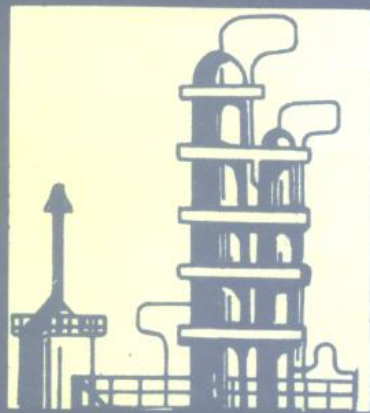


石油化工分离工程

战 树 麟 编



石油工业出版社



石油化工分离工程

战树麟 编
张世家 审

石油工业出版社

(京)新登字 082 号

图书在版编目 (CIP) 数据

石油化工分离工程 / 战树麟编. — 北京: 石油工业出版社, 1994

ISBN 7-5021-1091-7

I. 石… II. 战… III. ①石油化工-分离工程-理论
②石油化工-分离工程-设计 IV. TE6

内 容 提 要

本书主要内容是讨论在石油化工、石油炼制和天然气加工生产中最常见的平衡分离过程的基本原理和设计计算方法。全书包括汽液相平衡、多组分精馏、特殊精馏(萃取精馏、恒沸精馏、溶盐精馏和加盐萃取精馏)、吸收过程、吸附过程和分离过程的节能等六章。每章后面均附有习题。全书注意基本理论及其在工程实际中的应用,内容由浅入深便于自学。

本书可作为高等院校石油化工等有关化工专业的教学用书,亦可供有关生产设计部门的工程技术人员参考之用。

本书由战树麟主编,其中第二章和各章的习题由宋华编写。

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门安华里 2 区 1 号楼)
大庆石油学院庆达激光照排社排版
大庆日报社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 19 印张 470 千字 印 1—1500

1994 年 1 月北京第 1 版 1994 年 1 月第 1 次印刷

定价: 13.00 元

绪 论

分离技术是化工生产的基本过程，在现代化工生产中很难找到没有分离过程的化工企业。通常分离设备占生产设备投资的 50%~90%，分离过程的操作费用对整个生产过程也占有很大的比重。它在提高产品质量和经济效益中起着重要的作用，因此，掌握分离过程的理论和技术是化工技术人员所必不可少的。

分离过程在石油化工、石油炼制、天然气加工、三废处理、制药和食品等工业中都已成为不可缺少的过程。把原料无论分离成中间产品还是最终产品都需要达到一定的纯度。产品的纯度常常是该产品价值的一个重要决定因素。随着生产和科学技术的发展和需要，对产品纯度的要求也越来越高，对分离技术也提出了越来越高的要求，从而也推动了分离技术不断完善和新技术的开发。

分离过程可以分为机械分离和传质分离过程两大类。机械分离过程是指被分离的混合物本身就不是一个均相混合物，只用机械的方法就可以简单的将各相予以分开，相间不发生物质传递现象。例如：过滤、沉降、汽液和汽固的分离等。传质分离过程其特点是相间都有物质传递现象。按传质机理来划分又可分为平衡分离过程和速率控制分离过程两大类。蒸馏、吸收、萃取、吸附等属于平衡分离过程。速率控制分离过程则是依靠传递速率的不同来实现的，是均相传质过程，例如：反渗透、电渗析、扩散渗析等。

本书所讨论的内容主要是传质分离过程中的平衡分离过程。它是利用两相的平衡组成互不相等的原理来实现的，所以平衡分离过程是在非均相中进行物质的传递。它是借助于加入能量分离剂或物质分离剂使操作过程产生第二相。例如：精馏过程是依靠加入热量(能量分离剂)，吸收、萃取过程是靠加入吸收剂或溶剂(物质分离剂)，而萃取精馏和恒沸精馏则是既加入能量又加入物质的混合分离剂的结果。这些操作过程都是使混合物中各组分由于具有不同的分离性能，致使从混合物相进入到另一相中从而达到分离的目的。一般来说，达到相同的分离效果，采用能量分离剂比采用物质分离剂能量消耗要低，因为在使用物质分离剂的过程中引入了另一个组分，此组分又必须从一个产品中除去进行再生循环使用。但是有些混合物，如相对挥发度很小或相对挥发度等于 1 的物系，只靠加入能量分离剂进行分离无论其设备投资还是能量消耗都将是巨大的，甚至是不可能实现的。

相平衡理论是平衡分离过程的理论基础，它表达了平衡分离过程中物质在两相间传递的理论极限值。它对理解和掌握分离过程的理论是非常重要的。本书在研究讨论各分离过程之前，首先讨论了溶液相平衡的理论，对各分离过程所涉及的相平衡理论，从工程实际出发予以系统的叙述，为以后各章打下基础，在以后各章的分离过程中，再进而结合自身的工程实际作进一步的应用。

