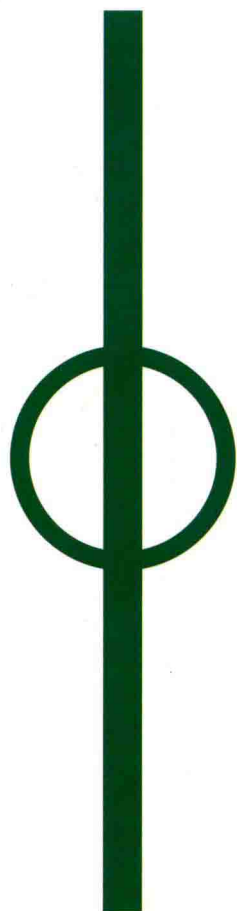


高等学校高职高专教学用书

化工原理

(第3版)
(下册)

陈常贵 柴诚敬 姚玉英 编著



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

高等学校高职高专教学用书

化 工 原 理

(第 3 版)

下 册

陈常贵 柴诚敬 姚玉英 编著



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书重点介绍化工单元操作的基本原理、典型设备及其计算。全书共 10 章,分上、下两册出版。上册除绪论和附录外,包括流体流动、流体输送机械、非均相物系的分离、传热和蒸发等 5 章。下册有蒸馏、气体吸收、蒸馏和吸收塔设备、液-液萃取及干燥等 5 章。每章均编入较多具有工程背景的例题,章末有习题,习题后附有参考答案。本书配套出版教学参考书《化工原理学习指南——问题与习题解析》(天津大学出版社)。同时,本书配套有电子教案,符合化工原理课程的一些共性,又能为教师个性化的教学需要提供参考。需要时,请以电子邮件联系:zhaozm999@sohu.com。

本书按照科学发展和认识规律,循序渐进,深入浅出,理论联系实际,力求突出工程观点,启迪创新意识。

本书可作为高等院校化工、生物、制药、石化、环保等专业高职高专(也包括高自考、成人教育)的教材,也可供设计及生产单位科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理.下册/陈常贵,柴诚敬,姚玉英编著.—3 版.
—天津:天津大学出版社,2010.7
ISBN 978-7-5618-3515-9

I.①化… II.①陈… ②柴… ③姚… 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(2010)第 096294 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
网 址 www.tjup.com
印 刷 河北省昌黎县第一印刷厂
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 16
字 数 439 千
版 次 2010 年 7 月第 1 版
印 次 2010 年 7 月第 1 次
印 数 1—3 000
定 价 24.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

第3版说明

本书于1996年出版以来,得到同行和读者的热情支持和肯定,总体评价良好。特别是与本套教材配套的辅导书《化工原理学习指南——问题与习题解析》的出版,受到广泛的欢迎。根据高职高专层次化工类有关专业的培养目标和教学特点,本着“加强应用,注重工程能力的培养,启迪创新意识”的原则,在保持原书总框架体系的前提下,进行了第二次修订(即第3版),对部分内容做了删简、调整和更新。

第3版教材主要修订内容如下。

(1)对个别内容进行了删简和精选,介绍了本学科领域的新进展,以体现教材的先进性。

(2)加强了对“过程强化”内容的介绍,以利于提高学生的工程能力,培养创新意识。

(3)调换和补充了一些有工业背景的例题,以利于学生加深对基础理论的理解,提高解题技能。

本次修订工作由原各章执笔者分别负责完成,即姚玉英(上册:绪论、第1章、第5章及附录;下册:第3章及第5章)、陈常贵(上册:第2章及第4章;下册:第1章)、柴诚敬(上册:第3章;下册:第2章及第4章)。

在本书修订过程中,得到贾绍义、夏清、王军等老师的支持,特表示感谢。

本书配套有电子教案,符合化工原理课程的一些共性,又能为教师个性化的教学需要提供参考。需要时,请以电子邮件联系:zhaosmqqq@sohu.com。

编者

2010年1月

第2版说明

本书是1996年天津大学出版社出版的《化工原理》(上、下册)的第2版。第2版紧跟科技发展的步伐,反映了本学科领域的新理论、新技术和新设备,更新了离心泵、换热器及管子规格等新系列标准。为适应高等职业技术教育蓬勃发展的新形势,本书更注重学生工程能力的培养和创新意识的提高。同时,为了帮助学生加深对基础理论、基本概念的理解,提高解题技巧和自学能力,增强工程观点,同时出版了本套教材配套辅导书《化工原理学习指南——问题与习题解析》。

