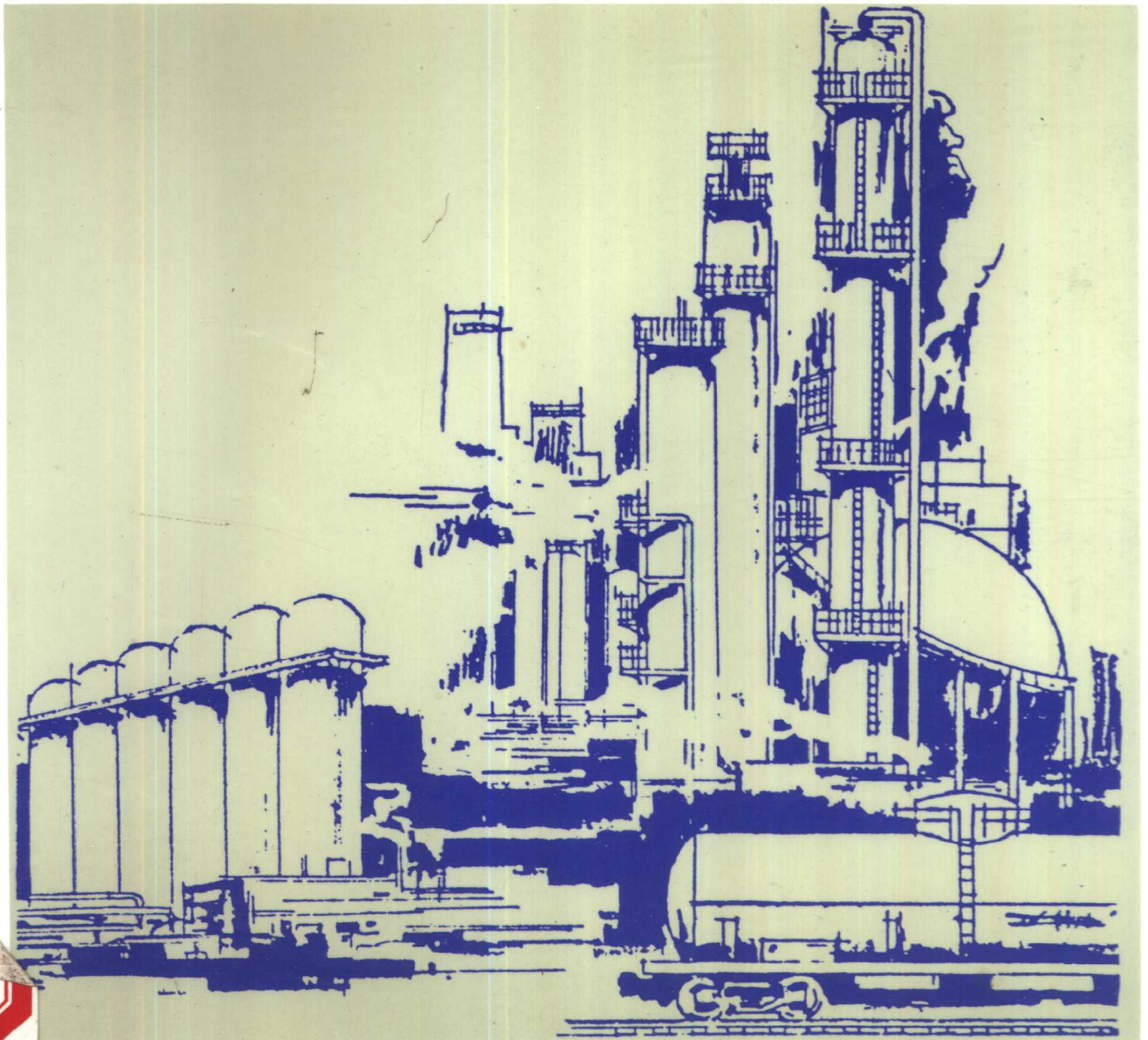


# 化工原理

(下册)

大连理工大学化工原理教研室 编

大连理工大学出版社



# 化 工 原 理

## (下 册)

大连理工大学化工原理教研室编

大连理工大学出版社

## 内 容 简 介

本书根据大连理工大学化工原理教研室多年的教学实践,并参考国内外的教材,由该室组织编写,主要介绍化学工程中常见单元操作的基本原理、典型设备、及其工艺设计计算。全书分上、下两册出版。上册包括绪论、流体流动、流体输送机械、流体相对颗粒(床层)的流动与机械分离、传热和蒸发等章;下册包括蒸馏、吸收、萃取和干燥等章。本书注意理论与实际的结合,着重培养工程观点和处理工程问题的方法,可供高等院校化工类及相近专业作为教材或参考书,亦可供化工、石油、轻工等部门从事科研、设计和生产的技术人员参考。

本书下册由郑轩荣、袁一主编。参加编写的有:郑轩荣(第六章)、李景鹤(第七章)、樊希山(第八章)和卢瑛(第九章,梁允成参加部分修订)。

## 化 工 原 理

Huagong Yuanli

(下册)

