

石油化工大专院校统编教材

化 工 原 理

(下 册)

徐 文 熙 主 编

中國石化出版社



7002

95/2

石油化工大专院校统编教材

化 工 原 理

下 册

徐文熙 主编

5

中国石化出版社

内 容 提 要

本书联系石油化工生产特点,重点论述各个化工单元操作的基本原理、典型设备及其计算。还扼要介绍了工程研究方法;主要单元过程的操作因素分析与操作调节的原理;新技术、新设备的发展动向以及节能措施等。全书分上、下两册出版。上册包括绪论及流体流动、流体输送机械、过滤与沉降、传热、蒸发等五章,书末有附录。下册包括蒸馏、吸收、气液传质设备、液-液萃取和固体干燥等五章。每章均有例题和习题。

本书是石油化工大专院校化工原理课程的统编教材,也可供有关工厂的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理 下册/徐文熙主编. —北京:中国石化出版社
·石油化工大专院校统编教材
ISBN 7-80043-267-X

I. 化 II. ①徐… III. 化工原理-高等学校-教材 IV. T
Q02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 06248 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 13 印张 329 千字 印 15501—17500

2003 年 6 月第 1 版第 6 次印刷

定价: 20.00 元

目 录

第六章 蒸 馏

本章符号说明	1
第一节 概述	2
第二节 双组分溶液的气液相平衡	2
一、气液两相平衡物系的自由度	3
二、理想物系的气液相平衡关系	3
三、相对挥发度 α	7
四、非理想物系的气液相平衡	8
第三节 精馏原理	11
第四节 精馏塔物料衡算和操作线方程	14
一、全塔物料衡算	14
二、精馏段操作线方程	15
三、提馏段操作线方程	16
四、进料热状况及其影响	17
五、 q 线方程	18
第五节 精馏塔理论板数的计算	19
一、逐板计算法	19
二、图解计算法	20
三、回流比的影响及其选择	24
四、捷算法求理论板层数	27
五、其他类型精馏过程理论板数的计算	29
第六节 塔高和塔径的计算	30
一、塔高的计算	30
二、塔径的计算	32
第七节 连续精馏装置的热量衡算	32
一、冷凝器的热量衡算	33
二、再沸器的热量衡算	33
第八节 连续精馏塔的操作和调节	35
一、精馏塔的操作控制目标	35
二、精馏塔的操作因素分析	36
三、灵敏板及精馏塔的温度控制方法	37
第九节 精馏中的节能	38
一、热泵精馏	38
二、多效精馏	39

三、中间再沸器与中间冷凝器	40
四、其他节能措施	40
第十节 恒沸精馏与萃取精馏	41
一、恒沸精馏	41
二、萃取精馏	42
三、萃取精馏与恒沸精馏的比较	43
习题	43

第七章 气 体 吸 收

本章符号说明	47
第一节 概述	48
第二节 吸收的基本理论基础	49
一、气、液相平衡关系	49
二、扩散原理及传质速率	54
三、吸收机理及吸收速率方程式	60
第三节 吸收塔的计算	64
一、吸收塔的物料衡算与操作线方程	65
二、吸收剂用量的确定和最小液气比	66
三、填料层高度的计算	68
四、理论板层数的求取	77
第四节 吸收系数	78
一、吸收系数的测定	79
二、吸收系数的经验式	79
第五节 吸收塔的操作和调节	80
一、吸收操作的控制目标	80
二、吸收塔的操作因素分析	80
三、吸收塔的操作与调节方法	81
第六节 其它条件下的吸收及解吸	82
一、多组分吸收	82
二、化学吸收	84
三、非等温吸收	85
四、解吸	85
习题	86

第八章 塔 设 备

本章符号说明	88
第一节 概述	89
第二节 板式塔	89
一、板式塔概况和结构	89
二、板式塔的流体力学性能	90
三、板式塔的类型	96
四、筛板塔设计	99

第三节 填料塔	113
一、填料塔的情况和结构	113
二、填料塔的流程力学性能	114
三、填料的特性和种类	116
四、填料塔设计	118
习题	123

第九章 液-液 萃 取

本章符号说明	124
第一节 概述	124
第二节 液-液萃取过程	125
一、液-液萃取原理	125
二、萃取过程的经济性	125
三、两相的接触方式	126
第三节 液-液相平衡	127
一、三角形相图	127
二、部分互溶物系的相平衡	128
第四节 溶剂的选择	131
第五节 萃取过程的计算	134
一、单级萃取过程的图解计算	134
二、多级错流萃取的图解计算	136
三、多级逆流萃取的计算	138
四、回流萃取过程的计算	144
五、完全不互溶物系萃取过程的计算	147
第六节 液-液萃取设备	149
一、萃取设备的分类	149
二、逐级接触式萃取设备	149
三、连续接触式萃取设备	150
四、萃取塔内的传质及流体流动特性	152
五、萃取设备的选择	154
第七节 萃取过程操作因素分析	155
一、芳烃抽提过程	155
二、芳烃抽提过程的操作因素分析	156
习题	157

