

中等专业学校试用教材



化工原理

下 册

王振中 编

化学工业出版社

ISBN 7-5025-0443-5/G·99(课)

定 价 2.70 元

中等专业学校试用教材

化 工 原 理

下 册

王振中 编

化学工业出版社



本书为中等专业学校或同类技校化工工艺各专业、化工机械专业的化工原理课程教材。分上、下两册出版。主要讲述化学工程中单元操作的基础理论。上册包括：绪论、流体流动、流体输送、非均相物系的分离、传热、蒸发；下册内容有：蒸馏、吸收、液-液萃取、干燥、冷冻。全书按180学时编写。石家庄河北化工学校王振中编，中专化工原理教材审稿组审，兰州化工学校张弓主审。

中等专业学校试用教材

化 工 原 理

下 册

王振中 编

责任编辑：李洪勋

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 15 插页 1 字数 354 千字

1987年6月第1版 1990年6月北京第3次印刷

印 数 54,191—99,190

ISBN 7-5025-0443-5/G · 99(课)

定 价 2.70 元

序

本书系根据 1982 年化工部教育司审定的中等专业学校基本有机化工专业、无机化工专业和化工机械专业的教学计划（指导性试行稿）要求，参照 1982 年 11 月全国化工中等专业学校化工原理编审委员会拟定的化工中等专业学校（四年制工艺专业和化工机械专业用）化工原理教学大纲（征求意见稿）编写而成。

本书在体系和内容方面，主要讲述“化学工程学”中基础组成部分化工常用单元操作。内容以基础理论、典型设备的操作原理和化工基本计算为主，设备构造、设计计算等从简。

编写过程中，对基本概念和理论的阐述力求严谨、清楚、主次分明，并重视培养学生的实际应用能力与工程观点。

全书由化工部教育司组织的中专化工原理教材审稿组审定稿。参加最后审定稿工作的有：兰州化工学校张弓，福建化工学校叶永昌，淮南化工设备安装学校管尧彩、吉林化工学校李国浩，陕西化工学校陈守约，张弓主审。本书得以编成，深赖上述同志的积极协助，编者所在的石家庄河北化工学校亦在工作中给予有力支持与方便，陈守约同志对各章习题的选编解答做了大量的工作，对此编者一并深致谢意。

编者学识有限，书中必有不少欠妥或谬误之处，恳请读者提出意见和批评。

石家庄河北化工学校 王振中

1986年元月

下 册 目 录

第六章 蒸 馏

第一节 双组分溶液的气液相平衡.....	1
6-1 相组成的表示法	1
6-2 双组分理想溶液的气液相平衡	4
6-3 挥发度和相对挥发度	6
6-4 双组分非理想溶液的气液相平衡	8
第二节 蒸馏方式.....	9
6-5 简单蒸馏	10
6-6 精 馏	11
第三节 双组分混合液连续精馏的分析和计算.....	17
6-7 精馏塔的全塔物料衡算	17
6-8 精馏塔的操作线方程	18
6-9 理论板层数的求法	26
6-10 实际塔板数和板效率	32
6-11 回流比的影响及其选择	33
6-12 捷算法求理论板层数	36
6-13 填料精馏塔的填料层高度	37
6-14 精馏塔的热量衡算	38
第四节 板式塔.....	41
6-15 板式塔主要类型的结构与特点	41
6-16 板式塔的流体力学特性	47
6-17 板式塔的设计原则	57
第五节 其它蒸馏方式.....	63
6-18 间歇精馏	63
6-19 恒沸精馏与萃取精馏	65
习 题.....	67
本章符号说明.....	69