当今能源问题已渗透到社会生活的各个方面，与人类的文明和社会的发展一直紧密地联系在一起，而且随着工业生产的高度发展，能源消耗也迅速的增长。节能已成为世界性的课题。在自然界中，不同物质可以均匀的混合，是自发过程，而把混合物分离成两个或多个比较纯的物质则外界必须对物系做功，即输入能量才能完成。分离过程的能量消耗占化工生产中较大的比重，如何减少分离过程的能耗提高热力学效率，已是人们所关心的问题。本书就分离技术的节能问题作为单独一章进行了理论上的阐述和系统的讨论。

本书内容是在已掌握物理化学、化工热力学和化工原理知识的基础上，对石油化工生产中常见的分离方法作进一步研究和讨论。内容是以多组合物系为对象，密切结合工程实际作了系统的叙述。希望能通过对该书的学习，使读者能够掌握各种分离技术的基本理论、设计计算方法，提高分析、解决分离技术中的工程实际问题的能力。

目 录

| | |
|--------------------------------------|----|
| 绪论 | |
| 第一章 汽液相平衡 | 1 |
| 第一节 纯物质的蒸汽压 | 1 |
| 一、克劳修斯—克拉贝龙 (Clausius-Clapeyron) 方程式 | 1 |
| 二、考克斯图 (Cox Chart) | 2 |
| 三、安托因 (Antoine) 方程 | 3 |
| 第二节 二元系汽液相平衡关系 | 3 |
| 一、亨利定律 (Henry's Law) | 4 |
| 二、拉乌尔定律 (Raoult's Law) | 4 |
| 三、理想溶液及其相图 | 4 |
| 四、二元完全互溶物系及其相图 | 6 |
| 五、部分互溶的二元物系 | 11 |
| 六、完全不互溶的二元物系 | 12 |
| 第三节 液相活度系数 | 14 |
| 一、过剩自由焓 | 14 |
| 二、液相活度系数的一些模型 | 16 |
| (一) 伍尔 (Wohl) 模型 | 16 |
| (二) 局部组成的概念和威尔逊方程 | 23 |
| (三) NRTL 方程 (Non-Random Two Liquid) | 27 |
| (四) UNIQUAC 方程 | 28 |
| (五) UNIFAC 模型 | 30 |
| 三、端值常数的确定 | 34 |
| 四、活度系数与压力、温度的关系 | 40 |
| 第四节 各类相图的热力学关系 | 41 |
| 附表 | 45 |
| 习题 | 48 |
| 参考文献 | 49 |
| 第二章 多组分精馏 | 50 |
| 第一节 设计变量 | 50 |
| 第二节 单级平衡分离过程 | 57 |
| 一、泡点和露点的计算 | 57 |
| 二、部分汽化和部分冷凝计算 | 64 |
| 三、绝热闪蒸过程 | 66 |
| 第三节 极限条件、简捷法 | 72 |
| 一、最少理论板数 (N_m) | 72 |
| 二、最小回流比 (R_m) | 75 |
| 三、简捷法求理论塔板数 | 79 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 第四节 逐板计算法 | 84 |
| 第五节 复杂精馏塔的逐次逼近法 | 89 |
| 一、数学模型的建立 | 90 |
| 二、三对角矩阵法求解 x_{ji} | 93 |
| 三、 θ 法契合 | 95 |
| 四、求各板的温度和汽、液相流率 | 96 |
| 第六节 流程方案及选择 | 97 |
| 习题 | 101 |
| 参考文献 | 104 |
| 第三章 特殊精馏 | 105 |
| 第一节 三元系汽液平衡相图 | 105 |
| 第二节 萃取精馏及其计算 | 109 |
| 一、萃取精馏的基本原理 | 110 |
| 二、萃取剂的选择 | 113 |
| 三、萃取精馏的流程 | 115 |
| 四、萃取精馏塔的特点 | 116 |
| 五、萃取精馏过程的计算 | 121 |
| 第三节 恒沸精馏及其计算 | 128 |
| 一、恒（共）沸物的形成条件及特性 | 128 |
| 二、恒沸剂的选择和用量 | 133 |
| 三、恒沸精馏的流程 | 136 |
| 四、恒沸精馏的计算 | 138 |
| 五、恒沸精馏与萃取精馏的比较 | 145 |
| 第四节 溶盐精馏和加盐萃取精馏 | 146 |
| 一、溶盐精馏 | 146 |
| 二、加盐萃取精馏 | 147 |
| 习题 | 153 |
| 参考文献 | 155 |
| 第四章 吸收过程 | 156 |
| 第一节 多组分吸收过程的计算 | 157 |
| 一、吸收因子 | 158 |
| 二、近似算法 | 160 |
| 三、逐板计算法 | 170 |
| 四、吸收操作过程的影响因素和强化 | 177 |
| 五、吸收塔的效率 | 179 |
| 第二节 解吸过程 | 180 |
| 一、解吸的方式 | 180 |
| 二、解吸过程的计算 | 182 |
| 第三节 吸收解吸（精馏）塔 | 183 |

