

气 体 净 化

[美] A. L. 科耳 F. C. 里森費尔德 編著

施亚鈞 朱逢申 译

中国工业出版社

气 体 淨 化

〔美〕A.L. 科耳 F.C. 里森費尔德 編著

施亞鈞 朱逢申 译

莫錫荣 校

310506-54

中 国 工 业 出 版 社

本书系根据 A.L. 科耳 (Kohl) 及 F.C. 里森費耳德 (Riesenfeld) 所編著的“气体淨化”1960 年英文版翻譯而成。

本书主要介紹了脫除天然气、石油气、焦炉气、合成工业用煤气及其他工业气体中各种杂质的方法。此外，对于硫酸工业中低浓度二氧化硫的回收利用、磷肥生产中氟化物的回收、氯碱工业中氯及氯化氢的吸收，也辟有适当篇幅予以介紹。

为了节约一些紙張，我們刪去了少量設備布置照片和与技术内容无关的文字。

本书由施亚鈞、朱逢申翻譯，莫錫荣校訂整理并加編索引。

本书可供合成氨、硫酸、磷肥、石油炼制、基本有机合成、有色金属冶炼等工业部門的工程技术人员閱讀，也可供大专学校师生参考。

A. L. Kohl, F.C. Riesenfeld.
GAS PURIFICATION, 第一版.
Mc GRAW-HILL BOOK COMPANY, INC. 1960.

* * *

气 体 淨 化

施亚鈞 朱逢申 譯

莫 錫 荣 校

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店經售

*

开本787 × 1092¹/₁₆ · 印张24¹/₈ · 字数488,000

1965年6月北京第一版 · 1965年6月北京第一次印刷

印数0001—2,820 · 定价 (科五) ~~3.30~~元

2.70

*

統一书号: 15165·3934 (化工-390)

序 言

气体的净化与干燥，是許多工业部門共同的問題。虽然各工业部門采用了各自不同的方法，但其基本技术是可以从一种工业轉用到另一种工业上去的。本书的目的在于介紹那些获得广泛实际应用的工程技术和方法。主要内容仅限于从气流中脫除含量比較少的气相杂质。分散的固体和液体顆粒的脫除将不加討論；那些比較更加适合于划分到分离过程而不属于净化的过程也不在討論之列。

显然，介紹所有已知的气体净化方法的全部細節，将超出本书的范围。为此，书中将主要介紹对工业有显著重要性的内容，并对于那些在許多部門都可以通用的方法加以最大注意。例如，專門用两章来介紹乙醇胺法脫除硫化氢和二氧化碳，因为它们已广泛地应用于燃料气（天然气、石油炼厂气及工业用气体）的净化；此外，它們还是許多化学品（例如干冰、氨、氢）生产过程的重要組成部分。还用了相当大的篇幅来討論二氧化硫的脫除，因为这一問題在净化空气方面，日趋重要；而且，它無論在燃烧含硫量高的燃料，或者是在熔炼硫化物矿时都会遇到。但对于从燃料气中脫除萘，則討論得很简单，因为萘的脫除只有与煤气净化过程中才比較重要。

一般說来，所介紹的方法是按照类似的操作来分章的，所以选择这样的安排，是为了突出各种方法的共同特征，而避免对那些可以不只用于脫除一种杂质的方法作重复叙述。此外，作者在可能条件下，也曾努力于这样来安排章节，即使得可能除去某一种杂质的各种方法，放在相邻的章节中討論。

本书不打算作为吸收、吸附与化学轉化現象的綜合性理論著作，因为这些内容已經在許多参考书中作了充分的論述；同时，也不打算对在完整的气体净化設計中所必須的所有化学工程計算工具都加以全部介紹。可是，书中也尽可能地介紹了最常用的气体净化技术的数据，以便作为設計工业装置的基础。因此，本书的讀者对象主要是設計与操作工程师，以及要求解决气体净化課題、评价各种生产路綫的价值或从事实际操作的大学高年級学生^①。

A.L. 科耳

F.C. 里森費耳德

① 以下为作者向有关公司和个人表示謝意的客套話，从略。——譯者

目 录

序 言

第一章 緒論	1
吸收 (1); 吸附 (9); 化学催化 (10); 参考文献 (11)	
第二章 用乙醇胺类脫除硫化氢与二氧化碳	13
过程的化学原理 (13); 过程溶液的选择 (15); 流程 (16); 吸收塔設計 (19); 解吸塔設計 (40); 参考文献 (42)	
第三章 乙醇胺裝置的机械設計与操作	45
腐蝕(45); 发泡(51); 化学品損失(52); 溶液中夹帶非酸性气体(58); 参考文 献 (59)	
第四章 用氨水溶液脫除硫化氢和二氧化碳	61
基本数据 (62); 选择性脫除硫化氢: 方法叙述 (69)設計与操作(72); 脫除二 氧化碳: 过程叙述 (77); 参考文献 (78)	
第五章 用碱性盐溶液吸收硫化氢与二氧化碳	79
在碱性碳酸盐溶液中吸收二氧化碳过程的叙述 (79); 西博法 (82); 真空碳酸 盐法 (83); 磷酸三鉀法 (89); 酚鈉法 (92); 裂化气淨化法 (92); 热碳酸鉀法 (93); 吉阿馬科-維特罗科克法 (102); 参考文献 (102)	
第六章 用水作吸收剂脫除气体中杂质	104
用水吸收二氧化碳(105); 用水吸收脫除硫化氢(114); 氟化物的吸收(116); 氯 化氢的吸收 (126); 用水吸收氯气 (128); 参考文献 (130)	
第七章 用液体吸收脫除二氧化硫	133
用芳胺回收二氧化硫法: 基本数据 (134) 索菲汀法 (136) 阿薩科法 (137); 用 氨回收二氧化硫的方法: 基本数据 (141) 热再生法 (144) 科明科二氧化硫回收 法 (148) 富耳汉-西蒙-卡維斯氨法 (150); 用水或稀水溶液回收二氧化硫法: 白脫西法(155)循环石灰法(157)氧化鋅法 (159) 碱性硫酸鋁法 (160); 参考文献 (160)	
第八章 脫除硫化物的干式氧化法	163
氧化成元素硫: 氧化鉄法 (163) 活性炭法 (176) 其他方法 (178); 氧化成 硫的氧化物: 卡太苏耳弗法 (180) 脫除有机硫的北泰晤士煤气公司法(183)脫除 有机硫的鉄-碱法 (186) 阿普尔比-弗罗丁汉法 (188); 参考文献(188)	
第九章 脫除硫化氢的湿式氧化法	191
連多硫酸盐溶液(191); 氧化鉄悬浮液: 布克海塞法(193) 費罗克斯法(194)格	

