

# 化工分离工程

主 编 宋 华 陈 颖

副主编 刘淑芝

主 审 战树麟

哈尔滨工业大学出版社



# 化工分离工程

主 编 宋 华 陈 颖

副主编 刘淑芝

主 审 战树麟

哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨

## 内 容 简 介

本书主要介绍化工生产中常用的平衡分离过程的基本原理和设计计算方法。包括多组分精馏,特殊精馏,吸收过程及分离方法的选择和发展。每章后附有习题及参考文献。全书注重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化工专业教材,也可供有关生产设计部门的工程技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工分离工程/宋华等主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.4

ISBN 7-5603-1877-0

I.化… II.宋… III.化工过程—分离  
IV.TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 028788 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社  
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006  
传 真 0451-6414749  
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂  
开 本 787×1092 1/16 印张 17 字数 393 千字  
版 次 2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 7-5603-1877-0/TQ·12  
印 数 1~3 000  
定 价 22.00 元

# 前 言

根据“厚基础、宽专业、多方向、强能力”的要求和教育部 1998 年调整的专业目录,我们编写了《化工分离工程》一书,以适应培养跨世纪高水平人才的需要。

化工分离工程作为化学工程学科的一个重要分支,是根据分离过程的基本原理以及从实验或生产中得到的有关分离资料,研究化学工业生产中大规模物质分离过程的学科。而化工分离工程课则是物理化学、化工热力学及化工原理等理论课程的后续课程,主要讨论化学工业和化学工程领域中常见的分离过程,是化工工程与工艺专业和相关化工专业的专业课。其主要任务是使学生掌握当前的分离单元过程(多组分精馏、萃取精馏、恒沸精馏、吸收过程及吸附过程)的基本原理、基础知识和设计计算方法,了解分离过程的前沿技术,加强基本概念和基本理论的训练,培养学生分析实际问题的方法和解决工程问题的能力,以打下分离工程方面的扎实基础。

全书包括多组分精馏、特殊精馏、吸收过程、吸附过程及分离方法的选择和发展等五章,每章后面都附有习题及参考文献。本书注重理论联系实际,紧密结合工程实际问题,内容由浅入深、循序渐进,力求概念清晰、层次分明,便于自学。本书可作为化工类及相关专业的本科生教材,也可供有关科研、设计及生产单位的科技人员参考。

本书由宋华、陈颖主编,刘淑芝副主编。第一章、第五章以及第四章的第四、五节由宋华编军,第二章由陈颖编写,第三章和第四章的第一~三节由刘淑芝编写。全书由战树麟主审。

限于作者水平,书中不足及欠妥之处在所难免、恳请使用本书的师生和读者批评指正。

编 者  
2003 年 3 月

# 目 录

绪 论	(1)
第一章 多组分精馏	(3)
第一节 二元系气液相平衡关系	(3)
一、亨利定律	(4)
二、拉乌尔定律	(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	(9)
六、完全不互溶的二元物系	(12)
七、气液相平衡关系及相平衡常数 $K_i$	(13)
第二节 设计变量	(17)
第三节 单级平衡分离过程	(24)
一、泡点和露点的计算	(24)
二、部分汽化和部分冷凝计算	(30)
三、绝热闪蒸过程	(33)
第四节 极限条件、简捷法	(38)
一、最小理论板数 ( $N_m$ )	(38)
二、最小回流比 ( $R_m$ )	(41)
三、简捷法求理论塔板数	(45)
第五节 鲁易斯 - 买提逊 (Lewis-Matheson) 逐板计算法	(49)
第六节 复杂精馏塔的逐次逼近法	(54)
一、数学模型的建立	(54)
二、方程合并	(56)
三、三对角矩阵法求解 $x_{ji}$	(58)
四、利用 S 方程求解各板的 $T_j$	(59)
五、利用 H 方程求解各板 $V_j$ 和 $L_j$	(59)
第七节 精馏过程的节能问题	(61)
一、分离过程的热力学效率	(61)

