

教育部高等学校
化工类专业教学指导委员会推荐教材

化工原理

(下册)

潘艳秋 吴雪梅 主编

教育部高等学校化工类专业教学指导委员会推荐教材

化工原理

(下册)

潘艳秋 吴雪梅 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《化工原理》介绍化工过程中主要单元操作的基本原理、过程计算、过程强化及典型设备，全书共 10 章，分为上、下两册。本书为下册，详细介绍与物质分离和纯化有关的单元操作，包括蒸馏、气体吸收、液-液萃取、干燥及其他分离过程。

本书强调基本理论与工程实践相结合，突出工程观点和过程强化方法，可作为高等学校化工、石油、材料、生物、制药、轻工、食品、环境等专业本科生教材或参考书，也可供化工及相关专业工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理 (下册)/潘艳秋, 吴雪梅主编. —北京: 化学工业出版社, 2017. 1

教育部高等学校化工类专业教学指导委员会推荐教材

ISBN 978-7-122-28670-3

I. ①化… II. ①潘… ②吴… III. ①化工原理-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 304905 号

责任编辑: 徐雅妮 杜进祥

文字编辑: 丁建华

责任校对: 边涛

装帧设计: 关飞

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: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 496 千字 2017 年 3 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: 39.00 元

版权所有 违者必究

教育部高等学校化工类专业教学指导委员会 推荐教材编审委员会

主任委员 王静康 冯亚青

副主任委员 张凤宝 高占先 张泽廷 于建国 曲景平 陈建峰

李伯耿 山红红 梁斌 高维平 郝长江

委员 (按姓氏笔画排序)

马晓迅 王存文 王光辉 王延吉 王承学 王海彦

王源升 韦一良 乐清华 刘有智 汤吉彦 李小年

李文秀 李文翠 李清彪 李瑞丰 杨亚江 杨运泉

杨祖荣 杨朝合 吴元欣 余立新 沈一丁 宋永吉

张玉苍 张正国 张志炳 张青山 陈 砺 陈大胜

陈卫航 陈丰秋 陈明清 陈波水 武文良 武玉民

赵志平 赵劲松 胡永琪 胡迁林 胡仰栋 钟 宏

钟 秦 姜兆华 费德君 姚克俭 夏淑倩 徐春明

高金森 崔 鹏 梁 红 梁志武 程 原 傅忠君

童张法 谢在库 管国锋 潘艳秋

序

化学工业是国民经济的基础和支柱性产业，主要包括无机化工、有机化工、精细化工、生物化工、能源化工、化工新材料等，遍及国民经济建设与发展的重要领域。化学工业在世界各国国民经济中占据重要位置，自 2010 年起，我国化学工业经济总量居全球第一。

高等教育是推动社会经济发展的重要力量。当前我国正处在加快转变经济发展方式、推动产业转型升级的关键时期。化学工业要以加快转变发展方式为主线，加快产业转型升级，增强科技创新能力，进一步加大节能减排、联合重组、技术改造、安全生产、两化融合力度，提高资源能源综合利用效率，大力发展循环经济，实现化学工业集约发展、清洁发展、低碳发展、安全发展和可持续发展。化学工业转型迫切需要大批高素质创新人才，培养适应经济社会发展需要的高层次人才正是大学最重要的历史使命和战略任务。

教育部高等学校化工类专业教学指导委员会（简称“化工教指委”）是教育部聘请并领导的专家组织，其主要职责是以人才培养为本，开展高等学校本科化工类专业教学的研究、咨询、指导、评估、服务等工作。高等学校本科化工类专业包括化学工程与工艺、资源循环科学与工程、能源化学工程、化学工程与工业生物工程等，培养化工、能源、信息、材料、环保、生物工程、轻工、制药、食品、冶金和军工等领域从事工程设计、技术开发、生产技术管理和科学研究等方面工作的工程技术人才，对国民经济的发展具有重要的支撑作用。

为了适应新形势下教育观念和教育模式的变革，2008 年“化工教指委”与化学工业出版社组织编写和出版了 10 种适合应用型本科教育、突出工程特色的“教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会推荐教材”（简称“教指委推荐教材”），部分品种为国家级精品课程、省级精品课程的配套教材。本套“教指委推荐教材”出版后被 100 多所高校选用，并获得中国石油和化学工业优秀教材等奖项，其中《化工工艺学》还被评选为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。