VI

隆德法 (196) 曼彻斯特法 (197); 硫代砷酸盐溶液; 赛洛克斯法 (199) 吉阿馬科-維特罗科克法 (204); 氯化鉄溶液和悬浮液; 費歇尔法 (205) 斯塔茨米嫩-奥托法和自动淨化法 (206); 有机催化剂; 珀洛克斯法 (208); 高錳酸盐和重鉻酸盐溶液 (209); 参考文献 (209)

第十章 脫除气体中的碱性氮化合物..... 211

氮的脫除: 方法叙述 (213) 过程設計 (218); 吡啶碱类的脫除: 过程叙述 (229); 参考文献 (230)

第十一章 用脫水溶液吸收水蒸汽..... 233

甘醇脫水法 (235); 用盐水溶液的脫水过程 (251); 参考文献 (258)

第十二章 用吸附法使气体脫水和淨化..... 259

水蒸汽吸附: 干燥剂 (262) 干燥器設計 (267); 在活性炭上吸附有机蒸汽; 用活性炭回收溶剂 (282) 吸附脫除臭味与微量杂质 (289); 其他吸附式气体淨化法: 从煤气中吸附苯 (293) 低温分离装置中用硅胶淨化空气 (294) 分子篩在气体淨化中的应用 (294); 参考文献 (297)

第十三章 气体杂质的催化轉化..... 299

有机硫化合物轉化为硫化氢: 化学原理 (302) 卡彭特-伊范斯法 (303) 国民煤气公司法 (304) 霍姆斯-馬克斯特法 (304) 英国气体研究所法 (309) 从合成气中脫除有机硫 (310) 从烃类气体中脫除有机硫 (312); 从各种合成气中催化脫除碳的氧化物: 一氧化碳轉化为二氧化碳[变换过程] (314) 碳的氧化物轉化为甲烷[甲烷化过程] (316); 借选择性氫化自烯烃中催化脫除炔属化合物 (318); 借催化氧化和还原的气体淨化: 基本数据 (322) 方法叙述 (323); 参考文献 (330)

第十四章 其他各种气体淨化技术..... 332

形成絡合物的吸收过程: 用銅氨盐溶液吸收脫除一氧化碳 (332); 低温气体淨化过程: 用液氮冷凝和吸收以脫除气体杂质 (345) 勒克梯索耳法 (350); 用油吸收以脫除煙类蒸汽: 从煤气中脫除輕油 (354) 从煤气中脫除萘 (360) 在有机溶剂中的物理吸收以脫除二氧化碳和硫化氢 (362); 参考文献 (363)

索引..... 366

第一章 緒 論

本书所討論的气体净化，包括从气流中除去蒸气相杂质。实现气体净化的方法，从简单的一次洗涤操作已经发展到复杂的多级循环系统。在许多情况下，过程的复杂性是由于需要回收杂质或反复利用用来除去杂质的物料而引起的。气体净化过程的主要操作通常属于下列三种方法之一：

1. 吸收在液体中；
2. 吸附在固体上；
3. 起化学变化，变为另一化合物。

因此，气体净化过程设备的设计工作者必须特别熟悉吸收器、吸附器与反应器的设计原理。另外，诸如蒸馏、结晶与过滤等单元操作在整个过程中也会碰到。处理各种单元操作设备设计的基本原理，在一般工程书中已有充分的论述，但在特定场合下应用这些原理所需要的数据往往不全。而且，由于各种过程的工业应用常常由于象腐蚀、副反应、形成泡沫、催化剂活性降低等不能预测的问题而增加麻烦，所以生产工厂或中间工厂的实际操作数据是理论设计的极为可贵的参考资料。为此，在以后各章中叙述过程时，操作数据和设计数据均将尽可能地加以介绍。现将三种主要的气体净化单元操作简要介绍于下，以作为叙述专门过程的基础。

吸 收

吸收大概是最重要的气体净化技术，而为许多过程所共同采用。它需要一物质从气相通过相界面而传入液相的传质。被吸收的物质可以物理溶解于液体中或者与液体起化学反应。解吸（或提馏）系同一操作的特殊情况，此时物料从液体转入气相中。

