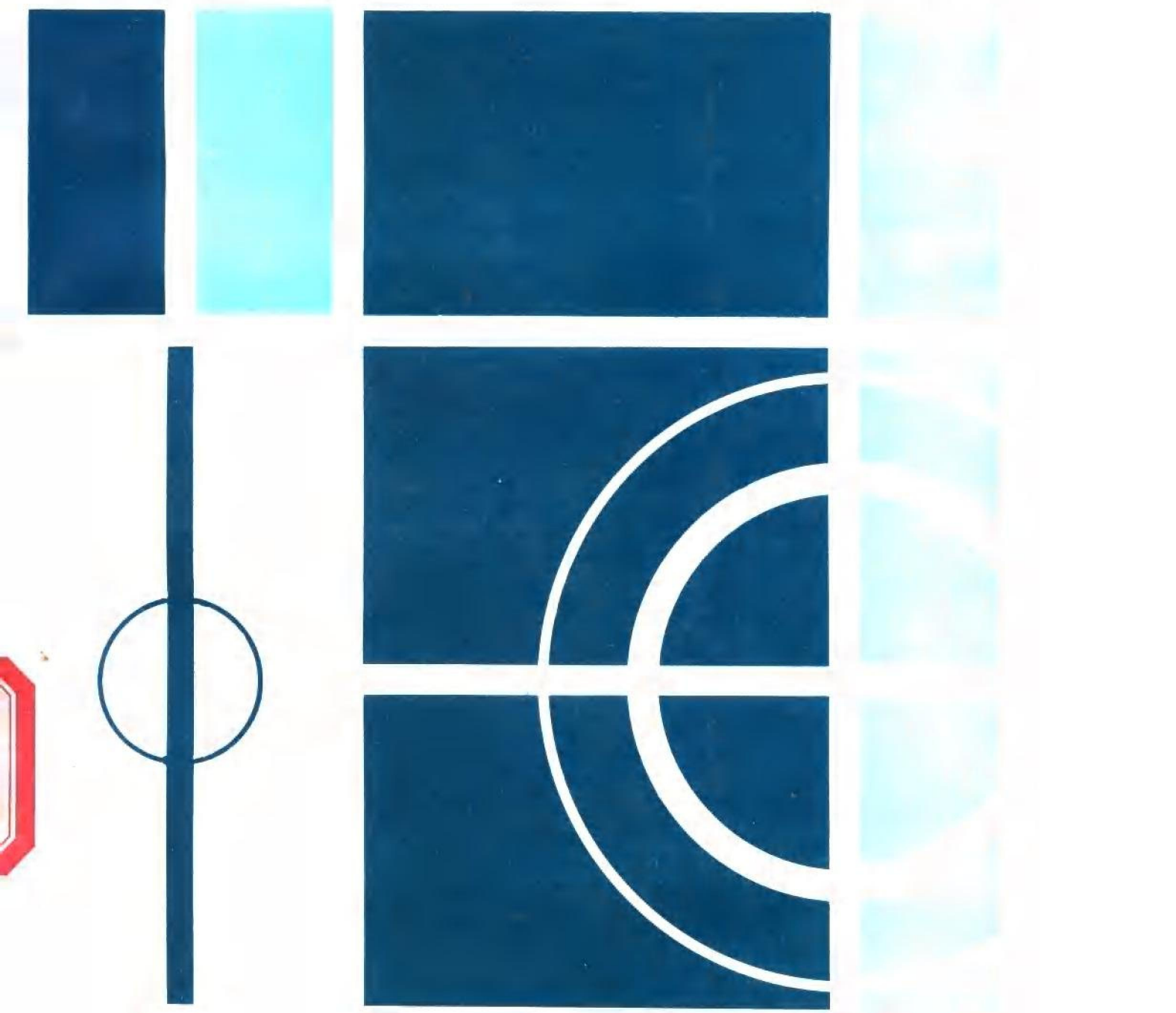


高等学校大专教学用书

化工原理 下册

天津大学出版社

陈常贵 柴诚敬 姚玉英



高等学校大专教学用书

化工原理

下 册

陈常贵 柴诚敬 姚玉英

天津大学出版社

内 容 提 要

本书重点介绍化工单元操作中的基本原理、典型设备及其计算。本书对基本概念의阐述力求严谨,注意理论联系实际,并突出工程观点。全书分上、下两册出版。上册除绪论和附录外,还有流体流动、液体输送设备、非均相物系的分离、传热和蒸发等五章。下册包括蒸馏、吸收、蒸馏和吸收塔设备、液-液萃取及干燥等五章。各章均编入较多的例题,章末有习题。

本书可作为高等院校大专化工及有关专业的教材,也可供有关部门的科研、设计及生产单位的技术人员参考。

参加下册编写工作的有:陈常贵(第一章)、柴诚敬(第二章和第四章)、姚玉英(第三章和第五章)。

高等学校大专教学用书

化工原理

(下 册)

陈常贵 柴诚敬 姚玉英

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

邮编:300072

天津宝坻第二印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本:787×1092毫米 1/16 印张:15 字数:374千