| | |
|---|-----|
| 一、吸收解吸（精馏）塔的特点..... | 183 |
| 二、吸收解吸（精馏）塔的计算..... | 184 |
| 第四节 非等温吸收过程 | 192 |
| 一、绝热吸收..... | 193 |
| 二、非绝热吸收..... | 197 |
| 第五节 化学吸收 | 200 |
| 一、化学反应在吸收过程中的作用..... | 200 |
| 二、化学吸收过程的分类..... | 201 |
| 三、化学吸收的吸收速率..... | 202 |
| 四、化学吸收过程的计算..... | 213 |
| 习题 | 221 |
| 参考文献 | 223 |
| 第五章 吸附过程 | 224 |
| 第一节 吸附现象和吸附剂 | 224 |
| 一、吸附现象..... | 224 |
| 二、物理吸附与化学吸附..... | 225 |
| 三、吸附剂..... | 225 |
| 四、吸附剂的再生..... | 228 |
| 第二节 吸附平衡和吸附速率 | 229 |
| 一、吸附平衡..... | 229 |
| 二、吸附速率..... | 238 |
| 第三节 固定床吸附分离及计算 | 241 |
| 一、固定床吸附器..... | 241 |
| 二、吸附负荷曲线和透过曲线..... | 241 |
| 三、吸附等温线对吸附波的影响..... | 244 |
| 四、固定床吸附器的计算..... | 245 |
| 第四节 移动床和模拟移动床吸附分离 | 250 |
| 一、移动床吸附分离过程及设备..... | 250 |
| 二、移动床吸附分离的计算..... | 251 |
| 三、模拟移动床吸附分离..... | 260 |
| 第五节 吸附分离技术的进展 | 265 |
| 一、变压吸附法 (Pressure Swing Adsorption)..... | 265 |
| 二、热参数泵法 (Thermal Parametric Pumping)..... | 266 |
| 三、浆液吸附法..... | 267 |
| 习题 | 268 |
| 参考文献 | 269 |
| 第六章 分离过程的节能 | 270 |
| 第一节 分离过程的最小功 | 270 |
| 一、理想气体混合物..... | 271 |

| | |
|---------------------|-----|
| 二、低压下液体混合物 | 272 |
| 第二节 净功耗和热力学效率 | 275 |
| 第三节 精馏过程的节能途径 | 279 |
| 一、提高过程的可逆性 | 280 |
| 二、改进操作方案和条件 | 281 |
| 三、多效精馏 | 283 |
| 四、热泵在精馏中的应用 | 288 |
| 习题 | 289 |
| 参考文献 | 291 |

第一章 汽液相平衡

尽管溶液相平衡的理论在物理化学、化工热力学中都曾做过比较详细的论述，但它们都是从自身的学科体系研究的。本章再一次提出汽液相平衡的问题，是因为它是分离过程的基础。在传质分离过程的研究和设计中，相平衡数据是最重要的基本数据，它是衡量分离过程的极限。本章所讨论的内容将紧紧围绕石油化工分离过程中工程实际的需要，以便深刻的理解分离过程中有关汽液传质的内在规律，并力求简单直观的表达。至于有关溶液相平衡的详细论述，以及各种热力学性质的比较复杂的表达式，已不属本章的内容，可参阅有关热力学专著。

第一节 纯物质的蒸汽压

在一定的温度下，把液态纯物质放在密闭容器内，与其蒸汽保持平衡的气相压力称为该物质的饱和蒸汽压简称蒸汽压。它仅是温度的函数，在一定温度下某物质的蒸汽压为定值，液体的蒸汽压随温度的升高而急剧增大，但二者并非直线关系。当液体的饱和蒸汽压等于外界压力时，液体开始沸腾，此时的温度称为沸点。所以液体的沸点是随外压的改变而不同。

一、克劳修斯-克拉贝龙 (Clausius-Clapeyron) 方程式

关于纯液体的蒸汽压和温度的关系是在 1834 年由克拉贝龙发现，并于 1850 年由克劳修斯进行热力学推导而得到有名的克劳修斯-克拉贝龙方程式：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_G - V_L)} \quad (1-1)$$

式中 ΔH ——在绝对温度 T 下的摩尔蒸发潜热；
 P ——压力；
 T ——温度 K ；
 V_G ——蒸汽的摩尔体积；
 V_L ——液体的摩尔体积。

该式在理论上是严密的，在应用上做如下的假定，可得其近似式。

(1) 除非是在极高的压力和高温下，一般液体的摩尔体积与蒸汽的摩尔体积相比可以忽略，因此

$$V_G - V_L \approx V_G$$

(2) 液体的饱和蒸汽压一般不大，汽体可近似的看成理想气体，即

$$PV_G = RT$$

(3) 在温度变化不大时， ΔH 可看作常数。

在以上三点假定下，式 (1-1) 变为：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_G} = \frac{\Delta H}{RT^2} P \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (1-1a)$$

积分上式可得：

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C'$$

$$\lg P = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C \quad (1-2)$$

$\lg P$ 与 $(1/T)$ 作图为一一直线关系。此近似式在常温附近能很好地与实测值相吻合，即使在较宽的温度范围也只稍有偏离，但在临界温度附近则不能吻合，因此时对上述的三点假定已不成立。将式(1-1a)进行定积分，可得：

