

三、蒸馏过程的研究重点

直接利用传质动力学的方法计算蒸馏过程、设计蒸馏设备是该单元操作的研究热点。蒸馏过程的研究重点有以下几个方面:

(1) 蒸馏过程的节能技术 降低蒸馏过程的能耗具有重大的技术和经济意义。节能最有效的方法是提高分离因子。选择适宜的操作压力,向混合液中加入盐类、萃取剂、夹带剂、螯合剂等,增加化学作用对分离过程的影响,可以有效地改变组分间的相对挥发度;采用热泵技术、精馏过程的优化与集成技术等使蒸馏过程的能耗大为降低;开发新的膜分离技术(膜蒸馏)和动态分离过程(如釜式蒸馏)也可取得显著的节能效果。

(2) 研发新型的大通量、高效率、低压降分离设备 20 世纪 50 年代以来,几十种新型塔板和各种高效填料相继问世并应用于工业生产中。研究进展表现为处理能力增加,分离效率提高,压降和能耗显著降低等。发展基于新原理的分离设备,更是取得了神奇效果。有文献报道,英国 ICI 公司研发的在离心力场中进行蒸馏的 Hige 设备,完成同样的处理量,其设备体积仅为传统塔设备体积的 1/1000。

(3) 蒸馏过程的模拟和优化 主要涉及对于多组分蒸馏过程,特别是动态过程的计算机模拟优化和控制。

本章重点讨论两组分连续精馏的原理及计算方法。

9.2 两组分溶液的气液相平衡



演示文稿

溶液的气液相平衡是蒸馏过程的热力学基础,是精馏操作分析和过程计算的重要依据。气液相平衡可用气液相平衡方程或相图表示。

9.2.1 两组分理想物系的气液相平衡

根据溶液中同分子和异分子间作用力的差异,可将溶液分为理想物系与非理想物系。

所谓理想物系应符合如下条件:

(1) 液相为理想溶液,平衡分压遵循拉乌尔定律。

(2) 气相为理想气体,遵循道尔顿分压定律。一般当总压不高于 10^4 kPa 时,气相可视为理想气体。

对于由化学结构相似、性质相近的组分所组成的物系,如苯-甲苯、甲醇-乙醇、常压及 150 °C 下的各种轻烃混合物,可近似按理想物系处理。

一、相律

气液相平衡体系中的自由度 f 、相数 Φ 及独立组分数 C 遵循相律所示的基本关系,即

$$f = C - \Phi + 2 \quad (9-1)$$

式中的数字 2 表示影响物系平衡状态的外界因素只有压力和温度这两个条件。

对于两组分的气液相平衡, $\Phi=2, C=2$, 则 $f=2$ 。在气液相平衡体系中, 可变化的参数有 4 个, 即压力 p 、温度 t 、一组分在液相及气相中的组成 x 和 y (另一组分的组成由归一方程求得), 任意规定其中两个变量, 此平衡体系的状态即被唯一确定了。假若再固定另一个变量 (如压力 p), 则该物系只有一个变量, 其他变量都是其函数。例如, 在一定压力下, 指定液相组成 x , 其泡点 t 及气相组成 y 均可被确定。因此, 两组分的气液相平衡常用一定压力下的 $t-x(y)$ 及 $y-x$ 函数关系或相图来表示。

二、气液相平衡的函数关系

1. 用饱和蒸气压表示的气液相平衡关系

对于 A、B 两组分的理想溶液, 平衡时的气相分压由拉乌尔定律计算, 即

$$p_A = p_A^* x_A \quad (9-2)$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A) \quad (9-2a)$$

式中 x_A, x_B —— 分别为组分 A、B 在液相中的摩尔分数;

p_A^*, p_B^* —— 分别为在溶液温度下组分 A、B 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。 p_A^*, p_B^* 均为温度的函数。

在指定压力下, 溶液沸腾的条件是

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B \quad (9-3)$$

或

$$p_{\text{总}} = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) \quad (9-3a)$$

整理式 (9-3a), 便可得到泡点方程, 即

$$x_A = \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} \quad (9-4)$$

式 (9-4) 表示气液相平衡时液相组成与泡点之间的关系。

平衡的气相组成遵循道尔顿分压定律, 即

$$y_A = \frac{p_A}{p_{\text{总}}} \quad (9-5)$$

或

$$y_A = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}}} x_A = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}}} \cdot \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} \quad (9-5a)$$