二、提高精馏过程热力学效率的途径	(65)
第八节 流程方案及选择	(70)
习 题	(74)
参考文献	(80)
<b>第二章 特殊精馏</b>	<b>(81)</b>
第一节 液相活度系数	(81)
一、过剩自由焓	(81)
二、液相活度系数的一些模型	(83)
三、端值常数的确定	(102)
四、活度系数与压力、温度的关系	(107)
第二节 三元系气液平衡相图	(108)
第三节 萃取精馏及其计算	(113)
一、萃取精馏的基本原理	(113)
二、萃取剂的选择	(116)
三、萃取精馏的流程	(118)
四、萃取精馏塔的特点	(119)
五、萃取精馏过程的计算	(124)
第四节 恒沸精馏及其计算	(131)
一、恒(共)沸物的形成条件及特性	(132)
二、恒沸剂的选择和用量	(137)
三、恒沸精馏的流程	(140)
四、恒沸精馏的计算	(143)
五、恒沸精馏与萃取精馏的比较	(149)
习 题	(150)
参考文献	(153)
<b>第三章 吸收过程</b>	<b>(154)</b>
第一节 多组分吸收过程的计算	(155)
一、吸收因子	(156)
二、近似算法	(158)
三、逐板算法	(169)
四、吸收操作过程的影响因素和强化	(176)
五、吸收塔的效率	(178)
第二节 解吸过程	(179)

一、解吸的方式 .....	(179)
二、解吸过程的计算 .....	(181)
第三节 吸收解吸(精馏)塔 .....	(182)
一、吸收解吸(精馏)塔的特点 .....	(182)
二、吸收解吸(精馏)塔的计算 .....	(183)
第四节 非等温吸收过程 .....	(192)
一、绝热吸收 .....	(193)
二、非绝热吸收 .....	(197)
习 题 .....	(199)
参考文献 .....	(200)
第四章 吸附过程 .....	(201)
第一节 吸附现象和吸附剂 .....	(201)
一、吸附现象 .....	(201)
二、物理吸附与化学吸附 .....	(202)
三、吸附剂 .....	(203)
四、吸附剂的再生 .....	(205)
第二节 吸附平衡和吸附速率 .....	(206)
一、吸附平衡 .....	(206)
二、吸附速率 .....	(215)
第三节 固定床吸附分离及计算 .....	(217)
一、固定床吸附器 .....	(217)
二、吸附负荷曲线和透过曲线 .....	(218)
三、吸附等温线对吸附波的影响 .....	(221)
四、固定床吸附器的计算 .....	(222)
第四节 移动床吸附分离 .....	(227)
一、移动床吸附分离过程及设备 .....	(227)
二、移动床吸附分离的计算 .....	(228)
第五节 吸附分离方法的新进展 .....	(236)
一、模拟移动床 .....	(236)
二、变压吸附法 .....	(238)
三、热参数泵法 .....	(239)
四、浆液吸附法 .....	(240)
习 题 .....	(241)

参考文献	(243)
第五章 分离方法的选择和发展	(244)
第一节 膜分离过程	(244)
一、膜的定义及膜分离过程的特点	(244)
二、各种膜分离过程概述	(245)
第二节 超临界流体萃取概述	(253)
一、超临界流体萃取的基本原理	(254)
二、超临界流体萃取的特点	(255)
三、典型的超临界萃取流程	(255)
四、超临界流体萃取技术的应用	(256)
五、超临界流体萃取技术的展望	(257)
第三节 分离方法的选择	(258)
参考文献	(261)



# 绪 论

化学工业生产原料来源广泛,产品种类繁多,生产的方法各异,但都有原料预处理、化学反应、加工精制等过程。原料预处理之所以必要,是因为存在于自然界的原料多数是不纯的。例如,石油是由多种碳氢化合物组成的混合物,煤也是组分复杂的固体混合物;其中有我们需要的物质,也有我们不需要的甚至有害的物质。如果直接采用这样的原料去进行化学反应,让那些与反应无关的多余组分一起通过反应器,轻则影响反应器的处理能力,使生成的产物组成复杂化;重则损坏催化剂和设备,使反应无法顺利进行,因此,反应前的原料预处理,即进行分离操作往往是必不可少的。