大连理工大学化工原理教研室编

---

大连理工大学出版社出版发行 邮政编码 116024

大连理工大学印刷厂印刷

---

开本:787×1092 1/16 印张:16.75 字数:394千字

1992年12月第1版 1998年5月第3次印刷

印数:6501—9500册

---

责任编辑:王君仁 刘新锋 封面设计:羊 戈

责任校对:宋玉珠

---

ISBN 7-5611-0615-7/TQ·17 定价:16.00元

# 目 录

<b>第六章 蒸 馏</b> .....	1
概述.....	1
<b>第一节 双组分溶液的汽液相平衡</b> .....	1
§ 6-1-1 汽液平衡时的自由度 .....	2
§ 6-1-2 汽相为理想气体、液相为理想溶液时的汽液平衡 .....	2
§ 6-1-3 相平衡常数与相对挥发度 .....	6
§ 6-1-4 液相为非理想溶液时的汽液平衡简介 .....	8
<b>第二节 简单蒸馏、平衡蒸馏和精馏</b> .....	9
§ 6-2-1 简单蒸馏 .....	9
§ 6-2-2 平衡蒸馏(闪蒸) .....	10
§ 6-2-3 精馏 .....	11
<b>第三节 双组分连续精馏的计算和分析</b> .....	14
§ 6-3-1 物料衡算与热量衡算 .....	14
§ 6-3-2 精馏操作方程 .....	19
§ 6-3-3 理论塔板数的计算 .....	21
§ 6-3-4 关于进料位置的讨论 .....	26
§ 6-3-5 回流比的选择和理论塔板数的简捷计算 .....	26
§ 6-3-6 其它有关实例的讨论 .....	30
§ 6-3-7 实际塔板数和塔板效率 .....	35
§ 6-3-8 双组分精馏的操作型问题 .....	36
<b>第四节 间歇精馏和特殊精馏</b> .....	39
§ 6-4-1 间歇精馏 .....	39
§ 6-4-2 特殊精馏 .....	41
<b>第五节 多组分精馏简介</b> .....	43
§ 6-5-1 概述 .....	43
§ 6-5-2 多组分物系的汽液平衡 .....	44
§ 6-5-3 全塔物料衡算 .....	49
§ 6-5-4 多组分精馏时的最小回流比 .....	53
§ 6-5-5 多组分精馏时理论塔板数的计算 .....	55
<b>第六节 板式塔</b> .....	57
§ 6-6-1 板式塔概述 .....	57
§ 6-6-2 板式塔中气、液相的异常流动 .....	58
§ 6-6-3 常用塔板的类型 .....	59

§ 6-6-4 筛板塔的化工设计计算 .....	64
§ 6-6-5 塔板的负荷性能图及筛孔塔板设计示例 .....	75
习题 .....	83
本章符号说明 .....	86
<b>第七章 吸 收</b> .....	<b>89</b>
概述 .....	89
第一节 气液相平衡 .....	90
§ 7-1-1 气液相平衡关系及其表示法 .....	90
§ 7-1-2 相平衡关系在吸收过程中的应用 .....	94
第二节 传质机理与传质速率 .....	96
§ 7-2-1 分子扩散与传质 .....	96
§ 7-2-2 扩散系数 .....	101
§ 7-2-3 涡流扩散与对流传质 .....	104
§ 7-2-4 其它对流传质模型简介 .....	108
§ 7-2-5 相际传质的双膜模型 .....	110
§ 7-2-6 相际传质速率方程及分析 .....	110
第三节 低浓度气体吸收 .....	116
§ 7-3-1 吸收过程的物料衡算与吸收剂用量的确定 .....	116
§ 7-3-2 填料层高度基本计算式 .....	119
§ 7-3-3 传质单元数与传质单元高度 .....	120
§ 7-3-4 传质单元数的计算 .....	122
§ 7-3-5 理论板数的计算 .....	130
§ 7-3-6 吸收过程的操作型计算 .....	132
第四节 高浓度气体吸收 .....	134
§ 7-4-1 高浓度气体吸收的特点 .....	134
§ 7-4-2 非等温相平衡关系曲线和操作线方程 .....	135
§ 7-4-3 填料层高度计算 .....	136
第五节 多组分吸收、化学吸收与解吸 .....	140
§ 7-5-1 多组分吸收 .....	140
§ 7-5-2 化学吸收 .....	141
§ 7-5-3 解吸 .....	143
第六节 气体吸收过程几个问题的讨论 .....	145
§ 7-6-1 吸收剂的选择 .....	145
§ 7-6-2 吸收温度和压力的选择 .....	146
§ 7-6-3 吸收流程与分析 .....	147
第七节 填料塔 .....	149
§ 7-7-1 填料塔和塔填料 .....	149
§ 7-7-2 填料塔的流体力学性能 .....	156

§ 7-7-3 填料塔的传质性能 .....	159
习题 .....	165
本章符号说明 .....	170
<b>第八章 萃 取</b> .....	172
<b>第一节 液-液平衡关系</b> .....	174
§ 8-1-1 三角形坐标及杠杆定理 .....	174
§ 8-1-2 三角形相图 .....	176
§ 8-1-3 分配曲线及分配系数 .....	180
<b>第二节 部分互溶物系的萃取计算</b> .....	181
§ 8-2-1 单级萃取 .....	181
§ 8-2-2 多级错流萃取 .....	185
§ 8-2-3 多级逆流萃取 .....	187
<b>第三节 完全不互溶物系的萃取计算</b> .....	194
§ 8-3-1 单级萃取及多级错流萃取 .....	194
§ 8-3-2 多级逆流萃取 .....	196
<b>第四节 溶剂的选择及其它萃取方法</b> .....	198
§ 8-4-1 溶剂的选择 .....	198
§ 8-4-2 其它萃取方法简介 .....	200
<b>第五节 萃取设备</b> .....	201
§ 8-5-1 萃取设备的分类 .....	201
§ 8-5-2 混合-澄清槽 .....	202
§ 8-5-3 塔式萃取设备 .....	202
§ 8-5-4 离心萃取器 .....	207
§ 8-5-5 萃取设备的选择 .....	208
习题 .....	209
本章符号说明 .....	212
<b>第九章 干 燥</b> .....	213
<b>第一节 湿空气的性质及湿度图</b> .....	213
§ 9-1-1 湿空气的性质 .....	213
§ 9-1-2 湿空气各温度之间的关系 .....	217
§ 9-1-3 湿空气的湿度图 .....	218
§ 9-1-4 湿度图的应用 .....	220
<b>第二节 干燥过程的物料衡算与热量衡算</b> .....	221
§ 9-2-1 物料衡算 .....	221
§ 9-2-2 干燥器热能消耗分析 .....	223
<b>第三节 干燥速率和干燥时间</b> .....	226
§ 9-3-1 水分在气、固之间的平衡及干燥推动力 .....	226

