

普通高等教育规划教材

# 化工原理

下册

HUAGONG YUANLI



钟理 伍钦 曾朝霞 主编



化学工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

化工原理：下册 / 钟理，伍钦，曾朝霞主编. — 北京：化学工业出版社，2008.7  
ISBN 978-7-122-02287-9  
I. ①化… II. ①钟…②伍…③曾… III. ①化… IV. ①T002  
普通高等教育规划教材

普通高等教育规划教材

# 化工原理

## 下册

钟理 伍钦 曾朝霞 主编

责任编辑：何丽  
责任校对：段恩惠  
文字编辑：李  
封面设计：陈

责任编辑：何丽  
责任校对：段恩惠

出版发行：化学工业出版社（北京东城区惠康胡同13号 邮编100011）  
印 装：三河市延网装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张19.8 字数214千字 2008年8月北京第1版印刷

购书咨询：010-64218888（传真）010-64218889  
邮购服务：010-64218828



化学工业出版社

网址：<http://www.cip.com.cn>  
凡购本书，如蒙赐阅，本社编辑部负责解答。

北京

定价：34.00元

定价：34.00元

图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理. 下册/钟理, 伍钦, 曾朝霞主编. —北京:  
化学工业出版社, 2008. 5  
普通高等教育规划教材  
ISBN 978-7-122-02587-6

I. 化… II. ①钟…②伍…③曾… III. 化工原理-高等  
学校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 051269 号

出 工 原 理

第 二 册

主 编 曾 朝 霞 伍 钦 钟 理

责任编辑: 何 丽  
责任校对: 凌亚男

文字编辑: 李 玥  
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 三河市延风装订厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{1}{4}$  字数 514 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 34.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

化工原理作为化学工程学科最重要的核心课程之一，已有近一个世纪的历史。化工原理是以 1923 年问世的 Unit Operations of Chemical Engineering (化工单元操作) 理论为基础发展起来的，具有很强的理论与工程实践性。随着 20 世纪 70 年代化学工程学与其他学科交叉渗透，出现了许多新的学科和边缘学科，涉及单元操作的化工原理课程越来越与其他学科如生物工程、食品工程、材料科学与工程、制药工程、环境工程、能源工程、精细化工及应用化学等领域相互重叠，成为大化工类最重要的学科基础课程之一。为了适应 21 世纪高层次化工技术人才的培养，本书根据化工类专业人才培养方案及教学内容体系要求和不同学科发展需要，在编写过程中力求使系统完整，注重理论与工程实际相联系。

本书的编写以化学工程应用为背景，以化工单元操作为主线，将动量、热量与质量传递的原理融合到化工原理及单元操作过程，参考与借鉴不同作者编写的化工原理教材和第七版的 Unit Operations of Chemical Engineering 著作，突出工程观点和分析方法的同时，本书还增加了反映化工过程发展的新单元操作和新分离技术内容，并对传统的单元操作与新的强化技术耦合进行了介绍。为了便于学生的学习，各章末附有习题与思考题，并给出答案以便自学。除了少数习题需用计算机求解外，几乎所有的习题都可以用计算器求解。本书可作为化学工程、石油化工、生物工程、食品工程、环境工程、制药工程、材料、纺织、冶金、化工装备及控制工程、应用化学、精细化工、轻工造纸等学科化工原理课程的教材，也可供从事化学工程及相关领域的教学、科研、设计和生产单位的工程技术人员参考。

全书分上下两册出版，由华南理工大学编写。

上册由钟理、伍钦、马四朋任主编，其中钟理编写第 1 章流体流动、第 4 章传热与换热设备，伍钦编写绪论与第 5 章蒸发，马四朋编写第 2 章流体输送机械，赖万东和钟理编写第 3 章非均相物系分离。

下册由钟理、伍钦、曾朝霞任主编，其中钟理编写第 1 章蒸馏，伍钦编写第 5 章干燥及第 6 章新分离技术，曾朝霞编写第 2 章吸收、第 3 章塔式气液传质设备及第 4 章液-液萃取。全书由钟理统稿。

本书在编写过程中得到了华南理工大学教务处以及化学工业出版社的大力支持，编者的同事们给予了热情的关心和支持，华南理工大学研究生张腾云、谢伟立、朱斌参加了资料收集和文字整理工作，谨在此一并表示衷心感谢。

鉴于编者水平所限，书中可能出现错漏，希望读者不吝指正，使本教材在使用过程中不断得到改进和完善。

编者

2008 年元月于广州

# 目 录

第 1 章 蒸馏 .....	1
1.1 概述 .....	1
1.2 双组分溶液的汽-液平衡关系 .....	2
1.2.1 双组分汽-液平衡时的自由度 .....	2
1.2.2 双组分理想物系汽-液平衡 .....	2
1.2.3 双组分理想物系汽-液平衡相图 .....	4
1.2.4 双组分非理想物系的汽-液平衡 .....	7
1.3 平衡蒸馏和简单蒸馏 .....	9
1.3.1 平衡蒸馏 .....	9
1.3.2 简单蒸馏原理及其计算 .....	10
1.4 精馏原理与流程 .....	12
1.4.1 精馏原理 .....	12
1.4.2 精馏塔和精馏操作流程 .....	13
1.5 双组分混合液连续精馏计算 .....	15
1.5.1 理论板的概念与恒摩尔流的假设 .....	15
1.5.2 物料衡算和操作线方程 .....	16
1.5.3 进料热状况的影响与 $q$ 线方程 .....	19
1.5.4 理论板数的求法 .....	22
1.5.5 几种特殊情况时理论板层数的计算 .....	26
1.5.6 回流比的影响及其选择 .....	33
1.5.7 理论板层数简捷法求算 .....	38
1.5.8 板效率、实际塔板数和塔高与塔径的计算 .....	40
1.5.9 连续精馏过程再沸器和冷凝器的工艺计算 .....	43
1.5.10 精馏塔操作分析 .....	46
1.6 双组分间歇精馏 .....	48
1.6.1 间歇精馏的过程与特点 .....	48
1.6.2 塔顶馏出液组成 $x_D$ 恒定的间歇精馏计算 .....	49
1.6.3 操作回流比 $R$ 恒定的间歇精馏计算 .....	50
1.7 多组分精馏基础 .....	52
1.7.1 多组分精馏流程的选择 .....	52
1.7.2 多组分的汽-液平衡 .....	53
1.7.3 多组分精馏的关键组分及物料衡算 .....	57
1.7.4 回流比的确定 .....	61
1.7.5 简捷法确定理论板层数 .....	62
1.8 特殊精馏 .....	64
1.8.1 恒沸精馏 .....	64
1.8.2 萃取精馏 .....	65
1.8.3 熔盐精馏和加盐萃取精馏 .....	66
习题 .....	67
思考题 .....	69
第 2 章 吸收 .....	70
2.1 吸收过程的汽-液平衡 .....	71
2.1.1 气体的溶解度 .....	71
2.1.2 亨利定律 .....	72
2.1.3 汽-液平衡在吸收过程的应用 .....	75
2.1.4 吸收剂的选择 .....	75
2.2 吸收过程的传质动力学 .....	76
2.2.1 物质在单一相内的传递机理 .....	76
2.2.2 对流传质 .....	82
2.2.3 两相间的传质 .....	83
2.3 吸收过程的数学模型与速率方程 .....	84
2.3.1 双膜理论 .....	84
2.3.2 溶质渗透理论 .....	84
2.3.3 表面更新理论 .....	85
2.3.4 吸收速率方程式 .....	85
2.4 吸收塔的计算 .....	90
2.4.1 吸收塔的物料衡算与操作线方程 .....	90
2.4.2 吸收用量的决定 .....	91
2.4.3 塔径的计算 .....	94
2.4.4 填料层高度计算 .....	94
2.4.5 理论级数及其与塔高的关系 .....	103
2.5 吸收系数 .....	106
2.5.1 吸收系数的测定 .....	106
2.5.2 吸收系数的经验公式 .....	107
2.5.3 吸收系数的特征数关联式 .....	108
2.6 解吸及其他条件下的吸收 .....	111
2.6.1 解吸 .....	111
2.6.2 高浓度气体吸收 .....	112