用于气体净化操作的吸收器大多数是填料塔、板式塔、或喷洒塔。这些形式的吸收器在很大程度上可交换应用，但在某种特定情况下，可能一种形式比另一种形式更为有利。

一般来说，填料塔适用于小规模装置和有腐蚀性的容易发生泡沫的液体的场合，也可用于液气比很高和压力降低的场合。最常用的工业填料是拉西环填料（陶瓷制的、碳制的或钢制的）、陶瓷鞍形填料与木栅（用于压力降低的场合）。

板式塔通常较为经济，因为它往往能容许较大的气流速度，因此所需的塔径较小。它们尤其适用于大规模装置、清洁的和没有腐蚀性的不起泡沫的液体，以及应用于低的液体流速。虽然多孔板正渐次获得好评，而且在经济上有很多重要的优点（即使其操作弹性较小），但是泡罩板却仍然可能是最普遍的类型。为了克服简单泡罩与多孔板设计的某些局限性，曾经发展若干种特殊的塔板设计，其中包括穿流栅板（turbogrid）〔1〕、S型塔板（uniflux）〔2〕、浮阀塔板（float valve）〔3〕、盘式浮阀塔板（flexitray）〔4〕、基特耳塔板（kittel plate）〔5〕（见第四章），以及穿流板（shed tray）或淋降板（shower tray）（见

第六章)等。后一种特别适用于液体流速很高的场合,例如在合成氨原料气体中用水吸收二氧化碳时。

当压力降为主要考虑因素以及气体中含有固体颗粒时(例如在大气压下洗涤尾气时),喷洒接触器是非常重要的。有几种型式的喷洒接触器,其中包括文丘里洗涤器(Venturi scrubber)与喷射器,将在应用于氢氟酸与氟化硅的吸收时加以讨论(参见第六章)。

详细的吸收操作设计步骤在泊里^[6],修伍德与皮格福特^[7],以及特雷巴耳^[8]等人所著的书中已有详细论述,此处仅就主要的设计方程作简要的复习。

塔高 吸收系数的概念是填料塔设计最习用的方法,它是以惠特曼^[9]首先提出的双膜理论为基础的。双膜理论假定气体与液体在界面上呈平衡,而且有薄膜将两相主体与界面分开。然后给出了两个吸收系数的定义: k_L 为在单位时间内,以液相浓度表示的推动力为1单位时通过每单位面积液膜所传递的物料量; k_G 为单位时间内,以压力表示的推动力为1单位时通过每单位面积气膜所传递的物料量。因为由气相主体传递至界面的物料量必须等于由界面传递至液相主体的物料量,所以可得到下列关系式:

$$N_A = k_G(p - p_i) = k_L(c_i - c) \quad (1-1)$$

式中 N_A = 单位时间内通过单位面积所传递的A组份量;

p = 气体主体中A组份的分压;

p_i = 界面上A组份在气体中的分压;

c = 液体主体中A组份的浓度;

c_i = 界面上A组份在液体中的浓度。

任何一致的单位制都可应用;但在习惯上, p 用大气压表示,而 c 用每立方呎磅分子数表示。在这种情况下, k_G 以磅分子/小时·呎²·大气压表示,而 k_L 以磅分子/小时·呎²·磅分子/呎³表示。

方程式(1-1)用于设计时,需要知道 k_G 与 k_L 以及平衡关系和单位体积吸收器的界面面积。虽然这些因素在特殊的设计场合可以估计,但总传质系数更为实用,它是以气体主体至液体主体的总推动力为基础,并且直接与吸收器的容积有关,而不是与界面面积有关的。总传质系数 $K_G a$ 与 $K_L a$ 的定义如下:

$$N_A a dV = K_G a (p - p_e) dV = K_L a (c_e - c) dV \quad (1-2)$$

式中 a = 单位体积吸收器的界面面积;

p_e = 与具有液体主体组成的溶液呈平衡的A组份的分压;

c_e = 与气体主体呈平衡的溶液中A组份的浓度;

V = 填料体积。

总传质系数与各膜系数之间的关系如下:

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{H}{k_L a} \quad (1-3)$$

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{H k_G a} \quad (1-4)$$

式中 H 为亨利常数等于 p_i/c_i ,而当不遵循亨利定律时等于 $p_i - p_e/c_i - c_e$ 。

严格地说，只有在操作范围内平衡线为直线时，使用总传质系数才是正确的。但是由于应用上方便，总传质系数广泛用于报导实验数据，特别是对工业设备的数据，所以在设计上非常有用。

应用吸收系数数据设计工业塔器时，必须考虑沿塔高所发生的液体与气体组成的变化。为此，必须令物料传递的数量（由气体或液体浓度改变表示）等于以吸收系数和推动力为基础所表示的应该传递的物料量来建立方程式，然后将此方程式沿整个塔高积分。对于个别膜系数积分结果，可表示成如下的求塔高的公式：

$$h = G'_M \int_{p_2}^{p_1} \frac{p_{BM} dp}{k'_G a (P-p)^2 (p-p_e)} \\ = \frac{L}{\rho_L} \int_{c_2}^{c_1} \frac{dc}{k_L a (c_e - c)} \quad (1-5)$$