§ 9-3-2 干燥速率曲线 .....	229
§ 9-3-3 湿分在湿物料中的传递机理 .....	232
§ 9-3-4 干燥时间 .....	233
第四节 干燥器.....	240
§ 9-4-1 干燥器分类 .....	240
§ 9-4-2 常用干燥器 .....	241
§ 9-4-3 其它干燥方法 .....	249
§ 9-4-4 干燥器的选择 .....	251
习题.....	253
本章符号说明.....	255
<b>主要参考资料.....</b>	<b>256</b>
<b>附 录.....</b>	<b>257</b>

## 第六章 蒸 馏

### 概 述

蒸馏是分离均相液体混合物的一种方法。该混合物中各组分都具有挥发性,但难易程度不同,其中较易挥发的称为易挥发组分,较难挥发的称为难挥发组分。若使液体混合物沸腾汽化、形成汽液两相共存状态,则由于各组分挥发的难易程度不同,汽相中所含易挥发组分的组成将比液相中的为高。将此汽相取出冷凝,所得凝液必有所增浓,或者说得到一定程度的分离。图 6-1 即为一种简单蒸馏装置,将料液加至蒸馏釜中后,在恒压下加热使之汽化,生成的蒸气进入冷凝器冷凝为液体。经一段时间后停止操作,就可将料液分离为含易挥发组分较多的顶部产品(馏出液)和含难挥发组分较多的底部产品(釜液)。这种蒸馏方法的分离程度一般不大,为实现较高纯度的分离,工业生产上常采用精馏;根据不同的情况和要求,还可采用其它一些蒸馏方

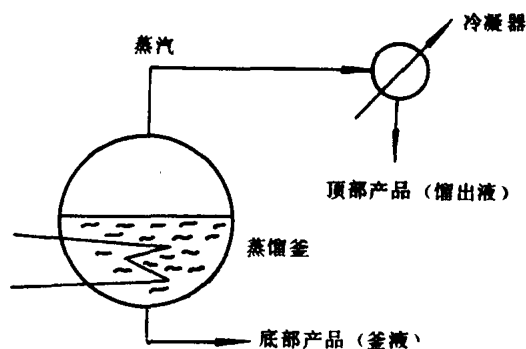


图 6-1 简单蒸馏装置示意图

法。但这些方法的基本原理是相同的,都是依据各组分挥发的难易程度不同来实现分离。

除了按蒸馏方法进行分类外,常又根据混合物中组分数目的多少将蒸馏分为双组分蒸馏和多组分蒸馏;根据操作方式的不同分为间歇和连续蒸馏,等等。由于双组分蒸馏是多组分蒸馏的基础,而连续操作的精馏方式又最为常见,所以本章将着重讨论双组分连续精馏。

蒸馏在工业上应用很广,例如原油的分馏,粗苯的提纯,乙烯、丙烯等高纯度单体的制备等等都广泛应用蒸馏的方法,甚至有些气体混合物,如石油气、空气,亦常使其在低温下液化后再用蒸馏方法分离,所以它是一种相当重要的单元操作。

### 第一节 双组分溶液的汽液相平衡

前已指出:蒸馏的依据是混合物中各组分挥发的难易程度不同,即当汽液两相共存时,由于两相的组成(浓度)不同,从而实现一定的增浓或分离。为了进行定量计算,就需研究汽、液两相接触时它们组成之间的函数关系。平衡是过程的极限,所以又总是先考察两相经过长时间接触,达到动平衡时其组成之间的关系,即汽液相平衡关系。这一关系主要是通过实验的方法来测定。近年来虽已提出不少计算汽、液平衡的模型,但大多比较复杂,其内容属于热力学的范围。本节仅对双组分的一些简单情况进行计算和分析。由于蒸馏



是在恒压下操作,以下讨论的均为系统压力一定时的情况。

### § 6-1-1 汽液平衡时的自由度

根据相律,若外界只有温度和压力影响物系的平衡状态,则平衡物系的自由度  $F$  为:

$$F = C - \Phi + 2$$

式中  $C$  —— 组分数;

$\Phi$  —— 相数。

对于双组分物系的汽液平衡,  $C = \Phi = 2$ , 可求得自由度  $F = 2$ 。而蒸馏时系统压力是恒定的,故此时实际上只有一个自由度。该平衡物系的变量除温度、压力外,还有汽液两相的组成。而双组分物系的任一相中,若某一组分的组成已知,另一组分的组成即随之而定,即汽、液两相的组成均可用单一变量来表示。这样,在余下的温度和汽、液组成这三个变量中,只要规定其中一个变量,则其余两个变量即不能任意变化,也就是说:在恒压下进行双组分蒸馏,若液相(或汽相)组成已知,必存在唯一的与之相平衡的汽相(或液相)组成和平衡温度;若温度已知,亦必存在唯一的彼此呈平衡的汽相组成和液相组成。

### § 6-1-2 汽相为理想气体、液相为理想溶液时的汽液平衡

#### 一、平衡组成的计算

设恒压下进行蒸馏的混合液为理想溶液,含  $A$  和  $B$  两个部分。若蒸馏时的压力  $P$  不高(例如 500 kPa 以下),汽相可当作理想气体,由拉乌尔(Raoult)定律,液相上方各组分的平衡蒸汽压为

$$p_A = P_A^0 x_A \quad (6-1)$$

$$p_B = P_B^0 x_B \quad (6-2)$$

式中  $p_A, p_B$  —— 液相上方组分  $A, B$  的平衡蒸汽压;

$P_A^0, P_B^0$  —— 纯组分  $A, B$  的饱和蒸气压,其值只和温度有关;