2.6.3 非等温吸收 .....	114	习题 .....	115
2.6.4 化学吸收 .....	114	思考题 .....	117
<b>第3章 塔式气液传质设备</b> .....	118		
3.1 板式塔 .....	118	3.1.5 板式塔的塔板效率 .....	145
3.1.1 概述 .....	118	3.2 填料塔 .....	147
3.1.2 塔板类型及板上的流体 流动现象 .....	119	3.2.1 概述 .....	147
3.1.3 常见溢流式塔板的结构与特点 .....	121	3.2.2 填料的特性参数与种类 .....	147
3.1.4 板式塔的工艺结构设计及流体力 学验算 .....	126	3.2.3 填料塔的流体力学特性 .....	151
		3.2.4 填料塔的计算 .....	155
		思考题 .....	157
<b>第4章 液-液萃取</b> .....	158		
4.1 萃取的相平衡与物料衡算的 图解规则 .....	159	4.2.3 多级逆流接触萃取的计算 .....	175
4.1.1 液-液相平衡 .....	159	4.3 液-液萃取设备 .....	181
4.1.2 温度对相平衡关系的影响 .....	163	4.3.1 混合-澄清槽 .....	182
4.1.3 萃取过程在三角形相图上 的表示 .....	164	4.3.2 塔式萃取设备 .....	183
4.1.4 萃取剂的选择 .....	165	4.3.3 离心式萃取设备 .....	185
4.2 萃取过程的计算 .....	168	4.3.4 液-液传质设备的流体流动和 传质特性 .....	186
4.2.1 单级萃取的计算 .....	168	4.3.5 萃取设备的选择 .....	187
4.2.2 多级错流接触萃取的计算 .....	171	习题 .....	188
		思考题 .....	190
<b>第5章 干燥</b> .....	191		
5.1 概述 .....	191	5.5 干燥动力学及干燥时间 .....	214
5.1.1 干燥的目的 .....	191	5.5.1 干燥动力学试验 .....	215
5.1.2 干燥方法 .....	191	5.5.2 干燥时间的计算 .....	217
5.1.3 对干燥过程的影响因素 .....	192	5.6 干燥器 .....	224
5.2 湿空气的性质和湿物料的性质 .....	192	5.6.1 干燥器的分类和选择 .....	224
5.2.1 湿空气的性质 .....	192	5.6.2 隧道干燥器和厢式干燥器 .....	225
5.2.2 湿空气的焓-湿图及应用 .....	199	5.6.3 转筒干燥器 .....	228
5.3 湿物料的性质 .....	203	5.6.4 带式干燥器 .....	230
5.3.1 物料的湿含量 .....	203	5.6.5 转鼓干燥器 .....	231
5.3.2 物料的分类 .....	203	5.6.6 喷雾干燥 .....	232
5.3.3 物料与水分的结合状态 .....	203	5.6.7 流化床干燥 .....	235
5.4 干燥过程的物料衡算和热量衡算 .....	205	5.6.8 气流干燥 .....	237
5.4.1 物料衡算 .....	206	5.6.9 微波和高温干燥 .....	238
5.4.2 热量衡算 .....	206	习题 .....	240
5.4.3 空气通过干燥器时的状态变化 .....	209	思考题 .....	241
5.4.4 干燥器的热效率和干燥器节能 .....	212		
<b>第6章 新分离技术</b> .....	243		
6.1 膜分离 .....	243	6.1.4 液体分离过程 .....	259
6.1.1 各种膜分离技术的介绍 .....	243	6.1.5 膜污染和控制 .....	278
6.1.2 膜组件 .....	246	6.2 超临界萃取 .....	283
6.1.3 气体分离过程 .....	250	6.2.1 概述 .....	283



6.2.2	超临界萃取技术的应用 .....	283	6.3	分子精馏 .....	292
6.2.3	超临界萃取设计概要 .....	285	6.3.1	分子精馏的操作原理及特点 .....	292
6.2.4	超临界流体萃取的流程 .....	289	6.3.2	设计问题 .....	294
6.2.5	SCFE 主要设备的研究现状 .....	291	6.3.3	分子蒸馏器类型及发展趋势 .....	296
<b>参考文献</b> .....					299

# 第1章 蒸馏

## 1.1 概述

在化工、生物、食品、制药等生产过程中，所处理的原料、中间产物、粗产品等几乎都是由若干组分所组成的液体混合物，通常需进行液体混合物的分离提纯，蒸馏或精馏是分离均相液体混合物最常用单元操作之一。液体混合物各组分具有不同的挥发度（沸点），因此，液体混合物部分汽化生成的气相组成与液相组成将有差别。通过将液体混合物加热沸腾造成气液两相物系组成不同实现分离。可见，蒸馏操作是根据液体混合物中各组分挥发度（沸点）不同实现分离目的。