第七章 吸 收

第一节 吸收的气液相平衡.....	72
7-1 相组成的表示方法	72
7-2 气体在液体中的溶解度	73
7-3 亨利定律	75
7-4 吸收剂的选择	78

第二节 吸收过程的机理与吸收速率	79
7-5 传质的基本方式	79
7-6 吸收过程的机理	80
7-7 吸收速率方程式	82
第三节 吸收塔计算	87
7-8 吸收塔的物料衡算与操作线方程	87
7-9 吸收剂的用量	89
7-10 塔径的计算	94
7-11 填料层高度的计算	94
7-12 板式吸收塔的塔板层数	103
第四节 填料塔	105
7-13 填料塔的构造	105
7-14 填料塔的流体力学特性	111
7-15 填料塔的设计原则	115
7-16 填料塔与板式塔的比较	117
第五节 脱吸和吸收操作流程	118
7-17 脱吸	118
7-18 吸收操作流程	118
第六节 吸收系数	120
7-19 总吸收系数的测定	121
7-20 吸收系数的经验式	121
习 题	122
本章符号说明	124
第八章 液-液萃取	
第一节 液-液萃取的基本原理	127
8-1 液-液相平衡	127
8-2 萃取过程在三角形相图上的图示	135
8-3 萃取剂的选择	136
第二节 萃取操作的流程和计算	138
8-4 单级萃取	138
8-5 多级错流萃取	143
8-6 多级逆流萃取	146
第三节 萃取设备	153
8-7 混合-澄清萃取设备	153
8-8 塔式萃取设备	155
习 题	158
本章符号说明	161
第九章 干 燥	
第一节 湿空气的性质和湿度图	163

9-1 湿空气的性质	163
9-2 湿空气的 $T-H$ 图	169
9-3 湿空气的增湿和减湿	174
第二节 干燥器的物料衡算和热量衡算	175
9-4 湿物料中含水量的表示方法	175
9-5 物料衡算	175
9-6 热量衡算	177
9-7 空气通过干燥器时的状态变化	178
9-8 干燥器的热效率和干燥效率	180
第三节 干燥过程的机理	183
9-9 物料中的平衡水分和物料中水分的分类	183
9-10 固体物料的干燥机理	185
9-11 干燥速率及其影响因素	186
9-12 干燥曲线和干燥速率曲线	187
第四节 干燥器	191
9-13 干燥器的结构和特点	191
习 题	196
本章符号说明	197
第十章 冷 冻	
第一节 冷冻操作的物理基础	198
10-1 逆卡诺循环——理想冷冻循环	198
10-2 冷冻系数	199
10-3 温熵图	200
第二节 蒸气压缩冷冻机工作过程	202
10-4 理想蒸气压缩冷冻机	202
10-5 实际蒸气压缩冷冻机	203
第三节 蒸气压缩冷冻机的计算	205
10-6 冷冻能力(制冷量)	206
10-7 冷冻循环的计算	207
第四节 多机蒸气压缩冷冻机和复迭式冷冻机	210
10-8 多级蒸气压缩冷冻机	210
10-9 复迭式冷冻机	211
第五节 冷冻剂和载冷体	212
10-10 冷冻剂	212
10-11 载冷体(冷媒)	214
第六节 蒸气压缩冷冻机的装置	215
10-12 压缩机、冷凝器、蒸发器和节流阀	215
习 题	217
本章符号说明	217

下册习题参考答案.....	219
附 录.....	222
1. 某些二元物系在 101.3 kN/m^2 (绝压) 下的气液平衡组成.....	222
2. 有机液体的表面张力共线图.....	223
3. 某些气体在水中的亨利系数 E 值, kN/m^2	225
4. 气体的自扩散系数 ($P=101.3 \text{ kN/m}^2$)	226
5. 某些气体二组分扩散系数 D , cm^2/s	226
6. 某些液体的自扩散系数.....	227
7. 某些液体二组分扩散系数 (稀溶液), cm^2/s	228
8. 几种常用填料的特性数据.....	228
9. 单级氨压缩机工作工况与标准工况产冷量换算系数.....	229
10. 氟利昂—12的物理性质.....	230
11. 几种冷冻剂的物理性质.....	230
12. 氯化钠溶液的物理性质.....	231
13. 氯化钙溶液的物理性质.....	231
14. 氯化钠溶液和氯化钙溶液的比热, kJ/kgK	232
15. 氨的温熵图.....	插页

