

● 高等学校教学用书

化工原理

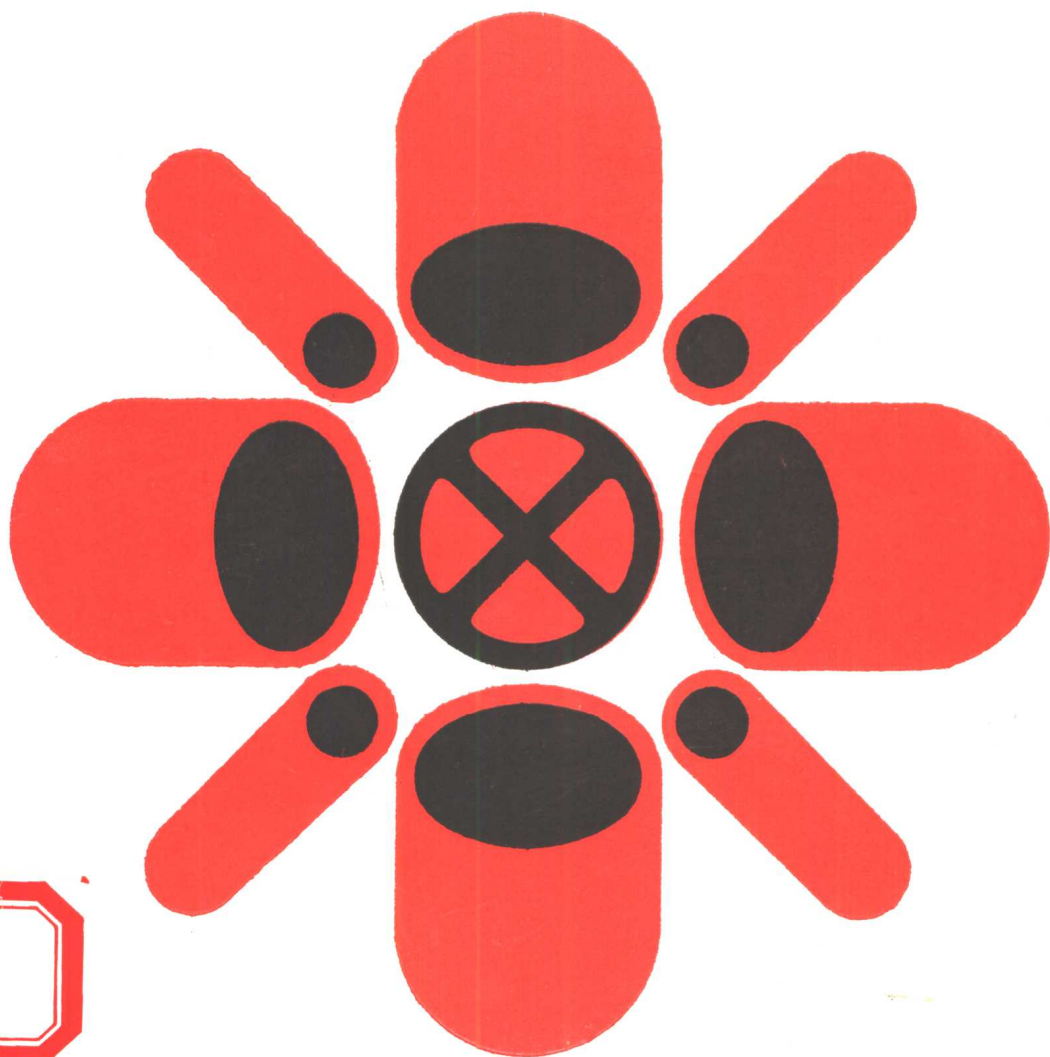
下册

天津大学化工原理教研室

陈常贵 曾敏静 刘国维 柴诚敬 姚玉英

刘邦孚 编

姚玉英 主编



天津科学技术出版社

75.12
62/2

化 工 原 理

下 册

天津大学化工原理教研室

陈常贵 曾敏静 刘国维

柴诚敬 姚玉英 刘邦孚

编

姚玉英 主编

天津科学技术出版社

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。本书对基本概念的描述力求严谨，注意理论联系实际，并突出工程观点。全书分上下两册出版。上册除绪论外，还有流体流动、流体输送设备、非均相物系的分离、传热及蒸发等五章。下册包括蒸馏、吸收、蒸馏和吸收塔设备、液-液萃取、干燥及固体流态化等六章。上下册中各章均编入较多的例题，章末有习题及思考题。