例如，加热酒精与水的混合液，使之部分汽化，由于酒精与水的沸点不同，酒精的沸点比水的低，挥发度比水的高，因此，酒精易于从液体混合物中汽化分离出来。若把所汽化的蒸气全部冷凝下来，就可得酒精含量比原混合液高的产物，从而使酒精和水得以分离提纯。所以，可以采用蒸馏的方法使它们分离。又如将空气中的氮和氧分离可以根据氮和氧的沸点差即挥发度不同，将空气加压冷却建立气、液两相体系，然后进行精馏将其分离。通常，沸点低的组分称为易挥发组分，如酒精混合液中的酒精，它具有较高的挥发度；沸点高的组分称为难挥发组分，如酒精混合液中的水，它具有较低的挥发度。

蒸馏与萃取、吸收、吸附、蒸发等都是分离提纯的单元操作。相对而言，蒸馏操作过程及流程较简单且可以直接得到所需要的产品。其不足之处是为了创造气、液两相系统需要加入或取出热量，而气、液间的相变热较大，因此，蒸馏是一高能耗的单元操作。在选择分离过程时，能耗的大小往往是决定因素。采用各种强化传热传质元件，降低蒸馏过程的能耗是改进蒸馏过程的主要方面。此外，为了建立气、液两相系统，有时需要高压、真空、高温或低温等不平常条件，这些条件导致采用蒸馏过程技术或工艺方面的困难，是不适宜采用蒸馏分离液体混合物的原因。

由于待分离的液体混合物中各组分挥发度的差别及生产上要求分离的程度差异，而蒸馏操作条件如温度、压强等不同，故蒸馏方法也有多种，具体可分为以下几类。

- (1) 简单蒸馏和平衡蒸馏 当混合液中各组分的挥发度差别很大，同时生产过程对组分分离要求（最终的纯度）不是很高时，可以采用简单蒸馏和平衡蒸馏。它们是最简单的蒸馏方法。
- (2) 精馏 当待分离的液体混合物各组分的挥发度差别不是很大，同时生产过程对组分分离纯度要求较高时，宜采用精馏。当混合液中各组分挥发度非常接近或形成共沸物时，采用普通精馏方法无法达到所要求的分离纯度，则需采用特殊精馏。它包括萃取精馏、恒沸精馏、加盐精馏和反应精馏等。工业生产过程中以精馏的应用最广。
- (3) 双组分精馏和多组分精馏 待分离的混合液由两组分构成的精馏，称为双组分精馏。混合液的组分多于双组分的精馏称为多组分精馏。实际工业生产过程中，待分离的混合液组分超过两组分，如石油炼制过程，石油不同组分的分离是最常见的多组分精馏。多组分混合液的气、液两相平衡关系较复杂，因此多组分混合液的精馏也比较复杂，但其精馏原理、计算原则等方面与双组分精馏并无本质区别。
- (4) 间歇和连续蒸馏 它们是根据不同的操作流程来划分的。多数蒸馏过程既可连续又



可间歇进行。对于大批量生产过程,是以连续蒸馏为主,它是一种定态的操作过程。间歇蒸馏主要应用在小规模生产或某些特殊要求的场合,如系统开车和调试等,它是非定态操作过程。

(5) 根据操作压强可分为常压、加压和减压蒸馏。对于混合液的沸点在室温到  $150^{\circ}\text{C}$  范围,多采用常压精馏。若在常压下,不能进行分离或达不到分离要求的,例如在常压下为气态混合物,则可采用加压蒸馏。又如沸点较高且又是热敏性混合物的,则可采用减压蒸馏以降低操作温度。此外,对热稳定性很差的混合液提纯,还可采用分子蒸馏。

本章将着重介绍常压下两组分连续精馏,对其他蒸馏过程和多组分精馏只作简单介绍。

## 1.2 双组分溶液的汽-液平衡关系

### 1.2.1 双组分汽-液平衡时的自由度

根据相律,双组分汽-液平衡物系的自由度可由式(1-1)表示:

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

式中,  $F$  为自由度;  $C$  为独立组分数;  $\phi$  为相数; 数字 2 表示外界温度和压强两个条件影响物系的平衡。

影响气、液两相平衡物系的参数涉及温度、压强与气、液两相组成。一般组成用气、液的摩尔分数表示。对双组份物系,某一相中的某一组分的摩尔分数一旦确定,另一组分的摩尔分数也就随之确定,故气、液组成可用单参数表示。例如,温度、压强或组成(气相或液相组成)三个变量中任意指定两个,则物系的状态将被确定唯一,余下的参数也就不能随意选择。若再固定某个变量如双组分恒压精馏(压强固定),根据式(1-1),则  $F=1$ ,即物系的自由度为 1,物系只有 1 个变量,其他变量都是它的函数。上述观点对精馏过程分析及如何表示两相平衡关系非常重要。

### 1.2.2 双组分理想物系汽-液平衡

#### 1.2.2.1 拉乌尔(Raoult)定律

根据溶液中不同组分分子之间作用力的异同,可分为理想溶液和非理想溶液。实际上,真正的理想溶液是不存在的,由性质近似的组分(例如苯与甲苯)或分子结构相似(如甲醇与乙醇)的组分所构成的溶液可视为理想溶液。根据溶液的汽-液平衡关系和实验,理想溶液的汽-液平衡关系服从拉乌尔定律,对双组分理想溶液系统,可表达为:

$$p_A = p_A^{\circ} x_A \quad (1-2)$$

$$p_B = p_B^{\circ} x_B = p_B^{\circ} (1 - x_A) \quad (1-3)$$

式中,  $x_A$ ,  $x_B$  为溶液中组分 A、B 的摩尔分数;  $p_A$ ,  $p_B$  为溶液上方组分 A、B 的平衡分压, Pa;  $p_A^{\circ}$ ,  $p_B^{\circ}$  为纯组分 A、B 的饱和蒸气压, Pa。

它们可由有关手册或以下的经验公式求得:

$$\lg p^{\circ} = A - \frac{B}{T + C} \quad (1-4)$$

式(1-4)称为安托因(Antoine)方程,  $p^{\circ}$  为纯组分的饱和蒸气压, Pa;  $T$  为平衡体系温度, K; A、B、C 为该组分的安托因常数,可从手册查得。

#### 1.2.2.2 双组分汽-液平衡组成的关系

当汽-液两相平衡时,溶液上方各组分的蒸气压分压等于总压  $p$ , 即:

$$p = p_A + p_B \quad (1-5)$$

联立式(1-2)、式(1-3)和式(1-5),可得:

$$x_A = \frac{p - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}} \quad (1-6)$$