第六章 蒸 馏

在化学工业生产过程中，常常需要将混合物分离成为较纯净或几乎纯态的物质（组分）。例如，将石油分成汽油、煤油、柴油及重油等馏分作为产品或作为进一步加工的原料；从石油裂解气中分离出乙烯、丙烯、丁二烯。又如用稀乙醇溶液以提纯乙醇；将合成氨原料气中一氧化碳的含量降到 15 ppm 等。这些过程都是基于物质借扩散作用从一相转移到另一相而达到分离目的的。通常将物质在相间的转移过程称为传质过程或分离过程。化工生产中常见的传质过程有蒸馏、吸收、萃取及干燥等单元操作。

蒸馏是分离液体混合物的典型单元操作。这种操作是利用液体混合物中各组分挥发性的不同，或沸点的不同使各组分得到分离的。例如，在容器中将低浓度的乙醇水溶液加热使之部分气化，由于乙醇的挥发性能比水强（即乙醇的沸点比水低），故乙醇较水易于从液相中气化出来。若将上述所得的蒸气冷凝，即可得到乙醇浓度较原来为高的冷凝液，从而使乙醇和水得到初步的分离。通常将沸点低的组分称为易挥发组分，沸点高的组分称为难挥发组分。

蒸馏按操作方式可分为简单蒸馏、精馏及特殊精馏等多种方法。工业中以精馏的应用最为广泛。按操作压力蒸馏可分为常压、加压及减压蒸馏。在一般情况下，多采用常压蒸馏。按被分离混合物中所含组分数目可分为双组分蒸馏及多组分蒸馏。工业生产中以多组分蒸馏为常见。此外按操作是否连续又可分为连续蒸馏和间歇蒸馏。

本章着重讨论常压下双组分连续精馏。

第一节 双组分溶液的气液相平衡

6-1 相组成的表示法

对于混合物中相的组成可以用多种方法表示，现介绍在蒸馏讨论中使用的几种相组成表示方法及其相互换算关系。为了简便起见，假定一相内只包括 A、B 两个组分。

一、质量分率

混合物中某组分的质量与混合物总质量的比值，称为该组分的质量分率，以 x_w 表示之。若该混合物的总质量为 m ，而其中所含组分 A 和 B 的质量分别为 m_A 和 m_B ，则各组分的质量分率分别为

$$x_{w,A} = \frac{m_A}{m}; \quad x_{w,B} = \frac{m_B}{m} \quad (6-1)$$

显然，任一组分的质量分率都小于 1，各组分质量分率之和等于 1，即

$$x_{w,A} + x_{w,B} = 1$$

质量分率乘以 100 % 即得质量百分率。

二、摩尔分率

混合物中某组分的摩尔数与混合物总摩尔数的比值，称为该组分的摩尔分率，以 x 表

示。若该相的总摩尔数为 n ，而其中所含组分 A 和 B 的摩尔数为 n_A 和 n_B ，则各组分的摩尔分率为

$$x_A = \frac{n_A}{n}; \quad x_B = \frac{n_B}{n} \quad (6-2)$$

显然，任一组分的摩尔分率都小于 1，各组分摩尔分率之和等于 1，即

$$x_A + x_B = 1$$

摩尔分率乘以 100% 即得摩尔百分率。

质量分率和摩尔分率可相互换算如下：

设 M_A 和 M_B 分别表示 A 和 B 两组分的分子量。从式 6-1 可知，若 $m=1$ kg，则 A 组分的质量为 $x_{w,A}$ kg，或 $\frac{x_{w,A}}{M_A}$ kmol； B 组分质量为 $x_{w,B}$ kg，或 $\frac{x_{w,B}}{M_B}$ kmol。于是，由摩尔分率的定义可得

$$x_A = \frac{\frac{x_{w,A}}{M_A}}{\frac{x_{w,A}}{M_A} + \frac{x_{w,B}}{M_B}}; \quad x_B = \frac{\frac{x_{w,B}}{M_B}}{\frac{x_{w,A}}{M_A} + \frac{x_{w,B}}{M_B}} \quad (6-3)$$

又由式 6-2 可知，若 $n=1$ kmol，则 A 组分有 x_A kmol 其质量为 $M_A x_A$ kg； B 组分有 x_B kmol 其质量为 $M_B x_B$ kg。于是，由质量分率的定义可得

$$x_{w,A} = \frac{M_A x_A}{M_A x_A + M_B x_B}; \quad x_{w,B} = \frac{M_B x_B}{M_A x_A + M_B x_B} \quad (6-4)$$