$x_A, x_B$  —— 液相中组分  $A, B$  的组成,摩尔分率。

当溶液沸腾时,各组分平衡蒸气压之和应等于系统压力  $P$ ,即

$$P = p_A + p_B \quad (6-3)$$

将式(6-1)和(6-2)代入上式,得

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

对于双组分,设以  $A$  表示其中的易挥发组分(下同)。并略去  $x_A$  中的下标  $A$ ,上式可改写为

$$P = P_A^0 x + P_B^0 (1 - x) \quad (6-4)$$

解得

$$x = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (6-5)$$

对于低压气体,气相组成摩尔分率在数值上等于其分压分率。故与其相平衡的汽相组成为

$$y_A = \frac{p_A}{P} \quad y_B = \frac{p_B}{P}$$

式中  $y_A, y_B$  分别为汽相中组分  $A, B$  的组成, 即摩尔分率。

将式(6-1)和式(6-2)分别代入上式可得

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

由于  $y_B = 1 - y_A$ , 即汽相组成亦可用单一变量  $y_A$  表示。略去  $y_A$  和  $x_A$  的下标  $A$ , 则有

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

由上可知: 当总压力  $P$  一定, 且纯组分  $A, B$  的饱和蒸汽压  $P_A^0$  和  $P_B^0$  与溶液温度  $t$  的关系已知, 若给定  $t$ , 则可由式(6-5)和(6-7)求得该温度  $t$  时的液相组成  $x$ , 以及与  $x$  相平衡的汽相组成  $y$ 。同理, 若给定液相(或汽相)组成, 亦可利用上述关系式求得与之相平衡的汽相(或液相)组成和温度, 在后一情况下, 由于组分的饱和蒸汽压和温度的关系通常为非线性, 一般需要进行试差。

纯组分饱和蒸汽压和温度的关系可由实验测定, 通常表示为如下经验式:

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (6-8)$$

式中  $P^0$  为纯组分的饱和蒸汽压, mmHg;  $T$  为温度, K。

上式称为安妥因(Antoine)方程<sup>①</sup>, 式中的  $A, B$  和  $C$  称为组分的安妥因常数。常见物质的安妥因常数的值可由有关手册查得。

**例 6-1** 已知苯( $A$ )和甲苯( $B$ )的饱和蒸汽压可按下述公式计算:

$$\ln P_A^0 = 15.9 - \frac{2788.5}{T - 52.36}$$

$$\ln P_B^0 = 16.014 - \frac{3096.5}{T - 53.67}$$

试求总压力为 101.3 kPa 下, 苯-甲苯溶液在 100°C 时的汽、液相平衡组成。该溶液为理想溶液。

**解:** 将  $t = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$  代入上述安妥因方程, 可分别求得  $P_A^0 = 1344\text{ mmHg} = 179.2\text{ kPa}$ ;  $P_B^0 = 554\text{ mmHg} = 73.86\text{ kPa}$ 。

又  $P = 101.3\text{ kPa}$ , 由式(6-5)得

$$x = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} = \frac{101.3 - 73.86}{179.2 - 73.86} = 0.26$$

由式(6-7)得  $y = \frac{P_A^0 x}{P} = \frac{179.2 \times 0.26}{101.3} = 0.46$

**例 6-2** 已知双组分混合液中, 苯( $A$ )占 80%, 甲苯占 20% (摩尔百分率)。试求常压下与该液相相平衡的汽相组成及温度。苯、甲苯的饱和蒸汽压可按例 6-1 给出的公式计算。

**解:** 由已知  $x = 0.8, P = 101.3\text{ kPa}$ , 汽相平衡组成可利用式(6-7)计算:

$$y = \frac{P_A^0 x}{P}$$

今饱和蒸汽压和温度的关系已知, 为求  $P_A^0$ , 需先确定温度  $t$ 。

① 注: Antoine 方程常又表示为  $\log P^0 = A - \frac{B}{t + C}$  的形式。此时温度  $t$  的单位为  $^\circ\text{C}$ ,  $A, B, C$  的值亦不同。

因  $x = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$ , 故  $\frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} = 0.8$ . 此式可作为试差计算中所设温度是否正确的判据。

假设  $t = 85^\circ\text{C}$ , 由例 6-1 中安妥因方程可求得  $P_A^0 = 116.9 \text{ kPa}$ ,  $P_B^0 = 45.8 \text{ kPa}$ .

$$\frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} = 0.78 < 0.8$$

重设  $t = 84.5^\circ\text{C}$ , 重复上述计算。可得  $P_A^0 = 115.2 \text{ kPa}$ ,  $P_B^0 = 45 \text{ kPa}$ ,  $\frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} = 0.802 \approx 0.8$ ; 说明所设温度正确, 且  $P_A^0 = 115.2 \text{ kPa}$ .

故 
$$y = \frac{115.2 \times 0.8}{101.3} = 0.9$$

## 二、温度组成(t-x-y)图

当总压一定时, 若计算出物系在不同温度下的汽液相平衡组成(均以易挥发组分表示), 则可以温度为纵坐标、液相和汽相组成为横坐标, 用图线来表示它们之间的关系, 得到该物系在规定压力下的温度组成图, 又称 t-x-y 图。

**例 6-3** 已知苯(A)和甲苯(B)的饱和蒸气压数据如下表, 试求苯-甲苯物系在总压为 101.3 kPa 下的相平衡数据, 并作出温度组成图。

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	82	86	90	94	98	102	106	110	110.63
$P_A^0, \text{kPa}$	101.3	107.4	121.1	136.1	152.6	170.5	189.6	211.2	234.2	237.8
$P_B^0, \text{kPa}$	39.0	41.6	47.6	54.2	61.6	69.8	78.8	88.7	99.5	101.3

**解:** 由已知数据可用式(6-5)求  $x$ , 再应用式(6-7)求  $y$ , 得到各组 t-x-y 数据如下表:

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	82	86	90	94	98	102	106	110	110.63
$x$	1.0	0.9073	0.7306	0.575	0.4363	0.3131	0.2031	0.103	0.0133	0
$y$	1.0	0.962	0.8734	0.7725	0.6572	0.527	0.3801	0.215	0.0307	0

根据上表的温度和组成数据, 以温度为纵坐标, 组成  $x$  和  $y$  为横坐标, 可标绘出 t-x 和 t-y 两条曲线, 从而作得苯-甲苯在常压下的温度组成图如图 6-2 所示。