式(1-6)表示汽-液平衡时液相组成与平衡温度的关系,也称为泡点方程。

若平衡的气相可视为理想气体混合物,则由道尔顿分压定律得:

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ x_A}{p} \quad (1-7)$$

联立式(1-6)和式(1-7)得:

$$y_A = \frac{p_A^\circ}{p} \times \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad (1-8)$$

式(1-8)表示汽-液平衡时气相组成与平衡温度的关系,也称为露点方程。若引入相平衡常数  $K$ , 式(1-7)可写成:

$$y_A = K x_A \quad (1-9)$$

$$K = \frac{p_A^\circ}{p} \quad (1-10)$$

由式(1-10)可知,相平衡常数  $K$  并不是常数,当总压  $p$  一定时,  $K$  随组分 A 的饱和蒸气压  $p_A^\circ$  变化,即  $K$  随温度而变。当混合液组成变化,必导致泡点变化,因此相平衡常数  $K$  不可能保持不变。一般平衡常数  $K$  既是温度又是总压的函数。

对非理想体系,可根据组分在气相与液相中的化学位与逸度来确定汽-液平衡关系。

### 1.2.2.3 汽-液平衡关系与相对挥发度

纯组分的饱和蒸气压仅仅反映了纯液体的挥发性大小,为了更好地说明混合液中各组分的挥发能力,引入“挥发度”的概念。组分的挥发度是组分挥发性大小的标志,纯组分的挥发度可用它的蒸气压表示,蒸气压愈大,则挥发性也愈大,混合液中组分的挥发度定义为它在气相的平衡分压与其在液相中的组成之比,即:

$$\nu_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (1-11)$$

$$\nu_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (1-12)$$

式中,  $\nu_A$  和  $\nu_B$  分别为溶液中 A、B 组分的挥发度。

将式(1-2)和式(1-3)代入式(1-11)和式(1-12)得:

$$\nu_A = \frac{p_A}{x_A} = \frac{p_A^\circ x_A}{x_A} = p_A^\circ \quad (1-13)$$

$$\nu_B = \frac{p_B}{x_B} = \frac{p_B^\circ x_B}{x_B} = p_B^\circ \quad (1-14)$$

式(1-13)和式(1-14)表明,理想溶液各组分的挥发度等于其饱和蒸气压,挥发度随温度而变。

溶液中两组分挥发度之比,称为相对挥发度,以  $\alpha$  表示,习惯上以易挥发组分的挥发度为分子,利用挥发度定义式(1-11)和式(1-12),则相对挥发度为:

$$\alpha = \frac{\nu_A}{\nu_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (1-15)$$

设气体为理想气体混合物,则:

$$\alpha = \frac{p_A/x_A}{p_A/x_B} = \frac{p y_A/x_A}{p y_B/x_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (1-16)$$

式(1-16)能很方便地表示平衡时两组分在气、液相中的组成关系。相对挥发度  $\alpha$  的数值一般由实验测定,对于理想溶液可由组分的饱和蒸气压计算,将式(1-13)和式(1-14)代入式(1-15),并整理得:

$$\alpha = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \quad (1-17)$$

可见在理想溶液中, 相对挥发度等于同温度下纯组分 A 和纯组分 B 的饱和蒸气压之比。由式(1-17)可见,  $\alpha$  随纯组分饱和蒸气压  $p_A^\circ$  及  $p_B^\circ$  而变, 即随温度而变, 但它是一相对值,  $p_A^\circ$  与  $p_B^\circ$  之间的比值变化通常不大, 因此当温度变化不大时, 可认为是常数或取其平均值。压强提高, 一般  $\alpha$  值变小。

对于双组分混合体系  $x_B = 1 - x_A, y_B = 1 - y_A$

将以上关系代入式(1-16), 并整理得:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{\alpha x_A}{1 - x_A} \quad (1-18)$$

由以上解出  $y_A$ , 并略去下标得:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-19)$$

当两组分的相对挥发度  $\alpha$  已知, 可按式(1-19)求得相平衡  $x$ - $y$  关系, 故式(1-19)称为汽-液平衡方程。对于恒沸体系, 平衡时气、液两相的组成相同, 即  $y = x$ , 由式(1-19)得  $\alpha = 1$ , 表明不能用普通蒸馏方法分离。若  $\alpha > 1$ , 则  $y > x$ ,  $\alpha$  愈大, 则两相中组成  $y$  与  $x$  的相对含量差别愈多, 混合液容易用蒸馏的方法将两组分分开。故根据溶液相对挥发度的大小, 可以判断混合液能否用蒸馏方法分离以及分离的难易程度。

### 1.2.3 双组分理想物系汽-液平衡相图

汽-液平衡关系除了用公式表示外, 还可用相图表示。相图表达比较直观、清晰, 应用于蒸馏过程分析及讨论更方便。下面仅介绍蒸馏分析和计算中应用较多的蒸气压-组成 ( $p$ - $x$ ) 图、温度-组成 ( $t$ - $x$ - $y$ ) 图和  $x$ - $y$  图。

#### 1.2.3.1 蒸气压-组成 ( $p$ - $x$ ) 图

由相律知, 当温度一定时, 气、液两相平衡时的自由度为 1, 因此可以用蒸气压与组分的组成关系图表示汽-液平衡。图 1-1 是苯-甲苯物系的  $p$ - $x$  图。图的纵坐标为蒸气压, 横坐标为液相组成 (摩尔分数), 它包括从  $x_{\text{苯}} = 0$  (左端) 到  $x_{\text{苯}} = 1$  (右端) 之间全部组成范围。图中 1、2、3 线分别表示溶液中 (易挥发组分) 和甲苯 (难挥发组分) 的蒸气压和溶液的蒸气总压与液相组成的关系。因它们的混合液可视为理想溶液, 可近似用式(1-2) 和式(1-3) 表示。

#### 1.2.3.2 温度-组成 ( $t$ - $x$ - $y$ ) 图

当总压  $p$  一定时, 气、液两相的组成与温度的关系可用  $t$ - $x$ - $y$  图表示。蒸馏操作多在一定外压下进行, 且在操作过程中, 溶液温度随其组成而变, 故恒压下的  $t$ - $x$ - $y$  图是蒸馏分析与计算过程中的基础。在 101.33kPa 下, 苯-甲苯的  $t$ - $x$ - $y$  图可表示成图 1-2, 它以温度  $t$  为纵坐标, 液相组成  $x$  或苯的气相组成  $y$  为横坐标 (如不标明  $x$  或  $y$  是哪一种组分时, 总是指易挥发组分的摩尔分数, 本章即遵循这一惯例)。图 1-2 中从  $x(y) = 0$  和  $x(y) = 1$  对应的