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1-3)$$

若已知 ΔH 、 T_1 、 P_1 则可计算出另一温度 T_2 下的蒸汽压 P_2 ，或另一平衡外压 P_2 下的沸点 T_2 。而若已知两个温度下的蒸汽压，则可计算出蒸发潜热 ΔH 。

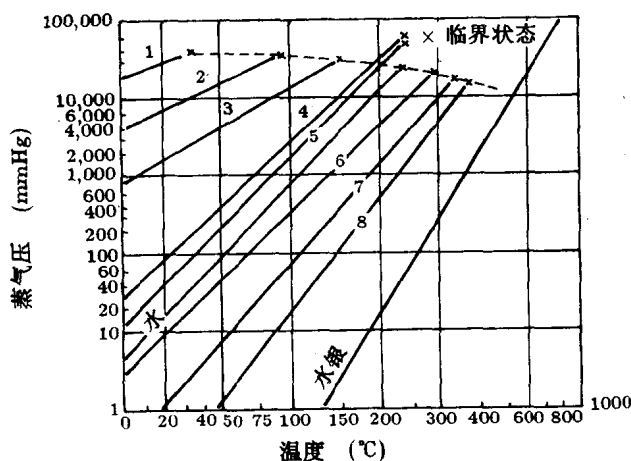
上近似式在工程应用上常用如下形式。

$$\lg P = A - \frac{B}{T} \quad (1-4)$$

式中 T ——绝对温度。

如果已知某物质两个温度下的蒸汽压 P_1 、 P_2 便可求出常数 A 、 B ，从而可算出任一温度下的蒸汽压。但这类近似式在较大的温度范围其误差增大。为了在较大的温度范围内仍然在图上为直线，因而采用各种办法予以修正。

二、考克斯图 (Cox Chart)



- 1- 乙烷 2- 丙烷 3- 丁烷 4- 甲醇
5- 乙醇 6- 辛烷 7- 癸烷 8- 十二烷

图 1-1 考克斯图

以对数坐标为纵轴表示蒸汽压，在图的中央位置从左下角向右上角引一条 45° 角的直线，选一基准物质（一般用水），利用此直线表示出该物质的蒸汽压和温度的关系，从而得到横坐标上的温度数值。例如水在 100°C 的蒸汽压 760mmHg ，由纵轴 760 点引水平线与基准线相交，然后从交点引垂线至横轴即为 100°C ，这样就可以根据水的蒸汽压和温度的关系在横轴上标出温度坐标。用此特殊的温度坐标就可以作出任意物质的蒸汽压与温度在较大的范围内呈一直线关系，因此，如果已知某物质在二个

温度下蒸汽压的实测值，连接此两点的直线便可在图上求得任意温度下的蒸汽压，图 1-1 便是按此方法绘制的考克斯图。

考克斯图发表于 1923 年，其蒸汽压与温度的关系在 1925 年被人用下述关系式所描述：

$$\lg P = A - \frac{B}{t + 230} \quad (1-5)$$

也就是说考克斯图中的温度坐标为 $1/(t + 230)$ 。它要比克拉贝龙近似式

$$\lg P = A - (B/T)$$

中 $T = t + 273$ 在图中的线性更好。

在考克斯图中像烷烃、醇类、脂肪酸类的同族液体的蒸汽压线在高温高压下分别集结于一点，所以可利用此点在仅知一个温度下的蒸汽压值，便可得出该物质的蒸汽压与温度的直线关系。

三、安托因 (Antoine) 方程

计算液体蒸汽压的关系式曾广泛被人们所研究，并提出各种各样的方程式，精度越高越复杂。1888年安托因提出简单且具有一定精度的方程式

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t} \quad (1-6)$$

该式是三常数方程式，许多物质的常数 A 、 B 、 C 都已被求出并载于有关热力学手册中。它比克拉贝龙方程的各种近似式更加精确且适应的温度范围也更广。一般说来压力范围在 $10 \sim 1500 \text{ mmHg}$ 的蒸汽压，安托因方程相当成功，在 1500 mmHg 以上，该式计算的蒸汽压一般偏低。在应用该式时值得注意的是有的用绝对温度 T ，也有的用自然对数，这在应用手册查 A 、 B 、 C 常数时需特别注意。

蒸汽压是热力学中一个重要性质，一直被人们所研究并提出各种关联式，这在有关热力学著作中随处可见，这里不再赘述。

第二节 二元系汽液相平衡关系

我们所研究的分离过程是建立在平衡级概念基础上的。根据相平衡的原理，当相变化达到平衡时，就是分离的相对极限，研究相平衡就是要了解在给定条件下相变化的方向和限度，这对选择适宜的分离操作条件和进行分离设备的设计都是非常重要的，所以，相平衡是各种分离过程的基础。

对于汽液接触系统来说，液体分子不断蒸发，汽相分子不断凝结，如果是两种不同的物质，一般它们的凝结和蒸发的速率是不同的。在达到平衡之前，液体和汽相是在不同的温度和压力下且摩尔分率不同。当达到平衡时两相的温度、压力和摩尔分率停止变化。尽管从微观上看分子是在不断的蒸发和凝结，但每种物质的凝结速率与蒸发速率相等，从宏观上看，此时的压力、温度和组成不再变化。