第十章 干 燥

本章符号说明	160
第一节 概述	161
第二节 湿空气的性质和焓湿图	162
一、湿空气的性质	162
二、湿空气的焓湿图及其应用	168
第三节 物料中所含水分的性质	173

一、物料中含水量的表示方法	173
二、物料与水分的结合方式	173
三、平衡水分和自由水分	174
四、结合水 and 非结合水	175
第四节 干燥的物料衡算和热量衡算	175
一、物料衡算	175
二、热量衡算	177
三、干燥器出口空气状态的确定	180
四、其他干燥过程空气状态变化	181
五、干燥的热效率及热能回收	182
第五节 干燥速度和干燥时间	186
一、干燥曲线和干燥速度曲线	186
二、恒定干燥条件下干燥时间的计算	189
第六节 干燥器	194
一、厢式干燥器	194
二、转筒干燥器	195
三、喷雾干燥器	196
四、沸腾床干燥器	197
五、气流干燥器	198
习题	199
参考文献	201

第六章 蒸 馏

本章符号说明

英文字母

- c ——比热, $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot ^\circ\text{C})$;
 C ——独立组分数;
 D ——塔顶产品(馏出液)流量, kmol/h ;
 D ——瞬间馏出液量, kmol ;
 E ——塔效率;
 f ——组分的逸度, Pa ;
 F ——自由度;
 F ——原料液流量, kmol/h ;
 $HETP$ ——理论板当量高度, m ;
 I ——物质的焓, kJ/kg ;
 K ——相平衡常数;
 L ——塔内下降液体的流量, kmol/h ;
 m ——提馏段理论板层数;
 M ——分子量, kg/kmol ;
 n ——精馏段理论板层数;
 N ——理论板层数;
 p ——组分的分压, Pa ;
 p ——压强, Pa ;
 P ——系统总压或外压, Pa ;
 q ——进料热状况参数;
 Q ——传热速率或热负荷, kJ/h ;
 r ——加热蒸汽气化潜热, kJ/kg ;
 R ——回流比;
 t ——温度, $^\circ\text{C}$;
 T ——绝对温度, K ;
 u ——气相空塔速度, m/s ;
 v ——组分的挥发度, Pa ;
 V ——上升蒸气的流量, kmol/h ;
 W ——塔底产品(釜残液)流量, kmol/h ;

- W ——瞬间釜液量, kmol ;
 x ——液相中易挥发组分的摩尔分率;
 X ——式1-33的变量;
 y ——气相中易挥发组分的摩尔分率;
 Y ——式1-33的变量。

希腊字母

- α ——相对挥发度;
 γ ——活度系数;
 ϕ ——相数;
 θ ——式1-7的根;
 μ ——粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;
 ρ ——密度, kg/m^3 ;
 τ ——时间, h 。

下标

- A ——易挥发组分;
 B ——再沸器;
 B ——难挥发组分;
 c ——冷却或冷凝;
 C ——冷凝器;
 D ——馏出液;
 e ——最终;
 F ——原料液;
 h ——加热;
 h ——重关键组分;
 i ——组分序号;
 j ——基准组分;
 l ——轻关键组分;
 L ——液相;
 m ——平均, 或塔板序号;
 m ——提馏段;
 min ——最小或最少;
 n ——塔板序号;

n ——精馏段;	T ——理论的;
o ——直接蒸汽;	V ——气相;
o ——标准状况;	W ——釜残液。
P ——实际的;	上标
q —— q 线与平衡线的交点;	0 ——纯态;
s ——秒;	$*$ ——平衡状态;
s ——塔板序号;	$'$ ——提馏段。

第一节 概 述

蒸馏是分离液体混合物的主要单元操作,在石油化工装置中占有非常重要的地位,了解蒸馏过程的原理,并能合理选择、设计蒸馏设备,正确分析蒸馏过程中的有关工艺参数是很重要的。