党的十八大报告明确提出要着力提高教育质量，培养学生社会责任感、创新精神和实践能力。高等教育的改革要以更加适应经济社会发展需要为着力点，以培养多规格、多样化的应用型、复合型人才为重点，积极稳步推进卓越工程师教育培养计划实施。为提高化工类专业本科生的创新能力和工程实践能力，满足化工学科知识与技术不断更新以及人才培养多样化的需求，2014年6月“化工教指委”和化学工业出版社共同在太原召开了“教育部高等学校化工类专业教学指导委员会推荐教材编审会”，在组织修订第一批10种推荐教材的同时，增补专业必修课、专业选修课与实验实践课配套教材品种，以期为我国化工类专业人才培养提供更丰富的教学支持。

本套“教指委推荐教材”反映了化工类学科的新理论、新技术、新应用，强化安全环保意识；以“实例—原理—模型—应用”的方式进行教材内容的组织，便于学生学以致用；加强教育界与产业界的联系，联合行业专家参与教材内容的设计，增加培养学生实践能力的内容；讲述方式更多地采用实景式、案例式、讨论式，激发学生的学习兴趣，培养学生的创新能力；强调现代信息技术在化工中的应用，增加计算机辅助化工计算、模拟、设计与优化等内容；提供配套的数字化教学资源，如电子课件、课程知识要点、习题解答等，方便师生使用。

希望“教育部高等学校化工类专业教学指导委员会推荐教材”的出版能够为培养理论基础扎实、工程意识完备、综合素质高、创新能力强的化工类人才提供系统的、优质的、新颖的教学内容。

教育部高等学校化工类专业教学指导委员会

2015年1月

前言

化工原理课程内容包括化工过程典型单元操作的基本原理、典型过程及设备的设计与操作分析，是化学工程与工艺及相近、相关专业的重要专业技术基础课，具有基础理论和工程实践并重的特点。通过本门课程的学习，培养学生分析和解决工程实际问题的能力，这在创新型工程技术人才培养过程中具有重要意义。

本书借鉴了国内外同类教材的长处，并结合编者多年的化工原理教学实践经验编写而成。教材介绍了化工过程中主要的单元操作，各章按照单元操作的基本原理、过程计算、过程强化和过程典型设备的主线编写，重点介绍过程的设计计算。在编写过程中，力争理论与实践相结合，突出工程观点和解决工程实际问题能力的培养及过程强化的方法。书中标*部分为拓展学习内容。

本教材包括 10 章，分为上、下两册。上册主要介绍与流体流动和传热有关的单元操作，包括绪论、流体流动与输送设备、机械分离与流态化、传热过程与换热器、蒸发。上册主编为大连理工大学王瑶、贺高红，参加编写的有贺高红、焉晓明（第 1 章），潘艳秋、俞路（第 2 章），姜晓滨、阮雪华（第 3 章），吴雪梅、张宁、郑文姬（第 4 章），董宏光（第 5 章）。下册介绍与质量传递有关的单元操作，包括蒸馏、气体吸收、液-液萃取、干燥和其他分离过程。下册主编为大连理工大学潘艳秋、吴雪梅，参加编写的有王瑶（第 6 章），贺高红、肖武、张文君（第 7 章），肖武、张秀娟（第 8 章），韩志忠（第 9 章），李祥村、姜晓滨（第 10 章）。大连理工大学化工原理教研室的全体同事在本书的编写过程中给予了无私的帮助和支持，在此一并表示衷心的感谢！

