

## 《分离工程》

### 第2讲 精馏 - 气液相平衡

漆志文

德国马普学会过程强化技术伙伴研究团队  
化学工程联合国家重点实验室  
华东理工大学  
zwqi@ecust.edu.cn

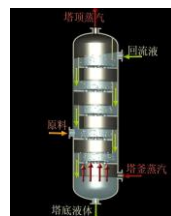
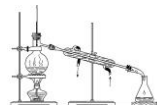


## 2.0 液体受热过程

蒸发

闪蒸/蒸馏

精馏/特殊精馏



3



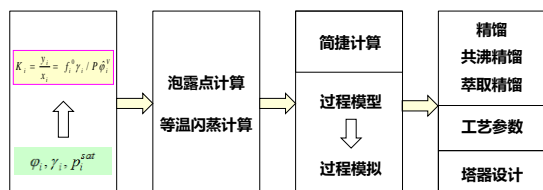
## 精馏那点事

VLE

单级平衡

多级平衡

过程与流程

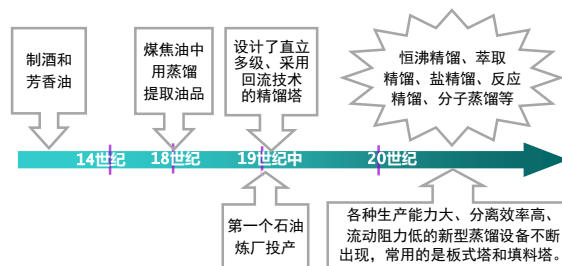


4



## 2.1 精馏过程基本概念

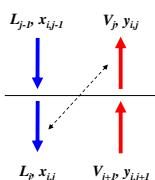
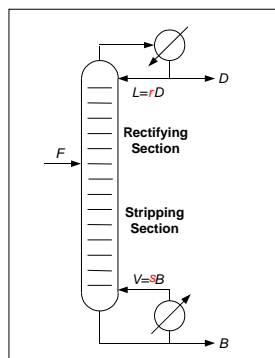
**精馏原理：**精馏是分离液体混合物的单元操作，利用混合物中各组挥发度的差异及回流的工程手段，实现组分分离。



5



## 平衡级概念



1. 汽液两相达到平衡  $y_{ij} = Kx_{ij}$
2. 液相浓度均一和汽相浓度均一
3. 气流中不夹带雾滴，液流不夹带气泡，也不存在漏液

6



## 理论板、板效率、理论板当量高度

### 影响精馏分离效果的因素

- 1) 相平衡关系  $K = y/x$
- 2) 传质速率  $N = KA\Delta C$
- 3) 级间返混、板上不均匀流动

与下列因素有关

物系性质 ( $D, k, \rho, \mu, \sigma$  —  $T, P, x, y$ )

操作条件 ( $T, P, V/L, R$ )

设备结构 (板式, 填料形状, 填料尺寸)

7

## 理论板、板效率、理论板当量高度

板式塔(分级接触式) = 理论板 $N_T$  + 板效率 $E$

填料塔(微分接触式) = 理论板 $N_T$  + 等板高度HETP

理论板 =  $f$  (相平衡, 分离要求, 操作参数)

板效率 =  $f$  (传质速率, 返混, 相平衡, 设备等)

理论板数和 $E \rightarrow$  实际板  $\rightarrow$  塔高  $\rightarrow$  塔径

处理量

- HETP: 1块理论板所需要的填料层高度
- 精馏效率一般在0.6-0.8之间

讨论: 纯度/处理量与塔高/塔径的关系

8

## 精馏过程开发流程

计算手段的发展, 对于精馏过程设计有很大的改变。

9

## 2.2 汽液相平衡

相平衡的条件:

$$T^L = T^V$$

$$P^L = P^V$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (i=1 \dots c)$$

$T, P$

$y_i$

$x_i$

单位: 逸度 = 压力

10

## 汽液相平衡计算的三类问题

**泡点计算:**  
已知:  $x_i, P \rightarrow T_b, y_i$   
 $x_i, T \rightarrow P_b, y_i$

**露点计算:**  
已知:  $y_i, P \rightarrow T_d, x_i$   
 $y_i, T \rightarrow P_d, x_i$

**闪蒸计算:**  
已知:  $F, z_i, P, T \rightarrow V, L, y_i, x_i$

11

## 汽液相平衡表达式

**相平衡常数**  $K_i = \frac{y_i}{x_i} = f(T, P, \bar{x}, \bar{y})$

**相对挥发度**  $\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$

**摩尔分率**  $y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{\sum_j \alpha_{ij} x_j} \quad x_i = \frac{y_i / \alpha_{ij}}{\sum_j y_j / \alpha_{ij}}$

组分  $j$  的选择是任意的, 一般选取**重关键组分**

12

## 2.3 相平衡常数 $K$ 的计算

$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$  (两相组分逸度相同)

$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V p y_i$   
 $\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L p x_i = \gamma_i f_i^0 x_i$

$K_i = \frac{y_i}{x_i} \rightarrow \begin{cases} K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} & \text{逸度系数法. 适用于中低压下液相非理想性弱的烃类系统} \\ K_i = \frac{\gamma_i f_i^0}{\hat{\phi}_i^V p} & \text{活度系数法. 适用于中低压下液相非理想性强的系统} \end{cases}$

$\rightarrow$  如何计算  $\gamma_i, f_i^0, \hat{\phi}_i^V$

13

## 基准态逸度 $f_i^o$

$f_i^o$  -- 活度系数等于1的状态

- 可凝组分 (全凝、精馏)
- 不可凝组分 (吸收)

### (1) 可凝性组分基准态逸度

基准态:  $x_i \rightarrow 1$  时,  $\gamma_i \rightarrow 1$  (接近纯组分状态)

一般低压条件下,  $f_i^o \rightarrow p_i^s$ ,  $\phi_i^s \rightarrow 1$

$\Rightarrow \hat{f}_i^L = \gamma_i x_i p_i^s$

## 基准态逸度 $f_i^o$

### (2) 不可凝组分基准态逸度

基准态:  $x_i \rightarrow 0$  时,  $\gamma_i \rightarrow 1$  (接近无限稀释状态)

任意的  $x_i$  下  $\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o$

$\Downarrow$

亨利定律  $\hat{f}_i^L = H_i x_i$  ( $T, P$ 一定,  $x_i \rightarrow 0$ )

亨利系数  $H$  不仅与溶剂、溶质的性质和系统温度有关, 而且还与系统压力有关。

在低压下, 溶质组分的逸度近似等于它在气相中的分压, 亨利常数不随压力而改变。

## 活度系数 $\gamma_i$ 和逸度系数 $\hat{\phi}_i^V$

气相	理想气体 ( $\hat{\phi}_i^V=1$ )	$\hat{f}_i^V = p y_i = p_i$
	理想溶液 ( $\hat{\phi}_i^V = \phi_i^V$ )	$\hat{f}_i^V = f_i^V y_i$
	实际气体 ( $\hat{\phi}_i^V$ )	$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V p y_i$

液相	理想溶液 ( $\gamma_i=1$ )	$\hat{f}_i^L = f_i^0 x_i \approx P_i^s x_i$
	实际溶液 ( $\gamma_i$ )	$\hat{f}_i^L = f_i^0 \gamma_i x_i$

纯物质液体的逸度有时称标准态逸度

绝大多数精馏条件下:  $p y_i = r_i x_i p_i^s$

## 汽液相平衡系统的分类

- 完全理想系:** 汽相为理想气体, 液相为理想溶液  
压力低于200kPa和分子结构十分相似的组分溶液:  
如苯-甲苯二元混合物
- 理想系:** 汽相为理想溶液, 液相为理想溶液
- 非理想系:**
  - 汽相为理想气体, 液相为非理想溶液  
低压下大部分物系, 如醇、醚、酮与水形成的溶液
  - 汽相为理想溶液, 液相为非理想溶液
- 完全非理想系:** 汽相为实际气体, 液相为非理想溶液

## 相平衡常数 $K$ 的简化

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^0 \gamma_i}{P \hat{\phi}_i^V} = f(T, P, \bar{x}, \bar{y})$$