本书重点介绍化工单元操作的基本原理、典型设备及其计算。对基本概念的阐述力求严谨,注重理论联系实际。本书编写按照科学发展和认识规律,循序渐进,深入浅出,难点分散,例题丰富,启迪思维,便于自学。

全书按上、下两册出版。上册除绪论、附录外,包括流体流动、流体输送机械、非均相物系的分离、传热及蒸发等5章。下册有蒸馏、吸收、蒸馏和吸收塔设备、液—液萃取及干燥等5章。每章均编入较多的例题,章末附有习题。书末配有各章习题的参考答案。

本书可作为高等院校化工、生物、环保、制药等各专业的大专层次(包括高职、高自考、成人教育)的教材,也可供科研、设计及生产单位技术人员参考。

参加本书编写的人员有姚玉英(上册:绪论、第1章、第5章及附录;下册:第3章及第5章)、陈常贵(上册:第2章及第4章;下册:第1章)、柴诚敬(上册:第3章;下册:第2章及第4章)。

在本书编写过程中,得到贾绍义、夏清、王军的支持,在此表示感谢。

编者

2003年12月

目 录

第1章 蒸馏	(1)
本章符号说明	(1)
第1节 概述	(2)
第2节 两组分溶液的气液平衡	(3)
1.2.1 相律和相组成	(3)
1.2.2 两组分理想溶液的气液平衡的函数关系	(4)
1.2.3 两组分溶液的气液平衡相图	(6)
第3节 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	(11)
第4节 精馏原理和流程	(13)
1.4.1 精馏原理	(13)
1.4.2 精馏装置流程	(14)
第5节 两组分连续精馏的计算	(14)
1.5.1 理论板的概念及恒摩尔流假定	(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	(19)
1.5.4 理论板数的求法	(22)
1.5.5 回流比的影响及选择	(28)
1.5.6 直接蒸汽加热精馏塔的计算	(31)
1.5.7 塔高和塔径的计算	(32)
1.5.8 精馏装置的热量衡算	(35)
1.5.9 精馏塔的操作型计算	(37)
第6节 间歇精馏	(38)
第7节 恒沸精馏和萃取精馏	(41)
1.7.1 恒沸精馏	(41)
1.7.2 萃取精馏	(42)
习题	(43)
第2章 气体吸收	(45)
本章符号说明	(45)
第1节 概述	(46)
2.1.1 气体吸收过程和工业应用	(46)
2.1.2 吸收过程的分类	(47)
2.1.3 吸收剂的选择	(48)
2.1.4 吸收操作的特点	(48)
第2节 吸收过程的气液平衡关系	(48)
2.2.1 气体在液体中的溶解度	(48)

2.2.2	亨利定律	(50)
2.2.3	相平衡关系在吸收操作中的应用	(53)
第3节	传质机理与吸收速率	(54)
2.3.1	分子扩散与菲克定律	(54)
2.3.2	气相中的定态分子扩散	(55)
2.3.3	液相中的定态分子扩散	(59)
2.3.4	扩散系数	(60)
2.3.5	对流扩散	(62)
2.3.6	吸收过程的机理	(64)
2.3.7	吸收速率方程式	(65)
第4节	吸收塔的计算	(70)
2.4.1	吸收塔的物料衡算与操作线方程式	(71)
2.4.2	吸收剂用量的确定	(72)
2.4.3	塔径的计算	(74)
2.4.4	填料层高度的计算	(75)
2.4.5	理论板层数的计算	(83)
2.4.6	提高吸收率的途径	(86)
第5节	脱吸	(87)
第6节	吸收系数	(89)
2.6.1	吸收系数的测定	(89)
2.6.2	吸收系数的经验公式	(90)
2.6.3	吸收系数的准数关联式	(90)
习题		(93)
第3章	蒸馏和吸收塔设备	(96)
本章符号说明		(96)
第1节	板式塔	(98)
3.1.1	塔板类型	(98)
3.1.2	各种错流塔板的比较	(102)
3.1.3	筛板塔的工艺设计	(102)
3.1.4	筛板塔的流体力学验算	(111)
3.1.5	塔板效率	(118)
第2节	填料塔	(128)
3.2.1	填料塔概况	(128)
3.2.2	填料	(128)
3.2.3	填料塔的流体力学性能	(134)
3.2.4	板式塔与填料塔的比较	(137)
3.2.5	填料塔的工艺设计	(137)
3.2.6	填料塔的附件	(140)
习题		(145)
第4章	液-液萃取	(146)