液体均具有挥发性,但各种液体的挥发性各不相同。通常,沸点较低的组分挥发性较强,称为易挥发组分;沸点较高的组分挥发性较弱,称为难挥发组分。因此,液体混合物加热部分汽化时所生成的气相组成与液相组成必将有差异,利用这一差异,就可将液体混合物分离。例如,加热苯和甲苯的混合液,使之部分汽化,由于苯的沸点较低,其挥发性较甲苯强,故苯较甲苯易于从液相中汽化出来,将部分汽化所得的蒸气全部冷凝,可得到苯含量高于原料的产品,从而使苯和甲苯得以初步分离。蒸馏操作就是借混合液中各组分挥发性的差异而达到分离的目的。习惯上,混合液中的易挥发组分称为轻组分,难挥发组分则称为重组分。

蒸馏过程可按以下方法分类:

1. 按操作方式:可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。生产中以连续蒸馏为主,间歇蒸馏只是应用于小规模生产或某些有特殊要求的场合。

2. 按蒸馏方法:可分为简单蒸馏、平衡蒸馏(闪蒸)、精馏和特殊精馏等。简单蒸馏和闪蒸适用于一般容易分离的或是分离要求不高的物系;精馏适用于分离各种物系以得到较纯的产品,是工业上应用最广的蒸馏方法;特殊精馏适用于很难分离的或是普通精馏不能分离的物系。

3. 按操作压强:可分为常压、加压和减压蒸馏。一般情况,大都采用常压蒸馏,对于沸点较高且又是热敏性的混合液,则可采用减压蒸馏。对于沸点低的混合物系,常压、常温下呈气态,或者常压下的沸点甚低、冷凝较困难者,则应采用加压蒸馏,例如空气分离等。

此外,若按待分离混合液中组分的数目,又可分为双组分精馏和多组分精馏。石油化工生产中大部分为多组分精馏。多组分精馏和双组分精馏的基本原理、计算方法并无本质的区别,本章主要讨论常压下双组分连续精馏。

评价一个蒸馏操作的好坏,除了产品必须满足工艺要求的质量标准之外,还必须考虑其操作的费用。蒸馏操作是通过汽化、冷凝达到组分分离的目的,故加热和冷凝费用是蒸馏过程的主要操作费用。因此,节能是蒸馏操作中的重要研究任务之一。

第二节 双组分溶液的气液相平衡

蒸馏分离过程,主要是通过液相和气相间的质量传递来实现的,这种气液两相间的传质

过程是以两相达到相平衡为极限的,并且以组分在两相中的浓度偏离平衡的程度来表示传质推动力的大小。由此可见,气液相平衡关系是分析蒸馏原理和进行设备设计的理论基础,本章侧重讨论其在双组分连续精馏操作中的应用。

一、气液两相平衡物系的自由度

根据相律,平衡物系的自由度(即建立平衡所需的独立变量数) F 为:

$$F = C - \phi + 2 \quad (6-1)$$

现组分数 $C=2$, 相数 $\phi=2$, 故双组分气液平衡物系的自由度 F 为2。

平衡物系涉及的参数为温度、压强与气、液两相的组成。对双组分物系,一相中某一组分的浓度确定后,另一组分的浓度也随之而定,故液相或气相的组成均可用单参数表示。因此,只要在温度、压强和气、液两相组成这四个变量中任意规定两个,则平衡物系的状态将被唯一地确定,余下的参数不能任意选择。

在生产中,蒸馏过程通常为恒压操作,压强一旦确定,该平衡物系就只剩下一个自由度。例如,此时若指定了液相的组成,则两相平衡共存时的温度及气相组成必定随之确定,决不能再任意变动。由此可得以下结论,在恒压下的双组分气液平衡物系中必存在着:

(1) 液相(或气相)组成与温度间的一一对应关系;

(2) 气、液组成之间的一一对应关系。

研究气、液相平衡的工程目的是对上述两个对应关系作定量的描述。

二、理想物系的气液相平衡关系

所谓理想物系是指其液相为理想溶液,服从拉乌尔定律;气相为理想气体,服从理想气体定律和道尔顿分压定律。

(一) 理想溶液和拉乌尔定律

实际溶液中相同分子间与相异分子间的作用力是不等的。为了研究问题方便起见,提出了理想溶液的假定,认为在理想溶液中相同分子间与相异分子间的作用力是相等的,于是各组分混合时无体积效应,无热效应。

实验表明,理想溶液的气液平衡关系遵循拉乌尔定律(Raoult's Law),即:

$$p_A = P_A^\circ x_A \quad (6-2)$$

$$p_B = P_B^\circ x_B = P_B^\circ (1 - x_A) \quad (6-2a)$$

式中 p_A 、 p_B ——液相上方 A 、 B 组分的平衡分压;

x_A 、 x_B ——溶液中 A 、 B 组分的浓度,摩尔分率;