1996年6月第一版 1996年6月第一次印刷

印数:1 7000

ISBN 7-5618-0636-1

TQ·23 定价:17.00元

目 录

第一章 蒸馏	(1)
本章符号表	(1)
第一节 概述	(2)
第二节 两组分溶液的气液平衡	(2)
1-2-1 相律和相组成	(2)
1-2-2 拉乌尔定律	(3)
1-2-3 两组分溶液的气液平衡相图	(5)
1-2-4 相对挥发度	(7)
第三节 平衡蒸馏和简单蒸馏	(9)
1-3-1 平衡蒸馏	(9)
1-3-2 简单蒸馏	(10)
第四节 精馏原理和流程	(12)
1-4-1 精馏过程原理	(12)
1-4-2 精馏装置流程	(13)
第五节 两组分连续精馏的计算	(14)
1-5-1 全塔物料衡算	(14)
1-5-2 理论板数的确定	(15)
1-5-3 回流比的影响及选择	(26)
1-5-4 直接蒸汽加热精馏塔的计算	(30)
1-5-5 塔高和塔径的计算	(30)
1-5-6 精馏装置的热量衡算	(34)
第六节 间歇精馏	(35)
第七节 恒沸精馏和萃取精馏	(38)
1-7-1 恒沸精馏	(38)
1-7-2 萃取精馏	(39)
习题	(39)
第二章 气体吸收	(42)
本章符号说明	(42)
第一节 吸收过程的相平衡关系	(45)
2-1-1 气体在液体中的溶解度	(45)
2-1-2 亨利定律	(46)
第二节 传质机理与吸收速率	(49)
2-2-1 分子扩散与菲克定律	(49)
2-2-2 气相中的定态分子扩散	(50)
2-2-3 液相中的定态分子扩散	(54)
2-2-4 扩散系数	(54)
2-2-5 对流扩散	(57)
2-2-6 吸收过程的机理	(59)
2-2-7 吸收速率方程式	(59)

第三节	吸收塔的计算	(64)
2-3-1	吸收塔物料衡算与操作线方程式	(65)
2-3-2	吸收剂用量的决定	(66)
2-3-3	塔径的计算	(68)
2-3-4	填料层高度的计算	(68)
2-3-5	理论板层数的计算	(78)
2-3-6	吸收塔的操作和调节	(80)
第四节	脱吸	(81)
第五节	吸收系数	(83)
2-5-1	吸收系数的测定	(83)
2-5-2	吸收系数的经验公式	(83)
2-5-3	吸收系数的准数关联式	(84)
习题	(87)
第三章	蒸馏和吸收塔设备	(90)
本章符号说明	(90)
第一节	板式塔	(92)
3-1-1	塔板类型	(92)
3-1-2	各种错流塔板的比较	(95)
3-1-3	筛板塔的工艺设计	(96)
3-1-4	筛板塔流体力学验算	(104)
3-1-5	塔板效率	(111)
第二节	填料塔	(121)
3-2-1	填料	(122)
3-2-2	填料塔流体力学性能	(126)
3-2-3	板式塔与填料塔的比较	(129)
3-2-4	填料塔的工艺设计	(130)
3-2-5	填料塔附件	(132)
习题	(137)
第四章	液-液萃取	(138)
本章符号说明	(138)
第一节	概述	(139)
4-1-1	萃取操作原理	(139)
4-1-2	萃取过程的技术经济分析	(139)
第二节	三元体系的液-液相平衡	(140)
4-2-1	组成在三角形相图上的表示方法	(140)
4-2-2	相平衡关系在三角形相图上的表示方法	(141)
4-2-3	萃取过程在三角形相图上的表示	(144)
4-2-4	萃取剂的选择	(144)
第三节	萃取过程的计算	(148)
4-3-1	单级萃取的计算	(148)
4-3-2	多级错流接触萃取的计算	(150)
4-3-3	多级逆流接触萃取的计算	(155)

4-3-4 微分逆流接触萃取的计算	(162)
第四节 液-液萃取设备	(164)
4-4-1 萃取设备的主要类型	(165)
4-4-2 萃取设备的流体流动和传质特性	(172)
4-4-3 萃取设备的选择	(174)
习题	(175)
第五章 干燥	(179)
本章符号说明	(179)
第一节 湿空气的性质及湿度图	(181)
5-1-1 湿空气的性质	(181)
5-1-2 湿空气的 $H-I$ 图	(188)
第二节 干燥过程的物料衡算与能量衡算	(191)
5-2-1 干燥过程的物料衡算	(191)
5-2-2 干燥过程的热量衡算	(193)
5-2-3 空气通过干燥器的状态变化	(196)
第三节 固体物料在干燥过程中的平衡关系与速率关系	(200)
5-3-1 物料中的水分	(200)
5-3-2 干燥时间的计算	(201)
第四节 干燥设备	(209)
5-4-1 干燥器的主要形式	(209)
5-4-2 干燥器的选择	(218)
5-4-3 干燥器的设计	(219)
习题	(230)

第一章 蒸 馏

本章符号表

英文字母

a ——质量分率;
 c ——比热, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ 或 $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot ^\circ\text{C})$;
 C ——独立组分数;
 D ——塔顶产品(馏出液)流量, kmol/h ;
 D ——塔内径, m ;
 E ——塔效率, %;
 F ——自由度;
 $HETP$ ——理论板当量高度, m ;
 I ——物质的焓, kJ/kg ;
 L ——塔内下降的液体流量, kmol/h ;
 m ——提馏段理论板数;
 M ——分子量, kg/kmol ;
 n ——精馏段理论板数;
 N ——理论板数;
 p ——分压, Pa ;
 P ——总压或外压, Pa ;
 q ——进料热状态参数;
 Q ——热负荷或传热速率, kJ/h 或 kW ;
 r ——气化潜热, kJ/kg ;
 R ——回流比;
 t ——温度, $^\circ\text{C}$;
 T ——热力学温度, K ;
 u ——空塔气速, m/s ;
 v ——挥发度, Pa ;
 V ——塔内上升蒸气流量, kmol/h ;
 W ——塔底产品(釜残液)流量, kmol/h ;
 x ——液相中易挥发组分的摩尔分率;
 y ——气相中易挥发组分的摩尔分率;
 z ——填料塔中填料层有效高度, m 。