这样, 已知任一平衡温度  $t$ , 即可由该图查得相应的汽、液相平衡组成  $y$  和  $x$ ; 同样, 已知任一(汽或液)相组成  $y$  (或  $x$ ), 即可查得相应的液(或汽)相平衡组成  $x$  (或  $y$ ) 和平衡温度  $t$ 。

关于温度组成图还可简要说明如下: 图 6-2 中曲线 t-x 称为溶液沸腾温度曲线。t-y 称为蒸汽冷凝温度曲线。两曲线的端点 A 和 B 分别表示纯组分 A 和 B 的沸点。由图可看出: 对于混合物, 当总压一定时, 即使组成相同, 溶液开始沸腾时的温度并不等于蒸汽开始冷凝时的温度, 故前者称为泡点, 后者称为露点, 相应地, t-x 和 t-y 线又分别称为泡点曲线和露点曲线。这两条曲线将温度组成图分为三个区域: t-x 线以下为过冷液体(温度低于饱和液体)区, t-y 线以上为过热蒸汽(温度高于饱和蒸汽)区, 而两曲线之间为汽液两相共存区。若将组成为  $x_0$ 、温度为  $t_r$  的过冷液体加热到两相区内对应的任一温度  $t_k$  使部分液体汽化, 则所形成的汽、液两相的温度彼此相等, 液相组成对应于点 C( $x, t_k$ ), 与之相平衡的汽相组成对应于点 D( $y, t_k$ ), 由于两组分挥发的难易程度不同, 必然有  $y > x$ , 这一过程称为部分汽化。若将该溶液加热到 t-y 线上点 I 对应的温度  $t_i$  之上, 则全部液体均汽化为饱和蒸汽, 此时汽相组成  $y_0$  在数值上和原来液相组成  $x_0$  相等。因此, 只有部分汽化才

能起到增浓(分离)的作用,而全部汽化则不能。

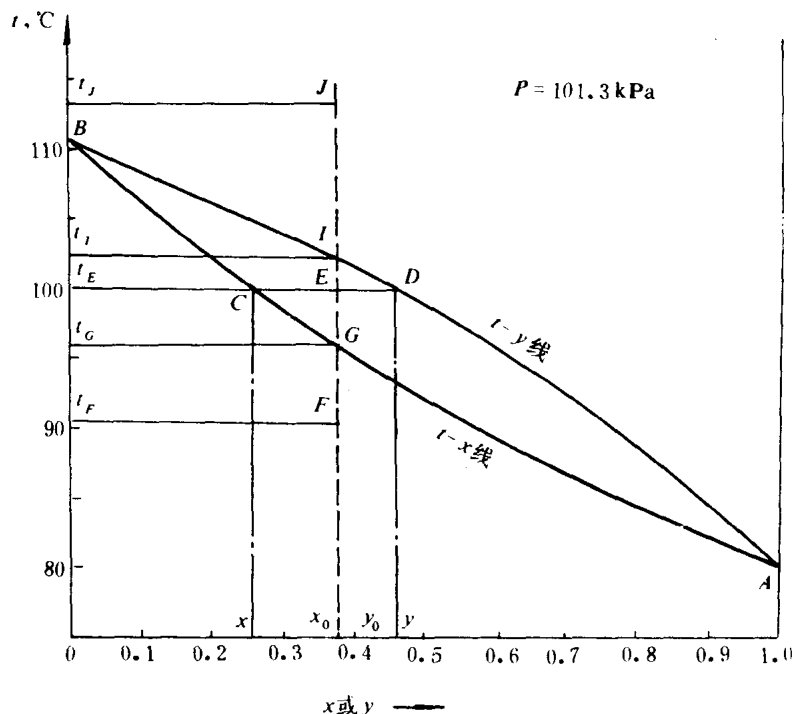


图 6-2 苯-甲苯的温度-组成图

各组分挥发的难易程度不同,也就意味着各组分冷凝的难易程度不同。其中,难挥发组分较易冷凝,而易挥发组分则较难冷凝。若将组成为  $y_0$ 、温度  $t_j$  的过热蒸汽冷却到两相区内任一点使部分蒸汽冷凝,则形成的汽、液两相温度相等,难挥发组分在液相中的组成要比汽相中的为大,亦即易挥发组分在液相中的组成  $x$  小于在汽相中的组成  $y$ ,所以部分冷凝也可起到一定分离作用。若将该蒸汽冷却到  $t-x$  线上点  $G$  对应的温度  $t_G$  以下,则全部蒸汽冷凝为饱和液体,其组成在数值上和  $y_0$  相等,即全部冷凝也起不到分离的作用。

### 三、汽液平衡组成( $x-y$ )图

蒸馏计算中用得更多的是汽液平衡组成图,又称  $x-y$  图。若以液相组成为横坐标,汽相组成为纵坐标,根据例 6-3 表中的平衡数据,即可作得图 6-3 所示常压下苯-甲苯的汽液平衡组成图,即  $x-y$  图。图中曲线称为相平衡曲线,简称平衡线。已知液(汽)相组成,则可在平衡线找到一点,从而读出与之相平衡的汽(液)相组成。在  $x-y$  图中,通常还画出对角线  $y=x$  作为参考线。由于双组分中,汽液相组成都是以易挥发组分的摩尔分率来表示,汽相组成  $y$  总是大于液相组成  $x$ ,所以平衡线位于对角线的上方。显然,平衡曲线上任一点均对应一不同的温度,且汽液相组成愈