本章符号说明	(146)
第1节 概述	(146)
4.1.1 萃取操作原理和基本过程	(147)
4.1.2 萃取过程的技术经济分析	(148)
4.1.3 萃取分离技术的进展	(148)
第2节 三元体系的液—液相平衡	(148)
4.2.1 组成在三角形相图上的表示方法	(148)
4.2.2 相平衡关系在三角形相图上的表示方法	(149)
4.2.3 萃取剂的选择	(153)
第3节 萃取过程的计算	(156)
4.3.1 单级萃取的计算	(156)
4.3.2 多级错流接触萃取的计算	(160)
4.3.3 多级逆流接触萃取的计算	(165)
4.3.4 微分逆流接触萃取的计算	(168)
第4节 液—液萃取设备	(172)
4.4.1 萃取设备的主要类型	(172)
4.4.2 萃取设备的流体流动和传质特性	(180)
4.4.3 萃取设备的选择	(182)
习题	(183)
第5章 干燥	(186)
本章符号说明	(186)
第1节 湿空气的性质及湿度图	(188)
5.1.1 湿空气的性质	(188)
5.1.2 湿空气的 $H-I$ 图	(195)
第2节 干燥过程的物料衡算及焓衡算	(199)
5.2.1 干燥过程的物料衡算	(199)
5.2.2 干燥过程的焓衡算	(201)
5.2.3 空气通过干燥器的状态变化	(205)
第3节 固体物料在干燥过程中的平衡关系与速率关系	(208)
5.3.1 物料中的水分	(208)
5.3.2 干燥时间的计算	(211)
第4节 干燥设备	(219)
5.4.1 干燥器的主要类型	(219)
5.4.2 干燥器的选择	(231)
5.4.3 干燥器的工艺设计	(232)
习题	(243)

第 1 章 蒸 馏

本章符号说明

英文字母

a ——质量分数;
 c ——比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ 或 $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot ^\circ\text{C})$;
 C ——独立组分数;
 D ——塔顶产品(馏出液)流量, kmol/h ;
 D ——塔内径, m ;
 E ——塔效率, %;
 F ——自由度;
 $HETP$ ——理论板当量高度, m ;
 I ——物质的焓, kJ/kg ;
 L ——塔内下降的液体流量, kmol/h ;
 m ——提馏段理论板数;
 M ——摩尔质量, kg/kmol ;
 n ——精馏段理论板数;
 N ——理论板数;
 p ——分压, Pa ;
 P ——总压或外压, Pa ;
 q ——进料热状况参数;
 Q ——热负荷或传热速率, kJ/h 或 kW ;
 r ——汽化热, kJ/kg ;
 R ——回流比;
 t ——温度, $^\circ\text{C}$;
 T ——热力学温度, K ;
 u ——空塔气速, m/s ;
 v ——挥发度, Pa ;
 V ——塔内上升蒸气流量, kmol/h ;
 W ——塔底产品(釜残液)流量, kmol/h ;
 x ——液相中易挥发组分的摩尔分数;
 y ——气相中易挥发组分的摩尔分数;
 z ——填料塔中填料层有效高度, m 。

希腊字母

α ——相对挥发度;

φ ——相数;
 μ ——黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;
 ρ ——密度, kg/m^3 。

下标

A ——易挥发组分;
 B ——难挥发组分或再沸器;
 c ——冷却或冷凝;
 C ——冷凝器;
 D ——馏出液;
 e ——最终;
 F ——原料液;
 h ——加热;
 L ——液相;
 m ——平均;
 m ——塔板序号;
 m ——提馏段;
 $\min$ ——最小或最少;
 n ——塔板序号;
 n ——精馏段;
 o ——直接蒸汽;
 o ——标准状况;
 p ——实际的;
 q —— q 线与平衡线的交点;
 T ——理论的;
 V ——气相;
 W ——釜残液。

上标

0 ——纯态;
 $*$ ——平衡状态;
'——提馏段。

第1节 概 述

化学工业中的大部分单元操作涉及混合物的分离,这些操作称为扩散或质量传递(传质)操作。依据混合物中组分的性质和它们的状态(即气态、液态或固态)选用特定的操作(例如气体的吸收和解吸、蒸馏、液体萃取、干燥或结晶等),以实现混合物的分离。

蒸馏是分离液体混合物的典型单元操作,在化工生产中得到广泛的应用,例如石油的蒸馏可得到汽油、煤油和柴油等,液态空气的蒸馏可得到纯态的液氧和液氮等。

利用混合物中各组分间挥发性差异这种性质,通过加入热量或取出热量的方法,使混合物形成气液两相系统,并让它们相互接触进行热量、质量传递,致使易挥发组分在气相中增浓,难挥发组分在液相中增浓,从而实现混合物的分离,这种方法统称为蒸馏。