希腊字母

α ——相对挥发度;

ϕ ——相数;
 μ ——粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;
 ρ ——密度, kg/m^3 。

下标

A ——易挥发组分;
 B ——再沸器;
 B ——难挥发组分;
 c ——冷却或冷凝;
 C ——冷凝器;
 D ——馏出液;
 e ——最终;
 F ——原料液;
 h ——加热;
 L ——液相;
 m ——平均或塔板序号;
 m ——提馏段;
 min ——最小或最少;
 n ——塔板序号;
 n ——精馏段;
 o ——直接蒸汽;
 o ——标准状况;
 P ——实际的;
 q —— q 线与平衡线的交点;
 T ——理论的;
 V ——气相;
 W ——釜残液。

上标

0 ——纯态;
 $*$ ——平衡状态;
 $'$ ——提馏段。

第一节 概 述

化学工业中的大部分单元操作涉及到混合物的分离,这些操作称为扩散或质量传递(传质)操作。依据混合物中组分的性质和它们的状态(即气态、液态或固态),选用特定的操作,例如气体的吸收和解吸、蒸馏、液体萃取、干燥或结晶等,以实现混合物的分离。

蒸馏是分离液体混合物的典型单元操作,在化工生产中得到广泛的应用,例如石油的蒸馏可得到汽油、煤油和柴油等,液态空气的蒸馏可得到纯态的液氧和液氮等。

蒸馏分离的依据是混合物中各组分的挥发性不同,当它们在气液两相趋于平衡时,各组分在两相中的相对含量不同,其中的易挥发组分在气相中的相对含量较液相中的高,而难挥发组分在液相中的相对含量较气相中的高。利用混合物中各组分间挥发性差异这种性质,通过加入热量或取出热量的方法,使混合物形成气液两相系统,并让它们相互接触进行热量、质量传递,致使易挥发组分在气相中增浓,难挥发组分在液相中增浓,从而实现混合物的分离,这种方法统称为蒸馏。

工业上蒸馏操作可按以下方法分类:

(1)蒸馏操作方式 可分为简单蒸馏、平衡蒸馏、精馏和特殊精馏等。简单蒸馏和平衡蒸馏适用于易分离物系或对分离要求不高的场合,精馏适用于难分离物系或对分离要求较高的场合;特殊精馏适用于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)操作流程 可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。前者多应用于小规模生产或某些特殊要求的场合。工业生产中多处理大批量物料,通常采用连续蒸馏。连续蒸馏是定态操作过程,间歇蒸馏是非定态操作过程。

(3)物系中组分的数目 可分为两组分蒸馏和多组分蒸馏。工业生产以多组分蒸馏最为常见。但是两者在原理和计算方法等方面均无本质的区别。两组分蒸馏的计算方法较简单,它是讨论多组分蒸馏的基础。

(4)操作压强 可分为常压蒸馏、减压蒸馏和加压蒸馏。工业生产中一般多采用常压蒸馏。对在常压下的物系沸点较高、或在高温下易发生分解、聚合等变质现象的物系(即热敏性物系),常采用减压蒸馏。对常压下物系的沸点在室温以下的混合物或为气态混合物,则采用加压蒸馏。

本章主要讨论常压下两组分连续精馏。

第二节 两组分溶液的气液平衡

蒸馏过程是物质(组分)在气液两相间,由一相转移到另一相的传质过程。气液两相达到平衡状态是传质过程的极限。气液平衡关系是分析蒸馏原理和解决精馏计算问题的基础。因此应先讨论蒸馏过程所涉及的气液平衡问题。本节主要讨论理想物系(即液相是理想溶液,气相是理想气体)的气液平衡关系。

1-2-1 相律和相组成

气液相平衡关系,是指溶液与其上方的蒸气达到平衡时,系统的总压、温度及各组分在

气液两相中组成间的关系。

相律表示平衡的物系中,自由度数目 F 、相数 φ 和独立组分数 C 之间的关系,即:

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

式中数字 2 表示外界只有压强和温度两个条件可以影响平衡状态。

对两组分气液平衡,其独立组分数 $C=2$,相数 $\varphi=2$,故由相律可知该平衡物系的自由度 F 为 2。

对两组分的气液平衡系统,可变化的参数有:温度 t 、压强 P 、一组分(通常为易挥发组分)在气、液相中的组成 y 和 x (另一组分的组成不独立)。因此在四个参数中任意规定两个参数后,物系的状态即被唯一地确定。由于蒸馏可视为恒压下操作,因此当操作压强 P 选定后,平衡物系的自由度数为 1,即在 t 、 x 或 y 中选定其中一个参数后,其它参数都是它的函数。所以两组分的气液平衡可以用一定压强下的 t - x (或 y)、 x - y 函数关系或相图表示。