至于从反应器出来的中间产物或粗产品也需要分离,其理由也是十分明显的。因为绝大多数有机化学反应都不可能百分之百地完成;而且除主反应外,尚有副反应发生。这样出反应器的产物往往是由目的产物、副产物以及未反应的原料所组成,要得到产品,必须进行分离。

在实际产品的生产中,尽管反应器是至关重要的设备,但我们往往发现在整个流程中,分离设备所占的地位,在数量上远远超过反应设备,在投资上也不在反应设备之下,同时消耗于分离的能量和操作费用在产品成本中也占有极大的比重。

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。

分离过程是指将两组分或多组分的混合物分离成为组成不同的两股或多股产物的过程。化工分离工程作为化学工程学科的一个重要分支,它是根据分离过程的基本原理以及从实验或生产中得到的有关分离资料,研究化学工业生产中大规模物质分离过程的学科。

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地将各相予以分开,相间不发生物质传递现象,例如过滤、沉降、气液和气固的分离等。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,是均相传递过程,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的。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消耗的能量要低,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。

随着工业技术的进步,分离方法越来越多,有的已有很长历史,有的正在进入工业应用的行列。可以预见,将会有越来越多的新颖分离方法被提出和被应用。

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,对化工生产中常见的分离方法作进一步研究和讨论。其内容是以多组分物系为对象,密切结合工程实际作了系统的叙述。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。

# 第一章 多组分精馏

在石油化工生产中,使用的原料和反应后的产物多是由若干组分组成的混合物,常常需要进行分离得到比较纯的组分作为中间产品或产品。精馏是石油化工生产中最常见、最重要的分离方法。例如,炼油工业用铂重整装置中的芳烃分离,催化裂化装置中的汽油稳定塔,气体分馏装置,烃类裂解所得烷烃与烯烃气体混合物的深冷分离,油田气的轻烃分离等都是用精馏的方法把混合物分离成所需要的产品。虽然在化工原理课程中对双组分精馏进行过比较详细的讨论,但在生产实践中所遇到的精馏操作多为多组分混合物而极少是双组分溶液。因此,研究和解决多组分精馏的设计计算和生产问题更具有实际意义。多组分精馏依据的基本原理及使用的设备与双组分精馏相同,所用的工具仍是物料衡算、热量(焓)衡算和相平衡关系,但由于系统组分数目增多,无论在工艺流程的设计和有关设计计算上都比双组分精馏复杂。双组分精馏计算中用得成功的图解法,在多组分精馏中由于组分数目的增加却不能使用。近些年来随电子计算机的迅速发展,应用电子计算机进行多组分精馏的严谨计算获得很大成功,为多组分精馏的设计计算提供了极为有利的条件。

## 第一节 二元系气液相平衡关系

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。

对于气液接触系统来说,液体分子不断蒸发,气相分子不断凝结,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,液体和气体是在不同的温度和压力下且摩尔分数不同。当达到平衡时两相的温度、压力和摩尔分数停止变化。尽管从微观上看分子是在不断地蒸发和凝结,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、机械和化学位平衡,在热平衡中热量传递停止,两相温度相等。在机械平衡中气相和液相之间的力达到平衡,这意味着压力相等,即

$$T_{\text{液}} = T_{\text{气}}; \quad p_{\text{液}} = p_{\text{气}}$$

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,但通常气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  $\mu_i$  表示时,当有微量  $dn_i$  物质从气相转移到液相时,将使气相的自由焓改变了  $dG_V$ , 即

$$dG_V = \mu_{iV} dn_{iV} = -\mu_{iL} dn_i$$

而使液相的自由焓改变了  $dG_L$ , 即

$$dG_L = \mu_{iL} dn_{iL} = -\mu_{iL} dn_i$$

整个物系总的自由焓变化应等于两相中自由焓变化的总和, 即

$$dG = dG_V + dG_L = -\mu_{iV} dn_i + \mu_{iL} dn_i \quad (1-1)$$

当物系处于平衡状态时,  $dG = 0$ , 故

$$\begin{aligned} \mu_{iV} dn_i &= \mu_{iL} dn_i \\ \mu_{iV} &= \mu_{iL} \end{aligned} \quad (1-2)$$