本书可作为高等院校化工系及有关专业的教材，也可供有关部门的科研、设计及生产单位的技术人员参考。

本书由姚玉英任主编、陈常贵任副主编。参加下册编写工作的有：陈常贵（第一章）、曾敏静（第二章）、刘国维（第三章）、柴诚敬（第四章）、姚玉英（第五章）、刘邦孚（第六章）等。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理 (下)/姚玉英编著. - 天津: 天津科学技术出版社, 1992.12 (1999.8 重印)
高等学校化工系教材
ISBN 7-5308-1061-8

I. 化… II. 姚… III. 化工原理-高等学校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 20206 号

天津科学技术出版社出版

出版人: 王树泽

天津市张自忠路189号 邮编300020 电话(022)27306314

天津市武清县永兴印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本787×1092 1/16 印张23.25 字数567 000

1999年8月第1版第13次印刷

定价: 16.50 元

目 录

第一章 蒸馏	(1)
本章符号表	(1)
第一节 两组分溶液的气液平衡	(2)
1-1-1 相律和拉乌尔定律	(3)
1-1-2 相对挥发度	(4)
1-1-3 两组分理想溶液的气液平衡相图	(5)
1-1-4 两组分非理想溶液的气液平衡相图	(6)
第二节 平衡蒸馏和简单蒸馏	(9)
1-2-1 平衡蒸馏	(9)
1-2-2 简单蒸馏	(11)
第三节 精馏原理和流程	(13)
1-3-1 多次部分气化和多次部分冷凝	(13)
1-3-2 精馏塔和精馏操作流程	(16)
第四节 两组分连续精馏的计算	(18)
1-4-1 理论板的概念及恒摩尔流假定	(18)
1-4-2 物料衡算和操作线方程	(19)
1-4-3 进料热状况的影响	(22)
1-4-4 理论板层数的求法	(25)
1-4-5 几种特殊情况时理论板数的求法	(31)
1-4-6 回流比的影响及其选择	(34)
1-4-7 简捷法求理论板层数	(39)
1-4-8 塔高和塔径的计算	(42)
1-4-9 连续精馏装置的热量衡算	(44)
第五节 间歇精馏	(46)
1-5-1 回流比恒定时的间歇精馏计算	(46)
1-5-2 馏出液组成恒定时的间歇精馏计算	(48)
第六节 恒沸精馏和萃取精馏	(52)
1-6-1 恒沸精馏	(52)
1-6-2 萃取精馏	(53)
第七节 多组分精馏	(54)
1-7-1 流程方案的选择	(54)
1-7-2 多组分物系的气液平衡	(55)
1-7-3 关键组分的概念及各组分在塔顶和塔底产品中的预分配	(60)
1-7-4 最小回流比	(65)
1-7-5 简捷法确定理论板层数	(66)
习题	(67)

思考题	(70)
第二章 吸收	(72)
本章符号表	(72)
第一节 气-液相平衡	(74)
2-1-1 气体的溶解度	(74)
2-1-2 亨利定律	(77)
2-1-3 吸收剂的选择	(82)
第二节 传质机理与吸收速率	(82)
2-2-1 分子扩散与菲克定律	(83)
2-2-2 气相中的稳定分子扩散	(84)
2-2-3 液相中的稳定分子扩散	(89)
2-2-4 扩散系数	(90)
2-2-5 对流传质	(95)
2-2-6 吸收过程的机理	(97)
2-2-7 吸收速率方程式	(100)
第三节 吸收塔的计算	(107)
2-3-1 吸收塔的物料衡算与操作线方程	(108)
2-3-2 吸收剂用量的决定	(109)
2-3-3 塔径的计算	(112)
2-3-4 填料层高度的计算	(113)
2-3-5 理论板层数的计算	(125)
第四节 吸收系数	(130)
2-4-1 吸收系数的测定	(131)
2-4-2 吸收系数的经验公式	(132)
2-4-3 吸收系数的准数关联式	(133)
第五节 脱吸及其它条件下的吸收	(138)
2-5-1 脱吸	(138)
2-5-2 高浓度气体吸收	(140)
2-5-3 非等温吸收	(146)
2-5-4 多组分吸收	(147)
2-5-5 化学吸收	(150)
习题	(150)
思考题	(152)

第三章 蒸馏和吸收塔设备	(154)
本章符号表	(154)
第一节 板式塔	(155)
3-1-1 塔板类型	(156)
3-1-2 板式塔的流体力学性能	(160)
3-1-3 浮阀塔设计	(163)
3-1-4 塔板效率	(184)
第二节 填料塔	(187)