限于编者水平，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请读者指正。

编者
2016 年 7 月

目录

第 6 章 蒸馏 / 1

6.1	概述	1
6.2	双组分溶液的气液相平衡	2
6.2.1	理想体系气液相平衡	2
6.2.2	非理想体系的气液相平衡关系*	9
6.3	蒸馏方式	10
6.3.1	简单蒸馏	10
6.3.2	平衡蒸馏	12
6.3.3	精馏	14
6.4	简单塔双组分连续精馏计算	19
6.4.1	精馏过程的物料衡算与热量衡算	19
6.4.2	精馏过程的操作线方程及其图示	26
6.4.3	理论板数的计算	28
6.4.4	实际板数和填料层高度	40
6.4.5	精馏过程的操作型问题*	42
6.5	间歇精馏	44
6.5.1	恒定回流比的操作	45
6.5.2	恒定馏出液组成的操作	48
6.6	多组分精馏*	49
6.6.1	多组分精馏分离序列	50
6.6.2	多组分系统的气液相平衡	51
6.6.3	全塔物料衡算	53
6.6.4	多组分精馏过程的回流比	57
6.6.5	多组分精馏的理论板数计算	59
6.7	精馏过程的强化与节能技术	61
6.7.1	精馏过程的强化	62
6.7.2	精馏过程的节能技术	63
6.8	特殊蒸馏*	66
6.8.1	恒沸精馏	66
6.8.2	萃取精馏	67
6.8.3	分子蒸馏	68
6.9	板式塔	69
6.9.1	板式塔结构和主要类型	69
6.9.2	塔板的流体力学状况	74

6.9.3 筛板塔的工艺设计计算	77
6.9.4 板式塔的设计示例	91
习题	96
本章符号说明	100

第7章 气体吸收 / 101

7.1 概述	101
7.1.1 吸收过程及其应用	101
7.1.2 吸收过程的分类	102
7.1.3 吸收剂的选择	103
7.1.4 吸收过程的技术经济评价	103
7.2 吸收过程的气液相平衡关系	104
7.2.1 溶解度曲线	105
7.2.2 气液相平衡方程	105
7.2.3 相平衡方程在吸收过程中的应用	108
7.3 气相和液相内的质量传递	109
7.3.1 传质的基本方式	110
7.3.2 组分运动速度及传质通量	110
7.3.3 分子扩散	112
7.3.4 涡流扩散	120
7.3.5 对流传质理论和传质速率方程	120
7.4 相际传质理论和总传质速率方程	123
7.4.1 相际传质的双膜模型	124
7.4.2 相际传质速率方程	124
7.4.3 吸收过程中的传质阻力控制步骤	127
7.5 低浓度气体吸收	130
7.5.1 低浓度气体吸收的特点	131
7.5.2 吸收过程的物料衡算及操作线方程	132
7.5.3 吸收剂用量和最小液气比	133
7.5.4 吸收塔高度的计算	136
7.5.5 传质单元数的计算方法	139
7.5.6 理论级法计算吸收塔高度	147
7.6 高浓度气体吸收	149
7.6.1 高浓度气体吸收的特点	149
7.6.2 高浓度气体吸收的计算	150
7.7 多组分吸收过程	154
7.7.1 多组分吸收的相平衡关系	155
7.7.2 多组分吸收的计算	155
7.8 化学吸收	155
7.8.1 化学吸收的特点	156

7.8.2	化学吸收的计算	156
7.9	解吸操作	157
7.9.1	解吸方法	157
7.9.2	气提解吸过程的分析计算	158
7.10	填料塔	161
7.10.1	填料塔的结构	161
7.10.2	主要塔内件简介	161
7.10.3	填料塔的流体力学性能	171
7.10.4	填料塔工艺设计简介	176
7.10.5	填料塔和板式塔的比较	178
7.11	强化吸收过程的措施	179
7.11.1	提高吸收过程的推动力	179
7.11.2	降低吸收过程的传质阻力	180
7.11.3	其他新型吸收强化技术	180
	习题	181
	本章符号说明	186

第8章 液-液萃取 / 188

8.1	概述	188
8.1.1	萃取过程及其应用	188
8.1.2	萃取过程基本原理	189
8.1.3	萃取剂的选择	190
8.1.4	萃取过程的基本流程	191
8.2	液-液相平衡关系	193
8.2.1	三角形坐标	193
8.2.2	物料衡算和杠杆定律	193
8.2.3	三角形相图	195
8.3	萃取过程计算	199
8.3.1	单级萃取	199
8.3.2	多级错流萃取	204
8.3.3	多级逆流萃取	208
8.3.4	微分接触式逆流萃取	214
8.4	液-液萃取设备	215
8.4.1	混合-澄清槽	215
8.4.2	塔式萃取设备	216
8.4.3	离心萃取器	218
8.4.4	液-液萃取设备的选择	218
8.5	超临界流体萃取	219
8.5.1	超临界流体及其性质	219
8.5.2	超临界流体萃取过程与工艺	221