平衡状态可以分成热量的、机械的和化学位的平衡，在热平衡中热量传递停止，两相温度相等。在机械平衡中汽相和液相之间的力达到平衡，这意味着压力相等。即：

$$T_{\text{液}} = T_{\text{汽}} \quad P_{\text{液}} = P_{\text{汽}}$$

在相平衡中任一物质的蒸发速度恰好等于其凝结速度，所以其摩尔组成不变，但通常汽液两相的组成并不相等，否则就不能达到分离的目的。

在恒温恒压条件下，两相中任一组分的化学位以 μ_i 表示时，当有微量 dn_i 物质从汽相转移到液相，将使汽相的自由焓改变了 dG^V ：

$$dG^V = -\mu_i^V dn_i^V$$

而使液相的自由焓改变了 dG^L ：

$$dG^L = \mu_i^L dn_i^L$$

整个物系自由焓的总变化应等于两相中自由焓变化的总和。即：

$$dG = dG^V - dG^L = -\mu_i^V dn_i^V - \mu_i^L dn_i^L \quad (1-7)$$

当物系处于平衡状态时， $dG = 0$ ，故

$$\begin{aligned} \mu_i^V dn_i^V &= \mu_i^L dn_i^L \\ \mu_i^V &= \mu_i^L \end{aligned} \quad (1-8)$$

说明任一物质在汽液两相中同时并存的平衡条件是该物质在两相中的化学位相等，同理可证明对多相系统的相平衡条件为任一组分在各相中的化学位相等。

一、亨利定律 (Henry's Law)

亨利于 1803 年根据实验总结出对非电解质稀溶液中的溶质 A，当达到平衡时其液面上的平衡分压与液相中摩尔浓度成正比。

$$P_A = H_A x_A \quad (1-9)$$

H_A 称亨利系数，它随温度、压力、溶液的种类不同而不同，由于压力对其影响很小，它的数值是在恒温下由实验测定的。亨利定律仅适用于浓度很低的稀溶液中的溶质。

二、拉乌尔定律 (Raoult's Law)

1886 年拉乌尔根据大量实验数据发现，当平衡时稀溶液中溶剂的蒸汽分压 P_A 等于纯溶剂在此温度下的饱和蒸汽压 P_A^0 与其溶液中摩尔浓度 x_A 的乘积，即：

$$P_A = P_A^0 x_A \quad (1-10)$$

拉乌尔定律适用于稀溶液中的溶剂。

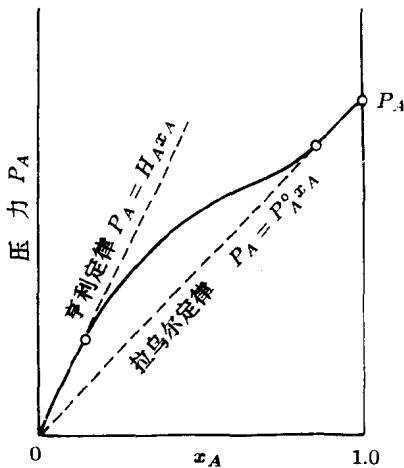


图 1-2 蒸汽分压与浓度的关系

从拉乌尔定律和亨利定律可知溶液的一个很重要的性质是在一定的温度下，它的蒸汽压不仅与溶液的本性有关，还与溶液的浓度有关，如图 1-2 所示。至于浓度多稀才算稀溶液，这取决于溶质和溶剂的性质。有机化合物的同系物或同分异构体的混合物几乎在全部浓度范围内都适用于拉乌尔定律。实验还证明，在稀溶液中溶质若服从亨利定律，则溶剂必服从拉乌尔定律。

三、理想溶液及其相图

现假想一液体混合物中的各组分，在全部浓度范围内都遵循拉乌尔定律，则此溶液称为理想溶液。对这样的溶液，亨利定律和拉乌尔定律是一致的，其亨利常数 H_A 即为该组分在此温度下的饱和蒸汽压 P_A^0 。显然，对理想溶液的蒸汽压曲线在全部浓度范围内为一直线。

实际上这样的理想溶液是不存在的。然而分子结构和形状相类似的非极性物质的混合物具有接近理想溶液的性质。例如象丙烷、丁烷和戊烷构成的混合物或者由苯、甲苯、二甲苯物系那样的碳氢化合物的同系物所构成的混合液，可看作理想溶液。而对于那些分子间相互作用力大的物系如水—乙醇，或者电解质溶液等则不能看作理想溶液。理想溶液所具有的性质称为理想特性，主要有：

(1) 体积的加和性：各组分混合时溶液的总积等于各组分原有体积之和。体积既不膨胀也不收缩。

(2) 溶液在混合或稀释时没有热效应，既不放热也不吸热。

(3) 同类分子间与异类分子间的相互作用力相等，不产生缔合和氢键等现象。

(4) 在全部浓度范围内，各组分都严格的遵循拉乌尔定律。

对二元系的汽液平衡，根据相律可知其自由度 $F = 2$ 。如果固定温度，其总压和各组分的分压与组成的关系可在平面上绘制而得如图 1-3 所示。由拉乌尔定律可知：