3-2-1 填料	(188)
3-2-2 填料塔的流体力学性能	(193)
3-2-3 填料塔的计算	(197)
3-2-4 填料塔附件	(199)
习题	(202)
思考题	(203)
第四章 液—液萃取	(204)
本章符号表	(204)
第一节 三元体系的液—液相平衡与萃取操作原理	(205)
4-1-1 组成在三角形相图上的表示方法	(205)
4-1-2 液—液相平衡关系在三角形相图上的表示	(206)
4-1-3 萃取过程在三角形相图上的表示	(211)
4-1-4 萃取剂的选择	(212)
第二节 萃取过程的计算	(215)
4-2-1 单级萃取的计算	(216)
4-2-2 多级错流接触萃取的计算	(218)
4-2-3 多级逆流接触萃取的计算	(224)
4-2-4 微分接触逆流萃取	(232)
4-2-5 带回流的逆流萃取	(234)
第三节 液—液萃取设备	(241)
4-3-1 混合—澄清槽	(241)
4-3-2 塔式萃取设备	(243)
4-3-3 离心萃取器	(248)
4-3-4 液—液传质设备的流体流动和传质特性	(250)
4-3-5 萃取设备的选择	(252)
习题	(253)
思考题	(257)
第五章 干燥	(258)
本章符号表	(258)
第一节 湿空气的性质及湿度图	(260)
5-1-1 湿空气的性质	(260)
5-1-2 湿空气的 H - t 图	(267)
第二节 干燥过程的物料衡算与热量衡算	(271)
5-2-1 湿物料中含水量的表示方法	(271)
5-2-2 干燥系统的物料衡算	(272)
5-2-3 干燥系统的热量衡算	(273)
5-2-4 空气通过干燥器时的状态变化	(276)
第三节 固体物料在干燥过程中的平衡关系与速率关系	(282)
5-3-1 物料中的水分	(282)
5-3-2 干燥时间的计算	(284)
第四节 干燥器	(295)

5-4-1 干燥器的主要型式	(295)
5-4-2 干燥器的设计	(307)
习题	(319)
思考题	(320)
第六章 流态化	(321)
本章符号表	(321)
第一节 固体流态化	(322)
6-1-1 基本概念	(322)
6-1-2 流体阻力	(327)
6-1-3 流化床的操作范围	(330)
6-1-4 影响流化质量的因素	(333)
6-1-5 浓相区高度与分离高度	(337)
第二节 气力输送	(339)
6-2-1 基本情况	(339)
6-2-2 固体颗粒在水平管内的稀相输送	(341)
6-2-3 垂直管中稀相输送时的最低气速(噎塞速度)	(345)
6-2-4 倾斜管中的最低气速	(346)
6-2-5 稀相气力输送的压强降	(347)
第三节 流化床中的传热与传质	(349)
6-3-1 颗粒与流体间的传热与传质	(349)
6-3-2 流化床与壁面间的传热	(354)
习题	(362)
主要参考资料	(363)

第一章 蒸 馏

本章符号表

英文字母

b —— 平衡线截距;
 c —— 比热, $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot^{\circ}\text{C})$ 或 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$;
 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;
 $HETP$ —— 理论板当量高度, m ;
 I —— 物质的焓, kJ/kg ;
 K —— 相平衡常数;
 L —— 塔内下降的液体流量, kmol/h ;
 m —— 平衡线斜率;
 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 或 kW ;
 r —— 加热蒸汽气化潜热, kJ/kg ;
 R —— 回流比;
 t —— 温度, $^{\circ}\text{C}$;
 T —— 热力学温度, 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;
 y —— 气相中易挥发组分的摩尔分率。

希腊字母

α —— 相对挥发度;
 γ —— 活度系数;
 ϕ —— 相数;
 θ —— 式(1-8)的根;
 μ —— 粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;
 ρ —— 密度, kg/m^3 ;
 τ —— 时间, h 或 s 。

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;

- | | |
|------------------|------------|
| 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。 |
| T —— 理论的； | |

化工生产中所处理的原料、中间产物和粗产品等几乎都是由若干组分组成的混合物，而且其中大部分是均相物系。例如，石油是由许多种碳氢化合物组成的液体均相混合物；空气是由氧气、氮气等组分组成的气体混合物。生产中为了满足贮存、运输、加工和使用的要求，时常需要将这些混合物分离成为较纯净或几乎纯态的物质（组分）。