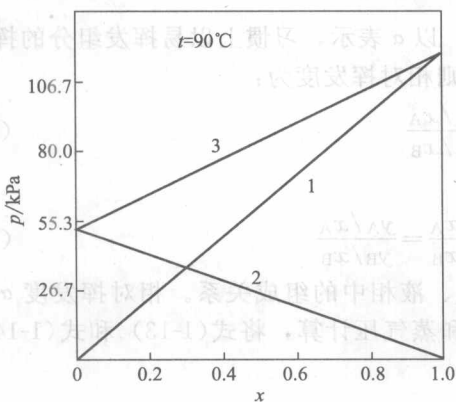


图 1-1 苯-甲苯的蒸气压-组成 ( $p$ - $x$ ) 图

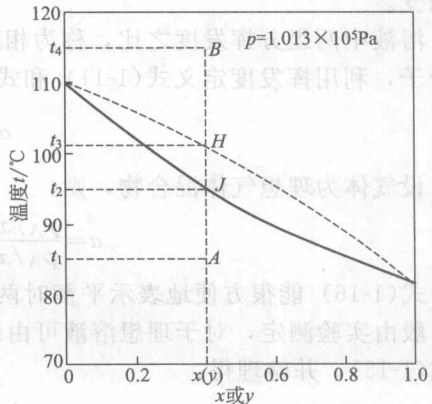


图 1-2 苯-甲苯溶液的  $t$ - $x$ - $y$  图

纵坐标可分别读出甲苯和苯的沸点,分别为  $110.6^{\circ}\text{C}$  和  $80.2^{\circ}\text{C}$ 。图中的两条曲线,下曲线表示平衡时液相组成与温度的关系,简称液相线;上曲线表示平衡时气相组成与温度的关系,简称气相线。两条曲线将整个  $t-x-y$  图分成三个区域,液相线以下代表尚未沸腾的液体,称为液相区。气相线以上代表过热的蒸气,称为过热蒸气区。介于气相线与液相线的区域表示二者同时存在,称为气液共存区。

若将温度为  $t_1$ 、组成为  $x$  (图中 A 点) 的溶液恒压加热,当温度达到  $t_2$  (J 点) 时,溶液开始沸腾,产生第一个气泡,相应的温度称为泡点,故饱和液相线又称为泡点线。同样,若将温度为  $t_4$ 、组成为  $y$  (B 点) 的过热蒸气恒压冷却,当温度达到  $t_3$  (H 点) 时,混合气体开始产生第一个液滴,相应的温度称为露点,故饱和气相线又称为露点线。从图中还可见,当气、液两相平衡时,两相温度相同,气相组成大于液相组成。若气、液两相组成相同,由于露点线在泡点线上面,故气相露点总是大于液相的泡点。

$t-x-y$  关系数据常由实验测得,对理想溶液可用纯组分的饱和蒸气压数据按拉乌尔定律和道尔顿分压定律计算,如例 1-1 所示。

**【例 1-1】** 纯正庚烷 (A) 和纯正辛烷 (B) 的饱和蒸气压与温度的关系如表 1-1 所示。

表 1-1 纯正庚烷 (A) 和纯正辛烷 (B) 的饱和蒸气压与温度的关系

温度 $t/^{\circ}\text{C}$	$p_A^{\circ}/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	$p_B^{\circ}/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	温度 $t/^{\circ}\text{C}$	$p_A^{\circ}/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	$p_B^{\circ}/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	温度 $t/^{\circ}\text{C}$	$p_A^{\circ}/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	$p_B^{\circ}/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$
98.4	101.3	44.4	110	140.0	64.5	120	180.0	86.6
105	125.3	55.6	115	160.0	74.8	125.6	205.3	101.3

根据表 1-1 数据求该溶液在  $101.3\text{kPa}$  时的温度与组成关系,并做出  $101.3\text{kPa}$  下该溶液的  $t-x-y$  图。假设此溶液服从拉乌尔定律。

**解** 依表 1-1 数据,可算出  $1\text{atm}$  ( $101.3\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 下正庚烷在液相中和气相中的组成  $x$  及  $y$ ,从而可画出  $t-x-y$  图。

因溶液服从拉乌尔定律,故  $p_A = p_A^{\circ}x_A$

对双组分溶液可去掉下标,有  $p_A = p_A^{\circ}x$

$$p_B = p_B^{\circ}x_B = p_B^{\circ}(1-x)$$

溶液上方蒸气总压  $p$  等于两组分分压之和,即

$$p = p_A + p_B = p_A^{\circ}x + p_B^{\circ}(1-x)$$

解上两式可得:

$$x = \frac{p - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}} \quad (\text{a})$$

式中,  $p$  为溶液上方蒸气总压。

选一温度  $t$ ,可以查出各组分纯态时相应的蒸气压  $p_A^{\circ}$  及  $p_B^{\circ}$ 。由于汽-液平衡过程一般是在恒压下进行的,总压  $p$  为定值,故利用式(a)可以算出温度和液相组成的关系,即标绘泡点线的数据。

当系统总压  $p$  不大时,可认为气相是理想气体,遵从道尔顿分压定律,则:

$$p_A = p y_A = p y$$

由以上公式整理得:

$$y = \frac{p_A^{\circ}x}{p} \quad (\text{b})$$

由于总压为常数,按式(b)可求出标绘露点线的数据。

以温度为  $105^{\circ}\text{C}$  为例,计算如下:

$$x = \frac{101.3 - 55.6}{125.3 - 55.6} = 0.656$$



$$y = \frac{125.3 \times 0.656}{101.3} = 0.81$$

其他温度下的计算结果如表 1-2 所示。

表 1-2 正庚烷和纯正辛烷在 101.3kPa 时的组成与温度的关系

温度 $t/^\circ\text{C}$	液相中正庚烷的摩尔分数 $x$	气相中正庚烷的摩尔分数 $y$	温度 $t/^\circ\text{C}$	液相中正庚烷的摩尔分数 $x$	气相中正庚烷的摩尔分数 $y$	温度 $t/^\circ\text{C}$	液相中正庚烷的摩尔分数 $x$	气相中正庚烷的摩尔分数 $y$
98.4	1.0	1.0	110	0.487	0.673	120	0.157	0.280
105	0.656	0.81	115	0.311	0.491	125.6	0	0