式中 h = 填料层高度，呎；

G'_M = 惰性气的衡分子空塔速度，磅分子/小时·呎²；

p_1 = 进口气体中溶质的分压，大气压；

p_2 = 出口气体中溶质的分压，大气压；

P = 系统总压，大气压；

p = 气流主体中溶质的分压，大气压；

p_e = 与溶液主体呈平衡的溶质分压，大气压；

p_{BM} = 惰性气体的对数平均压力；

$k'_G = k_G (p_{BM}/p)$ = 与气体组成无关的特殊传质系数，磅分子/小时·呎²·大气压；

L = 液体流速，磅/小时·呎²；

ρ_L = 液体密度，磅/呎³（假定为常数）；

c_1 = 离开塔底的液体中溶质的浓度，磅分子/呎³；

c_2 = 进入塔顶的液体中溶质的浓度，磅分子/呎³；

c = 液体主体中溶质的浓度，磅分子/呎³；

c_e = 与气体主体呈平衡的液相中溶质的浓度，磅分子/呎³；

上叙方程式可用瓦耳克、路易斯、麦克阿达姆斯与吉利兰得^[10]所提出的图解法进行积分，这种方法也曾经由修伍德与皮格福特等加以介绍^[7]。已经得出了这些方程式的简化式，它们应用起来比较便利，并且对于大多数工程设计计算是足够准确的。下面介绍两种简化式，它们特别适用于气体净化中常碰到的气体与液体浓度较低的情况。这两种简化式是假定下述条件成立的：

1. 在所遇到的整个浓度范围内，平衡曲线都是直线（因此可用总传质系数）。
2. 惰性气体的分压沿整个塔高基本上是常数。
3. 气相与液相中溶质含量相当低，因而分压与液体浓度可认为正比于当以每衡分子惰性气体（或溶剂）中溶质的衡分子数表示时的相应值。

当采用气相总系数与气相组成时，塔高可用式(1-6)估算：

$$h = \frac{G_M}{K_G a P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} \quad (1-6)$$

或者, 当有液相总系数数据时, 塔高可根据液相組成計算。

$$h = \frac{L_M}{\rho_M K_L a} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x_e - x} \quad (1-7)$$

在式 (1-6) 与 (1-7) 中, y 与 x 分别表示溶质在气流与液流中的衡分子分率; L_M 与 ρ_M 代表液体的衡分子流速与密度, 即磅分子/小时·呎² 与 磅分子/呎³。下标 1 表示塔底, 下标 2 表示塔顶, 下标 e 表示与另一相主体呈平衡的組成。其他符号与前述方程式的意义相同。一般而言, 当气膜阻力为主时采用气相总系数較好, 而当吸收的主要阻力在液相时則宜使用液相总系数。

上述方程式可用比較簡單的图解积分法解之。但是通常可采用的进一步的簡化就是在速率方程式中采用对数平均推动力来代替图解积分法。当平衡曲綫与操作綫在全塔的浓度范围内为直綫时, 这样表示可由理論証明是正确的。于是方程式可簡化为:

$$h = \frac{G_M (y_1 - y_2)}{K_G a P (y - y_e) L_M} \quad (1-8)$$

或

$$h = \frac{L_M (x_1 - x_2)}{\rho_M K_L a (x_e - x) L_M} \quad (1-9)$$

式中 $(y - y_e)L_M$ 与 $(x_e - x)L_M$ 为塔顶与塔底平均推动力的对数平均值。

有很大数量的吸收塔操作的数据是以“传质单元高度”(HTU)表示的。因为应用这一概念, 計算比較簡單, 并且与板式塔的計算方法相似。所以有許多人提出了以这种概念为基础的設計步驟, 这是由齐耳通与柯耳本^[11]所首先提出的。其基本概念是, 塔高的計算总是需要对下面那样的关系式进行积分, 例如由式 (1-6) 得来的,

$$\int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e}$$

由此积分所得无因次值, 可衡量气体吸收操作的困难程度。在上述情况下, 积分值称为以气相总推动力为基础的传质单元数 N_{OG} , 此时式 (1-6) 可簡化为,

$$h = \frac{G_M}{K_G a P} N_{OG} \quad (1-10)$$

此时 HTU (以气相总推动力为基础) 可規定为:

$$H_{OG} = \frac{h}{N_{OG}} = \frac{G_M}{K_G a P} \quad (1-11)$$

因为 N_{OG} 是无因次的, 所以 H_{OG} 的单位与 h 相同。同理, 当以液相总推动力为基础时,

$$H_{OL} = \frac{h}{N_{OL}} = \frac{L_M}{\rho_M K_L a} \quad (1-12)^*$$

如同由 $K_G a$ 或 $K_L a$ 的数据計算塔高时一样, 当平衡綫与操作綫均为直綫时, 用对数平均推动力在理論上是正确的。在这种情况下, 传质单元数 (以气相总推动力計) 可由简单的关系式算得:

* (1-12)式原文为 $H_{OL} = \frac{h}{N_{OL}} = \frac{L_M}{\rho_M K_L a}$, 恐有誤。——譯者

$$N_{OG} = \frac{y_1 - y_2}{(y - y_e)L_M} \quad (1-13)$$

此式可与平衡关系式

$$y_e = mx$$

以及物料衡算式

$$L_M(x_1 - x) = G_M(y_1 - y)$$

联立以消去 y_e 。結果得柯耳本^[12]所提出的方程式：

$$N_{OG} = \frac{\ln \left[\left(1 - \frac{mG_M}{L_M} \right) \left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} \right) + \frac{mG_M}{L_M} \right]}{1 - (mG_M/L_M)} \quad (1-14)$$

式中 N_{OG} = 总传质单元数；

m = 平衡曲綫的斜率 dy_e/dx ；

x_2 = 进入塔頂的液体中溶质的分子分数；

y_1 = 进入塔底的气体中溶质的分子分数；

y_2 = 离开塔頂的气体中溶质的分子分数；

G_M = 气流的衡分子空塔质量速度，磅分子/小时·呎²；

L_M = 液流的衡分子空塔质量速度，磅分子/小时·呎²。

注意：参数 mG_M/L_M 在上述方程式中出现了数次。此参数可認為是平衡曲綫斜率 m 与表示物料衡算方程式直綫（操作綫）的斜率 L_M/G_M 之比。

曾提出了不少其他的方程式与图解技术^[13,14]，以便从其他数据与其他設計条件計算 N_{OG} 。修伍得与皮格福特^[15]曾总结了計算传质单元的有用的設計方程式。