对于均相物系，必须要造成一个两相物系，才能将均相混合物分离，并且是根据物系中不同组分间某种物性的差异，使其中某个组分或某些组分从一相向另一相转移以达到分离的目的。通常将物质在相间的转移过程称为传质过程或分离操作。化学工业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。这种操作是将液体混合物部分气化，利用各组分的挥发度不同的特性以实现分离的目的。这种分离操作是通过液相和气相间的质量传递来实现的。例如，加热苯和甲苯的混合液，使之部分气化，由于苯的沸点较甲苯的低，即其挥发度较甲苯的高，故苯较甲苯易于从液相中气化出来。若将气化的蒸气全部冷凝，即可得到苯组成高于原料的产品，从而使苯和甲苯得以分离。通常，将沸点低的组分称为易挥发组分，高的称为难挥发组分。

蒸馏过程可以按不同方法分类，例如，按照操作流程可分为间歇和连续蒸馏，生产中多以后者为主。间歇蒸馏主要应用于小规模生产或某些有特殊要求的场合。按蒸馏方式可分为简单蒸馏、平衡蒸馏（闪蒸）、精馏和特殊精馏等。当一般较易分离的物系或对分离要求不高时，可采用简单蒸馏或闪蒸，较难分离的可采用精馏，很难分离的或用普通精馏方法不能分离的可采用特殊精馏。工业中以精馏的应用最为广泛。按操作压强可分为常压、加压或减压精馏，在一般情况下，多采用常压精馏。若在常压下，不能进行分离或达不到分离要求的，如在常压下为气态混合物，则可采用加压蒸馏，如沸点较高又是热敏性的混合液，则可采用减压精馏。按待分离混合物中组分的数目可分为两（双）组分和多组分精馏。工业生产中以多组分精馏为常见，但多组分和两组分精馏的基本原理、计算方法等均无本质的区别。因两组分精馏计算较为简单，故常以两组分溶液的精馏原理为计算基础，然后引申用于多组分精馏的计算中。所以本章重点讨论常压下两组分连续精馏。

蒸馏在化学工业中应用十分广泛，其历史也最为悠久，因此它是分离（传质）过程中最重要的单元操作之一。

第一节 两组分溶液的气液平衡

前已述及，蒸馏是气液两相间的传质过程，因此常用组分在两相中的浓度（组成）偏离

平衡的程度来衡量传质推动力的大小。传质过程是以两相达到相平衡为极限的。由此可见，气液相平衡关系是分析蒸馏原理和进行蒸馏设备计算的理论基础。故在讨论蒸馏过程的计算前，首先简述气液相平衡关系。相平衡是物理化学课程的基本内容，本节侧重于论述其在化学工程中的应用，且重点讨论两组分理想溶液。

1-1-1 相律和拉乌尔定律

一、相律

相律是研究相平衡的基本规律。相律表示平衡物系中的自由度数、相数及独立组分数间的关系，即：

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

式中 F ——自由度数；

C ——独立组分数；

ϕ ——相数。

式1-1中的数字2表示外界只有温度和压强这两个条件可以影响物系的平衡状态。

对两组分的气液平衡，其中组分数为2，相数为2，故由相律可知该平衡物系的自由度数2。由于气液平衡中可以变化的参数有四个，即温度 t 、压强 P 、一组分在液相和气相中的组成 x 和 y （另一组分的组成不独立），因此在 t 、 P 、 x 和 y 四个变量中，任意规定其中二个变量，此平衡物系的状态也就被唯一地确定了。又若再固定某个变量（例如压强，通常蒸馏可视为恒压下操作），则该物系仅有一个独立变量，而其它变量都是它的函数。所以两组分的气液平衡可以用一定压强下的 t - x （或 y ）及 x - y 的函数关系或相图表示。

气液平衡数据可由实验测定，也可由热力学公式计算得到。

二、拉乌尔定律 (Raoult's Law)

根据溶液中同分子间及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。实验表明，理想溶液的气液平衡关系遵循拉乌尔定律，即：

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (1-2)$$

$$p_B = p_B^0 x_B = p_B^0 (1 - x_A) \quad (1-2a)$$

式中 p ——溶液上方组分的平衡分压，Pa；

p^0 ——同温度下纯组分的饱和蒸气压，可由安托尼 (Antoine) 方程或手册中求得，Pa；

x ——溶液中组分的摩尔分率。

（下标 A 表示易挥发组分， B 表示难挥发组分）。

为简单起见，常略去上式中的下标，习惯上以 x 表示液相中易挥发组分的摩尔分率，以 $(1 - x)$ 表示难挥发组分的摩尔分率；以 y 表示气相中易挥发组分的摩尔分率，以 $(1 - y)$ 表示难挥发组分的摩尔分率。