应指出,蒸馏计算中相组成多用摩尔分率表示。组分 A 的摩尔分率是指混合物中组分 A 的摩尔数占混合物总摩尔数的分率,以 x_A 表示。对两组分(A 和 B)的混合液,则有:

$$x_A+x_B=1 \quad (1-2)$$

通常可省略下标 A 、 B ,将易挥发组分的摩尔分率以 x 表示,而难挥发组分的摩尔分率则为 $(1-x)$ 。气相中易挥发组分摩尔分率以 y 表示。相组成也可用质量分率表示。组分 A 的质量分率是指组分 A 的质量占混合物总质量的分率,以 a_A 表示。同样,对两组分混合物,则有:

$$a_A+a_B=1 \quad (1-2a)$$

质量分率和摩尔分率间的换算关系为:

$$x_A=\frac{a_A/M_A}{a_A/M_A+a_B/M_B} \quad (1-3)$$

或
$$a_A=\frac{x_A M_A}{x_A M_A+x_B M_B} \quad (1-3a)$$

式中 M ——组分的分子量,kg/kmol。

1-2-2 拉乌尔定律

实验表明,理想溶液的气液平衡关系遵循拉乌尔定律。

拉乌尔定律表示:当气液呈平衡时,溶液上方组分的蒸气压与溶液中该组分的摩尔分率成正比,即:

$$p_A=p_A^0 x_A \quad (1-4)$$

$$p_B=p_B^0 x_B=p_B^0 (1-x_A) \quad (1-4a)$$

式中 p ——溶液上方组分的平衡分压,Pa;

x ——溶液中组分的摩尔分率;

p^0 ——同温度下纯组分的饱和蒸气压,Pa。

纯组分的饱和蒸气压是温度的函数,即:

$$p_A^0=f(t) \quad (1-5)$$

$$p_B^0=\varphi(t)$$

纯组分的饱和蒸气压通常用安托因方程求算,也可直接从理化手册中查得。

理想物系气相服从道尔顿分压定律,即:

$$P=p_A+p_B \quad (1-6)$$

式中 P ——气相总压,Pa。

联立式 1-4 和式 1-6, 可得:

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (1-7)$$

式 1-7 又称为泡点方程, 该式表示平衡物系的温度和液相组成的关系。在一定压强下, 液体混合物开始沸腾产生第一个气泡的温度, 称为泡点温度(简称泡点)。

当物系的总压不太高(一般不高于 10⁴kPa)时, 平衡的气相可视为理想气体。气相组成可表示为:

$$y_A = \frac{p_A}{P}$$

$$y_B = \frac{p_B}{P}$$

将式 1-4 和式 1-4a 和式 1-7 代入上二式, 可得:

$$y_A = \frac{p_A^0}{P} x_A = \frac{p_A^0}{P} \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (1-8)$$

$$y_B = \frac{p_B^0}{P} x_B \quad (1-8a)$$

式 1-8 又称为露点方程。该式表示平衡物系的温度和气相组成的关系。在一定压强下, 混合蒸气冷凝开始出现第一个液滴时的温度, 称为露点温度。气液平衡时, 露点温度等于泡点温度。

在一定的压强下, 对两组分理想溶液, 只要已知平衡温度, 用安托因方程或饱和蒸气压数据求得纯组分的饱和蒸气压, 再分别利用泡点方程和露点方程, 即可求得平衡的气、液相组成。再之, 若已知液相组成, 也可利用上述关系求得平衡温度及气相组成。但是由于纯组分的饱和蒸气压与温度间呈非线性关系, 所以后者一般需用试差法求解。例如若已知液相组成为 x , 可先假设一平衡温度 t , 依此温度求得 p_A^0 和 p_B^0 , 再利用泡点方程求得 x' 。若算得的 x' 与已知的 x 两者相近, 则所设的温度 t 即为所求的泡点温度。否则应重新假设平衡温度, 直至算得的 x' 与已知的 x 相等或基本相等为止。

严格而言, 实际上理想溶液是不存在的。仅对于那些由性质极相近、分子结构相似的组分所组成的溶液, 例如苯-甲苯、甲醇-乙醇、烃类同系物等可视为理想溶液。对于非理想溶液, 其气液平衡关系可用修正的拉乌尔定律表示。

[例 1-1] 已知含苯为 0.6(摩尔分率)的苯-甲苯混合液, 若外压为 103kPa, 试求气液平衡时的泡点温度和气相组成。

苯(A)和甲苯(B)的饱和蒸气压数据如本例附表所示。

表 1-1 附表

温度, °C	80.1	85	90	95	100	105	110.6
p_A^0 , kPa	101.33	116.9	135.5	155.7	179.2	204.2	240.0
p_B^0 , kPa	40.0	46.0	54.0	63.3	74.3	86.0	101.33

解: 本题需用试差法求解。若先假设平衡时泡点温度为 95°C, 并由附表查得:

$$p_A^0 = 155.7 \text{ kPa}$$

$$p_B^0 = 63.3 \text{ kPa}$$

由泡点方程计算可得:

$$x = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{103 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.43 < 0.6$$

计算结果表明,所设泡点温度偏高,故再设泡点温度为 90°C,并查得:

$$p_A^s = 135.5 \text{ kPa}$$

$$p_B^s = 54 \text{ kPa}$$

再由泡点方程得:

$$x = \frac{103 - 54}{135.5 - 54} = 0.601 \approx 0.6$$

所以,平衡温度为 90°C。

平衡气相组成可由式 1-8 求得:

$$y = \frac{p_A^s}{P} x = \frac{135.5}{103} \times 0.6 = 0.79$$

1-2-3 两组分溶液的气液平衡相图

相图表达的气液平衡关系清晰直观,在两组分蒸馏中应用相图计算更为简便,而且影响蒸馏过程的因素可在相图上直接予以反映。常用的相图为恒压下的温度-组成图和气-液相组成图。