式 (9-5a) 表示平衡时气相组成与平衡温度之间的关系, 称为露点方程。

为了简便起见, 常略去表示相组成的下标, 习惯上以 x, y 分别表示易挥发组分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在液相和气相中的摩尔分数。

2. 用相对挥发度表示的气液相平衡关系

前已指出, 蒸馏分离的基本依据是混合液中各组分挥发度的差异。通常纯组分的挥发度是指在一定温度下的饱和蒸气压, 而溶液中各组分挥发度可表示为

$$\nu_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (9-6)$$

及

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (9-6a)$$

式中 v_A, v_B ——分别为溶液中 A、B 组分的挥发度, Pa。

对于理想溶液, 因符合拉乌尔定律, 则应有

$$v_A = p_A^*$$

$$v_B = p_B^*$$

显然, 溶液中组分的挥发度随温度而变, 为方便起见, 引出相对挥发度的概念。习惯上, 用易挥发组分的挥发度与难挥发组分的挥发度之比来表示相对挥发度, 以 α 表示, 即

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (9-7)$$

当气相遵循道尔顿分压定律时, 式(9-7)可改写为

$$\alpha = \frac{p_{总} y_A / x_A}{p_{总} y_B / x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (9-8)$$

式(9-8)为相对挥发度的定义式。对理想溶液, 则有

$$\alpha = \frac{p_A^*}{p_B^*} \quad (9-9)$$

由于 p_A^* 与 p_B^* 随温度沿着相同方向变化, 因而 α 随温度变化不大, 计算时一般可将 α 视作常数或取操作温度范围内的平均值。

将 $y_B = 1 - y_A$ 及 $x_B = 1 - x_A$ 代入式(9-8), 略去下标, 并整理得到

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (9-10)$$

式(9-10)称为气液相平衡方程。若 α 为已知, 利用式(9-10)可由一系列 x 值求得相应的 y 值, 在蒸馏的分析和计算中, 应用简便。

若 α 值与 y 值为已知, 则可求得平衡的液相组成 x , 即

$$x = \frac{y}{y + \alpha(1 - y)} \quad (9-10a)$$

根据 α 的数值大小可判断该混合物是否能用一般蒸馏方法分离及分离的难易程度:

若 $\alpha > 1$, 表示组分 A 较组分 B 易挥发, α 值偏离 1 的程度越大, 越容易分离。

若 $\alpha = 1$, 由式(9-10)可知 $y = x$, 即气相组成与液相组成相同(恒沸物系), 此时不能用普通蒸馏方法加以分离, 需要采用特殊精馏或其他分离方法(萃取、结晶或膜分离)加以分离。

◆ 例 9-1 苯(A)与甲苯(B)的饱和蒸气压与温度的关系可用安托万方程表达, 即

$$\lg p_A^* = 6.032 - \frac{1206.35}{t + 220.24}$$

$$\lg p_B^* = 6.078 - \frac{1343.94}{t + 219.58}$$

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

苯和甲苯物系可视为理想物系。现测得某精馏塔的塔顶压力 $p_1 = 103.3 \text{ kPa}$, 塔顶的液相温度 $t_1 = 81.5^{\circ}\text{C}$; 塔釜压力 $p_2 = 109.3 \text{ kPa}$, 塔釜的液相温度 $t_2 = 112^{\circ}\text{C}$ 。试求塔顶、塔釜平衡的液相和气相组成。

解: 本例可用饱和蒸气压或相对挥发度表示的相平衡关系来计算, 关键是确定塔顶、塔釜温度下组分的饱和蒸气压。

(1) 塔顶的液相和气相组成 塔顶温度下, 用安托万方程计算苯和甲苯的饱和蒸气压, 即

$$\lg p_A^* = 6.032 - \frac{1206.35}{81.5 + 220.24} = 2.034$$

$$p_A^* = 108.1 \text{ kPa}$$

$$\lg p_B^* = 6.078 - \frac{1343.94}{81.5 + 219.58} = 1.614$$

$$p_B^* = 41.11 \text{ kPa}$$

则

$$x_A = \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{103.3 - 41.11}{108.1 - 41.11} = 0.9283$$

$$y_A = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}}} x_A = \frac{108.1}{103.3} \times 0.9283 = 0.9714$$

再由相对挥发度计算气相组成。由于苯和甲苯物系可视为理想物系, 于是

$$\alpha_1 = \frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{108.1}{41.11} = 2.630$$

则

$$y = \frac{\alpha_1 x}{1 + (\alpha_1 - 1)x} = \frac{2.630 \times 0.9283}{1 + (2.630 - 1) \times 0.9283} = 0.9715$$