说明任一物质在气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

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(物质的量)浓度成正比

$$p_A = H_A x_A \quad (1-3)$$

$H_A$  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

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气分压  $p_A$  等于纯溶剂在此温度下的饱和蒸气压  $p_A^0$  与其溶液中摩尔浓度  $x_A$  的乘积, 即

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

拉乌尔定律适用于稀溶液中的溶剂。

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, 它的蒸气压不仅与溶液的本性有关, 还与溶液的浓度有关, 如图 1-1 所示。至于浓度多低才算稀溶液, 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。

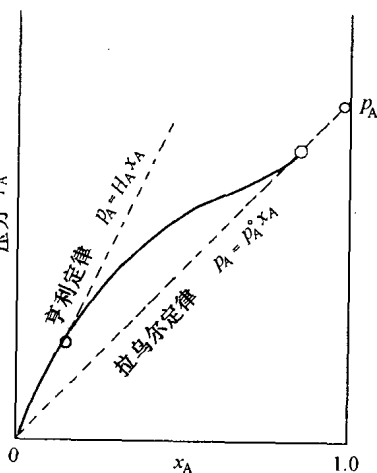


图 1-1 蒸气分压与浓度的关系

### 三、理想溶液及其相图

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气压  $p_A^0$ 。显然, 对理想溶液的蒸气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似的非极性物质的混合物具有接近理想溶液的性质。例如像丙烯、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,可看做理想溶液。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做理想溶液。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容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,各组分都严格地遵循拉乌尔定律。

对二元系的气液平衡,根据相律可知其自由度  $F = 2$ 。如果固定温度,其总压力和各组分分压力与溶液组成的关系可在平面上绘制成图,如图 1-2 所示。由拉乌尔定律可知

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

总压 
$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A) = p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0) x_A \quad (1-5)$$

所以,理想溶液的总压力和各组分分压力与液相组成都成直线关系。溶液蒸汽总压力与液相组成的关系称液相线或泡点线。因蒸汽压力不大,蒸气可看成理想气体混合物,故可应用道尔顿分压定律

$$p_A = p y_A$$

当气液两相平衡时,溶液上方组分 A 的分压由拉乌尔定律可得

$$p_A = p_A^0 x_A$$

故 
$$p y_A = p_A^0 x_A$$

$$y_A = \frac{p_A^0}{p} x_A \quad (1-6)$$

由上式可知在恒定温度下溶液的总压力与气相组成的关系不是一条直线而是一条曲线,此曲线称气相线或露点线。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( $p-x, y$ )。

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气液平衡的沸点与组成的关系。一般由实验测得在恒定压力下沸腾时的温度与平衡的气液两相组成的数据绘制成,图 1-3 所示为沸点(或温度)组成图( $T-x, y$ )。图 1-4 表达了在恒定压力下气液平衡两相的组成关系,它是由恒压下的沸点组成图( $T-x, y$ )绘制而成,此曲线称气液平衡曲线。它在研究精馏理论中起着重要的作用。

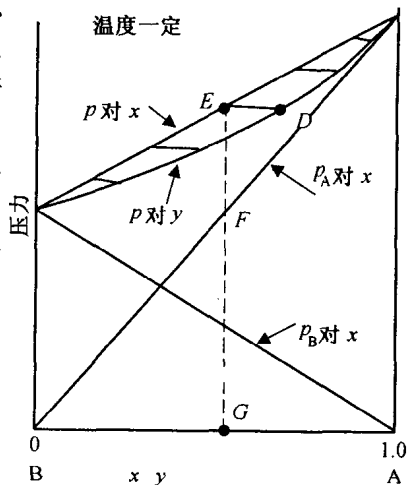


图 1-2 理想溶液的  $p-x, y$  图

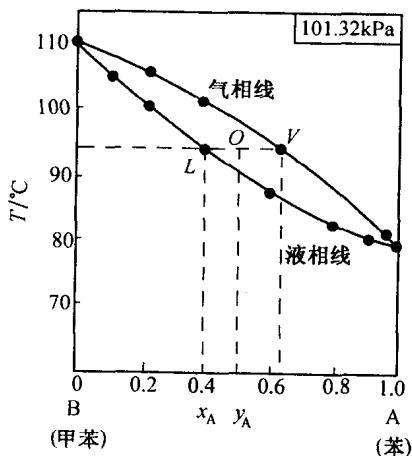


图 1-3 (甲苯)B-(苯)A 二元系的恒压相图

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气相浓度  $y_A$  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,其各组分的蒸气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,所以都称非理想溶液或实际溶液。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。