虽然 HTU 的概念也可用来分析各別膜阻力的比重，但通常在基础的研究中宁可采用分吸收系数。倘若容积不是最重要的时候，以 N_{OG} 来表示设备的操作状况是特別有用的。例如在噴洒室（見第六章）中，液体流速与噴嘴压力对设备效能的影响，比塔的容积要密切一些。对于这样的设备应用体积吸收系数是很沒有意义的。

板式塔的基本設計概念是“理論板”。这个概念是一个假定。对于理論上充分接触的塔板，离开塔板的气体与液体将呈平衡。虽然上述假定并不确切地代表任何实际塔的操作（实际塔板上有很多气体甚至沒有与离开的液体接触过），但它大大簡化了設計步驟，而实际塔板与理論塔板間的偏差，可以很方便地用“板效率”来計算。

对于一已知吸收操作，計算理論塔板数的最簡單的設計步驟通常是图解分析，例如图 11-22 所示是以三甘醇溶液除去气相中的水蒸汽的图解。在特定場合下也可用解析法，其法与計算传质单元数的方法很相似。对于溶质浓度很低且平衡綫为直綫的情况，柯耳本^[12]提出了一个特別有用的方程式，其式如下：

$$N_P = \frac{\ln \left[\left(\frac{1 - mG_M}{L_M} \right) \left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} \right) + \frac{mG_M}{L_M} \right]}{\ln(L_M/mG_M)} \quad (1-15)$$

式中 N_P = 理論塔板数，其他符号的意义与 (1-14) 相同。

参数 mG_M/L_M 代表平衡曲线斜率与操作线斜率之比。当参数大于1时，在吸收器中不能完全除去溶质。可以看出，此式与曾经提过的基于相同假定的计算气相总传质单元数的方程式非常相似。

上面已提过，吸收器中的实际塔板数与理论塔板数之间的关系可用所谓“塔板效率”的因素表示。塔板效率的最简单定义是“总塔板效率”，它规定为“一已知分离过程所需要的理论塔板数与实际塔板数之比”。对于个别塔板，穆弗里蒸气效率^[16]更清楚地说明了实际操作与标准理论塔板之间的关系。这一关系可由下式表示：

$$E_{MV} = \frac{y_p - y_{p+1}}{y_{pe} - y_{p+1}} \quad (1-16)$$

式中 y_p = 离开塔板的气体中溶质的平均分子分数；

y_{p+1} = 进入塔板（离开下一块塔板）的气体中溶质的平均分子分数；

y_{pe} = 与离开塔板的液体呈平衡的气体中溶质的分子分数。

穆弗里塔板效率可用来校正求得的所需塔板数的图解分析法的个别步骤；而总效率则不然，它只能在以图解法或解析法算得理论塔板数之后才可以应用。当操作线与平衡线接近平行时，这两种塔板效率可认为是相等的。在其他情况下，它们可能相差很大。

影响塔板效率的主要因素，是气体的溶解度与液体的粘度。喔空呢耳^[17]以这两个变数为基础提出了一个关系式。对于吸收塔，这一关系式表示于图1—1中。遗憾的是，还有其他因素，例如吸收机理、液层深度、气体流速、泡罩板结构以及液体流速等也都会影响塔板效率，因此还没有简单的关系式可以全面地包括所有情况。

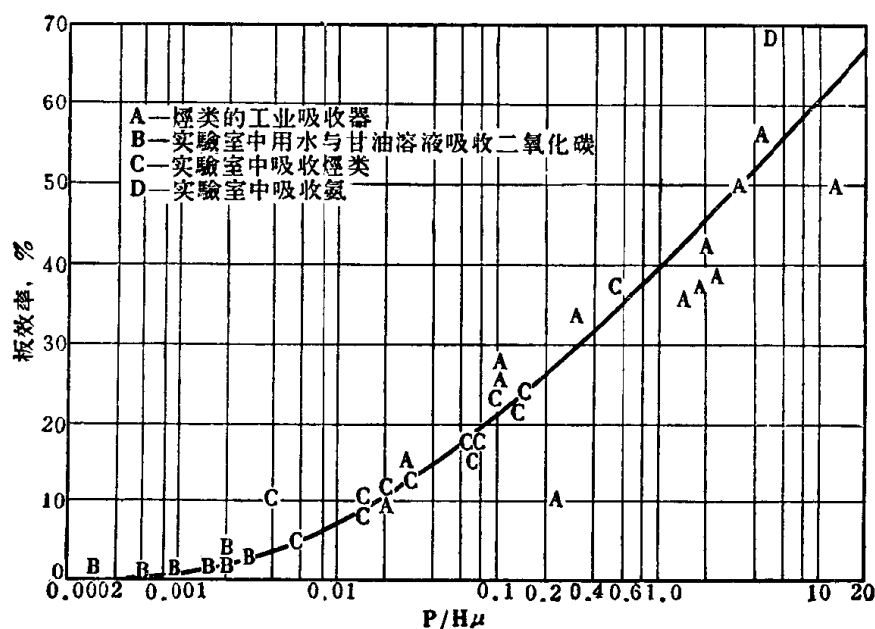


图 1—1 工业与实验室用吸收塔的总塔板效率关系式的图解

H —亨利常数，大气压/磅分子·呎³； P —总压，大气压； μ —液体粘度，厘泊。

(取自喔空呢耳的论文^[17])