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

总压：

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B = P_A^\circ x_A + P_B^\circ (1 - x_A) \\ &= P_B^\circ + (P_A^\circ - P_B^\circ) x_A \end{aligned} \quad (1-11)$$

所以，理想溶液的总压和各组分的分压与液相组成都成直线关系。溶液蒸汽总压与液相组成的关系线称液相线或泡点线。因蒸汽压不大，蒸汽可看成理想气体混合物，故可应用道尔顿分压定律：

$$P_A = P y_A \quad (1-12)$$

当汽液两相平衡时，溶液上组分 A 的分压由拉乌尔定律可得：

$$P_A = P_A^\circ x_A$$

故：

$$\begin{aligned} P y_A &= P_A^\circ x_A \\ y_A &= \frac{P_A^\circ}{P} x_A \end{aligned} \quad (1-13)$$

由上式可知在定温下溶液的总压与汽相组成的关系不是一条直线而是一条曲线，此曲线称汽相线或露点线。图 1-3 表达了恒温下溶液的蒸汽压与组成的关系，所以称为蒸汽压—组成图 ($P-x, y$ 图)。

分离过程的操作大多在一定的压力下进行，特别需要研究混合液在恒压下汽液平衡的沸点与组成的关系，一般它是由实验取得在定压下沸腾时的温度与平衡的汽液两相组成的数据绘制而成，如图 1-4，该图称沸点(或温度)—组成图 ($T-x, y$ 图)。图 1-5 是表达了在定压

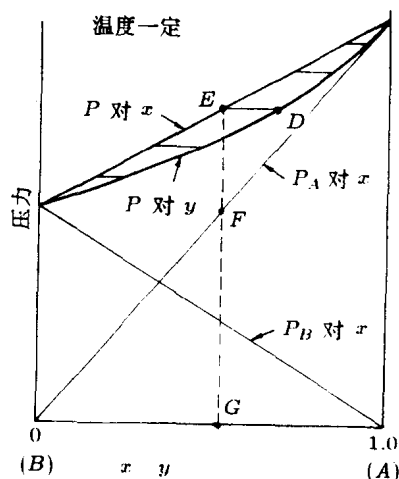


图 1-3 理想溶液的 $P-x, y$ 图

下汽液平衡两相的组成关系。它可由恒压下的沸点—组成图绘制而成，此曲线称汽液平衡曲线。它在研究精馏理论中起着重要的作用。

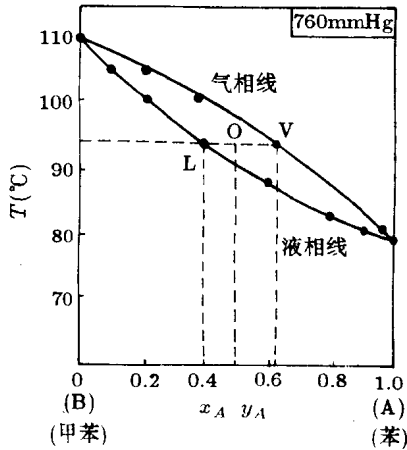


图 1-4 甲苯 (B)- 苯 (A) 二元系的恒压相图

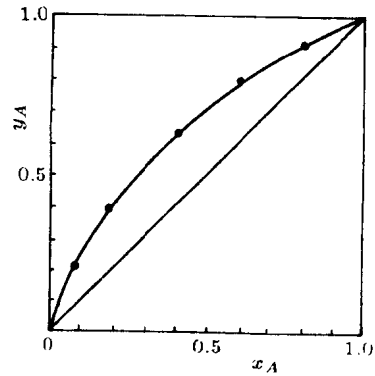


图 1-5 甲苯 (B)- 苯 (A) 二元系的 y-x 图

在二元物系中，人们常注意的是低沸点组分 A（轻组分），由图可见，在理想溶液中低沸点组分的汽相浓度 y_A 永远大于其液相浓度 x_A 。

四、二元完全互溶物系及其相图

理想溶液在实际中是不存在的，我们所遇到的溶液，其各组分的蒸汽分压并不严格服从拉乌尔定律，对拉乌尔定律都或多或少产生偏差，所以都为非理想溶液或称实际溶液。由于对拉乌尔定律所产生的偏差倾向不同，可分为正偏差溶液和负偏差溶液，而每种溶液中又可按对拉乌尔定律偏差的大小不同，可分成形成恒沸物的溶液和不形成恒沸物的溶液。