式 6-3 和式 6-4 表明了质量分率与摩尔分率之间的换算关系。

三、气体混合物的组成

气体混合物中各组分的组成，除了可用上述方法表示外，还可以用组分的分压和分体积来表示。

根据道尔顿分压定律和气体状态方程式可以证明，理想气体混合物中某一组分的摩尔分率等于该组分的分压与混合气体总压之比，即压力分率；亦等于该组分的分体积与混合气体总体积之比，即体积分率。上述关系可用下式表示：

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{v_A}{V}; \quad y_B = \frac{p_B}{P} = \frac{v_B}{V} \quad (6-5)$$

式中 y_A 、 y_B ——混合气体中 A 、 B 组分的摩尔分率；

P ——混合气体的总压，N/m²；

p_A 、 p_B ——混合气体中组分 A 和 B 的分压，N/m²；

V ——混合气体的总体积，m³；

v_A 、 v_B ——混合气体中组分 A 和 B 的分体积，m³。

以上气体混合物中各组分的摩尔分率用组分的分压或分体积的表示法是按理想气体导出的，但也可用于总压在 1013 kN/m² 以下的各种混合气体。

例 6-1 在乙醇和水的混合液中，乙醇的质量为 15 kg，水为 25 kg。求乙醇和水在混合液中的质量分率、摩尔分率和该混合液的平均分子量。

解：1. 质量分率

按题意 $m_{乙醇}=15$ kg， $m_{水}=25$ kg

由式 6-1 得

$$x_{W, \text{乙醇}} = \frac{m_{\text{乙醇}}}{m} = \frac{15}{15 + 25} = 0.375 \text{ 或 } 37.5\%$$

$$x_{W, \text{水}} = 1 - x_{W, \text{乙醇}} = 1 - 0.375 = 0.625 \text{ 或 } 62.5\%$$

2. 摩尔分率

由式 6-2 及 $M_{\text{乙醇}} = 46 \text{ kg/kmol}$ 、 $M_{\text{水}} = 18 \text{ kg/kmol}$ 得

$$x_{\text{乙醇}} = \frac{n_{\text{乙醇}}}{n} = \frac{n_{\text{乙醇}}}{n_{\text{乙醇}} + n_{\text{水}}} = \frac{\frac{15}{46}}{\frac{15}{46} + \frac{25}{18}} = \frac{0.326}{0.326 + 1.39} = 0.19 \text{ 或 } 19\%$$

或用式 6-3 得

$$x_{\text{乙醇}} = \frac{\frac{x_{W, \text{乙醇}}}{M_{\text{乙醇}}}}{\frac{x_{W, \text{乙醇}}}{M_{\text{乙醇}}} + \frac{x_{W, \text{水}}}{M_{\text{水}}}} = \frac{\frac{37.5}{46}}{\frac{37.5}{46} + \frac{62.5}{18}} = 0.19 \text{ 或 } 19\%$$

$$x_{\text{水}} = 1 - x_{\text{乙醇}} = 1 - 0.19 = 0.81 \text{ 或 } 81\%$$

3. 混合液的平均分子量

由式 1-8

$$\begin{aligned} M_m &= M_{\text{乙醇}} \cdot x_{\text{乙醇}} + M_{\text{水}} \cdot x_{\text{水}} \\ &= 46 \times 0.19 + 18 \times 0.81 \\ &= 8.74 + 14.58 \\ &= 23.32 \text{ kg/kmol} \end{aligned}$$