P_A° 、 P_B° ——在溶液温度(t)下纯组分 A 、 B 的饱和蒸气压。

1. 液相组成与温度(泡点)的关系式

由于纯组分 A 、 B 的饱和蒸气压 P_A° 、 P_B° 都是温度的函数,即

$$P_A^\circ = f_A(t)$$

$$P_B^\circ = f_B(t)$$

混合液的沸腾条件是各组分的液面分压之和等于外压,即

$$p_A + p_B = P$$

$$P_A^\circ x_A + P_B^\circ (1 - x_A) = P$$

于是

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (6-3)$$

或

$$x_A = \frac{P - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \quad (6-4)$$

可见, 只要 A 、 B 两纯组分的饱和蒸气压 P_A^0 、 P_B^0 与温度的关系为已知, 则式 (6-4) 给出了液相组成与温度 (泡点) 之间的定量关系。这样就可根据泡点, 直接计算液相组成; 反之, 已知组成就可算出泡点, 但一般需经试差, 因为 $f_A(t)$ 和 $f_B(t)$ 大都为非线性函数。

纯组分的饱和蒸气压 P^0 与温度 t 的关系常用安托因 (Antoine) 方程来描述:

$$\log P^0 = A - \frac{B}{t + C} \quad (6-5)$$

式中 A 、 B 、 C ——为该组分的安托因常数, 常用液体的 A 、 B 、 C 值可由手册查得。

2. 气液两相平衡组成间的关系式

联立道尔顿分压定律与拉乌尔定律可得

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{P_A^0 x_A}{P} \quad (6-6)$$

或令相平衡常数

$$K = \frac{P_A^0}{P} \quad (6-7)$$

则上式改写为

$$y_A = K x_A \quad (6-8)$$

式中 y_A ——液面上气相中 A 组分的平衡浓度, 摩尔分率。

由式 (6-7) 可见, 相平衡常数 K 实际上并非常数。当总压不变时, K 随 P_A^0 而变, 因而 K 也随温度而变, 另外混合液组成的变化, 必引起泡点的变化, 故平衡常数 K 不可能保持恒定值。总之, 平衡常数 K 是温度和总压的函数。

3. 气相组成与温度 (露点) 的关系式

联立式 (6-6) 和 (6-3) 即可得到气相组成与温度 (露点) 的关系为

$$y_A = \frac{P_A^0}{P} \cdot \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} = \frac{f_A(t)}{P} \cdot \frac{P - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \quad (6-9)$$

〔例6-1〕理想物系泡点及平衡组成的计算。

某蒸馏釜的操作压强为 800 mmHg, 其中溶液含苯 20 mol%, 甲苯 80 mol%, 求此溶液的泡点和平衡气相的组成。

苯-甲苯溶液可作为理想溶液, 纯组分的蒸气压为

$$\text{苯} \quad \log P_A^0 = 6.906 - \frac{1211}{t + 220.8}$$

$$\text{甲苯} \quad \log P_B^0 = 6.955 - \frac{1345}{t + 219.5}$$

式中 P_A^0 、 P_B^0 的单位为 mmHg, 温度 t 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

解: 已知 $x_A = 0.20$, $P = 800 \text{ mmHg}$, 由式 (6-3)

$$0.20 = \frac{800 - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$$

假设一个泡点, 用题给安托因方程算出 P_A^0 、 P_B^0 , 代入上式验算。设 $t = 103.9^{\circ}\text{C}$

$$\log P_A^0 = 6.906 - \frac{1211}{103.9 + 220.8} = 3.176$$

$$P_A^{\circ}=1501\text{mmHg}$$

$$\log P_B^{\circ}=6.955-\frac{1345}{103.9+219.5}=2.796$$

$$P_B^{\circ}=625.3\text{mmHg}$$

$$\frac{P-P_B^{\circ}}{P_A^{\circ}-P_B^{\circ}}=\frac{800-625.3}{1501-625.3}=0.20$$

假设正确，即溶液的泡点为 103.9°C 。

按式(6-6)可求得平衡气相的组成为

$$y_A=\frac{p_A}{P}=\frac{P_A^{\circ}x_A}{P}=\frac{1501\times 0.20}{800}=0.375$$

(二) 双组分理想物系的平衡相图

1. 沸点—组成图

蒸馏操作通常在一定的外压下进行，溶液的沸点随组成而变。因此，在总压 P 一定的条件下，将互成平衡的气、液相组成与沸点 t 的关系，在直角坐标中标绘成如图6-1所示的曲线，称为沸点—组成图，也可称为 $t\sim x\sim y$ 图。溶液的沸点—组成图是分析蒸馏原理的理论基础。