根据以上计算结果，可画出该溶液的  $t$ - $x$ - $y$  图，如图 1-3 所示。

非理想程度不高的溶液其  $t$ - $x$ - $y$  图像大致与图 1-1 相仿，非理想程度高的溶液会出现恒沸物，甚至部分或者全部互溶。出现恒沸物的  $t$ - $x$ - $y$  图在后面讨论。

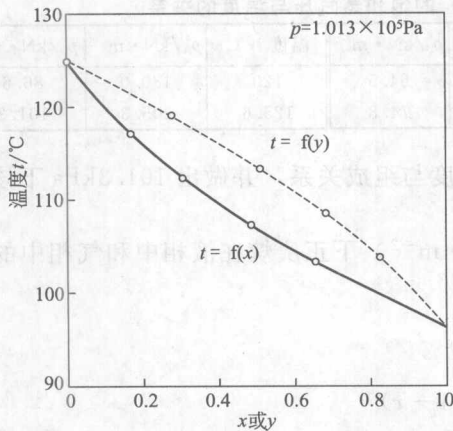


图 1-3 正庚烷和纯正辛烷溶液在 101.3kPa 时的  $t$ - $x$ - $y$  图

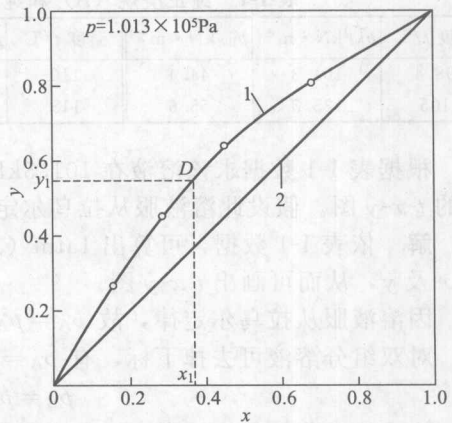


图 1-4 正庚烷和正辛烷溶液的  $x$ - $y$  图  
1—平衡线；2—对角线

### 1.2.3.3 $x$ - $y$ 图

蒸馏计算中，经常要用到  $x$ - $y$  图，将互成平衡的气、液组成在总压不变时，以液相组成  $x$  为横坐标，气相组成  $y$  为纵坐标作图，可得  $x$ - $y$  图。图 1-4 为 101.3kPa 下正庚烷和正丁烷的  $x$ - $y$  图。图中  $D$  点表示组成为  $x_1$  的溶液与组成为  $y_1$  的气相互为平衡。图中对角线为参考线，其方程式为  $x=y$ 。对于多数溶液，达到平衡时，气相中易挥发组分总大于液相的易挥发组分，故其平衡线位于对角线上方。平衡线离对角线越远，表示该溶液越容易分离。

$x$ - $y$  图可以通过  $t$ - $x$ - $y$  图作出。图 1-4 就是利用例 1-1 图 1-3 相对应的  $x$  和  $y$  数据绘的。

应指出，总压对于  $t$ - $x$ - $y$  关系的影响较大，蒸馏操作的压强提高，混合液的泡点随之升高，各组分的挥发度差异减小，相对挥发度下降，分离较为困难。但是总压对于  $x$ - $y$  关系的影响就没有这么大，一般总压变化不超过 30% 时， $x$ - $y$  关系的变化小于 2%。故总压变化不大时，总压对于  $x$ - $y$  关系的影响可以忽略不计，但是对于  $t$ - $x$ - $y$  的影响则不能忽略。

**【例 1-2】** 利用例 1-1 所给的正庚烷和正辛烷的饱和蒸气压数据，计算不同温度下的相对挥发度。再利用算出的相对平均挥发度求此系统的  $x$ - $y$  平衡数据，并将计算所得的  $x$ 、 $y$  数据与例 1-1 所得的相应数值做比较。

**解** 因溶液服从拉乌尔定律，相对挥发度可用式(1-17)计算。现在以温度 105℃ 时为例，计算如下。

依次算出各温度下的相对挥发度，列于表 1-3 第四栏中。

表 1-3 纯正庚烷 (A) 和纯正辛烷 (B) 的饱和蒸气压、温度、组成及相对挥发度关系

温度 $t/^\circ\text{C}$	$p_A^\circ/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	$p_B^\circ/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	相对挥发度 $\alpha$	$x$	例 1-1 计算的 $y$ 值	用 $\alpha$ 计算的 $y$ 值
98.4	101.3	44.4	2.28	1.0	1.0	1.0
105	125.3	55.6	2.25	0.656	0.81	0.805
110	140.3	64.5	2.17	0.487	0.673	0.672
115	160.0	74.8	2.14	0.311	0.491	0.493
120	180.0	86.6	2.08	0.157	0.280	0.287
125.6	205.3	101.3	2.02	0	0	0

按算术平均计算的相对挥发度为：

$$\alpha = \frac{2.28 + 2.25 + 2.17 + 2.14 + 2.08 + 2.02}{6} = 2.16$$

由平均相对挥发度用式(1-19) 求出相应的  $x$  和  $y$ 。为了便于和例 1-1 的结果做比较，即以该例算出的  $x$  值，逐个代入式(1-19) 求  $y$ ，例如当  $x=0.656$ ，算得：

$$y = \frac{2.16 \times 0.656}{1 + (2.16 - 1) \times 0.656} = 0.805$$

将逐点计算结果列于表最右列中，可以看出两种方法求得的  $x$ - $y$  数据基本一致。

#### 1.2.4 双组分非理想物系的汽-液平衡

实际生产过程中遇到的物系大多为非理想物系。对于非理想物系，包括液相为非理想溶液或气相为非理想气体或两者都是非理想体系。对非理想物系，当气、液两相平衡时，前面讨论的拉乌尔定律和道尔顿分压定律就不适用。其修正公式如下。

当系统压强不是很高时，双组分非理想溶液修正的拉乌尔定律为：

$$p_A = p_A^\circ x_A \gamma_A \quad (1-20)$$

$$p_B = p_B^\circ x_B \gamma_B \quad (1-21)$$

式中， $\gamma_A$  和  $\gamma_B$  分别为液相组分 A 和 B 的活度系数，它们与溶液的组成有关，可由实验数据或活度系数热力学公式求得。