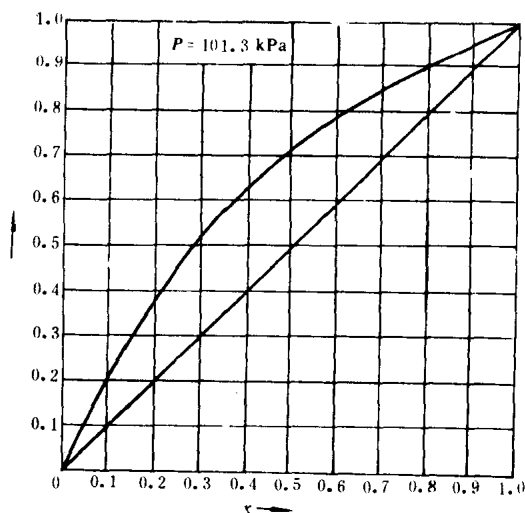


图 6-3 苯-甲苯的  $x-y$  图

大,相应的温度愈低。另外,若平衡线距对角线愈远,则与  $x$  相平衡的  $y$  值愈大,说明该物系愈易分离。

### § 6-1-3 相平衡常数与相对挥发度

为便于进行蒸馏计算,常设法寻求平衡组成的解析表达式  $y=f(x)$ ,或称为相平衡方程。对任一组分  $i$ ,汽液两相平衡组成之间的关系可以下式表示之:

$$y_i = K_i x_i \quad (6-9)$$

式中  $y_i, x_i$  —— 组分  $i$  的汽、液相平衡组成,摩尔分率;

$K_i$  —— 组分  $i$  的相平衡常数。

由上式可得

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (6-10)$$

相平衡常数  $K_i$  表示任一组分  $i$  的汽相组成与液相组成之比。它定量反映了组分  $i$  挥发的难易程度,亦即混合物中组分  $i$  的挥发度。

若  $K_i$  已知,则很容易利用式(6-9)由  $x_i$  求  $y_i$ ,或反之。但实际上, $K_i$  并非常数,它和许多复杂因素有关,往往较难计算。即使对于低压,液相为理想溶液这一最简单的物系,若将式(6-7)代入式(6-10),得

$$K_i = \frac{P_i^0}{P} \quad (6-11)$$

由于组分的饱和蒸汽压是温度的函数,故总压一定时, $K_i$  仍将随温度而变。而由  $x_i$  求  $y_i$  (或反之)时,一般温度未知,所以仍需采用试差法,颇感不便。为获得简单的  $y=f(x)$  解析式,常又采用如下近似方法。

令  $\alpha_{AB}$  为组分  $A, B$  的相平衡常数之比,称为组分  $A$  对组分  $B$  的相对挥发度,即

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} \quad (6-12)$$

习惯上将易挥发组分的相平衡常数作为上述定义式中的分子,故常亦可略去  $\alpha_{AB}$  的下标  $AB$ 。

对于低压,液相为理想溶液的情况,将式(6-11)代入上式可得

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

显然,若饱和蒸汽压  $P_A^0$  和  $P_B^0$  已知,即可求得  $\alpha_{AB}$ 。

人们发现,虽然纯组分的饱和蒸汽压和相平衡常数都随温度而变,但  $P_A^0, P_B^0$  与温度的关系往往相仿,因此,温度对相对挥发度的影响却较小(一般温度升高,  $\alpha_{AB}$  略有减小)。当操作温度不很大时,  $\alpha_{AB}$  近似为一常数,其值可在该范围内任取一温度利用式(6-13)求得,或由操作温度的上、下限计算两个相对挥发度,然后取其算术或几何平均值,这样,  $\alpha_{AB}$  即为已知。

另一方面,若将相平衡常数定义式(6-10)代入式(6-12),可得

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (6-14)$$

由上式可以看出:相对挥发度为易、难挥发组分在汽相中浓度之比与它们在液相中浓度之比的比值。它定量表示了各组分挥发的难易程度(或冷凝的难易程度)的不同。

对双组分,  $y_B = 1 - y_A$ ,  $x_B = 1 - x_A$ , 将它们代入上式, 略去所有  $y_A$  和  $x_A$  的下标  $A$ , 并以  $\alpha$  表示易挥发组分  $A$  对难挥发组分  $B$  的相对挥发度, 则式(6-14)变为

$$\alpha = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)}$$

自上式解出  $y$ , 得 
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (6-15)$$

若解出  $x$ , 得 
$$x = \frac{y}{\alpha - (\alpha - 1)y} \quad (6-16)$$

式(6-15)或式(6-16)即为相平衡方程。由于此时  $\alpha$  在全部操作温度和组成范围内已近似作为常数处理, 故已知任一相组成, 即可由相应的方程计算另一相的平衡组成。

显然, 亦可根据相平衡方程作图, 画出与图 6-3 相仿的相平衡曲线。

**例 6-4** 根据例 6-3 表中饱和蒸气压数据, 计算苯-甲苯混合物在各温度下的相对挥发度。再由两端温度时的值求平均相对挥发度, 然后利用式(6-15)计算表中  $x$  所对应的值, 并与例 6-3 结果相比较。

**解:** 苯-甲苯为理想溶液。低压下苯对甲苯的相对挥发度可由式(6-13)计算:

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

根据例 6-3 表中饱和蒸气压数据, 可求得各温度下的相对挥发度如下表:

$t, ^\circ\text{C}$	80.1	82	86	90	94	98	102	106	110	110.63
$p_A^0, \text{kPa}$	101.3	107.4	121.1	136.1	152.6	170.5	189.6	211.2	234.2	237.8
$p_B^0, \text{kPa}$	39.0	41.6	47.6	54.2	61.6	69.8	78.8	88.7	99.5	101.3
$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}$	2.6	2.58	2.54	2.51	2.47	2.443	2.406	2.38	2.35	2.347

由表中数据可知,  $\alpha$  随温度的变化不大。

由两端温度时的相对挥发度, 设按几何平均, 可求得平均挥发度为

$$\bar{\alpha} = \sqrt{2.6 \times 2.347} = 2.47$$

由式(6-15), 
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.47x}{1 + 1.47x}$$

可求得与例 6-3 表中  $x$  对应的汽相平衡组成  $y$  如下表:

$x$	1	0.9078	0.7308	0.575	0.4366	0.3132	0.2033	0.1032	0.0131	0
$y$	1	0.9605	0.8702	0.7697	0.6568	0.5277	0.3866	0.2213	0.0317	0