图6-1为总压 $P=101.33\text{kPa}$ 下，苯-甲苯混合液的沸点—组成图。图中以温度 t 为纵坐标，以液相组成 x 或气相组成 y (均以易挥发组分的摩尔分率表示)为横坐标。图中有两条曲线，上方曲线为 $t\sim y$ 线，表示混合液的沸点和与液相平衡的气相组成 y 之间的关系，此曲线称为饱和蒸气线。下方曲线为 $t\sim x$ 线，表示混合液的沸点和平衡液相组成 x 之间的关系，此曲线称为饱和液体线。上述两条曲线将 $t\sim x\sim y$ 图分成了三个区域。饱和液体线以下的区域代表未沸腾的液体，称为液相区(也称为冷凝区)；饱和蒸气线以上区域代表过热蒸气，称为过热蒸气区；两条曲线所包围的区域表示气、液两相同时存在，称为气液共存区。

若将温度为 t_1 、组成为 x_1 (图中点 A 所示)的混合液加热，当温度升高到 t_2 (点 J)时，溶液开始沸腾，此时产生第一个气泡，相应的温度称为泡点温度，因此饱和液体线又称为泡点线。同理，若将温度为 t_4 、组成为 y_1 (点 B)的过热蒸气冷却，当温度降到 t_3 (点 H)时，混合蒸气开始冷凝产生第一滴液体，相应的温度称为露点温度，因此饱和蒸气线又称为露点线。

通常， $t\sim x\sim y$ 关系的数据由实验测定。对于理想溶液，也可用纯组分的饱和蒸气压数据按拉乌尔定律及理想气体分压定律进行计算。

〔例6-2〕 苯(A)和甲苯(B)的饱和蒸气压和温度的关系数据如本例附表1所示。试

根据表中数据作 $P=101.33\text{kPa}$ 下，苯-甲苯混合液的 $t\sim x\sim y$ 图。该溶液可视为理想溶液。

解：因苯-甲苯溶液为理想物系，故可应用式(6-3)和式(6-6)，即可按以下两式进行计算：

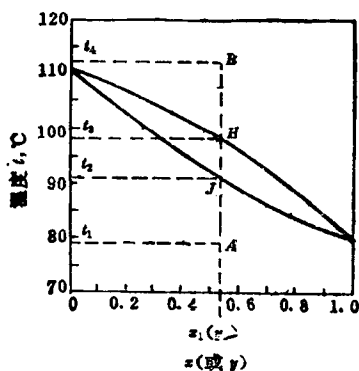


图 6-1 苯-甲苯混合液的 $t\sim x\sim y$ 图

〔例6-2〕附表 1

温 度, °C	80.1	85	90	95	100	105	110.6
P_A^0 , kPa	101.33	116.9	135.5	155.7	179.2	204.2	240.0
P_B^0 , kPa	40.0	46.0	54.0	63.3	74.3	86.0	101.33

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (\text{a})$$

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P} \quad (\text{b})$$

由于总压 P 为定值,故可任选一温度 t ,查得该温度下各纯组分的饱和蒸气压 P_A^0 、 P_B^0 ,再由(a)式计算出液相组成 x_A ,即为标绘 $t \sim x$ 线的一个数据点;同时可由(b)式算出气相组成 y_A ,即为标绘 $t \sim y$ 线的一个数据点。以 $t=100^\circ\text{C}$ 时为例,计算过程如下:

$$x_A = \frac{101.33 - 74.3}{179.2 - 74.3} = 0.258$$

$$y_A = \frac{179.2 \times 0.258}{101.33} = 0.456$$

依此类推,其他温度下的计算结果列于本例附表2中。

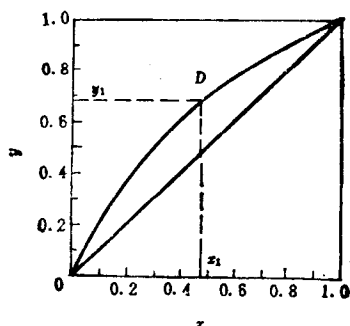
〔例6-2〕附表 2

t , °C	80.1	85	90	95	100	105	110.6
x mol%	1.000	0.780	0.581	0.411	0.258	0.130	0
y mol%	1.000	0.900	0.777	0.632	0.456	0.262	0