由此可见,蒸馏分离的依据是混合物中各组分的挥发性差异,分离的条件是必须造成气液两相系统。

一、蒸馏分离的特点

(1)通过蒸馏操作,可以直接获得所需要的组分(产品),而吸收和萃取等操作还需要外加其他组分,并需进一步将欲提取的组分与外加的组分再行分离,因此蒸馏操作流程较简单。

(2)蒸馏分离的适用范围较广,它不仅可分离液体混合物,而且也可分离气体混合物或固体混合物。例如,可将空气加压液化或将脂肪酸混合物加热熔化并减压,以建立气液两相系统,用蒸馏操作进行分离。

(3)在蒸馏操作中由于要产生大量的气相和液相,因此需要消耗大量的能量。能耗的多少是决定是否选用蒸馏分离的主要因素。蒸馏操作中的节能是值得重视的问题之一。

二、蒸馏过程的分类

工业上由于待分离混合物中各组分的挥发度的差异、要求的分离程度及操作条件(压强和温度)等各不相同,因此蒸馏方式也有多种,可有如下分类。

(1)按蒸馏操作方式分类,可分为简单蒸馏、平衡蒸馏、精馏和特殊精馏等。简单蒸馏和平衡蒸馏适用于易分离物系或对分离要求不高的场合;精馏适用于难分离物系或对分离要求较高的场合;特殊精馏适用于普通精馏难以分离或无法分离的物系。工业生产中以精馏的应用最为广泛。

(2)按操作流程分类,可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。前者多应用于小规模生产或某些有特殊要求的场合。工业生产中多处理大批量物料,通常采用连续蒸馏。连续蒸馏是定态操作过程,间歇蒸馏是非定态操作过程。

(3)按物系中组分的数目分类,可分为两组分蒸馏和多组分蒸馏。工业生产以多组分蒸馏最为常见。但是两者在原理和计算方法等方面均无本质的区别。两组分蒸馏的计算方法较简单,它是讨论多组分蒸馏的基础。

(4)按操作压强分类,可分为常压蒸馏、减压蒸馏和加压蒸馏。工业生产中一般多采用常压蒸馏。对在常压下物系沸点较高或在高温下易发生分解、聚合等变质现象的物系(即热

敏性物系),常采用减压蒸馏。对于常压下物系的沸点在室温以下的混合物或气态混合物,则采用加压蒸馏。

本章重点讨论常压下两组分连续精馏。

第2节 两组分溶液的气液平衡

蒸馏过程是物质(组分)在气液两相间,由一相转移到另一相的传质过程。气液两相达到平衡状态是传质过程的极限。气液平衡关系是分析蒸馏原理和解决蒸馏计算问题的基础。因此应先讨论蒸馏过程所涉及的气液平衡问题。本节主要讨论两组分理想物系的气液平衡关系。

所谓理想物系是指气相和液相应同时符合以下条件。

(1)气相为理想气体,遵循道尔顿分压定律。当物系总压不高于 10^4 kPa 时,气相可视为理想气体。

(2)液相为理想溶液,遵循拉乌尔定律。根据溶液中同分子间与异分子间作用力的差异,将溶液分为理想溶液和非理想溶液。严格而言,理想溶液是不存在的。但是性质相近、分子结构相似的组分所组成的混合液,例如苯—甲苯,烃类同系物等可视为理想溶液。对于非理想溶液,则遵循修正的拉乌尔定律。

1.2.1 相律和相组成

气液相平衡关系,是指溶液与其上方的蒸气达到平衡时,系统的总压、温度及各组分在气液两相中组成间的关系。

相律表示在平衡的物系中,自由度数目 F 、相数 φ 和独立组分数 C 之间的关系,即:

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

式中数字 2 表示外界只有压强和温度两个条件可以影响平衡状态。对两组分气液平衡,其独立组分数 $C=2$,相数 $\varphi=2$,故由相律可知该平衡物系的自由度数 $F=2$ 。

对两组分的气液平衡系统,可变化的参数有:温度 t 、压强 P 、一组分(通常为易挥发组分)在气、液相中的组成 y 和 x 。因此在 4 个参数中任意规定两个参数后,物系的状态即被唯一地确定。由于蒸馏可视为恒压下操作,因此当操作压强 P 选定后,平衡物系的自由度数为 1,即在 t 、 x 或 y 中选定其中一个参数后,其他参数都是它的函数。所以两组分的气液平衡可以用一定压强下 $t-x$ (或 y)、 $x-y$ 的函数关系或相图表示。