8.5.3 超临界流体萃取技术的应用	221
8.6 萃取过程的强化	222
8.6.1 萃取设备的强化	223
8.6.2 耦合技术实现萃取强化	224
习题	224
本章符号说明	227

第9章 干燥 / 229

9.1 概述	229
9.1.1 固体物料去湿方法和干燥过程分类	229
9.1.2 对流干燥过程流程	230
9.1.3 对流干燥中的热量传递和质量传递	230
9.1.4 干燥过程操作评价	231
9.2 干燥介质	232
9.2.1 湿空气的状态参数	232
9.2.2 湿空气的湿球温度	234
9.2.3 湿空气的温-湿图及其应用	235
9.3 水分在气-固两相间的相平衡	238
9.4 恒定干燥条件下的干燥速率及过程计算	240
9.4.1 恒定干燥条件下的干燥速率	240
9.4.2 恒定条件下干燥时间的计算	242
9.5 连续干燥过程及过程计算	244
9.5.1 连续干燥过程	244
9.5.2 连续干燥过程计算方法	244
9.5.3 连续干燥过程操作条件 and 设计参数的确定	249
9.6 干燥器	250
9.6.1 干燥器的分类及其基本要求	250
9.6.2 常用对流式干燥器	251
9.6.3 干燥过程节能和技术发展	255
习题	256
本章符号说明	257

第10章 其他分离过程 / 259

10.1 概述	259
10.2 膜分离技术	259
10.2.1 膜的定义	260
10.2.2 膜的分类和形态结构	260
10.2.3 膜分离过程的分类	262
10.2.4 膜分离技术在过程强化中的应用	263

10.2.5	超滤与微滤过程	264
10.2.6	反渗透与纳滤	265
10.2.7	渗析和电渗析	269
10.2.8	气体膜分离过程	271
10.2.9	渗透蒸发过程	273
10.2.10	其他膜分离过程*	275
10.3	吸附分离*	276
10.3.1	吸附分离原理	276
10.3.2	吸附剂	277
10.3.3	吸附分离的应用	278
10.4	离子交换分离*	278
10.4.1	离子交换剂	279
10.4.2	离子交换平衡	280
10.4.3	离子交换设备	281
10.4.4	离子交换分离技术的应用	282
10.5	色谱分离技术*	283
10.5.1	色谱分离的基本原理	284
10.5.2	色谱分离技术的应用	285
10.6	结晶.....	285
10.6.1	晶体的特性和几何结构	286
10.6.2	结晶分离的基本原理	287
10.6.3	溶液结晶	290
10.6.4	熔融结晶*	292
10.6.5	其他结晶过程*	294
习题	296
本章符号说明	296

习题参考答案 / 298

参考文献 / 301

第6章

蒸 馏

6.1 概述

在工业生产过程中，为了获得符合工艺要求的产品或中间产品，常常需要对液体均相混合物进行分离。例如石油炼制工业中将原油裂解后的混合物分离成汽油、煤油、柴油和润滑油等不同沸程的产品；石油化工工业中从石脑油和轻柴油等反应后的混合物中分离出高纯度的单体（如乙烯、丙烯等）。工业上分离均相液体混合物最常用的方法是蒸馏。

蒸馏操作是根据溶液中各组分挥发能力的差异而实现将其中各组分分离的目的。液体具有挥发而成为蒸气的的能力，但不同液体在一定温度下的挥发能力各不相同。溶液中较易挥发的组分称为易挥发组分（或轻组分），较难挥发的组分称为难挥发组分（或重组分）。将不同组分组成的均相液体混合物加热使之部分汽化，形成气液两相时，气相中所含的易挥发组分的量比液相中的多，将蒸气引出并全部冷凝后，即可得到含易挥发组分浓度较高的液体。这样，原溶液就得到了初步的分离。同理，当混合蒸气部分冷凝时，冷凝液中所含的难挥发组分比气相中多，也能实现对气体混合物一定程度的分离。这种利用液体混合物中各组分挥发能力的差异，实现易挥发组分在气相中富集，而难挥发组分在液相中富集，从而使混合物得以分离的方法称为蒸馏。由以上分析可知，采用蒸馏方法分离混合物的必要条件是：一是通过加热或冷却、冷凝方法使混合物形成气、液两相共存的体系，可为相际传质提供必要的条件；二是混合物中各组分之间挥发能力存在足够大的差异，以保证蒸馏过程的传质推动力。否则，不宜采用蒸馏方法进行分离。