当溶液沸腾时，溶液上方的总压等于各组分的蒸气压之和，即：

$$P = p_A + p_B \quad (1-3)$$

联立式1-2和式1-3，可得：

$$x_A = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (1-4)$$

当外压不太高（一般不高于 10^4 kPa ）时，平衡的气相可视为理想气体，遵循道尔顿分压定律，即：

$$y_A = \frac{p_A}{P} \quad (1-5)$$

于是
$$y_A = \frac{p_A^0}{P} x_A \quad (1-5a)$$

式1-4和式1-5a即为两组分理想物系的气液平衡函数关系式。对任一的两组分理想溶液，利用一定温度下纯组分的饱和蒸气压数据，即可求得平衡的气液相组成。反之，若已知一相组成，也可求得与之平衡的另一相组成和温度，但一般需用试差法计算。

严格地说，理想溶液实际上是不存在的。但是，对于那些由性质极相近、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，烃类同系物等都可视为理想溶液。对于非理想溶液的气液平衡函数关系可用修正的拉乌尔定律表示。

1-1-2 相对挥发度

在两组分蒸馏的分析和计算中，应用相对挥发度来表示气液平衡函数关系更为简便。前已指出，蒸馏是利用混合液中各组分的挥发度差异达到分离的目的。通常，纯液体的挥发度是指该液体在一定温度下的饱和蒸气压。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的低，故溶液中各组分的挥发度 v 可用它在蒸气中的分压和与之平衡的液相中的摩尔分率之比表示，即：

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (1-6)$$

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (1-6a)$$

式中 v_A 和 v_B 分别为溶液中 A 、 B 两组分的挥发度。

对于理想溶液，因符合拉乌尔定律，则有：

$$v_A = p_A^0 \quad v_B = p_B^0$$

由此可知，溶液中组分的挥发度是随温度而变的，因此在使用上不甚方便，故引出相对挥发度的概念。

习惯上将溶液中易挥发组分的挥发度对难挥发组分的挥发度之比，称为相对挥发度，以 α 表示，即：

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (1-7)$$

若操作压强不高，气相遵循道尔顿分压定律，故上式可改写为：

$$\alpha = \frac{Py_A/x_A}{Py_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (1-8)$$

通常，将式1-8作为相对挥发度的定义式。相对挥发度的数值可由实验测得。对理想溶液，则有：

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (1-9)$$

式1-9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。

由于 p_A^* 和 p_B^* 均随温度沿相同方向而变化,因而两者的比值变化不大,故一般可将 α 视为常数,计算时可取操作温度范围内的平均值。

对于两组分溶液,当总压不高时,由式1-8可得:

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad \text{或} \quad \frac{y_A}{1-y_A} = \alpha \frac{x_A}{1-x_A}$$

由上式解出 y_A ,并略去下标,可得:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-10)$$

若 α 为已知时,可利用式1-10求得 x - y 关系,故式1-10称为气液平衡方程。

相对挥发度 α 值的大小可以用来判断某混合液是否能用蒸馏方法加以分离以及分离的难易程度。若 $\alpha > 1$,表示组分 A 较 B 容易挥发, α 愈大,挥发度差异愈大,分离愈易。若 $\alpha = 1$,由式1-10可知 $y = x$,即气相组成等于液相组成,此时不能用普通精馏方法分离该混合液。

1-1-3 两组分理想溶液的气液平衡相图

气液平衡用相图来表达比较直观、清晰,应用于两组分蒸馏中更为方便,而且影响蒸馏的因素可在相图上直接反映出来。蒸馏中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

蒸馏操作通常在一定的外压下进行,溶液的平衡温度随组成而变。溶液的平衡温度—组成图是分析蒸馏原理的理论基础。

在总压为101.33kPa下,苯—甲苯混合液的平衡温度—组成图如图1-1所示。图中以 t 为纵坐标,以 x 或 y 为横坐标。图中有两条曲线,上曲线为 t - y 线,表示混合液的平衡温度 t 和气相组成 y 之间的关系。此曲线称为饱和蒸气线。下曲线为 t - x 线,表示混合液的平衡温度 t 和液相组成 x 之间的关系。此曲线称为饱和液体线。上述的两条曲线将 t - x - y 图分成三个区域。饱和液体线以下的区域代表未沸腾的液体,称为液相区;饱和蒸气线上方的区