根据以上计算结果,可标绘如图6-1所示的 $t \sim x \sim y$ 图。

2. $y \sim x$ 图

在蒸馏计算中,一般常利用气液平衡数据作出 $y \sim x$ 图,它表示在一定总压、不同温度

图 6-2 苯-甲苯混合液的 $y \sim x$ 图

下互成平衡的气液两相组成 y 与 x 的关系,也称为平衡曲线图。图6-2为苯-甲苯混合液在 $P=101.33\text{kPa}$ 下的 $y \sim x$ 图,是根据〔例6-2〕附表2中互成平衡的 y 与 x 的数据,以 x 为横坐标、 y 为纵坐标绘制而成。曲线上任意点 D ,表示组成为 x_1 的液相与组成为 y_1 的气相互成平衡,且表示点 D 具有一确定的状态。图中对角线为 $y=x$ 的直线,称为辅助线,供作图时参考用。对于大多数溶液,两相达平衡时, y 总是大于 x ,故平衡线位于对角线上方,平衡线偏离对角线愈远,表示该溶液愈容易分离。

$y \sim x$ 图可以通过 $t \sim x \sim y$ 图作出,许多常见的双组分溶液在常压下实测得的 $y \sim x$ 平衡数据,可从手册中查取。

实验表明,总压对平衡曲线的影响不大。例如,总压变化范围为20~30%时, $y \sim x$ 曲线的变动不超过2%。因此,当总压变化不大时,外压的影响可忽略。但是, $t \sim x \sim y$ 图却随外压变化较大,由此可见蒸馏中使用 $y \sim x$ 图较 $t \sim x \sim y$ 图更为方便。

三、相对挥发度 α

通常以挥发度 v 来描述液体挥发性的。纯组分液体的挥发度可用该液体在一定温度下的饱和蒸气压来表示。而混合液中各组分的挥发性因受其他组分的影响而与纯组分不同,则应以各组分的平衡蒸气分压与其液相摩尔分率的比值来表示,即:

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (6-10)$$

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (6-10a)$$

式中 v_A 、 v_B ——为溶液中A、B组分的挥发度。

混合液中两组分挥发度之比称为相对挥发度,以 α_{AB} 或 α 表示,即:

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (6-11)$$

当气相服从道尔顿分压定律时,上式可改写为:

$$\alpha = \frac{P \cdot y_A/x_A}{P \cdot y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (6-12)$$

式(6-12)表明了相对挥发度的物理意义。它表示气相中组分A、B的浓度比为与之成平衡的液相中两组分浓度比的 α 倍。根据相对挥发度 α 值的大小,可以判断某物系被分离的难易程度。当 $\alpha=1$ 时,气相组成和液相组成相等,称为恒沸物,表明不能用普通蒸馏方法分离;当 $\alpha>1$,表示气相组成中易挥发组分浓度高于与之平衡的液相浓度,可分离。 α 值愈大,愈易分离。

对双组分理想溶液:

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad (6-13)$$

式(6-13)表明,理想溶液中组分的相对挥发度为同温度下两纯组分的饱和蒸气压之比。即理想溶液的相对挥发度仅与各纯组分的性质有关。由于 P_A^0 、 P_B^0 均是温度的函数,因此 α 应随温度而变化,但是 P_A^0/P_B^0 与温度的关系较 P_A^0 、 P_B^0 与温度的关系小得多,故可在操作温度范围内取 α 的几何平均值 α_m 。

对一般双组分溶液,当总压不高时,以 $y_B=1-y_A$, $x_B=1-x_A$,代入式(6-12)并略去下标A可得:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (6-14)$$

上式称为气液平衡方程,当 α 值为已知时,可用该式求得物系达平衡时气液两相中易挥发组分浓度 y_A 与 x_A 的对应关系。

〔例6-3〕 某苯-甲苯蒸馏塔，塔底温度为105℃，塔顶温度为85℃，试求该物系的平均相对挥发度，并计算上列温度下的气液平衡组成。

解：根据式（6-13），利用〔例6-2〕附表1中的饱和蒸气压数据，可计算得：

$$85^{\circ}\text{C时} \quad \alpha_1 = \frac{116.9}{46.0} = 2.54$$

$$105^{\circ}\text{C时} \quad \alpha_2 = \frac{204.2}{86.0} = 2.37$$

故在操作温度范围，平均相对挥发度 $\alpha_m = \sqrt{2.54 \times 2.37} = 2.45$

用气液平衡方程式（6-14）计算所需气液平衡数据：

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.45x}{1 + 1.45x}$$

上列式中的 x 值，可取例〔6-2〕附表2中的数据，即

$$85^{\circ}\text{C时} \quad x = 0.78, \quad y = \frac{2.45 \times 0.78}{1 + 1.45 \times 0.78} = 0.897$$

$$105^{\circ}\text{C时} \quad x = 0.13, \quad y = \frac{2.45 \times 0.13}{1 + 1.45 \times 0.13} = 0.268$$