应指出,蒸馏计算中相组成多用摩尔分数表示。组分 A 的摩尔分数是指混合物中组分 A 的物质的量占混合物总物质的量的分数,以 x_A 表示。对两组分(A 和 B)的混合液,则有:

$$x_A + x_B = 1 \quad (1-2)$$

通常可省略下标 A、B,将易挥发组分的摩尔分数以 x 表示,难挥发组分的摩尔分数则为 $(1-x)$ 。气相中易挥发组分摩尔分数以 y 表示。相组成也可用质量分数表示。组分 A 的质量分数是指组分 A 的质量占混合物总质量的分数,以 a_A 表示。同样,对两组分混合物,则有:

$$a_A + a_B = 1 \quad (1-2a)$$

质量分数和摩尔分数间的换算关系为:

$$x_A = \frac{a_A/M_A}{a_A/M_A + a_B/M_B} \quad (1-3)$$

或
$$a_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B} \quad (1-3a)$$

式中 M 为组分的摩尔质量, kg/kmol。

1.2.2 两组分理想溶液的气液平衡的函数关系

一、用饱和蒸气压表示的气液平衡关系

实验表明,理想溶液的气液平衡关系遵循拉乌尔定律。

拉乌尔定律表示:当气、液呈平衡时,溶液上方组分的蒸气压与溶液中该组分的摩尔分数成正比,即:

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (1-4)$$

$$p_B = p_B^0 x_B = p_B^0 (1 - x_A) \quad (1-4a)$$

式中 p ——溶液上方组分的平衡分压, Pa;

x ——溶液中组分的摩尔分数;

p^0 ——同温度下纯组分的饱和蒸气压, Pa。

纯组分的饱和蒸气压是温度的函数,即:

$$p_A^0 = f(t) \quad (1-5)$$

$$p_B^0 = \varphi(t)$$

纯组分的饱和蒸气压通常用安托因方程求算,也可直接从理化手册中查得。

在指定的压强下,混合液的沸腾条件是:

$$P = p_A + p_B \quad (1-6)$$

式中 P 为气相总压, Pa。

联立式 1-4、式 1-6, 可得:

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (1-7)$$

式 1-7 称为泡点方程,该式表示平衡物系的温度和液相组成的关系。在一定压强下,液体混合物开始沸腾产生第一个气泡的温度,称为泡点温度(简称泡点)。

当物系的总压不太高(一般不高于 10^4 kPa)时,平衡的气相可视为理想气体。气相组成可表示为:

$$y_A = \frac{p_A}{P}$$

$$y_B = \frac{p_B}{P}$$

将式 1-4、式 1-4a 和式 1-7 代入上二式,可得:

$$y_A = \frac{p_A^0}{P} x_A = \frac{p_A^0}{P} \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (1-8)$$

$$y_B = \frac{p_B^0}{P} x_B \quad (1-8a)$$

式 1-8 称为露点方程。该式表示平衡物系的温度和气相组成的关系。在一定压强下,混合蒸气冷凝开始出现第一个液滴时的温度,称为露点温度(简称露点)。气液平衡时,露点温度等于泡点温度。

在一定的压强下,对两组分理想溶液,只要已知平衡温度,用安托因方程或饱和蒸气压数据求得纯组分的饱和蒸气压,再分别利用泡点方程和露点方程,即可求得平衡的气、液相组成。再之,若已知液相组成,也可利用上述关系求得平衡温度及气相组成。但是由于纯组分的饱和蒸气压与温度间呈非线性关系,所以后者一般需用试差法求解。例如若已知液相组成为 x ,可先假设一平衡温度 t ,依此温度求得 p_A^0 和 p_B^0 ,再利用泡点方程求得 x' 。若算得的 x' 与已知的 x 两者相近,则所设的温度 t 即为所求的泡点温度,否则应重新假设平衡温度,直至算得的 x' 与已知的 x 相等或基本相等为止。

【例 1-1】 已知含苯为 0.6(摩尔分数)的苯—甲苯混合液,若外压为 103 kPa,试求气液平衡时的泡点温度和气相组成。

苯(A)和甲苯(B)的饱和蒸气压数据如本例附表所示。

例 1-1 附表

温度,℃	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

解:本题需用试差法求解。若先假设平衡时泡点温度为 95 ℃,并由附表查得:

$$p_A^0 = 155.7 \text{ kPa}$$

$$p_B^0 = 63.3 \text{ kPa}$$

由泡点方程计算可得:

$$x = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{103 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.43 < 0.6$$