##### 1. 不形成恒沸物的非理想溶液

不形成恒沸物的非理想溶液的二元恒温相图( $p-x, y$ )如图 1-5 和图 1-6 所示。图 1-5 中两组分的蒸气分压在全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 1-6 中两组分的蒸气压在全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,就是溶液的蒸气总压都介于两纯组分蒸气压之间,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。

低压下组分的实际蒸气分压  $p_A$  与理想溶液时所计算的蒸气压  $p_A^0 x_A$  之比为活度系数,即

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

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  $\gamma_A = 1$ 。

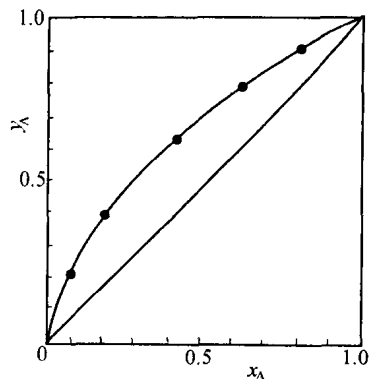


图 1-4 (甲苯)B-(苯)A 二元系的  $y-x$  图

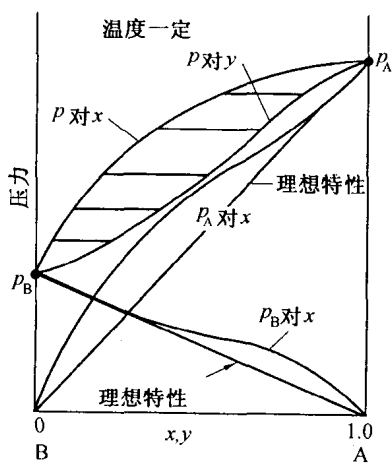


图 1-5 正偏差恒温相图

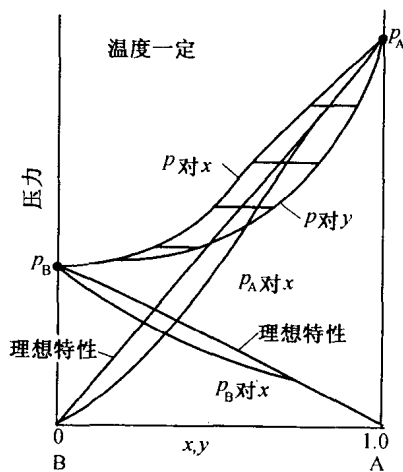


图 1-6 负偏差恒温相图

由相律可知,欲完整地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 1-7 所示。曲线  $p_A$  为纯 A 组分的蒸气压曲线,是在  $x=1$  的平面图上,  $C_A$  为其临界点。曲线  $p_B$  为纯 B 组分的蒸气压曲线。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,其液相和气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,下层曲面为气相面,处于两层曲面之间的为气液混合状态。如果分别用一定压力或一定温度的坐标面进行切割就会发现,当压力低于两个组分的临界压力时液相线和气相线在全部浓度范围内是连续的,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,不呈连续状态,如图 1-8 所示。如果压力高于两个纯组分的临界压力仍然有气液平衡存在时,则会有如图 1-9 温度组成图和  $x - y$  图。从图 1-8 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 9.12 MPa 下进行  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  混合液的精馏时,欲得到含  $\text{CO}_2$  为 33% (摩尔分数) 以下和 72.5% (摩尔分数) 以下的产品是不可能的。