例 6-2 已知空气中氮和氧的质量百分率分别为 76.7% 和 23.3%，且总压为 101.3 kN/m² 求它们的摩尔分率、体积分率和分压。

解：1. 摩尔分率

按题意 $x_{W, \text{氮}} = 76.7\%$ ； $x_{W, \text{氧}} = 23.3\%$

由式 6-3 得

$$y_{\text{氮}} = \frac{\frac{x_{W, \text{氮}}}{M_{\text{氮}}}}{\frac{x_{W, \text{氮}}}{M_{\text{氮}}} + \frac{x_{W, \text{氧}}}{M_{\text{氧}}}} = \frac{\frac{76.7}{28}}{\frac{76.7}{28} + \frac{23.3}{32}} = 0.79$$

$$y_{\text{氧}} = 1 - y_{\text{氮}} = 1 - 0.79 = 0.21$$

2. 体积分率

由式 6-5 得

$$\frac{v_{\text{氮}}}{V} = y_{\text{氮}} = 0.79$$

$$\frac{v_{\text{氧}}}{V} = 1 - 0.79 = 0.21$$

3. 分压

由式 6-6 得

$$\begin{aligned}\text{氮的分压 } p_{\text{N}} &= P \cdot y_{\text{N}} \\ &= 101.3 \times 0.79 = 80 \text{ kN/m}^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{氧的分压 } p_{\text{O}} &= P \cdot y_{\text{O}} \\ &= 101.3 \times 0.21 = 21.3 \text{ kN/m}^2\end{aligned}$$

6-2 双组分理想溶液的气液相平衡

一、气液相平衡

根据溶液中同分子间作用力与异分子间作用力的差异, 可将溶液分为理想溶液和非理想溶液。依此, 所谓理想溶液, 是指在这种溶液内, 组分 A 、 B 分子间作用力 a_{AB} , 与纯组分 A 的分子间作用力 a_{AA} , 或纯组分 B 的分子间作用力 a_{BB} 相等。反之, 纯组分间作用力 a_{AA} 及 a_{BB} 与组分 A 、 B 分子间作用力 a_{AB} 不相等, 则称该溶液为非理想溶液。实验表明, 当由两个完全互溶的挥发性组分所组成的理想溶液, 其气液平衡关系服从拉乌尔定律, 即在一定温度下平衡时溶液上方蒸气中任一组分 A 的分压, 等于此纯组分在该温度下饱和蒸气压乘以其在溶液中的摩尔分率, 可用下式表示之

$$p = P^\circ x \quad (6-6)$$

式中 p ——溶液上方某组分的平衡分压, N/m^2 ;

P° ——在当时温度下该纯组分的饱和蒸气压, N/m^2 ;

x ——溶液中组分的摩尔分率。

对于由 A (易挥发组分) 和 B (难挥发组分) 所组成的理想溶液而言, 当溶液上方平衡总压力为 P ($P = p_A + p_B$) 时, 在组分 A 的沸点与 B 的沸点温度范围内存在下列关系

$$\text{对 } A \text{ 组分: } p_A = P^\circ_A x_A$$

$$\text{对 } B \text{ 组分: } p_B = P^\circ_B x_B = P^\circ_B (1 - x_A)$$

$$\text{所以总压} \quad P = p_A + p_B = P^\circ_A x_A + P^\circ_B (1 - x_A)$$

$$\text{整理得} \quad x_A = \frac{P - P^\circ_B}{P^\circ_A - P^\circ_B} \quad (6-7)$$

同时, 溶液上方蒸气的组成 y_A 为

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{P^\circ_A x_A}{P} = \frac{P^\circ_A x_A}{p^\circ_A x_A + P^\circ_B (1 - x_A)} \quad (6-8)$$

式 6-7 与 6-8 就是用饱和蒸气压表示的双组分理想溶液的气液相平衡关系。如已知纯组分的饱和蒸气压, 即可依上述二式求出各温度下相应的 x 、 y 值。应予指出, 气液相平衡关系随操作压力的不同而改变。当操作压力接近常压时, 可采用常压时气液相平衡关系, 误差不大。

例 6-3 今有苯-甲苯混合液, 在 45°C 时沸腾, 外界压力为 20.3 kN/m^2 。已知在 45°C 时纯态苯的饱和蒸气压 $P^\circ_{\text{苯}} = 22.7 \text{ kN/m}^2$, 纯态甲苯的饱和蒸气压 $P^\circ_{\text{甲苯}} = 7.6 \text{ kN/m}^2$ 。试求其气液相的平衡组成。