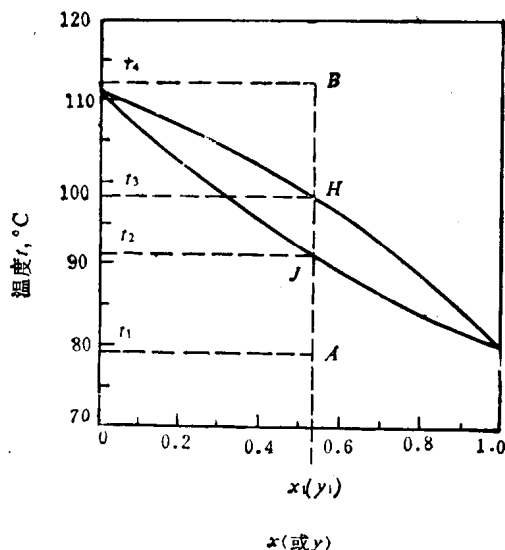


图1-1 苯—甲苯混合液的 t - x - y 图

域代表过热蒸气，称为过热蒸气区；二曲线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表示）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泡点线。同样，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露点线。

由图1-1可见，气、液两相呈平衡状态时，气、液两相的温度相同，但气相组成大于液相组成。若气、液两相组成相同，则气相露点温度总是大于液相的泡点温度。

二、 x - y 图

蒸馏计算中，经常应用一定外压下的 x - y 图。图1-2为苯—甲苯混合液在 $P = 101.33 \text{ kPa}$ 下的 x - y 图。图中以 x 为横坐标， y 为纵坐标，曲线表示液相组成与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，且表示点D有一确定的状态。图中对角线 $x = y$ 的直线，作查图时参考用。对于大多数溶液，两相达到平衡时， 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，表示该溶液愈易分离。

x - y 图可以通过 t - x - y 图作出。图1-2就是依据图1-1上相对应的 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，需要时可从物理化学或化工手册中查取。

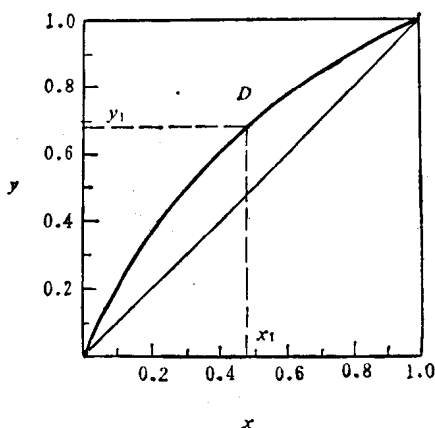


图1-2 苯—甲苯混合液的 x - y 图

x - y 平衡关系虽然是在恒定压强下测得的，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，外压的影响可忽略。但 t - x - y 线随压强变化较大，可见蒸馏计算中使用 x - y 图较 t - x - y 图更为方便。

应予指出，若蒸馏操作在高压或低温下进行，平衡物系的气相不能视为理想气体，此时应对气相的非理想性进行修正。

1-1-4 两组分非理想溶液的气液平衡相图

对于非理想溶液，若非理想程度不严重，其 t - x - y 图和 x - y 图与理想溶液的相仿；若非

理想程度较严重, 则可能出现恒沸组成。非理想溶液可分为两类, 即与理想溶液发生正偏差的溶液及负偏差的溶液。各种实际溶液与理想溶液的偏差程度可能不同, 例如, 乙醇—水、正丙醇—水等物系是具有很大正偏差溶液的典型例子; 硝酸—水、氯仿—丙酮等物系是具有很大负偏差溶液的典型例子。

图1-3为乙醇—水混合液的 t - x - y 图。由图可见, 液相线和气相线在点 M 重合, 即点 M 所示的两相组成相等。常压下点 M 的组成为0.894, 称为恒沸组成; 相应的温度为78.15℃, 称为恒沸点。此溶液称为恒沸液。因点 M 的温度较任何组成下溶液的泡点都低, 故这种溶液称为具有最低恒沸点的溶液。图1-4是其 x - y 图, 平衡线与对角线的交点 M 与图1-3的点 M 相对应, 该点溶液的相对挥发度等于1。