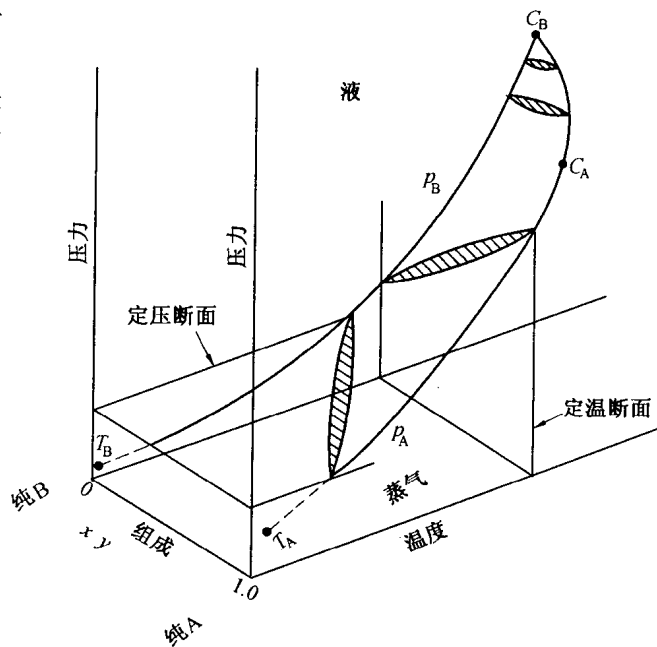


图 1-7 二元系的气液平衡相图

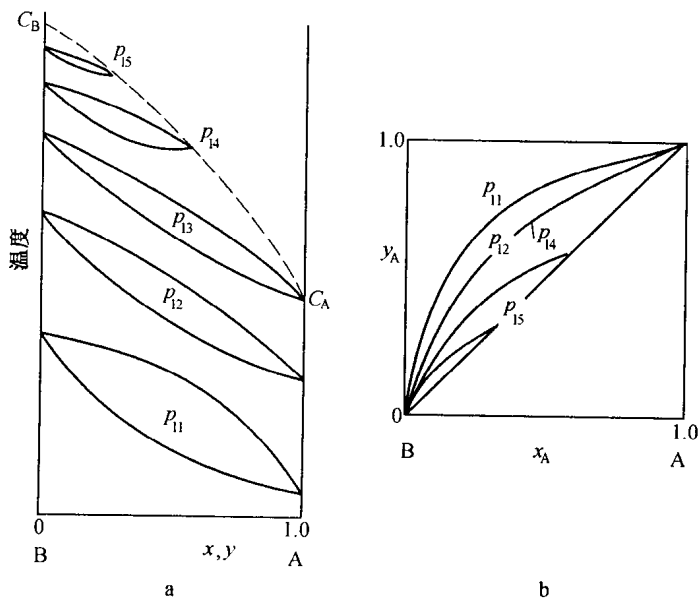


图 1-8 压力对气液平衡的影响

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气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