两种方法求得的 y 值基本相同。

(2) 塔釜的液相和气相组成 用和塔顶相同的方法求得各有关参数为

$$p_A^* = 251.8 \text{ kPa} \quad p_B^* = 105.9 \text{ kPa}$$

$$x_A = \frac{109.3 - 105.9}{251.8 - 105.9} = 0.0233$$

$$y_A = \frac{251.8}{109.3} \times 0.0233 = 0.0537$$

$$\alpha_2 = \frac{251.8}{105.9} = 2.378$$

$$y_A = \frac{2.378 \times 0.0233}{1 + (2.378 - 1) \times 0.0233} = 0.0537$$

比较 α_1 、 α_2 的数值可看出, 随着温度升高, 相对挥发度的值变小, 即 $\alpha_2 < \alpha_1$ 。

以下的区域代表未沸腾的液体,称为液相区;两曲线包围的区域气液两相同时存在,称为气液共存区。点E和点F分别代表难挥发组分和易挥发组分的沸点。

在恒定的总压下,组成为 x ,温度为 t_1 (图中的点A)的混合液升温至 t_2 达到该溶液的泡点,产生的第一个气泡的组成为 y_1 。继续升温至 t_3 时,气液两相共存,气相组成为 y_3 ,液相组成为 x_1 ,两相的量由杠杆规则确定。同样,组成为 y ,温度为 t_4 的过热蒸气(图中的点B)降温至 t_4 时达到混合物的露点,凝结出的第一个液滴的组成为 x_1 。继续降温至 t_3 时,气液两相共存。

由图9-1可见,当气液两相达平衡状态时,两相具有相同的温度,但气相组成大于液相组成,即 $y > x$;当气液两相组成相同时,露点总是高于泡点,即 $t_d > t_b$ 。

在总压恒定条件下的 $t-x-y$ 图是分析精馏原理的理论基础。

2. 气相-液相组成($y-x$)图

在总压恒定条件下,两组分溶液的气液两相组成 y 与 x 的关系示于图9-2中,图中的

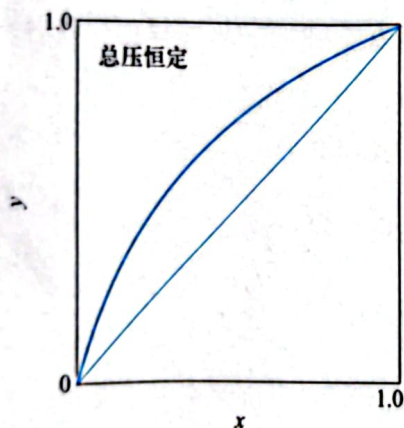


图9-2 两组分溶液的 $y-x$ 图

的对角线 $y=x$ 供查图时参考用。对于理想物系,气相组成 y 恒大于液相组成 x ,因而平衡线位于对角线上方。

$y-x$ 图是在恒压下测得的,但在总压变化范围为20%~30%条件下, $y-x$ 曲线变动不超过2%。因此,在总压变化不大时,可忽略外压对 $y-x$ 曲线的影响。应注意, $y-x$ 曲线上各点对应着不同的温度。

$y-x$ 图可通过 $t-x-y$ 图作出,也可由已知的 α 值用气液相平衡方程求得。 α 值越大,同一液相组成 x 对应的 y 值越大,即 $y-x$ 曲线越远离对角线,可获得的增浓程度越大。常见两组分物系常压下的气液相平衡数据,可从物理化学或化工手册中查得。

在恒压下的 $y-x$ 图上进行两组分混合液蒸馏的计算非常方便快捷。

9.2.2 两组分非理想物系的气液相平衡

工业生产中所遇到的大多数物系为非理想物系。非理想物系可能有如下三种情况:

- (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。

实际生产中,第一种情况遇到得较多,在此做简要介绍。

一、气液相平衡方程

溶液的非理想性在于异分子之间作用力不同于同分子之间作用力,其表现是溶液中

各组分的平衡分压偏离拉乌尔定律,此偏差可正可负,分别称为**正偏差溶液**和**负偏差溶液**,工业中以前者居多。

非理想溶液的平衡分压可用修正的拉乌尔定律表达,即

$$p_A = p_A^* x_A \gamma_A \quad (9-11)$$

$$p_B = p_B^* x_B \gamma_B \quad (9-11a)$$

式中的 γ 为**组分的活度系数**,各组分的 γ 值与其组成有关,通常由实验测取或用热力学公式计算得到。

当总压不太高,气相为理想气体时,平衡气相组成为

$$y_A = \frac{p_A^* x_A \gamma_A}{p_{\text{总}}} \quad (9-12)$$

令

$$K_A = \frac{p_A^* \gamma_A}{p_{\text{总}}}$$

则

$$y_A = K_A x_A \quad (9-13)$$

式中的 K_A 为**相平衡常数**。当总压恒定时,相平衡常数随温度和溶液的组成而变。

应予注意,用相平衡常数表示气液相平衡方程时,理想物系与非理想物系的表达式并无区别,但相平衡常数的表达式不同。对于理想物系, $K_A = p_A^* / p_{\text{总}}$ 。

二、气液相平衡相图

非理想物系的平衡相图如图 9-3~图 9-6 所示。各种实际溶液与理想溶液的偏差程度不同。乙醇-水、苯-乙醇等物系是具有很大正偏差的例子,表现为溶液在某一组成时两组分饱和蒸气压之和出现最高值,与此对应的溶液泡点比两纯组分的沸点都低,为具**最低恒沸点**的溶液。图 9-3 和图 9-4 分别为常压下乙醇-水溶液的 $t-x-y$ 图和 $y-x$ 图,图中的点 M 代表气液两相的组成相等。常压下的恒沸组成为 0.894,最低恒沸点为 78.15 °C,在该点, $\alpha=1$ 。图 9-5 和图 9-6 所示为具有最大负偏差的硝酸-水溶液的相图,图中点 N 对应的**最高恒沸点**为 121.9 °C,恒沸组成为 0.383,此点对应 $\alpha=1$ 。

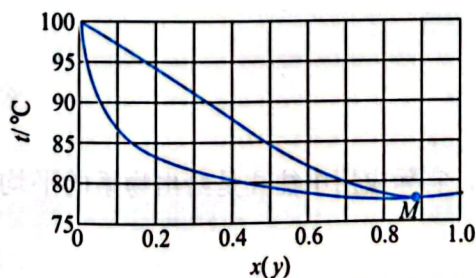


图 9-3 常压下乙醇-水溶液的 $t-x-y$ 图

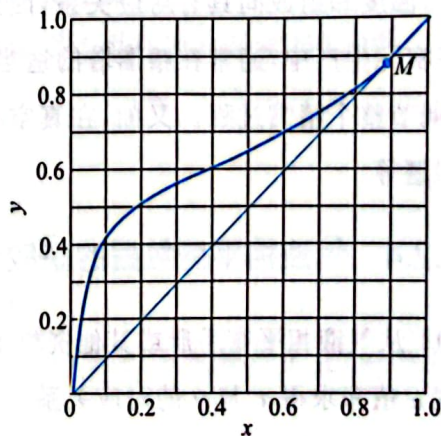
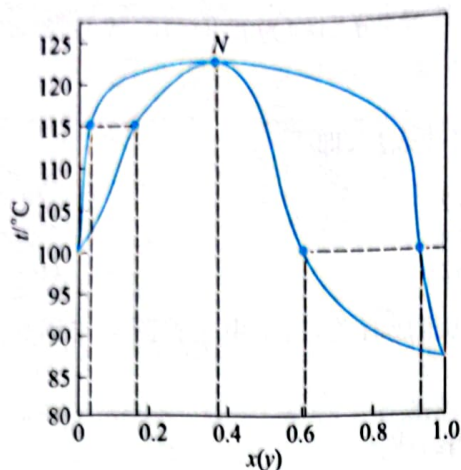
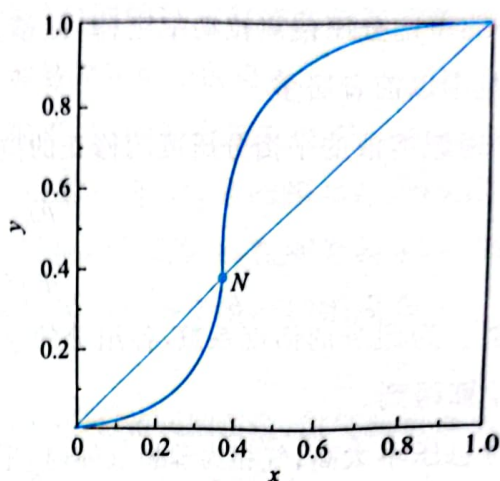