	理想溶液	实际溶液
理想气体	$K_i = \frac{P_i^s}{P}$	$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s}{P}$
实际气体	$K_i = \frac{f_i^o}{f_i^V}$	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{f_i^V}$
实际气体	不存在	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{\hat{\phi}_i^V P}$

## 相平衡常数 $K$ 求取方法

### 逸度系数法

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \hat{\phi}_i^L / \hat{\phi}_i^V \quad (\text{SRK, BWR, SHBWR})$$

应用范围: 溶液的非理想性不强,  $P$  不太高

### 活度系数法

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^0 \gamma_i}{P \hat{\phi}_i^V} \begin{cases} \hat{\phi}_i^V & \text{Virial, SRK, BWR, ...} \\ f_i^0 & f_i^o = P_i^s \phi_i^s \exp[V_i^L(P - P_i^s)/RT] \\ \gamma_i & \text{Margules, Wilson, NRTL, ...} \end{cases}$$

应用范围: 非理想溶液; 常压下  $f_i^0 = p_i^s$ ,  $\phi_i^s = 1$

(有机化合物的分离, 多数情况下满足低压要求, 在计算中常用活度系数法)



## 2.4 计算逸度系数 $\phi_i$ — 状态方程法

### (1) 理想溶液 Lewis Randall's Rule

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{汽相 理想溶液} \quad \hat{f}_i^V = y_i f_i^V = y_i \phi_i P \\ \text{液相 理想溶液} \quad \hat{f}_i^L = x_i f_i^L = x_i f_i^0 \end{array} \right.$$

当汽相为理想溶液，液相为理想溶液时：

$$K_i = \frac{f_i^0}{f_i^V} = \frac{P_i^s \phi_i^s}{\phi_i^V P} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT} \right] = f(T, P)$$

理想溶液时， $K_i$ 仅是 $P$ 和 $T$ 的函数，与混合物组成无关。

20



## 烃类系统相平衡常数 $K$ 的近似估计

### P-T-K列线图

- 烃类系统汽液两相均较接近理想溶液，根据BWR状态方程计算不同 $T$ 、 $P$ 下的相平衡常数 $K$ 并绘制成图表。
- 忽略了组成对 $K$ 的影响，查得的数值仅是 $K_i$ 的概略值，其平均误差为8-15%，适用于0.8-1Mpa（绝对压）以下的较低压区域。

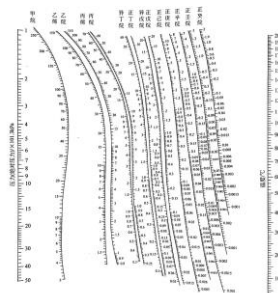


图 2-3 烃类系统 P-T-K 列线图 (续前)

21



## 纯液体逸度

$$\text{液相逸度} \quad \hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0$$

纯的可凝物质在系统 $T$ 、 $P$ 下的液体视为标准态，则

$$f_i^0 = f_i^L$$

纯液体逸度为：

$$f_i^L = f_i^0 = P_i^s \phi_i^s \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT} \right]$$

校正饱和和蒸汽压下的蒸汽对理想气体的偏离。

Poynting因子，校正压力对饱和和蒸汽压的偏离。

22



## 2.5 活度系数 $\gamma_i$ — 活度系数方程

Wohl型方程

Van Laar方程，Margules方程等

局部组成概念

Wilson方程、NRTL方程、UNIQUAC方程

基团贡献法

UNIFAC方程、ASOG方程

23



## 活度系数 $\gamma_i$ — Wohl型方程

Van Laar方程、Margules方程

优点

- ✎ 数学表达式简单；
- ✎ 容易从活度系数数据估计参数；
- ✎ 非理想性强的二元混合物包括部分互溶物系，也常能得到满意的结果。

缺点

- ✎ 不能用二元数据正确推断三元系的活度系数。
- ✎ 不能外推预测多元系相平衡。
- ✎ 不能反映温度的影响。

24



## 活度系数 $\gamma_i$ — Wohl型方程

二元系  
Van Laar  
方程：

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}\right)^2}$$

二元系  
Margules  
方程：

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

三元系  
Margules  
方程：

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12})] + x_3^2 [A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13})] \\ + x_2x_3 [A_{23} + A_{13} - A_{32} + 2x_1(A_{31} - A_{13})] \\ + 2x_3(A_{32} - A_{23}) - (C)(1 - 2x_1)]$$