双组分非理想气体修正的道尔顿分压定律为：

$$p_A = p y_A \phi_A \quad (1-22)$$

$$p_B = p y_B \phi_B \quad (1-23)$$

式中， $\phi_A$  和  $\phi_B$  分别为气相组分 A 和 B 的逸度系数，它们与气体的组成有关，可由实验数据或热力学公式求得。

当构成溶液的各组分中，同种分子间的作用力与异种分子作用力不相同时，该溶液称为非理想溶液，非理想溶液中各组分的蒸气压不服从拉乌尔定律。它们对拉乌尔定律发生偏差可分为两大类：

第一类为正偏差，即溶液中各组分的分压均大于拉乌尔定律的计算值；

第二类为负偏差，即溶液中各组分的分压均小于拉乌尔定律的计算值。

属于正偏差又有两种情况：

① 偏差较小，溶液的蒸气总压介于两纯组分蒸气压之间。如甲醇-水溶液属于此类。其压力-组成 ( $p$ - $x$ ) 图见图 1-5。



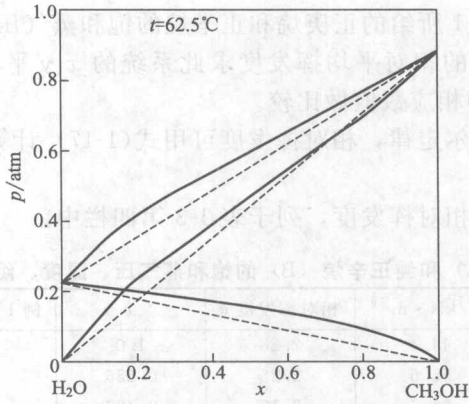
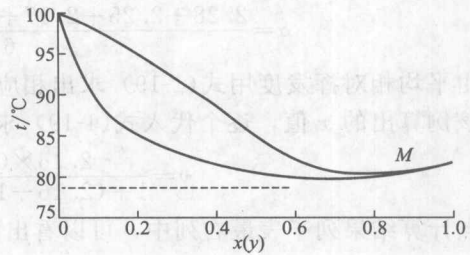
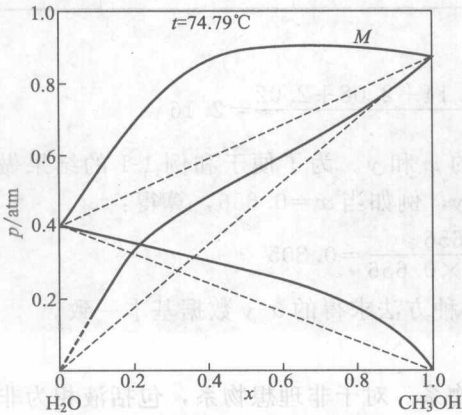


图 1-5 具有一般正偏差的甲醇-水溶液的  $p-x$  图  
( $1\text{atm}=101.3\text{kPa}$ )



(a) 乙醇-水溶液的  $p-x$  图

(b) 乙醇-水溶液的  $t-x-y$  图

图 1-6 具有最大正偏差的乙醇-水溶液的汽-液平衡关系

② 正偏差较大，以致溶液的蒸气总压在  $p-x$  图上出现最高点  $M$ ，相对应的  $t-x-y$  图出现最低恒沸点，如乙醇-水溶液属于此类，其  $p-x$  图和  $t-x-y$  图见图 1-6。该溶液不能用普通的精馏获得高纯组分，要获得高纯组分必须采用特殊的精馏，如萃取或恒沸精馏。

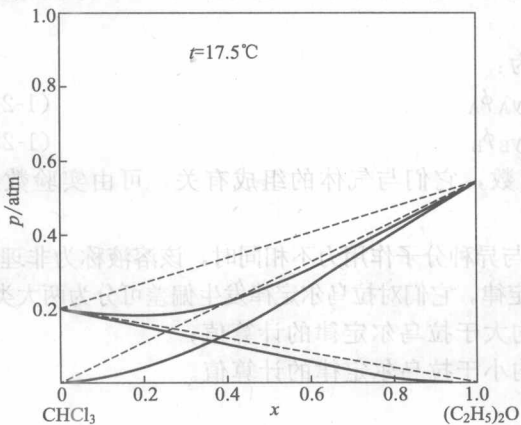


图 1-7 具有一般负偏差的  
乙醚-氯仿溶液的  $p-x$  图

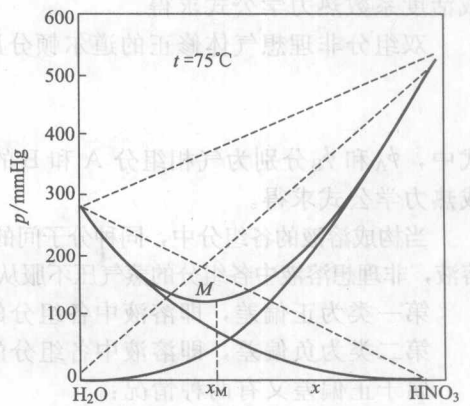


图 1-8 具有最大负偏差的硝酸-水溶液的  $p-x$  图  
( $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$ )

属于负偏差有两种情况：

① 负偏差较小，溶液的蒸气总压介于两纯组分蒸气压之间。如乙醚-氯仿溶液属于此类，其  $p-x$  图见图 1-7。

② 负偏差较大，以致溶液的蒸气总压在  $p-x$  图上出现最低点  $M$ 。如硝酸-水溶液属于此类，其  $p-x$  图见图 1-8。

双组分非理想溶液的汽-液平衡关系一般由实验测定。

## 1.3 平衡蒸馏和简单蒸馏

在工业生产过程，当待分离的料液组分之间的沸点差大，且分离提纯程度要求不高，可采用平衡蒸馏或简单蒸馏进行分离提纯，下面简述其原理与计算。

### 1.3.1 平衡蒸馏

#### 1.3.1.1 平衡蒸馏过程

平衡蒸馏又称闪蒸，它是一种单级蒸馏操作，图 1-9 是平衡蒸馏的流程。将进料的混合液经换热器加热至高于分离器压强下的泡点以上，经过减压阀节流后进入分离器（闪蒸罐），这时混合液部分汽化，形成汽-液平衡两相，气相从分离器上部导出，经冷凝后得到比进料含易挥发组分更高的产品；液相从分离器底部排出，得到比进料含难挥发组分更高的产品。混合液在分离器有足够的停留时间，使平衡的气、液两相在分离器中得到分离。平衡蒸馏是一次汽化过程，既可以连续又可以间歇操作。