以上计算结果，与〔例6-2〕附表2相比较，可见理想物系的气液平衡数据，也可用平均相对挥发度求得。

四、非理想物系的气液相平衡

工业生产所遇到的物系大多数为非理想物系。非理想物系大致可分为以下三种情况：

- （1）液相属非理想溶液，气相属理想气体；
- （2）液相属理想溶液，气相属非理想气体；
- （3）气、液两相均为非理想物系。

溶液的非理想性的起因，主要是因异种分子间的作用力不同于同种分子间的作用力，其结果使溶液中各组分的液面平衡分压偏离于拉乌尔定律。其偏差可正可负，相应称为正偏差溶液或负偏差溶液。实际溶液中以正偏差居多。

非理想溶液与理想溶液的平衡分压之比较如图6-3所示。组分在高浓度范围内其平衡分压

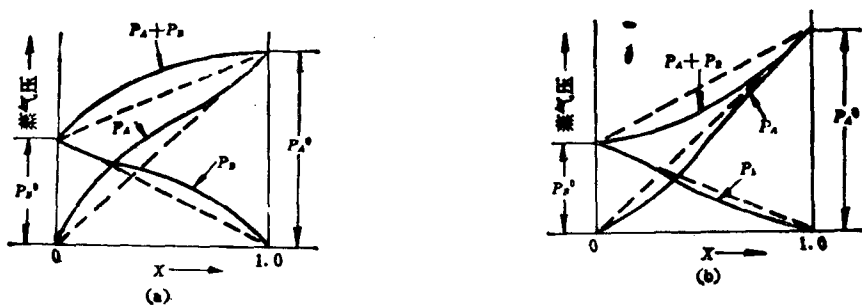


图 6-3 恒定温度下非理想溶液的平衡分压

(a) 正偏差溶液，(b) 负偏差溶液

与理想溶液近似，服从拉乌尔定律；在低浓度范围内，组分的平衡分压大致与液相浓度成正比，这是亨利定律所描述的区域。由此可见，服从亨利定律只说明组分的平衡分压与其液相浓度成正比，并不说明溶液的理想性；服从拉乌尔定律才表明溶液的理想性。

非理想溶液的平衡分压若仍用拉乌尔定律的形式表示，则应引入活度系数进行修正：

$$p_A = P_A^\circ x_A \gamma_A \quad (6-15)$$

$$p_B = P_B^\circ x_B \gamma_B \quad (6-15a)$$

式中 γ_A 、 γ_B 分别为组分 A 、 B 的活度系数。组分的活度系数与组成有关，一般可由热力学关系式及少量实验数据求得。

当蒸馏操作压强不太高，气相仍服从道尔顿分压定律时，此种物系的气液平衡关系为

$$y_A = \frac{P_A^\circ \cdot x_A \cdot \gamma_A}{P} \quad (6-16)$$

对于非理想溶液，若非理想程度不大，其 $t \sim x \sim y$ 图以及 $y \sim x$ 图都与理想溶液的相仿；若非理想程度很大，出现恒沸组成时，其 $t \sim x \sim y$ 图、 $y \sim x$ 图就与理想溶液的完全不同。

当某些溶液具有较大的正偏差时，不同分子间的作用力较相同分子间的小得多，致使溶液在某一组成时，两组分的平衡分压之和出现最大值，因而此种组成溶液的泡点，比两纯组分的沸点都低，系具有最低恒沸点的溶液，例如，图6-4所示为101.33kPa下，乙醇-水二元混合液的沸点-组成图，由图可见其气相线和液相线都有一个最低点 M ，且在这个最低点上，气相线与液相线相重合，该点的乙醇含量为0.894摩尔分率，沸点为78.15℃。在 M 点的左面，气相中的乙醇含量高于液相中的，而在 M 点的右面，气相中的乙醇含量却比液相中的低。恰为0.894摩尔分率的乙醇溶液加热沸腾时，蒸气组成与溶液组成始终相同，沸腾温度也不变化，故称为恒沸物。由于它的沸点比任何浓度的乙醇-水溶液的沸点都低，故称它为具有最低恒沸点的恒沸物，简称最低恒沸物。图6-5是对应于图6-4的 $y \sim x$ 图，图中 $y \sim x$ 线与对角线间有一个交点 M ，此点即为最低恒沸物。显然， M 点处 $y=x$ ，相对挥发度 $\alpha=1$ ，故利用一般蒸馏方法不能使恒沸物分离，而应采用特殊方法使其分离。