一、温度-组成($t-x-y$)图

在总压为 101.33kPa 下,苯-甲苯混合液的平衡温度与气、液相组成间的关系如图 1-1 所示,即为该物系的平衡温度-组成($t-x-y$)图。对不同的物系,可绘出不同的 $t-x-y$ 图。通常, $t-x-y$ 关系的数据由实验测得。对理想溶液,也可用纯组分的饱和蒸气压数据进行计算,如例 1-2 所示。

在图 1-1 中,以温度 t 为纵坐标,以平衡组成 x 或 y 为横坐标。图中有两条曲线,下方曲线为 $t-x$ 线,代表平衡时泡点温度与液相组成间的关系,此曲线称为饱和液体线或泡点线。上方曲线为 $t-y$ 线,代表露点温度与气相组成间的关系,此曲线称为饱和蒸气线或露点线。上述两条曲线将 $t-x-y$ 图分成三个区域。饱和液体线以下区域代表未沸腾的液体,称为液相区;饱和蒸气线以上区域代表过热蒸气,称为过热蒸气区;两曲线之间的区域表示气液两相同时存在,称为气液共存区。

若将组成为 x_1 、温度为 t_1 的混合液(图中点 A)加热升温至泡点 t_2 (点 B),出现气相成为两相物系;继续升温至点 C,即是两相区,两相温度相同,气、液相组成分别如点 F 和点 E 所示,气相组成(苯的摩尔分数,下同)比平衡的液相组成及原料液组成都高,两相的量可根据杠杆规则确定,即

$$\frac{\text{液相量}}{\text{气相量}} = \frac{CF}{EC}$$

继续升温至露点 t_3 (点 D),全部液相完全气化,气相组成与原料液组成相同;再加热后气相成为过热蒸气(如图中点 G)。若将过热蒸气降温,则经历与升温时相反的过程。

溶液的平衡温度-组成图是分析蒸馏原理及影响蒸馏操作因素的理论基础。

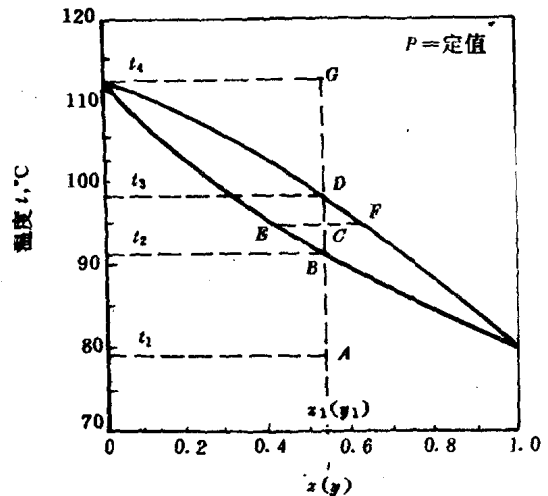


图 1-1 苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图

二、 x - y 图

在蒸馏过程计算中,多采用一定外压下的 x - y 图。图 1-2 为苯-甲苯混合液在外压为 101.33kPa 下的 x - y 图。图中以 x 为横坐标,以 y 为纵坐标。图中的曲线代表液相组成和与之平衡的气相组成间的关系,称为平衡曲线。例如,图中曲线上任意点 D 表示组成为 x_1 的液相与组成为 y_1 的气相互成平衡,且表示点 D 有唯一确定的状态。

图中对角线为 $x=y$ 的直线,此线为蒸馏图解计算时的参考线。对大多数溶液,气、液相呈平衡时, y 总是大于 x ,故平衡曲线位于对角线的上方。平衡曲线偏离对角线愈远,表示该溶液愈易分离。

对于非理想溶液,若非理想程度不严重,则其 t - x - y 图及 x - y 图的形状与理想溶液的相仿;若非理想程度严重,则可能出现恒沸点和恒沸组成。非理想溶液可分为与理想溶液发生正偏差的溶液和负偏差的溶液。例如,乙醇-水物系是具正偏差的非理想溶液;硝酸-水物系是具有负偏差的非理想溶液。它们的 x - y 图分别如图 1-3 和图 1-4 所示。由图可见,平衡曲线与对角线分别交于点 M 和点 N ,交点处的组成称为恒沸组成,表示气、液两相组成相等。因此,普通的精馏方法不能用于分离恒沸溶液。

[例 1-2] 试利用拉乌尔定律,计算苯-甲苯混合液在总压为 101.33kPa 下的气液平衡数据,并绘出相图。该溶液可视为理想溶液。苯(A)和甲苯(B)的饱和蒸气压与温度的关系数据见表 1-1 附表。

解:因苯-甲苯混合液是理想溶液,且操作压强为常压,故可用式 1-7 和式 1-8 计算气、液相平衡组成。下面以温度 $t=90^\circ\text{C}$ 为例,计算过程如下:

1. 从例 1-1 附表中查出,在 90°C 下组分的饱和蒸气压分别为:

$$p_A^0 = 135.5 \text{ kPa}$$

$$p_B^0 = 54.0 \text{ kPa}$$

2. 由式 1-7 计算平衡液相组成,即:

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{101.33 - 54.0}{135.5 - 54.0} = 0.581$$

3. 由式 1-8 计算平衡气相组成,即:

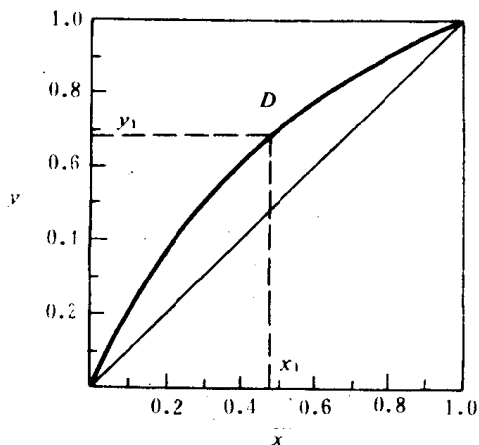


图 1-2 苯-甲苯混合液的 x - y 图

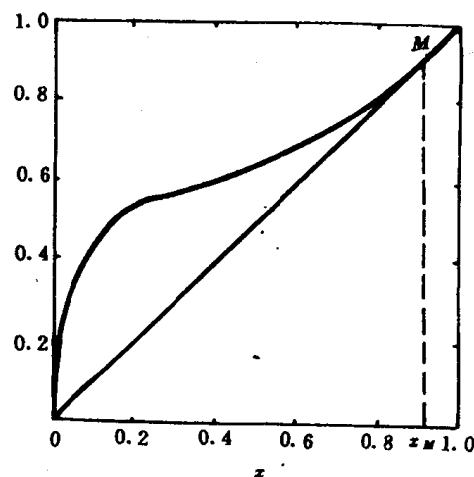


图 1-3 乙醇-水溶液的 x - y 图

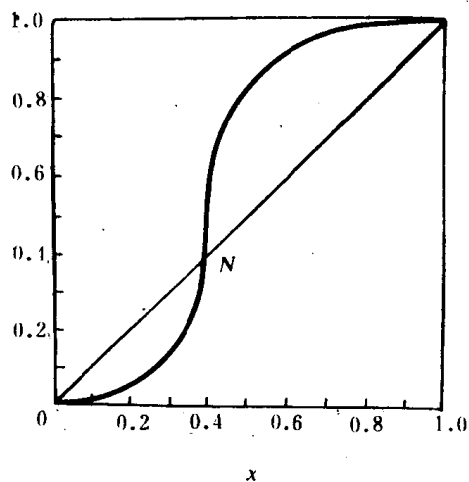


图 1-4 硝酸-水溶液的 x - y 图

$$y = \frac{p_A^0}{P} x_A = \frac{135.5}{101.33} \times 0.581 = 0.777$$

其它温度下的计算结果列于本例附表中。

表 1-2 附表

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	85	90	95	100	105	110.6
x	1.000	0.780	0.581	0.412	0.258	0.130	0.00
y	1.000	0.900	0.777	0.633	0.456	0.262	0.00

根据以上结果,即可标绘得到如图 1-1 所示的 $t-x-y$ 图和图 1-2 所示的 $x-y$ 图。用上述方法计算得到的 $t-x-y$ 数据与实验测得的结果十分相近,说明常压下苯-甲苯混合液接近理想物系。

1-2-4 相对挥发度

一、挥发度

挥发度表示物质(组分)挥发的难易程度。纯液体的挥发度可以用一定温度下该液体的饱和蒸气压表示。在同一温度下,蒸气压愈大,表示挥发性愈大。对混合液,因组分间的相互影响,使其中各组分的蒸气压要比纯组分的蒸气压低,故混合液中组分的挥发度可用该组分在气相中平衡分压与其在液相中组成(摩尔分率)之比表示,即:

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (1-9)$$

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (1-9a)$$

式中 v ——组分的挥发度。

对于理想溶液,因其服从拉乌尔定律,则上二式变为:

$$v_A = p_A^0 \quad (1-10)$$

$$v_B = p_B^0 \quad (1-10a)$$

二、相对挥发度

由挥发度的定义可知,混合液中各组分的挥发度是随温度而变的,因此在蒸馏计算中并不方便,故引出相对挥发度。

混合液中两组分挥发度之比称为该两组分的相对挥发度,以 α 表示。对两组分物系,习惯上将易挥发组分作为分子,即:

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (1-11)$$

若操作压强不高,气相遵循道尔顿分压定律,则上式可表示为:

$$\alpha = \frac{Py_A/x_A}{Py_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (1-12)$$

或
$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad (1-12a)$$

式 1-11 和式 1-12 为相对挥发度的定义式。通常, α 值由实验测定。对理想溶液,则有

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (1-13)$$

式 1-13 表明,理想溶液中组分间的相对挥发度等于同温度下两纯组分的饱和蒸气压之比。当温度变化时,由于 p_A^0 和 p_B^0 均随温度沿相同方向变化,因而两者的比值变化不大,故

般可视为常数,或可取为操作温度范围的平均值。

对两组分溶液,式 1-12a 可写为:

$$\frac{y_A}{1-y_A} = \alpha \frac{x_A}{1-x_A}$$

由上式解得 y_A , 并略去下标, 则有:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-14)$$

式 1-14 称为气液平衡方程。若已知两组分的相对挥发度, 则可利用平衡方程求得平衡时气、液相组成的关系。

分析式 1-13 和式 1-14 可知, α 的大小可用来判断物系能否用蒸馏方法加以分离及分离的难易程度。若 $\alpha > 1$, 表示组分 A 较 B 容易挥发, α 愈大, 挥发度差别愈大, 分离愈容易。若 $\alpha = 1$, 则 $y = x$, 即气液相组成相等, 则不能用普通蒸馏方法分离该混合液。