#### 1.3.1.2 平衡蒸馏的计算

平衡蒸馏的计算是根据待分离的混合液量、组成及生产上规定平衡蒸馏后的汽化量和液相量，计算出换热器的操作温度、闪蒸后的气、液两相组成；或者规定闪蒸后的气、液两相组成，计算出换热器的操作温度、闪蒸后的气、液量。要完成上述的计算，需要应用质量守恒（物料衡算）定律、能量守恒（热量衡算）定律和气液平衡关系建立数学模型，反映与描述蒸馏过程，现分述如下。

(1) 物料衡算 如图 1-9 所示，对连续稳态过程的物料衡算。

$$\text{总物料衡算：} \quad F = D + W \quad (1-24)$$

$$\text{易挥发组分的物料衡算：} \quad Fx_F = Dy_D + Wx_w \quad (1-25)$$

式中， $F$  为原料液摩尔流量， $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$  或  $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $D$  为分离器顶部气相摩尔流量， $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$  或  $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $W$  为分离器底部液相摩尔流量， $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$  或  $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ； $x_F$  为原料液中易挥发组分的摩尔分数； $y_D$  为分离器顶部气相易挥发组分的摩尔分数； $x_w$  为分离器底部液相易挥发组分的摩尔分数。

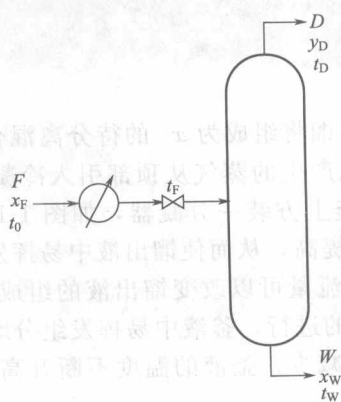


图 1-9 平衡蒸馏流程示意图

联立式(1-24)和式(1-25)，得：

$$y_D = \left(1 - \frac{F}{D}\right)x_w + \frac{F}{D}x_F \quad (1-26)$$

令  $q = \frac{W}{F}$ ，称为液化率，则  $1 - q = \frac{D}{F}$ ，称为汽化率，代入上式得：

$$y_D = \frac{q}{q-1}x_w - \frac{x_F}{q-1} \quad (1-27)$$

式(1-27)表示闪蒸过程中气液两相组成的关系。若液化率  $q$  恒定，则式(1-27)为一直线方程。在  $x-y$  图上表示一经过  $(x_F, x_F)$  点，斜率为  $\frac{q}{q-1}$ ，截距为  $-\frac{x_F}{q-1}$  的一直线。

(2) 热量衡算 如图 1-9 所示, 对连续稳态过程的换热器热量衡算, 忽略换热器的热损失, 可得加热原料液到温度  $t_F$  所需的热量为:

$$Q = FC_p(t_F - t_0) \quad (1-28)$$

式中,  $Q$  为换热器的热负荷,  $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$  或  $\text{kW}$ ;  $C_p$  为原料液的平均定压比热容,  $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ ;  $t_F$  为通过换热器原料液的温度,  $\text{C}$ ;  $t_0$  为进换热器前原料液的温度,  $\text{C}$ 。

对图 1-9 连续稳态过程的分离器热量衡算, 忽略分离器的热损失, 此时料液部分汽化所需的潜热由料液从温度  $t_F$  降至分离器两相平衡温度  $t_e$  所放出的显热提供, 即:

$$FC_p(t_F - t_e) = Dy = (1 - q)F\gamma \quad (1-29)$$

式中  $t_e$ ——分离器的气液两相的平衡温度,  $\text{C}$ ;

$\gamma$ ——料液平均摩尔汽化潜热,  $\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$ 。

由式(1-29)可求出原料液离开换热器的温度  $t_F$  与液化率  $q$  及平衡温度  $t_e$  的关系为:

$$t_F = t_e + \frac{1 - q}{C_p} \gamma \quad (1-30)$$

(3) 汽-液平衡关系 在平衡蒸馏过程中, 离开分离器的气液两相互呈平衡, 故  $y_D$  与  $x_W$  之间存在一定的关系, 对理想溶液, 可用式(1-19)表示:

$$y_D = \frac{\alpha x_W}{1 + (\alpha - 1)x_W} \quad (1-31)$$

及

$$t_e = f(x_W) \quad (1-32)$$

此外,  $y_D$  与  $x_W$  之间还可由  $x$ - $y$  图、 $t$ - $x$ - $y$  图表示。

应用物料衡算、热量衡算和汽-液平衡关系, 可以进行平衡蒸馏的各种计算。

**【例 1-3】** 一理想物系, 平衡时测得气相易挥发组成是液相的两倍。若将含易挥发组分 50% 的该物系进行平衡蒸馏, 控制液化率为 50%, 求经分离器上部出来的气相易挥发组分摩尔分数是原料液含易挥发组分摩尔分数的多少倍?

解 由题意可知:  $q = \frac{W}{F} = 0.5, 1 - q = \frac{D}{F} = 0.5, y_D = 2x_W, x_F = 0.5$

根据式(1-25)的易挥发组分的物料衡算得:  $Fx_F = Dy_D + Wx_W$

代入数据:  $0.5F = 0.5Fy_D + 0.5F \times \frac{y_D}{2}$

解得:

$$y_D = 2/3$$

$$\frac{y_D}{x_F} = \frac{2/3}{1/2} = \frac{4}{3}$$

### 1.3.2 简单蒸馏原理及其计算

简单蒸馏也称为微分蒸馏, 其流程如图 1-10 所示。简单蒸馏将组成为  $x_1$  的待分离混合液一次加入蒸馏釜 1 中, 然后将其加热至泡点部分汽化, 汽化产生的蒸气从顶部引入冷凝-冷却器 2 中冷却至一定温度, 进入产品收集器。有时在蒸馏釜上方装一分凝器, 如图 1-11 所示, 蒸气在其中部分冷凝, 使剩余蒸气中易挥发组分含量再提高, 从而使馏出液中易挥发组分增多。由分凝器冷凝下的液体直接回流到釜 1 中。控制回流量可以改变馏出液的组成, 简单蒸馏通常以间歇方式进行, 是单级非定态操作。随着操作的进行, 釜液中易挥发组分摩尔分数不断下降, 使与之相平衡的气相组成(馏出液)也随之减少, 釜液的温度不断升高。当馏出液组成或釜液的组成降低到规定值后, 停止操作。

简单蒸馏的平衡关系、物料衡算及热量衡算过程与平衡蒸馏并无本质区别, 但由于简单