解: 依式 6-7 可求得在平衡时苯的液相组成

$$x_{\text{苯}} = \frac{P - P^\circ_{\text{甲苯}}}{P^\circ_{\text{苯}} - P^\circ_{\text{甲苯}}} = \frac{20.3 - 7.6}{22.7 - 7.6} = \frac{12.7}{15.1} = 0.84$$

由式 6-8 可求得与 $x_{\text{苯}}$ 相平衡时苯的气相组成

$$y_{\text{苯}} = \frac{P^{\circ}_{\text{苯}} x_{\text{苯}}}{P} = \frac{22.7 \times 0.84}{20.3} = 0.94$$

在平衡时, 甲苯在液相和气相的组成分别为

$$x_{\text{甲苯}} = 1 - x_{\text{苯}} = 1 - 0.84 = 0.16$$

$$y_{\text{甲苯}} = 1 - y_{\text{苯}} = 1 - 0.94 = 0.06$$

严格地说, 理想溶液是不存在的, 但是对于那些性质极相近, 分子结构极相似的组分, 所组成的溶液, 例如苯-甲苯、甲醇-乙醇、丙烷-丁烷、丁烷-异丁烷等都可视为理想溶液。对于非理想溶液的气液平衡关系, 可用修正的拉乌尔定律或实验数据表示。

二、气液平衡相图

1. 温度-组成 ($t-x-y$) 图

蒸馏操作通常是在一定外压下进行, 而且在操作过程中, 溶液的温度随其组成而变, 故恒压下的温度-组成图对蒸馏过程的分析具有实际的意义。苯和甲苯混合液可视为理想溶液, 在总压 $P = 101.3 \text{ kN/m}^2$ 下, 苯和甲苯混合液的温度-组成 ($t-x-y$) 图如图 6-1 所示。图中以温度 t 为纵坐标, 以液相组成 x 或气相组成 y 为横坐标 (如不注明 x 或 y 是哪一种组分时, 总是指易挥发组分的摩尔分率)。图中有两条曲线, 上方曲线为 $t-y$ 线, 表示混合液的温度和平衡气相组成 y 之间的关系, 此线称为饱和蒸气线, 亦称气相线; 下方曲线为 $t-x$ 线, 表示混合液的温度和平衡液相组成 x 之间的关系, 此曲线称为饱和液体线亦称液相线。上述两条曲线将 $t-x-y$ 图分成三个区域。饱和液体线以下区域代表未沸腾的液体, 称为液相区; 饱和蒸气线以上区域代表过热蒸气, 称为过热蒸气区或气相区; 二曲线包围的区域表示气液同时存在, 称为气液共存区域或二相区。

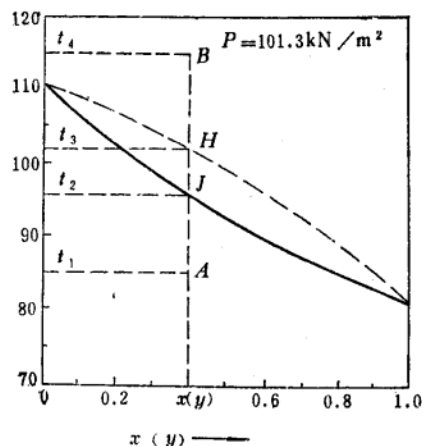


图 6-1 苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图

若将温度为 t_1 、组成为 x_1 (图中 A 点所示) 的混合液加热, 当温度升高到 t_2 (J 点) 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。同样, 若将温度为 t_4 、组成为 y_1 (B 点) 的过热混合蒸气冷却, 当温度降到 t_3 (H 点) 时, 混合气开始冷凝, 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, $t-x-y$ 关系的数据由实验测得。对于理想溶液也可以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进行计算, 如例 6-4 所示。

例 6-4 已知苯 (A) 和甲苯 (B) 的饱和蒸气压和温度关系数据如本题附表 1 所示。试根据表中数据作 $P = 101.3 \text{ kN/m}^2$ 下苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图。此溶液可视为理想溶液。