[例 1-3] 利用例 1-1 中苯和甲苯的饱和蒸气压数据, 计算苯-甲苯混合液的平均相对挥发度, 写出气液平衡方程, 并计算该混合液在总压为 101.33kPa 下的气液平衡数据。

解: 因苯-甲苯混合液为理想溶液, 故相对挥发度可用式 1-13 计算, 即:

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

通常, 在利用相对挥发度法求平衡关系时, 可取操作温度范围内的平均相对挥发度。在本题的条件下, 即例 1-2 附表中两端温度下数据应除外(因对应的是纯组分, 即为 $x-y$ 曲线上两端点), 因此 α 可取为温度 85°C 和 105°C 下的平均值。

$$t = 85^\circ\text{C} \text{ 时} \quad \begin{aligned} p_A^0 &= 116.9 \text{ kPa} \\ p_B^0 &= 46.0 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\alpha_1 = \frac{116.9}{46.0} = 2.54$$

$$t = 105^\circ\text{C} \text{ 时} \quad \begin{aligned} p_A^0 &= 204.2 \text{ kPa} \\ p_B^0 &= 86.0 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\alpha_2 = \frac{204.2}{86.0} = 2.37$$

故 平均相对挥发度为:

$$\alpha_m = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \frac{2.54 + 2.37}{2} = 2.46$$

将 α_m 值代入式 1-14 中, 即可得到气液平衡方程:

$$y = \frac{2.46x}{1 + 1.46x}$$

为便于比较, 按例 1-2 附表中的各 x 值, 由上式求算出平衡气相组成, 计算结果列于本例附表中。

表 1-3 附表

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	85	90	95	100	105	110.6
x	1.000	0.780	0.581	0.412	0.258	0.130	0.00
y	1.000	0.897	0.773	0.633	0.467	0.269	0.00

比较例 1-2 中的附表和本例的附表, 可以看出两种方法求得的 $x-y$ 数据基本相同, 而利用平均相对挥发度表示气液平衡关系更为简便。

第三节 平衡蒸馏和简单蒸馏

1-3-1 平衡蒸馏

一、平衡蒸馏的流程

平衡蒸馏是一种单级的蒸馏操作。通常是指将液体混合物在蒸馏釜内部分气化,并使气、液两相达到平衡状态,然后将气液两相分离的过程,称为平衡蒸馏。这种操作既可以间歇又可以连续方式进行。

连续操作的平衡蒸馏又称闪蒸。图 1-5 为平衡蒸馏的流程示意图。

混合液先经加热器升温到指定温度(略高于分离器压强下液体的泡点),然后通过减压阀使其降压后进入分离器中。在减压后液体泡点下降,液体变为过热状态,致使液体突然蒸发,部分气化,气化所需的潜热由液体的显热提供,因此液体的温度下降。最后气液两相达到平衡,气、液两相分别从分离器的顶部和底部排出,即为平衡蒸馏的产品。通常,分离器又称为闪蒸罐(塔)。

平衡蒸馏的分离效果不高,一般用于原料液的粗分或多组分的初步分离。

二、平衡蒸馏的计算

在平衡蒸馏计算中,通常已知原料液流量、组成、温度及气化率(或液化率),要求计算平衡的气、液相组成及温度。计算时所应用的某本关系为物料衡算、热量衡算和气液平衡关系。

(一)物料衡算

对图 1-5 所示的整个平衡装置作物料衡算,可得:

$$\text{总物料} \quad F = D + W \quad (1-15)$$

$$\text{易挥发组分} \quad Fx_F = Dy + Wx \quad (1-15a)$$

式中 F, D, W ——分别为原料液、气相与液相产品流量, kmol/h ;

x_F, y, x ——分别为原料液、气相与液相产品组成,摩尔分率。

联立式 1-15 和式 1-15a,并整理得:

$$y = \left(1 - \frac{F}{D}\right)x + \frac{F}{D}x_F$$

若令 $\frac{W}{F} = q$, 则 $\frac{D}{F} = 1 - q$, 代入上式可得:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \quad (1-16)$$

式中 q 称为液化分率。式(1-16)表示平衡蒸馏时气、液相组成间的关系。

(二)热量衡算

对图 1-5 所示的加热器作热量衡算,并设加热器的热损失可忽略,则有:

$$Q = Fc_p(T - t_F) \quad (1-17)$$

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 ;

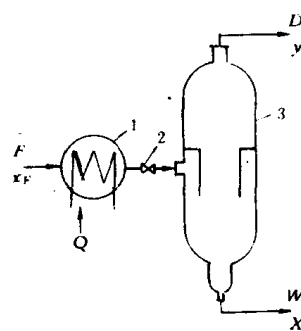


图 1-5 平衡蒸馏流程

1-加热器 2-减压阀 3-分离器

c_p ——原料液比热, $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot ^\circ\text{C})$;

t_F ——原料液温度, $^\circ\text{C}$;

T ——通过加热器后原料液的温度, $^\circ\text{C}$ 。

原料液节流减压后进入分离器,此时原料液温度由 T 降到 t_e , 所放出的显热恰等于气化 $V\text{kmol/h}$ 液体所需的潜热, 即:

$$Fc_p(T-t_e) = (1-q)Fr \quad (1-18)$$

式中 t_e ——分离器中平衡温度, $^\circ\text{C}$;

r ——产品的气化潜热, kJ/kmol 。

原料液离开加热器的温度可由式 1-18 解出, 即:

$$T = t_e + (1-q) \frac{r}{c_p} \quad (1-18a)$$

(三) 气液平衡关系

平衡蒸馏中, 气液两相呈平衡状态, 即两相温等、组成呈平衡关系。若为理想溶液, 平衡关系可表示为:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-10)$$