(一) 不形成恒沸物的非理想溶液

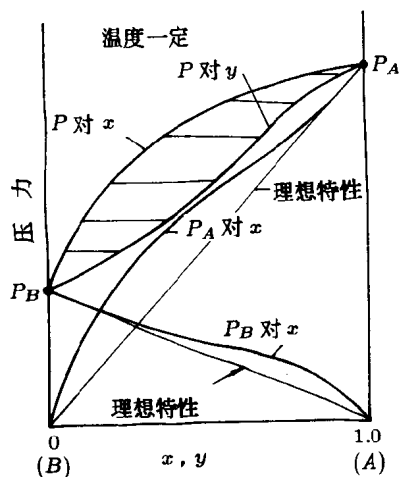


图 1-6 正偏差恒温相图

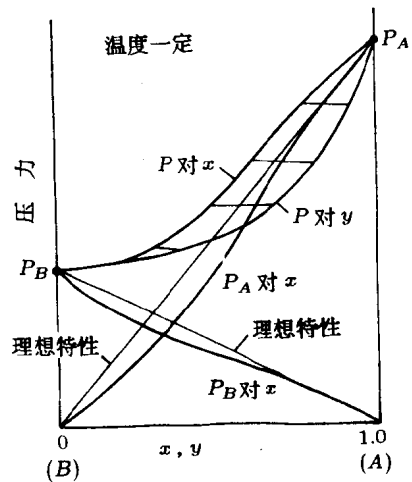


图 1-7 负偏差恒温相图

不形成恒沸物的非理想溶液的二元恒温相图 ($P-x, y$ 图) 如图 1-6 和图 1-7 所示。图 1-6

中两组分的蒸汽分压在全部分组成范围内都比理想溶液计算值大，故称正偏差溶液，如甲醇-水等；而图 1-7 两组分的蒸汽压在全部分组成范围内都比理想溶液的计算值小，故称负偏差溶液，如乙醚-氯仿等。但它们都有一共同点，就是溶液的蒸汽总压都介于两纯组分蒸汽压之间，各组分对拉乌尔定律都偏离较小。另外，从两图可看出压力-液相线均为曲线而不为直线。

低压下一组分的实际蒸汽分压 P_A 与理想溶液时所计算的蒸汽分压 $P_A^0 x_A$ 之比即为活度系数，即

$$\gamma_A = \frac{P_A}{P_A^0 x_A} \quad (1-14)$$

显然它可以衡量实际溶液与理想溶液的偏差程度，对于正偏差溶液 $\gamma_A > 1$ ，对于负偏差溶液 $\gamma_A < 1$ ，而对理想溶液则 $\gamma_A = 1$ 。

由相律可知，欲完整的描绘二元系统的压力、温度和组成的关系，需要用三维坐标图表达，如图 1-8 所示。曲线 P_A 为纯 A 组分的蒸汽压曲线，是在 $x = 1$ 的平面图上， C_A 为其临界点。曲线 P_B 为纯 B 组分的蒸汽压曲线。在 $x = 0$ 的平面图上， C_B 为其临界点。对液相浓度 $x = 0 \sim 1$ 之间的混合液，其液相和汽相的范围是连结曲线 P_A 和 P_B 所构成的两层曲面，上层曲面为液相面，下层曲面为汽相面，处于两层曲面之间的为汽液混合状态。如果分别用一定压力或一定温度的坐标面进行切割可得如图所示的断面。如果用不同

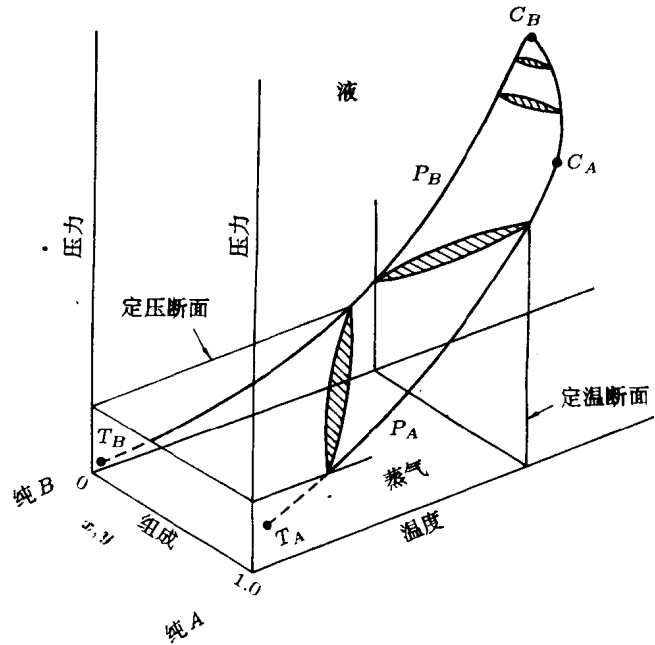
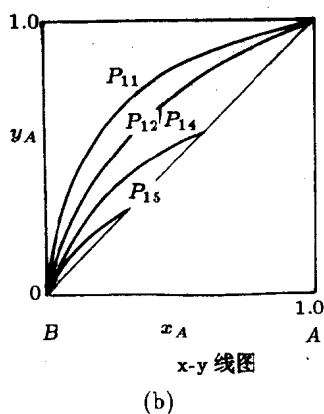