计算结果表明,所设泡点温度偏高,故再设泡点温度为 90 ℃,并查得

$$p_A^0 = 135.5 \text{ kPa}$$

$$p_B^0 = 54.0 \text{ kPa}$$

再由泡点方程得:

$$x = \frac{103 - 54.0}{135.5 - 54.0} = 0.601 \approx 0.6$$

所以,平衡温度为 90 ℃。

平衡气相组成可由式 1-8 求得:

$$y = \frac{p_A^0}{P} x = \frac{135.5}{103} \times 0.6 = 0.79$$

二、用相对挥发度表示的气液平衡关系

(一)挥发度

挥发度表示物质(组分)挥发的难易程度。纯液体的挥发度可以用一定温度下该液体的饱和蒸气压表示。在同一温度下,蒸气压愈大,表示挥发性愈大。对混合液,因组分间的相互影响,使其中各组分的蒸气压要比纯组分的蒸气压低,故混合液中组分的挥发度可用该组

分在气相中平衡分压与其在液相中组成(摩尔分数)之比表示,即:

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (1-9)$$

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (1-9a)$$

式中 v 为组分的挥发度, kPa。

对于理想溶液,因其服从拉乌尔定律,则上二式变为:

$$v_A = p_A^0 \quad (1-10)$$

$$v_B = p_B^0 \quad (1-10a)$$

(二) 相对挥发度

由挥发度的定义可知,混合液中各组分的挥发度是随温度而变的,因此在蒸馏计算中并不方便,故引出相对挥发度。

混合液中两组分挥发度之比称为该两组分的相对挥发度,以 α 表示。对两组分物系,习惯上将易挥发组分的挥发度作为分子,即:

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (1-11)$$

若操作压强不高,气相遵循道尔顿分压定律,则上式可表示为:

$$\alpha = \frac{Py_A/x_A}{Py_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (1-12)$$

或
$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad (1-12a)$$

式 1-11 和式 1-12 为相对挥发度的定义式。对理想溶液,则有:

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (1-13)$$

式 1-13 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。当温度变化时,由于 p_A^0 和 p_B^0 均随温度沿相同方向变化,因而两者的比值变化不大,故一般可视为常数,或可取为操作温度范围的平均值。

对两组分溶液,式 1-12a 可写为:

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

由上式解得 y_A , 并略去下标,则有:

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

式 1-14 称为气液平衡方程。若已知两组分的相对挥发度,则可利用平衡方程求得平衡时气、液相组成的关系。通常,相对挥发度 α 值由实验测定。

分析式 1-13 和式 1-14 可知, α 的大小可用来判断物系能否用蒸馏方法加以分离及分离的难易程度。若 $\alpha > 1$, 表示组分 A 较 B 容易挥发, α 愈大, 挥发度差别愈大, 分离愈容易; 若 $\alpha = 1$, 则 $y = x$, 即气、液相组成相等, 则不能用普通蒸馏方法分离该混合液。

1.2.3 两组分溶液的气液平衡相图

相图表达的气液平衡关系清晰直观, 在两组分蒸馏中应用相图计算更为简便, 而且影响

蒸馏过程的因素可在相图上直接予以反映。常用的相图为恒压下的温度—组成图和气—液相组成图。

一、温度—组成($t-x-y$)图

在总压为 101.33 kPa 下,苯—甲苯混合液的平衡温度与气、液相组成间的关系可表示成如图 1-1 所示的曲线,即为该物系的平衡温度—组成($t-x-y$)图。对不同的物系,可绘出不同的 $t-x-y$ 图。通常, $t-x-y$ 关系的数据由实验测得。对理想溶液,也可用纯组分的饱和蒸气压数据进行计算,如例 1-2 所示。

在图 1-1 中,以温度 t 为纵坐标,以平衡组成 x 或 y 为横坐标。图中有两条曲线:下方曲线为 $t-x$ 线,代表平衡时泡点温度与液相组成间的关系,此曲线称为饱和液体线或泡点线;上方曲线为 $t-y$ 线,代表露点温度与气相组成间的关系,此曲线称为饱和蒸气线或露点线。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;两曲线之间的区域表示气、液两相同时存在,称为气、液共存区。