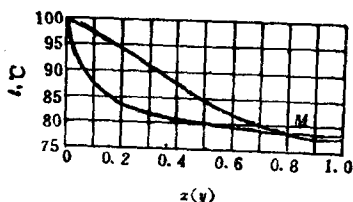


图 6-4 乙醇-水溶液的 $t \sim x \sim y$ 图

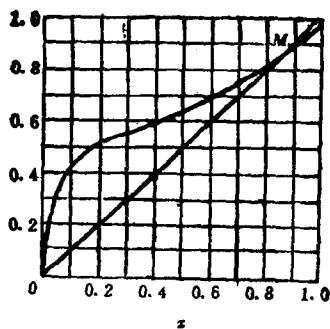


图 6-5 乙醇-水溶液的 $y \sim x$ 图

此外还有一类负偏差物系，该类溶液中相异分子间吸引力较相同分子间的大，使组分的平衡分压较之理想溶液的低，沸点则比理想溶液的高。若两组分子间的吸引力很强，产生

很强的负偏差，此时溶液的蒸气压会出现极小值，沸点则出现极大值，与此相应的混合液称为具有最高恒沸点的恒沸物。氯仿-丙酮溶液即属这类物系，图6-6和图 6-7是它的 $t \sim x \sim y$ 图和 $y \sim x$ 图。图中 M 点为含氯仿0.65摩尔分率时的具有最高恒沸点的恒沸物，其恒 沸点为 64.5°C 。

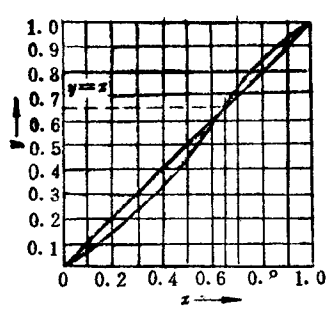


图 6-6 氯仿-丙酮溶液的 $t \sim x \sim y$ 图

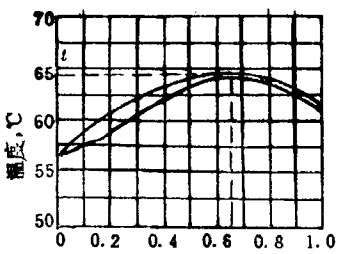


图 6-7 氯仿-丙酮溶液的 $y \sim x$ 图

值得注意的是：对理想系统的 $t \sim x \sim y$ 图，总压的改变只是使整个曲线上下移动（即 沸腾或冷凝温度相应改变），液相线和气相线间

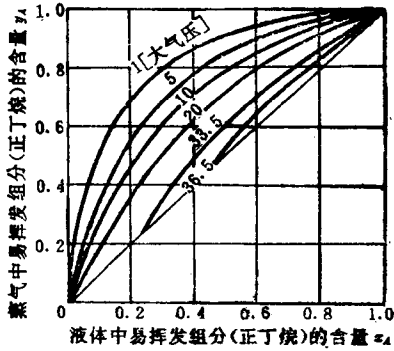


图 6-8 压强对正丁烷-正己烷混合液平衡的影响

距稍有变动，形状却不起明显的变化，一般当总压增大时，液相线与气相线稍靠拢，而 $y \sim x$ 平衡曲线将向对角线靠拢，即相对挥发度 α 值减小，气相组成与液相组成接近，对分离不利。图6-8所示为压强对正丁烷-正己烷物系平衡曲线的影响。在实际蒸馏塔中，塔底至塔顶间由于流体流动阻力所造成的压差，一般对平衡无明显的影响，仍可按操作压强作恒压处理。

对于具有恒沸点的混合液系统，总压的改变可能使恒沸点组成变动。实际测得的压强对乙醇-水恒沸物的影响如下：

压强(kPa)	101.3	50.65	25.33	12.66
恒沸物中乙醇含量（摩尔分率）	0.894	0.915	0.994	0.997

故凡具有恒沸点的混合液，在常压下不能用蒸馏分离时，理论上可用减压或加压蒸馏方法使它分离，不过必须考虑其经济上是否合理。

当气、液两相均为非理想物系时，其平衡常数 K 的确定较为复杂。对于由烷烃、烯烃所构成的混合溶液的气液平衡常数 K 值，可查取 $P-T-K$ 列线图，见图6-9。该列线图是经过 实验测定和理论推算后得到的，由于该图只考虑压强和温度对平衡常数 K 的影响，而忽略了各组分之间的相互影响，故所求得的 K 值与实测值间存在一定的偏差。