及 $t_e = f(x) \quad (1-19)$

联立物料衡算, 热量衡算和平衡关系三个关系式, 就可以进行平衡蒸馏的各种计算。

[例 1-4] 常压下将含苯 0.4 (摩尔分率) 的苯-甲苯混合液进行平衡蒸馏, 若已知物系的平均相对挥发度为 2.47, 要求气化率为 0.45, 试求平衡的气、液相组成。

解: 据题意知液化率 $q = 1 - 0.45 = 0.55$

由物料衡算知:

$$\begin{aligned} y &= \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \\ &= \frac{0.55}{0.55-1}x - \frac{0.4}{0.55-1} \\ &= -1.222x - 0.889 \end{aligned} \quad (a)$$

由平衡关系知:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.47x}{1 + 1.47x} \quad (b)$$

联立式(a)和式(b)解得气、液相组成为:

$$y = 0.519$$

$$x = 0.303$$

1-3-2 简单蒸馏

一、简单蒸馏的流程

简单蒸馏又称微分蒸馏, 也是一种单级蒸馏过程。简单蒸馏的流程如图 1-6 所示。

原料液加入蒸馏釜 1 中, 釜内用饱和蒸汽间接加热, 溶液温度升至泡点并部分气化, 产生的蒸气随即进入冷凝器 2 中, 冷凝液按不同的组成范围进入各贮罐 3 中, 即得到馏出液产品。由于气相组成大于液相组成, 因此随着蒸馏过程的进行, 釜中液相组成不断地下降, 相应产生的气相组成也随之降低。通常当馏出液平均组成或釜液组成降到某一规定值后, 即停止蒸馏操作。可见简单蒸馏是非定态过程, 物系的温度和组成均随时间而变。

简单蒸馏多用于混合液的初步分离。

二、简单蒸馏的计算

简单蒸馏计算的主要内容是根据原料液的量和组成,确定馏出液与釜残液的量和组成间的关系。需用的是物料衡算和气液平衡关系。由于在简单蒸馏过程中,釜残液的量和组成均随时间而变,因此应作微分衡算。

假设蒸馏某瞬间釜液量为 W kmol, 组成为 x , 经微分时间 dt 后, 釜液量变为 $W + dW$, 组成变为 $x + dx$, 而蒸出的馏出液量为 dD , 其组成为 y 。

在 dt 时间内作物料衡算, 可得:

$$\text{总物料} \quad dD = -dW \quad (1-20)$$

$$\text{易挥发组分} \quad Wx = (W + dW)(x + dx) + ydD \quad (1-20a)$$

将式 1-20 代入式 1-20a, 展开式 1-20a, 并忽略 $dWdx$ 项, 可得:

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y-x}$$

积分上式, 并取积分上、下限为:

$$W = F \quad x = x_1$$

$$W = W_2, \quad x = x_2$$

则可得:

$$\ln \frac{F}{W_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y-x} \quad (1-21)$$

只要已知气液平衡关系, 就可求出上式等号右侧的积分值, 从而可得到 F 、 W_2 、 x_1 及 x_2 间的关系。

若气液平衡关系可用式 1-14 表示, 则将该式代入式 1-21 中, 积分可得:

$$\ln \frac{F}{W_2} = \frac{1}{a-1} \left[\ln \frac{x_1}{x_2} + a \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right] \quad (1-22)$$

馏出液量 D 和平均组成 x_D , 可通过一批操作的物料衡算求得, 即:

$$\text{总物料} \quad D = F - W_2 \quad (1-23)$$

$$\text{易挥发组分} \quad Dx_D = Fx_1 - W_2x_2 \quad (1-23a)$$

[例 1-5] 对例 1-4 中的混合液进行简单蒸馏, 若气化率仍为 0.45, 试求釜残液组成和馏出液平均组成。

解: 设原料液量为 100 kmol, 则据题意知:

$$D = 100 \times 0.45 = 45 \text{ kmol}$$

$$W_2 = F - D = 100 - 45 = 55 \text{ kmol}$$

因混合液的平均相对挥发度为 2.47, 釜残液组成 x_2 可用式(1-22)求得:

$$\begin{aligned} \ln \frac{100}{55} &= \frac{1}{2.47-1} \left[\ln \frac{0.4}{x_2} + 2.47 \ln \frac{1-x_2}{1-0.4} \right] \\ &= 0.598. \end{aligned}$$

解得 $x_2 \approx 0.27$

馏出液平均组成可由式 1-23 求得, 即:

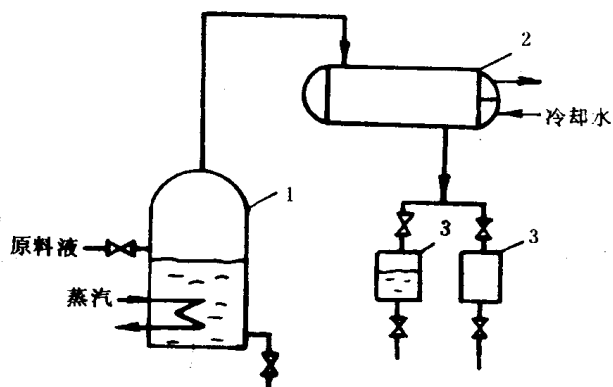


图 1-6 简单蒸馏流程
1-蒸馏釜 2-冷凝器 3-贮罐