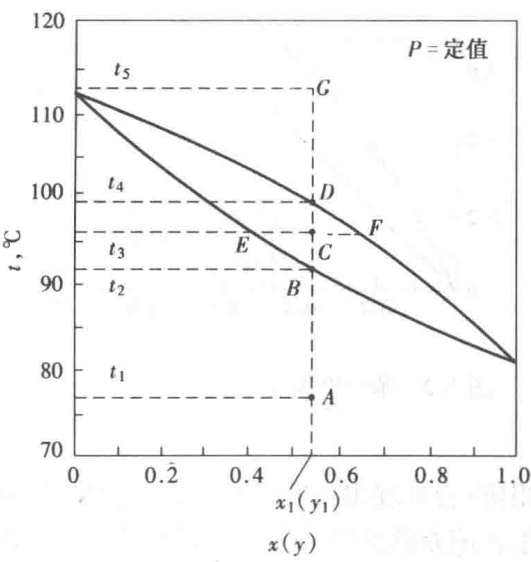


图 1-1 苯—甲苯混合液的 $t-x-y$ 图

若将组成为 x_1 、温度为 t_1 的混合液(图中点 A)加热升温至泡点 t_2 (点 B),开始出现气相,成为两相物系,继续升温至点 C,即是两相区,两相温度相同,气、液相组成分别如点 F 和 E 所示,气相组成(苯的摩尔分数,下同)比平衡的液相组成及原料液组成都高,两相的量可根据杠杆规则确定,即

$$\frac{\text{液相量}}{\text{气相量}} = \frac{\overline{CF}}{\overline{EC}}$$

继续升温至露点 t_3 (点 D),全部液相完全汽化,气相组成与原料液组成相同;再加热至点 G,气相成为过热蒸气。若将过热蒸气降温,则经历与升温时的过程相反。

溶液的平衡温度—组成图是分析蒸馏原理及影响蒸馏操作因素的理论基础。

二、 $x-y$ 图

在蒸馏过程计算中,多采用一定外压下的 $x-y$ 图。图 1-2 为苯—甲苯混合液在外压为 101.33 kPa 下的 $x-y$ 图。图中以 x 为横坐标,以 y 为纵坐标。图中的曲线代表液相组成和与之平衡的气相组成间的关系,称为平衡曲线。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,且表示点 D 有唯一确定的状态。

图中对角线为 $x = y$ 的直线,此线为蒸馏图解计算时的参考线。对大多数溶液,气、液相呈平衡时, y 总是大于 x ,故平衡曲线位于对角线的上方。平衡曲线偏离对角线愈远,表示该溶液愈易分离。

对于非理想溶液,若非理想程度不严重,则其 $t-x-y$ 图及 $x-y$ 图的形状与理想溶液

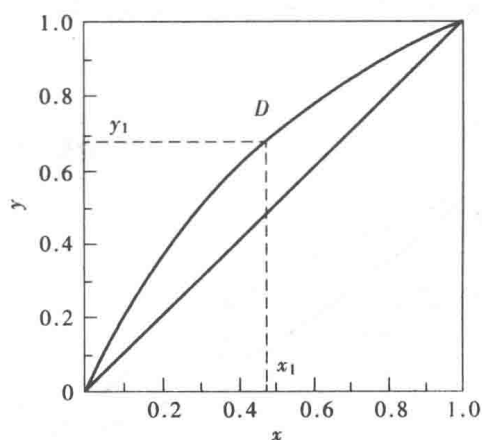


图 1-2 苯—甲苯混合液的 x — y 图

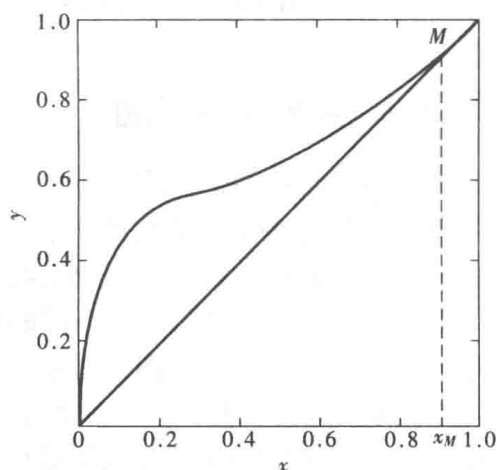


图 1-3 乙醇—水溶液的 x — y 图

的相仿;若非理想程度严重,则可能出现恒沸点和恒沸组成。非理想溶液可分为与理想溶液发生正偏差的溶液和发生负偏差的溶液。例如,乙醇—水物系是具正偏差的非理想溶液;硝酸—水物系是具有负偏差的非理想溶液。它们的 x — y 图分别如图 1-3 和图 1-4 所示。由图可见,平衡曲线与对角线分别交于点 M 和点 N ,交点处的组成称为恒沸组成,表示气、液两相组成相等。因此,用普通的蒸馏方法不能分离恒沸溶液。