在工业中，蒸馏的应用非常广泛，其过程可按不同的方法分类。按蒸馏操作方式可分为简单蒸馏、平衡蒸馏（闪蒸）、精馏和特殊精馏等。其中，简单蒸馏和平衡蒸馏为单级蒸馏过程，常用于混合物中各组分的挥发度相差较大、对分离要求又不高的场合；精馏为多级蒸馏过程，适用于难分离物系或对分离要求较高的场合；特殊精馏适用于某些普通精馏难以分离或无法分离的物系。精馏在工业生产中的应用最为广泛。按蒸馏操作流程可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。间歇蒸馏为非稳态操作过程，具有操作灵活、适应性强等优点，主要应用于小规模、多品种或某些有特殊要求的场合；连续蒸馏为稳态操作过程，具有生产能力大、产品质量稳定、操作方便等优点，主要应用于生产规模大、产品质量要求高等场合。按被分离物系中组分的数目可分为双组分蒸馏和多组分（三组分及三组分以上）蒸馏。工业生产中，绝

大多数为多组分蒸馏，但由于双组分蒸馏的原理及计算原则同样适用于多组分蒸馏，只是在处理多组分蒸馏过程时更为复杂些，因此常以双组分蒸馏为基础。按操作压力可分为加压、常压和减压蒸馏。若混合物在常压下为气态（如空气、石油气）或常压下泡点为室温，常采用加压蒸馏；若混合液在常压下的泡点为室温至 150℃ 左右，一般采用常压蒸馏；对于常压下泡点较高或热敏性混合物（高温下易发生分解、聚合等变质现象），宜采用减压蒸馏，以降低操作温度。操作压力的选择除了考虑物料的性质外，通常还要考虑精馏装置的上、下工序，设备材料的来源，冷量、热量的来源，能量综合利用等具体情况，应因地制宜选择合理的操作压力。

本章主要以双组分混合物的蒸馏为基础，建立蒸馏过程的基本概念，介绍蒸馏过程的原理、蒸馏过程的设计计算和蒸馏过程的基本操作分析。在此基础上，介绍多组分蒸馏的特点和基本处理方法、特殊蒸馏和板式塔。

6.2 双组分溶液的气液相平衡

蒸馏过程是在气、液两相间进行传质的过程，传质过程的极限状态是气、液两相达到传质的相平衡。所谓气液相平衡是指在一定条件下，气、液两相经过长时间的接触，各相的性质和数量均不随时间变化时，称此系统达到相平衡状态。此时从宏观上看，没有物质由一相向另一相的净迁移，但从微观上看，不同相间分子转移并未停止，只是两个方向的迁移速率相同。平衡状态下各组分在各相的浓度（摩尔分数等）之间构成的函数关系称为该组分在此条件下的相平衡关系。相平衡关系是分析蒸馏过程原理和进行精馏过程计算的理论基础，取决于体系的热力学性质。本节介绍双组分溶液的气液相平衡，并讨论其在蒸馏过程中的应用。

双组分混合物处于气液两相平衡状态时，描述该状态的变量有温度、总压和气、液两相的组成。根据相律可知其自由度为 2，故只需规定其中任意两个变量，另外两个参数就可被确定，即该系统的平衡状态唯一确定。通常，蒸馏过程是在一定压力下进行的，即系统的压力是确定的，此时，物系只剩下一个自由度。如已知体系的温度，平衡时气、液两相的组成就被唯一确定下来。体系在一定温度和压力条件下的相平衡关系通常通过实验的方法测定，也可通过热力学方程计算。