25

## 活度系数 $\gamma_i$ — 局部组成模型

无热溶液 ( $H^E=0$ )为基础的活度模型，根据不同的局部组成含义和不同的溶液模型得到的活度系数方程。

优点：仅用二元参数即可很好的表示二元和多元的相平衡关系。

Wilson方程 (2-52)	NRTL方程 (2-53)	UNIQUAC方程 (2-57)
优点：汽液平衡计算有较高的精度；	优点：能进行汽液平衡和液液平衡的计算；	优点：有NRTL的优点，适用于分子大小相差悬殊的混合；
缺点：不能用于液液平衡的计算	缺点：方程中每对二元系多了第三参数 $a_{12}$	缺点：表达式最复杂

26

## 活度系数 $\gamma_i$ — 局部组成模型 (Wilson方程)

Wilson方程

Wilson参数

二元系

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

多元系

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j \Lambda_{ij}x_j \right) - \sum_k \frac{\Lambda_{ki}x_k}{\sum_j \Lambda_{kj}x_j}$$

参数

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})/RT]$$

二元交互作用能量参数

27

## 活度系数 $\gamma_i$ — 局部组成模型 (NRTL方程)

NRTL(有规双液)方程 Non-Random Two Liquid

二元系

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \frac{\tau_{21}G_{21}^2}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right]$$

多元系

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_k G_{ik}x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj}x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{il}G_{il}x_l}{\sum_k G_{ik}x_k} \right]$$

参数

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$$

$g_{ij}, g_{ji}$  为二元交互作用能量参数

第三参数, 0.2-0.47

28

## 计算活度系数 $\gamma_i$ — 局部组成模型 (UNIQUAC方程)

UNIQUAC(通用准化学)方程 Universal Quasi Chemical

二元系

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} \right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' \tau_{12} + \theta_1'} \right)$$

参数

$$\tau_{ij}, \tau_{ji} \quad \tau_{ij} = \exp[-(u_{ij} - u_{ji})/RT]$$

$$l_i = \left( \frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z \dots \text{为配位数, 常取10}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j} \quad q_i, q_i' \dots \text{表面积参数}$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \dots \text{体积参数}$$

与纯物质有关的常数

29

## 小结

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^0 \gamma_i}{P \hat{\phi}_i^V} = f(T, P, \bar{x}, \bar{y})$$

液相	理想溶液	实际溶液
汽相	$\gamma_i = 1$	$\gamma_i$
理想气体	$K_i = \frac{P_i^s}{P}$	$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s}{P}$
实际气体理想溶液	$K_i = \frac{f_i^o}{f_i^V}$	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{f_i^V}$
实际气体	不存在	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{\hat{\phi}_i^V P}$

$T, P$

$y_i$

$x_i$

$\hat{\phi}_i^V$  — Virial, SRK, BWR...

$f_i^o = P_i^s \phi_i^s \exp[V_i^L(P - P_i^s)/RT]$

$\gamma_i$  — Wilson, NRTL, UNIQUAC...

活度系数法应用范围:

非理想溶液;

常压下 $P^o = P_i^s, \phi_i = 1$

30

## 复习思考题

- 2-2 气液相平衡系统分几类? 各类相应的 $K$ 的计算式怎样?
- 2-3 工程计算中求取相平衡常数的常用途径有哪两条? 各自的 $K_i$ 计算式怎样?
- 2-8 以局部组成概念为基础的活度系数方程用来预计多元系的气液平衡, 比起Wohl型一类方程有哪些优点?

补充思考题:

试推导

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{\sum_j \alpha_{ij} x_j} \quad x_i = \frac{y_i / \alpha_{ij}}{\sum_j y_j / \alpha_{ij}}$$

31



本讲结束