解: 因苯和甲苯混合液服从拉乌尔定律, 即可依式 6-7 和 6-8 进行计算以 95°C 为例, 计算如下

例 6-4 附表 1

温度, °C	80.1	85	90	95	100	105	110.6
P°_A , kN/m ²	101.3	116.9	135.5	155.7	179.2	204.2	240.0
P°_B , kN/m ²	40.0	46.0	54.0	63.3	74.5	88.0	101.3

$$x = \frac{101.3 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.411$$

$$y = \frac{155.7 \times 0.411}{101.3} = 0.632$$

现将各温度下的计算结果列于下表:

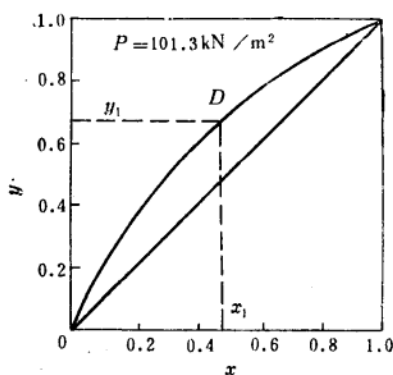
例 6-4 附表 2

t , °C	80.1	85	90	95	100	105	110.6
x	1.000	0.780	0.581	0.411	0.258	0.130	0
y	1.000	0.906	0.777	0.632	0.456	0.261	0

根据以上计算结果, 即可标绘得到如图 6-1 所示的 t - x - y 图。

2. 相平衡 (x - y) 图

蒸馏计算中, 经常应用一定外压下的 x - y 图。图 6-2 为苯-甲苯混合液在 $P=101.3$ kN/m² 下的 x - y 图。图中 x 为横坐标, y 为纵坐标, 图中曲线表示液相组成和与之平衡的气相组成间的关系。例如图中曲线上任意点 D 表示组成为 x_1 的液相与组成为 y_1 的气相互成平衡。图中对角线为 $y=x$ 的直线, 作为计算时的辅助线。对于大多数溶液, 达到平衡时, 气相中易挥发组分 y 的浓度总是大于液相的浓度 x , 故平衡线位于对角线上方。平衡线偏离对角线愈远, 表示该溶液愈易分离。

图 6-2 苯-甲苯混合液的 x - y 图

x - y 图可以通过 t - x - y 图作出, 图 6-2 就是依据图 6-1 上对应的 x 和 y 的数据标绘而成的。许多常见的两组分溶液在常压下实测出的 x - y 平衡数据, 载于物理化学或化工手册中, 以供查用。

应指出, x - y 平衡关系虽然是在恒压下测定的, 但实验也表明, 总压对平衡曲线的影响不大。若总压变化范围为 20~30%, x - y 平衡线的变动不超过 2%。因此在总压变化不大时, 外压影响可以忽略。但是, 当总压的变化较大时 (如 1 倍以上) 就需要考虑它对平衡关系的影响。

6-3 挥发度和相对挥发度

气液平衡关系除了用上述相图表示以外, 还可以用相对挥发度来表示。

挥发度是表示某种液体容易挥发的程度。对于纯液体，通常用其当时温度下的饱和蒸气压来表示。例如，乙醇在 25℃ 时饱和蒸气压为 78.6 kN/m²，又水在 25℃ 时饱和蒸气压则为 31.7 kN/m²，所以乙醇的挥发度较水为大。而溶液中各组分的蒸气压因组分间的相互影响要比纯态时为低，故溶液中各组分的挥发度，则用它在一定温度下蒸气中的分压和与之平衡的液相中该组分的摩尔分率之比来表示，即

$$v_A = \frac{p_A}{x_A}; \quad v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (6-9)$$

式中 v_A, v_B ——组分 A、B 的挥发度；

x_A, x_B ——组分 A、B 在平衡液相中的摩尔分率；

p_A, p_B ——组分 A、B 在平衡气相中的分压，N/m²。

组分挥发度的大小数值，需通过实验测定。在溶液符合拉乌尔定律时，则

$$\begin{aligned} v_A &= \frac{p_A}{x_A} = \frac{P^\circ_A \cdot x_A}{x_A} = P^\circ_A \\ v_B &= \frac{p_B}{x_B} = \frac{P^\circ_B \cdot x_B}{x_B} = P^\circ_B \end{aligned} \quad (6-10)$$