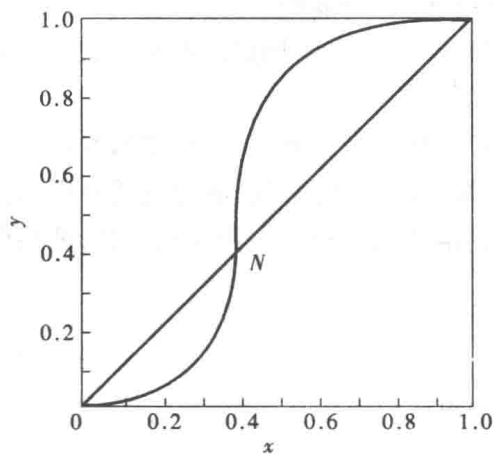


图 1-4 硝酸—水溶液的 x — y 图

[例 1-2] 试利用拉乌尔定律,计算苯—甲苯混合液在总压为 101.33 kPa 下的气液平衡数据,并绘出相图。该溶液可视为理想溶液。苯(A)和甲苯(B)的饱和蒸气压与温度的关系数据见例 1-1 附表。

解:因苯—甲苯混合液是理想溶液,且操作压强为常压,故可用式 1-7 和式 1-8 计算气、液相平衡组成。下面以温度 $t = 90^\circ\text{C}$ 为例,计算过程如下。

(1)从例 1-1 附表中查出,在 90°C 下组分的饱和蒸气压分别为:

$$p_A^0 = 135.5 \text{ kPa}$$

$$p_B^0 = 54.0 \text{ kPa}$$

(2)由式 1-7 计算平衡液相组成,即:

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{101.33 - 54.0}{135.5 - 54.0} = 0.581$$

(3)由式 1-8 计算平衡气相组成,即:

$$y = \frac{p_A^0}{P} x_A = \frac{135.5}{101.33} \times 0.581 = 0.777$$

其他温度下的计算结果列于本例附表中。

例 1-2 附表

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	85	90	95	100	105	110.6
x	1.000	0.780	0.581	0.412	0.258	0.130	0.00
y	1.000	0.900	0.777	0.633	0.456	0.262	0.00

根据以上结果,即可标绘得到如图 1-1 所示的 $t-x-y$ 图和图 1-2 所示的 $x-y$ 图。用上述方法计算得到的 $t-x-y$ 数据与实验测得的结果十分相近,说明常压下苯—甲苯混合液接近理想物系。

[例 1-3] 利用例 1-1 中苯和甲苯的饱和蒸气压数据,计算苯—甲苯混合液的平均相对挥发度,写出气液平衡方程,并计算该混合液在总压为 101.33 kPa 下的气液平衡数据。

解:因苯—甲苯混合液为理想溶液,故相对挥发度可用式 1-13 计算,即:

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

通常,在利用相对挥发度法求平衡关系时,可取操作温度范围内的平均相对挥发度。在本题的条件下,即例 1-2 附表中两端温度下数据应除外(因对应的是纯组分,即为 $x-y$ 曲线上两端点),因此 α 可取为温度 85 °C 和 105 °C 下的平均值。

$$\begin{aligned} t = 85\text{ °C 时 } p_A^0 &= 116.9\text{ kPa} \\ p_B^0 &= 46.0\text{ kPa} \\ \alpha_1 &= \frac{116.9}{46.0} = 2.54 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t = 105\text{ °C 时 } p_A^0 &= 204.2\text{ kPa} \\ p_B^0 &= 86.0\text{ kPa} \\ \alpha_2 &= \frac{204.2}{86.0} = 2.37 \end{aligned}$$

故平均相对挥发度为:

$$\alpha_m = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \frac{2.54 + 2.37}{2} = 2.46$$

将 α_m 值代入式 1-14 中,即可得到气液平衡方程:

$$y = \frac{2.46x}{1 + 1.46x}$$

为便于比较,按例 1-2 附表中的各 x 值,由上式求算出平衡气相组成,计算结果列于本例附表中。

例 1-3 附表

$t, \text{°C}$	80.1	85	90	95	100	105	110.6
x	1.000	0.780	0.581	0.412	0.258	0.130	0.00
y	1.000	0.897	0.773	0.633	0.467	0.269	0.00

比较例 1-2 中的附表和本例的附表,可以看出两种方法求得的 x, y 数据基本相同,而利用平均相对挥发度表示气液平衡关系更为简便。

第 3 节 平衡蒸馏和简单蒸馏

1.3.1 平衡蒸馏

一、平衡蒸馏装置

平衡蒸馏是一种单级的蒸馏操作。通常,将液体混合物在蒸馏釜内部分汽化,并使气、液两相达到平衡状态,将气、液两相分离的过程,称为平衡蒸馏。这种操作既可以间歇方式