美国化学工程师学会蒸馏分会曾经广泛地研究了泡罩板的效率。从上述工作得出的设计手册^[18]提供了估计塔板效率的标准程序，其中考虑了：

1. 气相中传质速率;
2. 液相中传质速率;
3. 塔板上液体的混合程度;
4. 两块塔板之间液体夹带雾沫量的多少。

在上面所讨论的简化设计方程式，特别是用总传质系数计算塔高的公式(1—8)与(1—9)、计算总传质单元数的公式(1—13)及(1—14)和计算理论塔板数的公式(1—15)中，都必须假定平衡线为直线。实际上，特别是在气体净化操作中，平衡线可能与直线相差很远，并且在许多情况下，由于在液体中有化学反应发生，平衡曲线用来决定传质推动力时就没有多大意义。这些反应的范围可从仅有部分溶解分子的水合作用（例如用水吸收氯气，见第六章），一直到生成的化合物的蒸气压基本上为零的不可逆的中和过程（例如用强碱溶液吸收二氧化碳，见第五章）为止。

液相中化学反应的作用，一般可增加液膜吸收系数，使之大于简单物理吸收时的数值。但当反应很慢（例如二氧化碳与水之间的反应）时，溶解的分子在反应之前就已经完全传入液相主体中，因而总传质速度不因化学反应的发生而显著增加。在这种情况下，液膜阻力是控制因素，界面上的液体可认为与气体呈平衡，而传质速率受相界面与液相主体之间二氧化碳的浓度梯度所控制。在另一种极端情形下，反应进行得非常快（例如强酸与氨作用），溶解的气体分子在反应前只移动了极短的距离。反应区的位置（以及吸收系数值）将主要取决于反应物到达反应区和反应产物自反应区离开时的扩散速率以及界面上溶质的浓

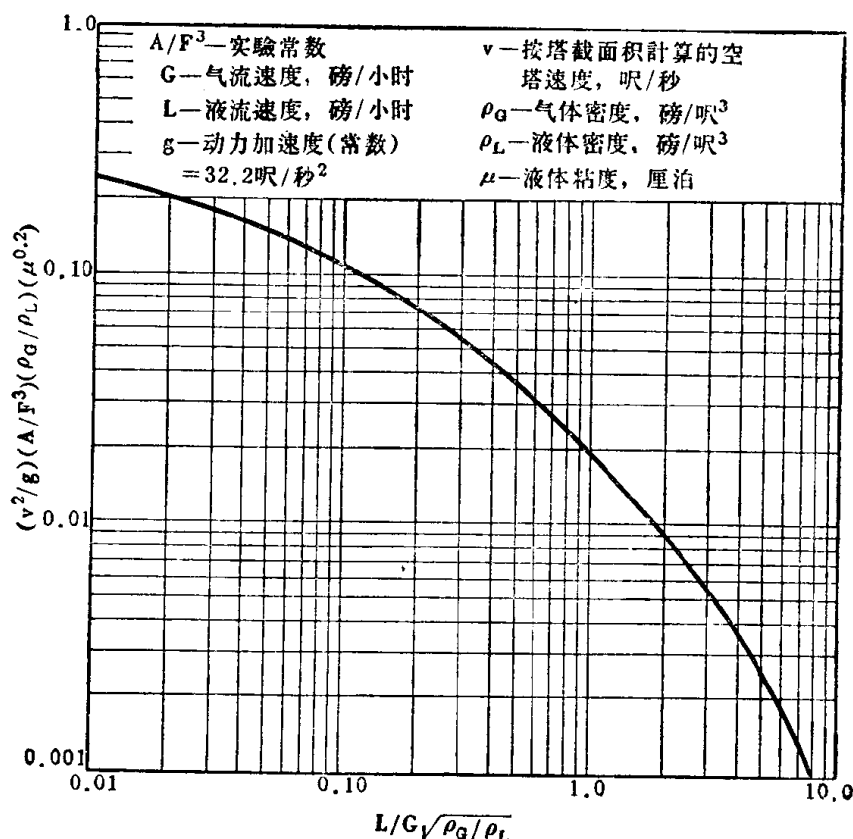


图 1—2 根据 A/F^3 的实验测定值的填充塔液泛速度的关系式
(取自洛波等人的数据^[25])

度和液相主体中反应物的浓度。可是，因为溶质扩散到液体中必须经过的距离比简单物理吸收小得多，所以可观察到较高的液膜系数，因而在很多情况下，气膜阻力就成为控制因素。

哈特塔^[19,20]、范克列夫伦和霍夫梯则尔^[21]、泊里和皮格福特^[22]等曾经提出了许多种反应类型的液相反应影响的理论计算方法；修伍德与皮格福特^[7]则对所提出的机理作了精辟的评述。本书在以后的各章中，当涉及有特殊的化学反应发生的吸收过程时，将作一些补充讨论。

塔直径 填料塔的直径通常是根椐修伍德、锡普莱和贺洛威^[23]、艾耳金和韦斯^[24]，以及洛波^[25]等人所提出的液泛关系式确定的。洛波等人的关系式比修伍德、锡普莱和贺洛威原来的研究工作有所改进，在他们的关系式中考虑了由于塔的填充方法不同而引起的液泛操作特性的变化。此关系式如图 1—2 所示，对于工业上广泛使用的几种填料塔的 A/F^3 实验值列于表 1—1 中。当使用塔的液泛关系式进行设计时，为了考虑允许沉渣的聚集、发泡以及其他操作困难，通常规定气流速度不应超过由液泛关系式算出值的 75%。