式 6-10 说明对于理想溶液，可以用纯组分的饱和蒸气压来表示它在溶液中的挥发度。

各组分挥发度的差别还可以用其挥发度的相对值来表示，这就是相对挥发度，它表明两组分挥发度之比，以 α 表示。如组分 A 对组分 B 的相对挥发度为

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

当操作压力不高，气相服从道尔顿分压定律时，则上式改写为

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

通常将式 6-12 作为相对挥发度的定义式。相对挥发度的数值通常由实验测得。但对理想溶液，则有

$$\alpha = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} = \frac{P^\circ_A x_A/x_A}{P^\circ_B x_B/x_B} = \frac{P^\circ_A}{P^\circ_B} \quad (6-13)$$

式 6-13 表明，理想溶液中组分的相对挥发度，等于同温度下两纯组分的饱和蒸气压之比。

由式 6-12 可得

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

或

$$\frac{y_A}{1-y_A} = \alpha \frac{x_A}{x_B}$$

由上式解出 y_A ，并略去下标可得

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

式 6-14 是用相对挥发度表示的气液相平衡关系。若 α 为已知时，即可利用式 6-14 求得 x - y 平衡关系，故式 6-14 称为气液平衡方程。

由于纯组分的饱和蒸气压 P°_A 、 P°_B 均为温度的函数，且随温度升高而增大。因此依式 6-13 可知， α 值通常随温度的改变而有不同。但对于遵循拉乌尔定律的混合液，其 α 值随温度的变化是较小的。因此，在蒸馏计算中，常常可以把 α 值取为定值，或取它的平均值，即 $\alpha_m = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ 。 α_1 、 α_2 为操作温度上、下限时的相对挥发度。

从 6-14 可以看出：若 $\alpha > 1$ ，则 $y > x$ 。 α 值愈大，表示平衡时的 y 比 x 大的愈多（在 $0 < x < 1$ 范围内），故愈有利于分离。若 $\alpha = 1$ ，则 $y = x$ ，即表示平衡时气相组成等于液相组成，这表明这种混合液不能用普通蒸馏方法分开。故相对挥发度 α 值的大小，可以用来判断某种混合液能否用普通蒸馏方法分开及其可被分离的难易程度。

例 6-5 利用例 6-4 所给出的苯和甲苯的饱和蒸气压数据，计算温度为 85℃ 和 105℃ 时该溶液的相对挥发度及平均相对挥发度，再求上述温度下的气液平衡组成，并与例 6-4 中的相应值作比较。

解：因为苯-甲苯混合液可视为理想溶液，故相对挥发度可用式 6-13 计算，即

$$\alpha = \frac{P^\circ_A}{P^\circ_B}$$

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

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

$$\text{故平均相对挥发度 } \alpha_m = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \frac{2.54 + 2.37}{2} = 2.46$$

根据计算出的平均相对挥发度 α_m 可用式 (6-14) 计算相应的 x 与 y 值，即

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.46x}{1 + 1.46x}$$

今取例 6-4 中温度为 85℃ 及 105℃ 时 x 对应值。即

$$85^\circ\text{C 时 } y = \frac{2.46 \times 0.78}{1 + 1.46 \times 0.78} = 0.897$$

$$105^\circ\text{C 时 } y = \frac{2.46 \times 0.13}{1 + 1.46 \times 0.13} = 0.269$$

计算结果表明，用平均相对挥发度求得的数据与例 6-4 的结果基本一致。

6-4 双组分非理想溶液的气液相平衡

非理想溶液可分为两大类，即对拉乌尔定律具有正偏差的溶液和对拉乌尔定律有负偏差的溶液。前者混合溶液中相异分子间的吸引力较相同分子间的吸引力为小，分子容易气化，因此，溶液上方各组分的蒸气分压亦较在理想溶液情况时为大；后者混合溶液中相异分子间的吸引力较相同分子间的吸引力为大，分子不易气化，因此，溶液上方各组分的蒸气分压亦较在理想溶液情况时小。但各种实际溶液对拉乌尔定律的偏差程度可能各不相同。例如乙醇-水、丙醇-水等物系是对拉乌尔定律具有很大正偏差溶液的典型例子；而硝酸-水、氯仿-丙酮等物系则具有很大负偏差。