图 9-4 常压下乙醇-水溶液的 $y-x$ 图

图 9-5 常压下硝酸-水溶液的 $t-x-y$ 图图 9-6 常压下硝酸-水溶液的 $y-x$ 图

同一溶液的恒沸组成随总压而变化,理论上可通过改变总压的方法来分离恒沸液。但在实际应用时要做技术经济分析。

9.2.3 气液相平衡的应用

溶液的气液相平衡在蒸馏中有多方面的应用,诸如:

- (1) 计算液相泡点、气相露点、平衡时的气液相组成。
- (2) 选择蒸馏操作压力。物系的相对挥发度 α 随压力增高而减小,应根据物系特性和技术经济分析,选择适宜的操作压力。
- (3) 选择分离方法。依据物系的气液相平衡关系,对特定的分离任务,可确定或选择分离方法。例如,对相对挥发度接近 1 的物系,宜采用特殊精馏或萃取等分离操作。
- (4) 在相图($t-x-y$ 图)上说明精馏原理,即利用多次部分汽化和部分冷凝的操作,可使物系得到所需要的高纯度分离。相对挥发度越大,相图($y-x$ 图)中平衡曲线偏离对角线越远,越易分离。
- (5) 气液相平衡关系是精馏过程的特征方程,是计算理论板层数的基本方程之一。
- (6) 利用气液相平衡,可分析、判断精馏操作中的实际问题。例如,在精馏塔中恒压下操作,温度和组成间具有对应关系,因此可利用易于测量的温度来判断难以测量的组成。在实际生产中,通常在精馏塔的适当部位(通常称为灵敏板)上安装温度计,用它来控制、调节整个精馏过程。又如,在真空精馏中,如温度出现异常现象,则应考虑系统的气密问题等。

9.2.4 气液相平衡数据的获取途径

- (1) 从气液相平衡手册或其他资料中查取。实际应用中往往是给出物系的平均相对挥发度 α 值来求得 x 与 y 的对应关系。
- (2) 用热力学公式估算。对于理想物系,可用安托万方程计算纯组分在指定温度下的饱和蒸气压,进而用泡点方程和露点方程求得 x 及 y 值,如例 9-1 所示。

(3) 实验测定气液相平衡数据。

9.3 单级蒸馏过程



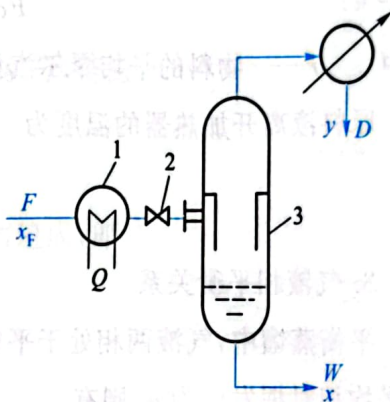
演示文稿

对于组分挥发度相差较大、分离要求不高的场合(如混合液的初步分离),可采用单级蒸馏过程,其包括平衡蒸馏和简单蒸馏。

9.3.1 平衡蒸馏

一、平衡蒸馏装置

平衡蒸馏又称闪蒸蒸馏,是一种连续、定态的单级蒸馏过程,其装置如图 9-7 所示。被分离的混合液先经加热器 1 升温,使之温度高于分离器 3 压力下原料液的泡点,然后通过节流阀降低压力至规定值。过热的液体在分离器 3 中部分汽化。平衡的气相和液相分别从分离器的顶部和底部引出。通常分离器又称闪蒸塔(罐)。



1—加热器;2—减压阀;3—分离器

图 9-7 平衡蒸馏装置



动画
平衡蒸馏

二、平衡蒸馏过程的计算

平衡蒸馏过程计算所应用的基本关系是物料衡算、热量衡算及气液相平衡关系。

1. 物料衡算

对图 9-7 所示的平衡蒸馏装置进行物料衡算,得

总物料衡算

$$F = D + W \quad (9-14)$$

易挥发组分物料衡算

$$F x_F = D y + W x \quad (9-15)$$

式中 F, D, W ——分别为原料液、气相和液相产品流量, kmol/h 或 kmol/s;

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

若各流股的组成已知,则气相产品的流量为

$$D = F \frac{x_F - x}{y - x} \quad (9-16)$$

令

$$q = W/F$$

则

$$1 - q = D/F$$

式中, q 称为原料液的液化率, $(1 - q)$ 则称为汽化率。将以上关系代入式(9-16)并整理,得

$$y = \frac{q}{q-1} x - \frac{x_F}{q-1} \quad (9-17)$$