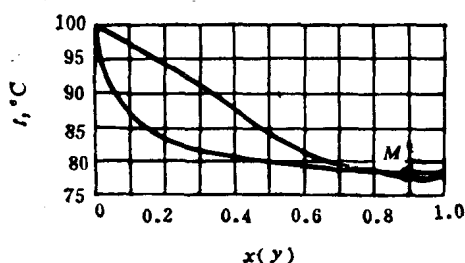


图1-3 常压下乙醇—水溶液的 t - x - y 图

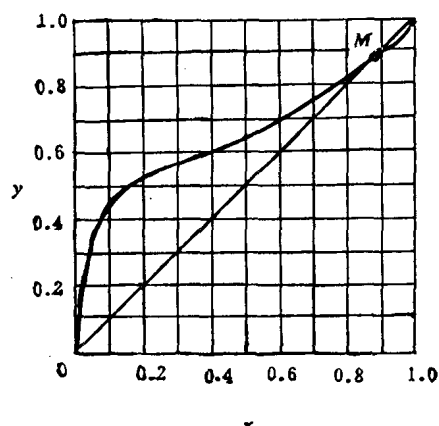


图1-4 常压下乙醇—水溶液的 x - y 图

图1-5为硝酸—水混合液的 t - x - y 图。该图与图1-3的相似, 不同的是在恒沸点 N 处的温度(121.9℃)比任何组成下该溶液的泡点都高, 故这种溶液称为具有最高恒沸点的溶液。图中点 N 所对应的恒沸组成为0.383。图1-6是其 x - y 图, 平衡线与对角线的交点与图1-5中的点 N 相对应, 该点溶液的相对挥发度等于1。

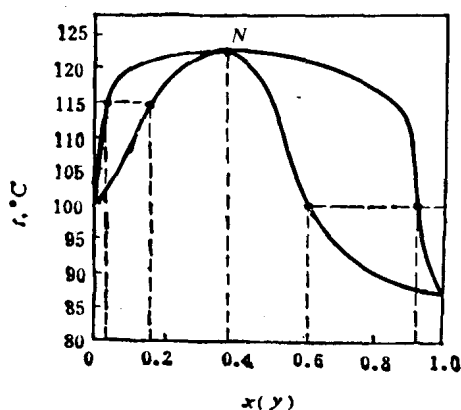


图1-5 常压下硝酸—水溶液的 t - x - y 图

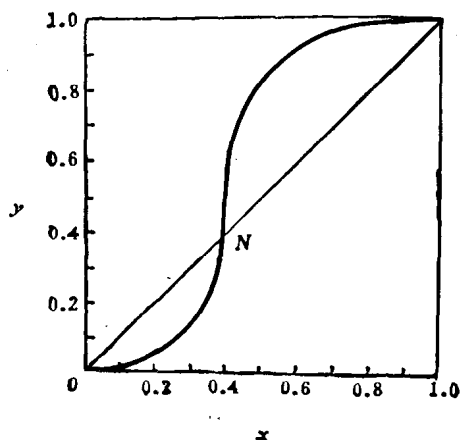


图1-6 常压下硝酸—水溶液的 x - y 图

同一种溶液的恒沸组成随压强而变, 乙醇—水系统的变化情况如表1-1所示。由表可见, 在理论上可以用改变压强的方法来分离恒沸液, 但是实际使用时, 则应考虑经济性和操作可

能性。

各种恒沸液的恒沸组成的数据，可由有关手册中查得。

表1-1 乙醇—水溶液的恒沸组成随压强变化情况

压 强, Pa	恒 沸 点, °C	恒沸液中乙醇的摩尔分率
13.33	34.2	0.992
20.0	42.0	0.962
26.66	47.8	0.938
53.32	62.8	0.914
101.33	78.15	0.894
146.6	87.5	0.893
198.3	95.3	0.890

【例1-1】 苯(A)与甲苯(B)的饱和蒸气压和温度的关系数据如本题附表1所示。试利用拉乌尔定律和相对挥发度，分别计算苯—甲苯混合液在总压 P 为101.33kPa下的气液平衡数据，并作出温度—组成图。该溶液可视为理想溶液。

例1-1 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

解：（1）利用拉乌尔定律，计算气液平衡数据 在某一温度下由本题附表1可查得该温度下纯组分苯与甲苯的饱和蒸气压 p_A^0 与 p_B^0 ，由于总压 P 为定值，即 $P=101.33\text{kPa}$ ，则应用式1-4求液相组成 x ，再应用式1-5a求平衡的气相组成 y ，即可得到一组标绘平衡温度—组成(t - x - y)图的数据。

以 $t=95^\circ\text{C}$ 为例，计算过程如下：

$$x = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{101.33 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.412$$

和 $y = \frac{p_A^0}{P} x = \frac{155.7}{101.33} \times 0.412 = 0.633$

其它温度下的计算结果列于本题附表2中。

例1-1 附表2

t , °C	80.1	85	90	95	100	105	110.6
x	1.000	0.780	0.581	0.412	0.258	0.130	0
y	1.000	0.900	0.777	0.633	0.456	0.262	0

根据以上数据，即可标绘得到如图1-1所示的 t - x - y 图。

（2）利用相对挥发度，计算气液平衡数据 因苯—甲苯混合液为理想溶液，故其相对挥发度可用式1-9计算，即：

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

以95℃为例，则：

$$\alpha = \frac{155.7}{63.3} = 2.46$$

其它温度下的 α 值列于题附表3中。

通常，在利用相对挥发度法求 x - y 关系时，可取温度范围内的平均相对挥发度，在本题条件下，附表3中两端温度下的 α 数据应除外（因对应的是纯组分，即为 x - y 曲线上两端点），因此可取温度为85℃和105℃下的 α 平均值，即：