6.2.1 理想体系气液相平衡

所谓理想体系是指气相是理想气体，服从道尔顿（Dalton）分压定律，液相是理想溶液，服从拉乌尔（Raoult）定律。严格地说，没有完全理想的溶液，工程上将组分分子结构相似的溶液近似看作理想溶液，如苯-甲苯混合液、烃类同系物组成的溶液等。尽管理想体系实际上不存在或少有，但对研究实际混合物或溶液相平衡关系却十分有意义。

6.2.1.1 相平衡组成计算式

理想体系气相遵从道尔顿分压定律，即总压等于各组分分压之和，对双组分体系有

$$p = p_A + p_B \quad (6.2.1)$$

式中 p ——气相总压，Pa；

p_A, p_B ——A、B 组分在气相中的分压，Pa。

根据拉乌尔定律，液相上方各组分的平衡蒸气压为

$$p_A = p_A^\circ x_A, p_B = p_B^\circ x_B \quad (6.2.2)$$

式中 p_A°, p_B° ——纯组分 A、B 在溶液温度下的饱和蒸气压，Pa；

x_A, x_B ——溶液中组分 A、B 的摩尔分数。

所以，双组分理想体系气液相平衡时，系统总压与液相组成的关系为

$$p = p_A + p_B = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B = p_A^\circ x_A + p_B^\circ (1 - x_A) \quad (6.2.3)$$

由式 (6.2.3) 导出

$$x_A = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad (6.2.4)$$

式 (6.2.4) 称为泡点方程。该方程描述了在一定压力下平衡物系的温度与液相组成之间的关系。它表示在一定压力下，液体混合物被加热产生第一个气泡时的温度，称为混合液体在此压力下的泡点温度，该温度也是同样组成的混合蒸气全部冷凝成液体时的温度。

对于理想气体，气相组成摩尔分数在数值上等于其分压，故平衡的气相组成为

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ x_A}{p} = \frac{p_A^\circ}{p} \times \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad (6.2.5)$$

式 (6.2.5) 称为露点方程。该方程描述了在一定压力下平衡物系的温度与气相组成之间的关系。它表示在一定压力下，气体混合物出现第一滴液滴时的温度，称为气体在此压力下的露点温度，该温度也是同样组成的混合液体全部汽化时的温度。

纯组分 i 的饱和蒸气压一般由实验测定，可查有关手册，也可由安托因 (Antoine) 方程或其他经验方程式确定。安托因方程表达式为

$$\ln p_i^\circ = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (6.2.6)$$

式中， A_i 、 B_i 及 C_i 为组分 i 的 Antoine 常数，均可在相关化工手册上查得，需要注意的是 Antoine 方程的使用条件和公式中变量的单位； T 为温度，K。

在总压一定的条件下，对于理想溶液，只要已知溶液的泡点温度，即可确定纯组分的饱和蒸气压，进而根据泡点方程确定液相组成，根据露点方程确定与液相组成相平衡的气相组成。

【例 6.1】 已知苯 (A) 和甲苯 (B) 的饱和蒸气压可用以下 Antoine 方程计算

$$\ln p_A^\circ = 15.9 - \frac{2788.5}{T - 52.36}, \ln p_B^\circ = 16.014 - \frac{3096.5}{T - 53.67}$$

式中， p_A° 及 p_B° 为纯组分苯和甲苯的饱和蒸气压，mmHg； T 为温度，K。试求总压力为 101.3kPa 时，苯-甲苯溶液在 100℃ 时的气、液相平衡组成。已知该体系可近似按理想体系处理。

解：由 Antoine 方程分别计算苯、甲苯给定条件的饱和蒸气压 p_A° 及 p_B° 。

分别求得苯、甲苯的饱和蒸气压为

$$\ln p_A^\circ = 15.9 - \frac{2788.5}{373.2 - 52.36} = 7.029, p_A^\circ = 1351.5 \text{ mmHg} = 180.2 \text{ kPa}$$

$$\ln p_B^\circ = 16.014 - \frac{3096.5}{373.2 - 53.67} = 6.323, p_B^\circ = 557.2 \text{ mmHg} = 74.3 \text{ kPa}$$