求得的  $y$  值和前例的结果颇为接近, 最大误差不超过 5%。

由相平衡方程可以看出: 若物系的  $\alpha$  愈大, 则两相平衡组成的差别也愈大, 亦即可获得较大程度的增浓。故根据物系相对挥发度的大小, 可以衡量它用蒸馏方法分离的难易。若  $\alpha=1$ , 则有  $y=x$ , 因而该物系不能用普通蒸馏的方法分离。不同相对挥发度物系的相平衡曲线如图 6-4。

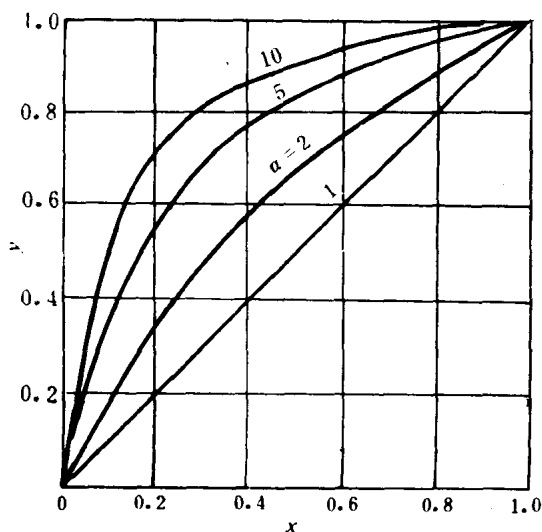


图 6-4 不同相对挥发度  $\alpha$  时的相平衡曲线

一般情况下应尽可能在常压下操作。

#### § 6-1-4 液相为非理想溶液时的汽液平衡简介

即使气相为理想气体,若液相为非理想溶液,则由于组分的平衡蒸汽压偏离拉乌尔定律,常需引入活度系数校正:

$$p_A = \tau_A P_A^0 x_A \quad (6-17)$$

$$p_B = \tau_B P_B^0 x_B \quad (6-18)$$

式中  $\tau_A, \tau_B$  分别为组分 A、B 的活度系数。若其值大于 1,则称为对理想溶液具有正偏差,小于 1 则为负偏差。

若系统总压力不大,由前得

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{\tau_A P_A^0 x_A}{P} \quad (6-19)$$

由于组分的活度系数和组成有关,一般需由热力学关系及必要的实验数据求得,故非理想溶液相平衡关系的计算比较复杂,通常用实验的方法直接测定。图 6-5 表示常压下甲醇-水的  $x-y$  图。

有些非理想溶液具有很大的正(负)偏差,甚至在某一组成时,溶液的泡点出现最小(大)值,它较两纯组分的沸点都更低(高),且该温度下汽、液两相的平衡组成相等,这种溶液称为具有最低(高)恒沸点的溶液,相应的组成称为恒沸组成,对应温度称为恒沸点。图 6-6a 和 6-6b 为常压下乙醇-水溶液的  $t-x-y$  图和  $x-y$  图,它具有最低恒沸点:78.15℃,其恒沸组成含乙醇 84.9%(mol)。图 6-7a 和 6-7b 为常压下氯仿-丙醇溶液的  $t-x-y$  图和  $x-y$  图,它具有最高恒沸点:64.5℃,恒沸组成为含氯仿 65%(mol)。