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

将平均相对挥发度代入式1-1中，即：

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

并按附表2中的各 x 值，由上式即可算出气相平衡组成 y ，计算结果也列于附表3中。

比较本题附表2和附表3，可以看出两种方法求得的 x - y 数据基本一致。对两组分溶液，利用平均相对挥发度表示气液平衡关系比较简便。

例1-1 附表3

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	85	90	95	100	105	110.6
α		2.54	2.51	2.46	2.41	2.37	
x	1.000	0.780	0.581	0.412	0.258	0.130	0
y	1.000	0.897	0.773	0.633	0.461	0.269	0

第二节 平衡蒸馏和简单蒸馏

1-2-1 平衡蒸馏

平衡蒸馏（或闪蒸）是一种单级蒸馏操作。当在单级釜内进行平衡蒸馏时，釜内液体混合物被部分气化，并使气相与液相处于平衡状态，然后将气液两相分开。这种操作既可以间歇又可以连续方式进行。

化工生产中多采用图1-7所示的连续操作的平衡蒸馏装置。混合液先经加热器升温，使液体温度高于分离器压强下液体的沸点，然后通过减压阀使其降压后进入分离器中，此时过热的液体混合物即被部分气化，平衡的气液两相在分离器中得到分离。通常分离器又称为闪蒸罐（塔）。

平衡蒸馏计算所应用的基本关系是物料衡算、热量衡算和气液平衡关系。现分述如下：

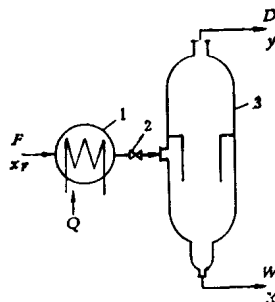


图1-7 平衡蒸馏装置

1——加热器；2——减压阀；3——分离器

一、物料衡算

对图1-7所示的连续平衡蒸馏装置作物料衡算,可得:

$$\text{总物料} \quad F = D + W \quad (1-11)$$

$$\text{易挥发组分} \quad Fx_F = Dy + Wx \quad (1-11a)$$

式中 F 、 D 、 W ——分别为原料液、气相与液相产品流量, kmol/h或kmol/s;

x_F 、 y 、 x ——分别为原料液、气相与液相产品的组成, 摩尔分率。

联立式1-11和式1-11a, 可得:

$$y = \left(1 - \frac{F}{D}\right)x + \frac{F}{D}x_F \quad (1-12)$$

若令 $\frac{W}{F} = q$, 则 $\frac{D}{F} = 1 - q$, 代入上式可得:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \quad (1-13)$$

式1-13表示平衡蒸馏中气液相平衡组成的关系。式中 q 称为液化分率, 因平衡蒸馏中 q 为恒定值, 故式1-13为直线方程。在 x - y 图上式1-13代表通过点 (x_F, x_F) 的直线, 其斜率为

$$\frac{q}{q-1}。$$

二、热量衡算

对图1-7所示的加热器作热量衡算, 若加热器的热损失可忽略, 则:

$$Q = Fc_p(T - t_f) \quad (1-14)$$

式中 Q ——加热器的热负荷, kJ/h或kW;

F ——原料液流量, kmol/h或kmol/s;

c_p ——原料液平均比热, kJ/(kmol·℃);

t_f ——原料液的温度, ℃;

T ——通过加热器后原料液的温度, ℃。

原料液节流减压后进入分离器, 此时物料放出的显热等于部分气化所需的潜热, 即:

$$Fc_p(T - t_s) = (1 - q)Fr \quad (1-15)$$

式中 t_s ——分离器中的平衡温度, ℃;

r ——平均摩尔气化潜热, kJ/kmol。

原料液离开加热器的温度可由上式求得, 即:

$$T = t_s + (1 - q) \frac{r}{c_p} \quad (1-16)$$

三、气液平衡关系

平衡蒸馏中, 气液两相处于平衡状态, 即两相温度相同, 组成互为平衡。若为理想溶液, 则有

$$y = \frac{ax}{1 + (a-1)x} \quad (1-10)$$

$$\text{及} \quad t_s = f(x) \quad (1-17)$$

应用上述三个基本关系, 可解决平衡蒸馏的计算问题。例如, 若已知原料液流量 F 、组成 x_F 、温度 t_F 及气化率, 则联立式1-10、式1-13和式1-17, 即可求得平衡的气液相组成及