则苯的液相组成为

$$x_A = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{101.3 - 74.3}{180.2 - 74.3} = 0.25$$

对应的气相组成为

$$y_A = \frac{p_A^\circ x_A}{p} = \frac{180.2 \times 0.25}{101.3} = 0.44$$

甲苯的液相和气相组成分别为 $x_B = 1 - x_A = 1 - 0.25 = 0.75$, $y_B = 1 - y_A = 1 - 0.44 = 0.56$ 。

同样,若已知系统的总压和液相组成,也可利用泡点方程求解泡点温度和与液相组成相平衡的气相组成。或已知系统的总压和气相组成,则可利用露点方程求解露点温度和与气相组成相平衡的液相组成。

【例 6.2】 已知苯、甲苯混合液中苯的摩尔分数为 0.8、甲苯的摩尔分数为 0.2,求常压下与该液相混合物呈相平衡的气相组成及泡点温度。苯、甲苯的饱和蒸气压可按 [例 6.1] 给出的公式计算。

解: 由题目已知条件 $x_A = 0.8$, $p = 101.3 \text{ kPa}$, 气相组成可利用式 (6.2.5) 计算

$$y_A = \frac{p_A^\circ x_A}{p}$$

由 [例 6.1] 可知,饱和蒸气压与温度的关系为已知,为求 p_A° , 需先确定温度 t_b , 故要采用试差法求解该题。因 $x_A = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = 0.8$, 此式可作为试差计算中所设温度是否正确的判据。设泡点初值为 $t_b = 85^\circ\text{C}$, 利用 [例 6.1] 中的饱和蒸气压计算式计算苯、甲苯的饱和蒸气压 p_A° 、 p_B° 得

$$p_A^\circ = 116.9 \text{ kPa}, p_B^\circ = 45.8 \text{ kPa}$$

由式 (6.2.4) 计算液相苯的组成 x_A

$$x_A = \frac{101.3 - 45.8}{116.9 - 45.8} = 0.78 < 0.80$$

计算的液相组成偏低。重新设温度初值: $t_b = 84.5^\circ\text{C}$ 。计算得

$$p_A^\circ = 115.2 \text{ kPa}, p_B^\circ = 45 \text{ kPa}$$

由式 (6.2.4) 计算得

$$x_A = \frac{101.3 - 45}{115.2 - 45} = 0.802 \approx 0.8$$

可以认为以上计算结果已达到允许计算误差,说明所设温度正确。所得温度为给定条件下体系的平衡温度,即泡点,其值为 84.5°C , 与该液相呈平衡的气相组成 y_A 为

$$y_A = \frac{115.2}{101.3} \times 0.8 = 0.91$$

【例 6.3】 乙苯-苯乙烯混合物可视为理想体系,纯乙苯 (A) 和纯苯乙烯 (B) 的饱和蒸气压可分别用下式计算

$$\ln p_A^\circ = 6.95719 - \frac{1424.225}{213.206 + T}, \quad \ln p_B^\circ = 6.95711 - \frac{1445.58}{209.43 + T}$$

式中, p° 的单位为 mmHg; T 的单位为 $^\circ\text{C}$ 。试求当操作压力为 8 kPa (60 mmHg), 气相组成中乙苯的摩尔分数为 0.60 时,该气体混合物的露点温度和与此气体平衡的液相组成。

解: 与 [例 6.2] 类似,该问题也需采用试差法求解。

设露点温度为 $T = 60^\circ\text{C}$, 代入乙苯和苯乙烯的饱和蒸气压计算式得

$$p_A^\circ = 55.486 \text{ mmHg}, p_B^\circ = 39.065 \text{ mmHg}$$

根据式 (6.2.5) 计算出气相组成

$$y_A = \frac{p_A^\circ}{p} \times \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{55.486}{60} \times \frac{60 - 39.065}{55.486 - 39.065} = 1.179$$

与给定气相组成 $y_A = 0.6$ 的条件不符。重新假定露点温度为 $T = 65.5^\circ\text{C}$ ，则 $p_A^\circ = 70.316\text{mmHg}$ ， $p_B^\circ = 50.017\text{mmHg}$ ，重新计算的气相组成为

$$y_A = \frac{p_A^\circ}{p} \times \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{70.316}{60} \times \frac{60 - 50.017}{70.316 - 50.017} = 0.576$$