图 1-8 二元系的汽液平衡相图

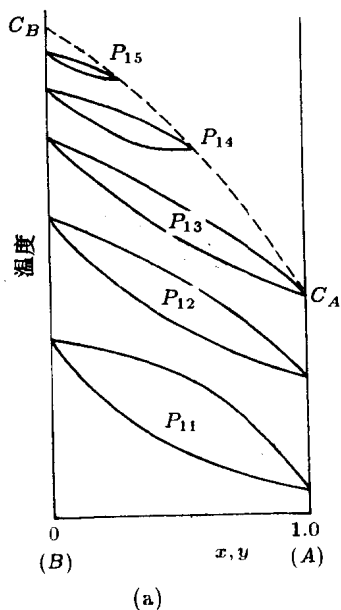
的压力坐标面进行切割就会发现，当压力低于两个组分的临界压力时液相线和汽相线在全部分组成范围内是连续的，而当压力超过一个组分的临界压力时其温度——组成图和 $x-y$ 图的一端就脱离纵轴，不成连续状态，如图 1-9 所示。如果压力高于两个纯组分的临界压力仍然有汽液平衡存在时，则会有如图 1-10 的温度——组成图和 $x-y$ 图。从图 1-9 可知在压力高于纯物质 A 的临界压力下进行分离操作只能得到纯物质 B，而不可能得到纯物质 A。而压力在高于 A、B 两个纯物质的临界压力下操作时，只能得到相应的两个混合物而不可能得到两个较纯的 A、B 产品。例如在 90atm 下进行 CO_2 和 SO_2 混合液的精馏时，欲得到含 CO_2 为 33% (摩尔) 以下和 72.5% (摩尔) 以上的产品是不可能的。

混合物的临界性质与纯组分的临界性质也有所不同。纯物质的临界点有一固定点。临界点是纯物质能够呈汽液平衡状态的最高温度和最高压力。而混合物的 $P-T$ 图与纯物质有很

大不同。以乙烷—庚烷为例，这个二元物系的 $P-T$ 图如图 1-11 所示。混合物的液相线 AC



(b)



(a)

图 1-9 压力对汽液平衡的影响

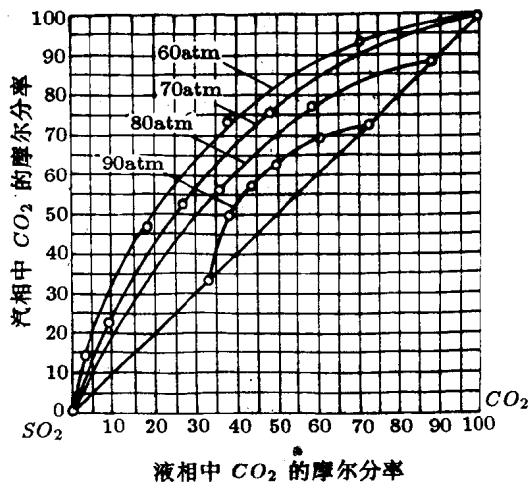


图 1-10(b) $CO_2 - SO_2$ 平衡曲线图

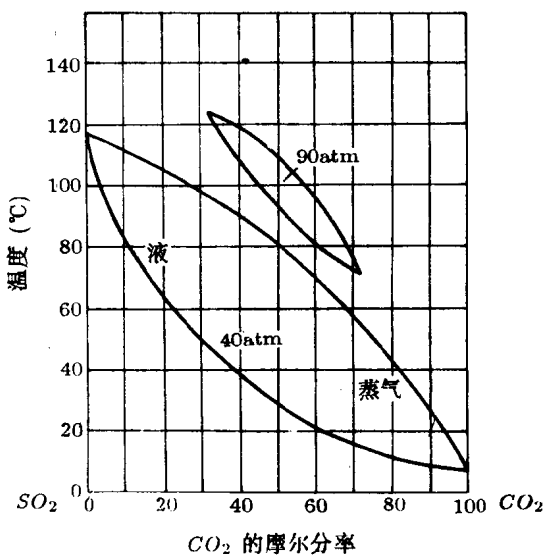


图 1-10(a) $CO_2 - SO_2$ 系沸点图

和汽相线 CD 是不重合的，液相线上方为该组成混合物的液相区，汽相线以下为汽相区，曲线中间的区域为汽液共存区。 C 点为该混合物的临界点。从图 1-11 可看到不同组成的混合物有不同的液相线、汽相线和不同的临界点，因此临界性质还是组成的函数。图中的虚线即为各个组成的不同临界点所构成的临界点轨线。另外还可看出二元系汽液平衡的最高温度和最高压力并不与临界点重合，而分别为 F 点和 E 点，如图 1-12 所示。也就是说，在临界温度以上还可以有液体存在。当物系从初始点 K 等温降压至 M 点，则会有液体开始出现，随着压力的降低液体量增加，至 J 点液体量最大，再继续降压液体会逐渐减少，至露点 G 又全部为饱和汽相，液相消失。此现象称为“逆向冷凝”。 CJF 线表示逆向冷凝所出现的最大液量的轨迹。这种“逆向冷凝”现象在生产中可以遇到，当天然气从高压油井喷出时，由于压力降低会凝出液态的烃类。

(二) 二元恒沸物及其相图