表 1—1 填充塔液泛关系式的 $\frac{A}{F^3}$ 值

填 料		塔的内径， 吋	A/F ³ 的 实 验 值		
类	型		公称尺寸， 吋	干 填 料 塔	湿 填 料 塔 未使用过的 使用过的
瓷质拉西环①		$\frac{1}{4}$	6	768	593 844
碳质拉西环②		$\frac{1}{4}$	12	2,770	1,664 2,074
瓷质拉西环①		$\frac{1}{2}$	9	517	399 600
碳质拉西环②		$\frac{1}{2}$	12	373	317 396
粘土拉西环③		$\frac{1}{2}$	12	623	622 640
鞍形填料③		$\frac{1}{2}$	12	574	560 524
瓷质拉西环①		1	12	150	136 199
碳质拉西环②		1	12	170	145 194
粘土拉西环③		1	12	167	139 180
鞍形填料③		1	12	229	169 246
瓷质拉西环①		$1\frac{1}{2}$	12	108.4	94.8 136.2
碳质拉西环②		$1\frac{1}{2}$	12	92.3	88.5 108.8
瓷质拉西环①		2	12	46.3	44.2 56.2
碳质拉西环②		2	12	55.9	51.0 62.5

① 美国瓷器公司 (U. S. Stoneware Company)。

② 国际碳素公司 (National Carbon Company)。

③ 茂里斯 A. 克乃特公司 (Maurice A. Knight Company)。

来源：洛波等人数据^[25]。

大多数板式塔设计方法是以限制气体流速至不引起大量液体雾沫夹带为基础的。为此，塔径与塔板设计必须根据液体负荷以及规定最佳的效率与压力降来加以限制。蒸气极限速度通常按一般的关系式来确定：

$$U = K_v \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} \quad (1-17)$$

式中 U = 容許的空塔蒸气速度，呎/秒；

ρ_L = 液体密度，磅/呎³；

ρ_G = 气体密度，磅/呎³；

K_v = 經驗常数。

这个公式是由索得斯与伯朗^[26]首先提出的，他們根据运动气流对悬浮液滴的向上摩擦牵引力作出分析而得到的。曾經发现有許多其他因素，例如塔板結構設計与板間距离都会影响雾沫夹带現象。可是，上式仍可作为一經驗式而广泛应用，只要适当按塔板条件調节 K_v 值即可。对于烴类蒸餾塔，以一般工业实践为基础的 K_v 值列于表 1—2 中。

表 1—2 蒸餾塔 K_v 值的典型設計数据

塔板間距离，吋	K_v 值			
	液封为 0.5 吋吋	液封为 1 吋吋	液封为 2 吋吋	液封为 3 吋吋
6	0.02~0.04			
12	0.09~0.11	0.07~0.09	0.05~0.07	
18	0.15	0.14	0.12	0.09
24	0.185	0.17	0.16	0.15
30	0.195	0.185	0.18	0.175
36	0.205	0.195	0.19	0.185

来源：泊里^[27]。

方程式中标出的蒸气速度与表 1—2 所列举的 K_v 值对吸收器來說可能太高，特别是当吸收剂是粘性的或者具有发泡可能时将显得更大。因此，在設計吸收塔时，推荐的最大气体流速約为按上式計算的 80%。

吸 附

吸附用于气体净化时，杂质在物料表面上积聚而从气流中除去。这一操作的原理与典型吸附剂的特性将在第十二章詳細討論。工业用吸附剂一般是制成每单位重量具有很大面积的顆粒状固体。在气体净化与脫水过程中，最普遍的是使用固定床，并且通常是根據經驗进行設計的。

在这些装置中，吸附操作类似于填充吸收塔，这种吸收塔的吸收剂可看作是固定在填料上的。在任意瞬間，从气体进口到气体出口，在气相与固相中均存在着溶质的浓度梯度。正象常用的液体吸收器一样，浓度梯度曲綫的峭度指示出传质速率。可以預期，传质速率将为气体流速与填料（在吸附过程中，吸附剂本身就是填料）尺寸等因素的函数。在逆流液体吸收过程中，在連續条件下将貧液自一端加入，富液則从另一端排出，使吸收塔中的浓度梯度維持在同一水平上；而在吸附床中則不然，当被吸附物被吸附在吸附剂上之后，吸附床的浓度梯度便朝出口端移动。这种不稳定状态的条件，使合理設計固定床吸附器所需要的数学分析大大复杂化。

侯根与馬塞耳^[28]曾推导了計算在任何時間离开床层的流体中所含被吸附物的分率,以及在任何時間及任何床层位置上吸附剂飽和度的方程式。由于在設計中直接使用这些方程式过于麻煩,侯根与馬塞耳把它們制成图表,可适用于等溫操作、平衡曲綫为直綫、忽略床层空隙內的被吸附气体以及气膜控制等特定的条件下。这些图表在都已經轉載在許多通用性手册和参考书中^[6,29-31]。

固定床吸附設備的正規設計还需要蒸气的吸附速度数据。对于气膜控制并且在工业操作中常碰到的雷諾数范围內,嘎姆松等人^[32]提出了下列关系式:

$$H_G = \frac{0.55}{a_v} \left(\frac{D_p G}{\mu} \right)^{0.51} \left(\frac{\mu}{\rho D_v} \right)^{0.67} \quad (1-18)$$