与已知组成 $y_A = 0.6$ 接近，故可得出露点温度为 65.5°C ，此时平衡的液相组成用式 (6.2.4) 计算得

$$x_A = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{60 - 50.017}{70.316 - 50.017} = 0.491$$

6.2.1.2 双组分气液相平衡图

气液相平衡关系用相图来表达比较直观、清晰，应用于双组分蒸馏计算中较为方便。对双组分体系，常用的相图有用直角坐标表示的一定总压下的温度-组成图和气-液相组成图。对于三个或三个以上组分的体系，不能用直角坐标表示其平衡关系，只能用其他坐标（如三个组分体系可采用三角坐标）或其他方法来描述其平衡关系。

(1) 温度-组成图 ($t \sim x \sim y$)

温度-组成图表示在一定总压下，温度与互呈平衡的气-液组成 (y_i, x_i) (以易挥发组分组成表示) 之间的对应关系。图 6.2.1 为常压下苯、甲苯的温度-组成图，图中 A 点为纯苯在常压下的沸点 t_A ，B 点为纯甲苯在常压下的沸点 t_B 。曲线 $t \sim x$ 为体系恒定压力下，平衡的液体组成与温度 (泡点) 之间的关系，故该线称为饱和液体线或泡点曲线。 $t \sim y$ 线则为平衡时蒸气的组成和温度 (露点) 的关系曲线，故称为饱和蒸气线或露点曲线。这两条曲线将温度-组成图划分为三个区域：在 $t \sim x$ 线下方表示溶液尚未沸腾，称为过冷液相区，在 $t \sim y$ 线上方表示温度高于露点的气相，称为过热气相区，两线之间 (包括两线) 表示气液两相同时存在，称为气液两相共存区。

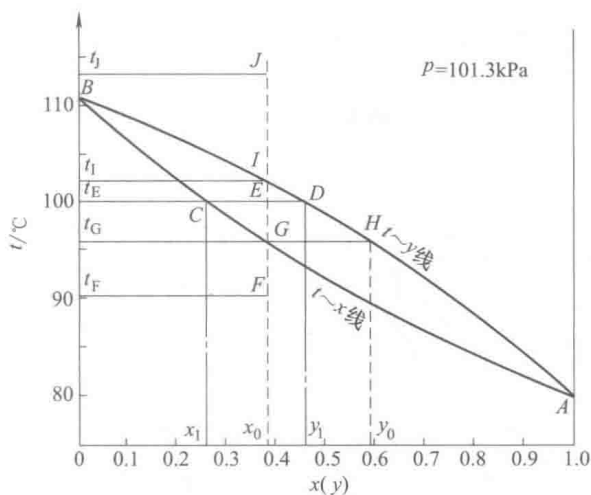


图 6.2.1 常压下苯、甲苯的温度-组成图

温度-组成 ($t \sim x \sim y$) 图可以确定双组分混合物在传热、传质过程中所处的状态。如图 6.2.1 中的 F 点表示温度为 90°C ，苯的摩尔分数为 $x_0 = 0.38$ 的过冷苯、甲苯混合液体。当加热使其温度升至 G 点时，则混合物开始沸腾，产生第一个气泡，其液相、气相组成分别为 G 点的 x_0 值和 H 点的 y_0 值，相应的温度为 t_G 称为泡点，也可由泡点温度下各组分不同的饱和蒸气压来分别求算各组分的组成。此时该混合液达到饱和，即为泡点状态。当不移出所产生的气相，继续加热溶液时，溶液的温度不断升高，混合液不断发生汽化，形成互成平衡的气、液两相 (如图 6.2.1 中的 E 点)，其温度为相平衡状态下的平衡温度 t_E (100°C)，气相组成为 D 点所对应的 y_1 ，液相组成为 C 点对应的 x_1 ，且 $y_1 > x_1$ ，互呈平衡的两相的量符合杠杆定理。将混合物继续加热至 I 点，液体全部汽化，达到饱和蒸气状态，此时的温度称为露点。若继续加热至 J 点，则变为过热蒸气状态，此时，气体混合物的组成与原液