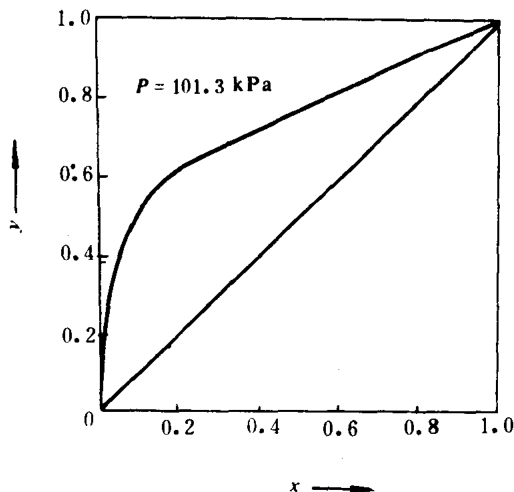


图 6-5 甲醇-水溶液的相平衡曲线

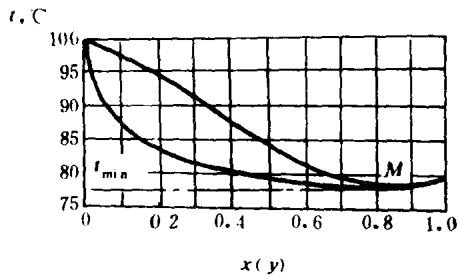


图 6-6a 常压下乙醇-水溶液的  $t-x-y$  图

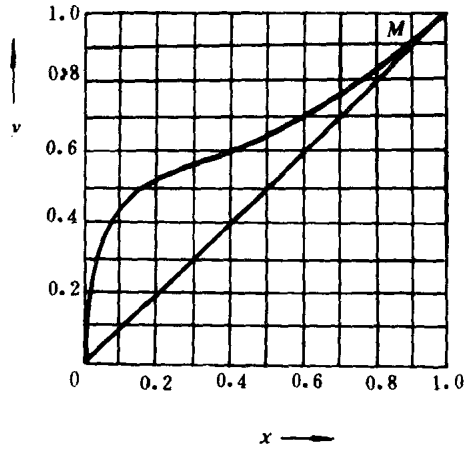


图 6-6b 常压下乙醇-水溶液的  $x-y$  图

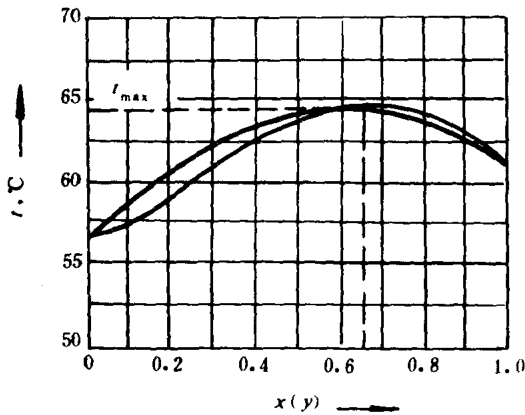


图 6-7a 常压下氯仿-丙酮溶液的  $t-x-y$  图

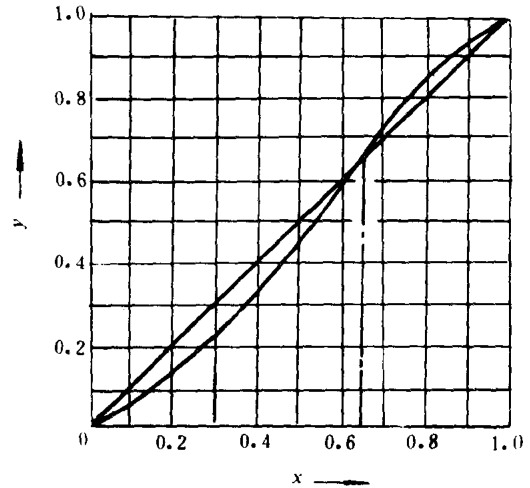


图 6-7b 常压下氯仿-丙酮溶液的  $x-y$  图

由上述可知:非理想溶液的  $x-y$  图和理想溶液的相差甚多,此时相对挥发度  $\alpha$  随组成的变化较大,不能再近似作为常数处理,其平衡关系难以用式(6-15)或式(6-16)的形式来描述。而具有恒沸点的非理想溶液,由于存在  $\alpha=1$  的恒沸点,因此,不能用一般的蒸馏方法使混合液得到较完全的分离。

## 第二节 简单蒸馏、平衡蒸馏和精馏

### § 6-2-1 简单蒸馏

简单蒸馏已在概述中提及,其装置如图 6-1 所示,为一间歇操作过程。料液分批加入蒸馏釜中,加热汽化产生的蒸汽及时在冷凝器内全部冷凝,得到的顶部产品又称馏出液。简单蒸馏时,汽液两相的接触比较充分,可以认为两相的组成达到了平衡。由于两组分的相对挥发度不等于 1,釜液蒸出较多的易挥发组分至汽相,而一批操作过程中不再加料,所以随着蒸馏的进行,釜内液体中易挥发组分的组成逐渐降低,这样,与之相平衡的汽相中易挥发组分的组成(亦即馏出液组成)也随之降低,釜中溶液的温度则不断升高,当釜液中易挥发组分的组成降到某一值时,则该批操作结束,排出残液,再进行下一批蒸馏。由于



简单蒸馏是一随时间连续变化的过程,故又称微分蒸馏,为进行计算,应选择微元时间列出微分式,然后积分求解。

令  $y, x$  分别为任一瞬时  $\tau$  时的汽、液相组成(以易挥发组分表示),摩尔分率; $W$  为任一瞬时釜内的液体量, kmol.

设经微元时间  $d\tau$  蒸馏出的液体量为  $dW$ , 则所得的汽相量亦为  $dW$ . 釜内液体量由  $W$  变为  $W - dW$ , 相应地,其组成由  $x$  变为  $x - dx$ . 对易挥发组分作物料衡算; $d\tau$  时间内,釜液中易挥发组分减少的量应等于汽相所得易挥发组分的量,即

$$Wx - (W - dW)(x - dx) = ydW$$

略去高阶微量,并整理之,得  $\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y-x}$

设一批简单蒸馏初态和终态时釜内的液体量分别为  $W_1, W_2$ , 相应的组成为  $x_1, x_2$ , 将上式由蒸馏的初态积分到终态,得

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y-x} \quad (6-20)$$

式中的  $y, x$  为互呈平衡的汽液相组成,应满足相平衡关系,故可积分求解。

对于低压、液相为理想溶液的情况,将式(6-15)的平衡关系代入上式,并积分之得:

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{a-1} \left[ \ln \frac{x_1}{x_2} + a \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right] \quad (6-21)$$

若平衡关系难以用简单的解析式表示,则前式可利用数值积分或图解积分求解。

设一批简单蒸馏所得馏出液总量为  $W_D$ , 其易挥发组分的平均组成为  $\bar{x}_D$ , 则对蒸馏的初态和终态作物料衡算,有

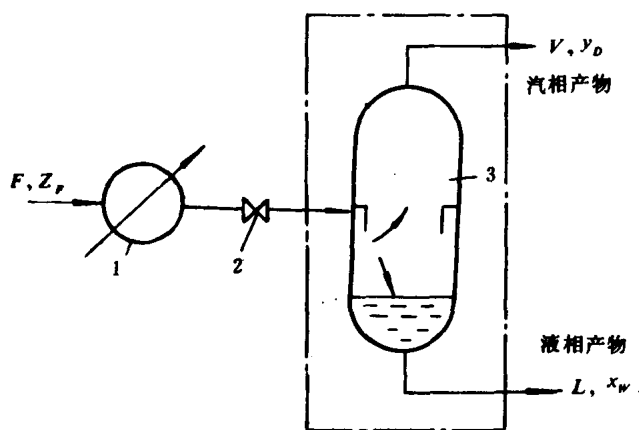
$$W_D = W_1 - W_2 \quad (6-22)$$

$$W_D \bar{x}_D = W_1 x_1 - W_2 x_2 \quad (6-23)$$

从而可求得  $W_D$  和  $\bar{x}_D$ .

### § 6-2-2 平衡蒸馏(闪蒸)

平衡蒸馏装置如图 6-8 所示。通常料液经加压予热,连续地通过一节流阀减压到予定的



1-加热炉; 2-节流阀; 3-分离器; 4-冷凝器。

图 6-8 平衡蒸馏图

的压力后进入分离器中。减压后的液体呈过热状态,将产生自蒸发而使部分液体迅速汽化,这种过程又称闪蒸。相互平衡的汽液两相在分离器中分离后,分别由顶部和底部连续排出,顶部汽相产物中含易挥发组分较多,而底部液相产物中含易挥发组分较少,故使混合物得到一定程度的分离。由于过程连续并维持恒定的操作条件,产物的组成不随时间变化。

在平衡蒸馏操作中,通常是已知料液的流率、组成和闪蒸后的压