式中 H_G = 吸附的气膜传质单元高度, 呎;

a_v = 吸附剂顆粒的外表面积, 呎²/呎³;

D_p = 与顆粒具有相同表面积的圓球直径, 呎;

G = 气体的质量速度, 磅/小时·呎²;

μ = 气体粘度, 磅/小时·呎;

ρ = 气体密度, 磅/呎³;

D_v = 蒸气在惰性气体中的扩散系数, 呎²/小时。

由式(1-18)可知, 传质单元高度随顆粒直径的减小而降低, 并随气流速度的增加而增高。这說明了为什么(在給定的床层尺寸情况下)当吸附剂的顆粒很小以及气流速度很低时, 可除去較多的被吸附物, 而且吸附剂的生产能力也較大。但是必須注意, H_G 仅随气流速度的0.51次方而增加。倘使在气流速度增加的同时还相应地增加床层深度, 以維持近似相同的循环時間, 則淨效果将使传质单元数增加。結果是采用深的床层与高的气流速度比浅的床层与低的气流速度更为有效。在实际設計中, 气流速度通常受到吸附剂磨損和床层移动的限制; 而床层的体积, 則根据所需要的循环時間与所希望的吸附剂操作容量来确定。然后, 这个基础設計必要时再按压力降加以修改。典型吸附操作的生产能力与压力降的数据将在第十二章中加以介紹。

化 学 催 化

除了若干例外, 用于气体淨化目的的气相杂质的化学催化, 都是使用固体催化剂, 由非均相催化反应而实现的。固定床催化反应器是这种操作的最普通的型式, 而这些设备的結構与吸附床很相似。这种类型催化操作以及某些典型过程将在第十三章中詳細討論, 而另一个固体可以起催化作用或参与反应的有关操作(干法氧化鉄法)将在第八章中詳細討論。

固定床催化反应器的严謹設計, 包括吸附器設計中的大多数問題, 并加上由于发生化学反应而引起复杂性。一般認為, 被固体所催化的气相反应实际上在固相表面上进行, 并假定反应发生在特定的“活性中心”上。因此, 催化剂的活性与单位面积上活性中心的数目以及有效的总面积有关。从表面效应的观点出发, 就无怪乎許多吸附剂(如硅胶与活性炭)也都具有明显的催化活性了。

借表面催化作用使气相組份催化轉化，需使反应物从气流传递到固体表面、活性吸附在固体表面上、在固体表面上进行化学反应并形成吸附产物、产物解吸以及产物传递回到气流中。侯根与瓦特松^[33]曾就催化反应器中各步骤对总轉化速度的相对重要性作了如下的分析：

1. 在快速反应或流动条件不利时，反应物与反应产物在固相顆粒外表面与主气流间的物质传递是重要的。当溫度增加时，这一步驟就更为重要，因为此时反应速度通常也相应增大，但对物质传递則沒有多大影响。

2. 在催化剂顆粒較大、具有大的活性內表面而毛孔尺寸較小时，反应物和反应产物在孔結構內的传质是重要的。

3. 化学現象包括活性吸附与形成总化学催化的各种化学反应步骤，对溫度的敏感性很高。由于各个反应的速度可能在很大范围内变化，对整个催化反应器操作的影响通常是归諸于一个单一的活化步骤。

对上述諸因素作定量估計是一个庞杂的数学課題；而由于通过反应器的气体組成改变的影响，由于在催化剂顆粒表面上发生反应时放热或吸热而引起溫度的效应，以及由于缺少基本速度数据，而使問題更为复杂化。常碰到的催化剂中毒，是一个很复杂的因素。侯根与瓦特松^[29]以及斯密斯^[34]在其专著中討論了設計理論与設計方程式。

虽然进行了大量的研究，试图定量地关連催化反应中所发生的各种現象，但在日常設計技术中仍包括很多簡化假定。事实上，設計工业反应器时，通常仍是以相同催化剂和反应物的中間工厂或工业装置的試驗数据为依据的。关連反应器的設計生产能力与实验数据的簡便方法是引入空間速度。空間速度的定义为每小时每单位体积催化剂內所通过标准状态下的气体的体积。空間速度的常用单位为标准呎³/小时·呎³催化剂体积（或簡写为小时⁻¹）。

当物质传递影响可忽略不計时，具有相同空間速度的两个反应器，将具有相同轉化率（假定溫度与压力相同）。但是，如果物质传递作用占重要地位，則气流速度、催化剂顆粒大小与其他物理因素就必须加以考虑。如在吸附过程一样，在給定的催化剂体积下操作时，用最大的 L/D （长/直径）的比值，可以改进物质传递过程；当然，这也包括了采用較高的气流速度。如在吸附器設計中一样，气流速度受到床层移动、磨損与压力降的限制。对于催化床这些因素的計算与固定吸附床相似，其較詳細的討論与設計数据（对于典型吸附剂顆粒的数据）参見第十二章。

参 考 文 献

1. Anon; *Petrol. Refiner*, 31:105 (November, 1952).
2. Bowles, V. O.; *Chem. Eng.*, 61:174 (May, 1954).
3. Nutter, I. E.; *Chem. Eng.*, 61:176 (May, 1954).
4. Thrift, G. C.; *Chem. Eng.*, 61:177 (May, 1954).
5. Pfeiffenberger, C. A.; *Chem. Eng.*, 60:242 (April, 1953).
6. Perry, J. H. (ed.); "Chemical Engineers' Handbook," 3d ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1950.