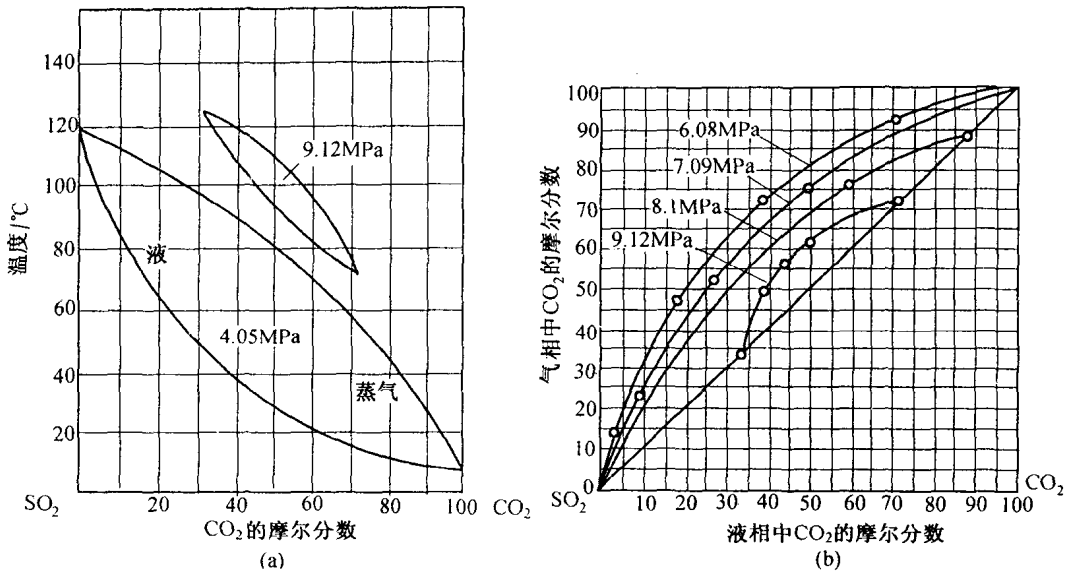


图 1-9 CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> 系沸点图

大不同。以乙烷-庚烷为例,这个二元物系的  $p-T$  图如图 1-10 所示。混合物的液相线 AC

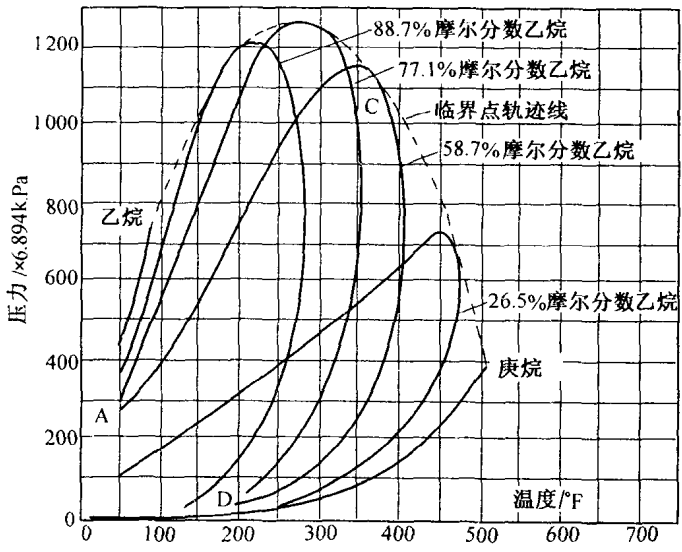


图 1-10 乙烷-庚烷系  $p-T$  图

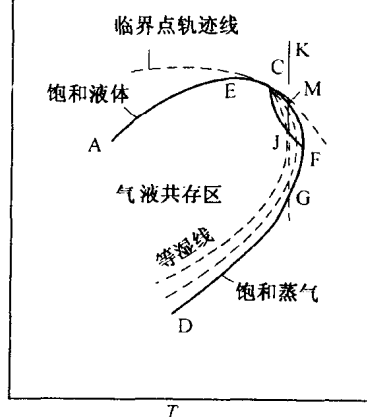
和汽相线 CD 是不重合的,液相线上方为该组成混合物的液相区,汽相线以下为气相区,曲线中间的区域为气液共存区,C 点为该混合物的临界点。从图 1-10 可看到不同组成的混合物有不同的液相线、汽相线和不同的临界点,因此临界性质还是组成的函数。图中的虚线即为各个组成的不同临界点所构成的临界点轨线。另外还可看出二元系气液平衡的最高温度和最高压力并不与临界点重合,而分别为 F 点和 E 点,如图 1-11 所示。也就是说,在临界温度以上还可以有液体存在。当物系从初始点 K 等温降压至 M 点时,则会有液体开始出现,随着压力的降低液体量增加,至 J 点液体量最大,再继续降压液体会逐渐减少,至露点 G 又全部为饱和气相,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体量的轨迹。



这样“逆向冷凝”现象在生产中可以遇到,当天然气从高压  $p$  油井喷出时,由于压力降低会凝出液态的烃类。

## 2. 二元恒沸物及其相图

当构成溶液的两组分所呈现的蒸汽分压与由拉乌尔定律的计算值偏差相比较大时,就会使溶液的蒸汽总压高于或低于两纯组分的蒸气压,在恒温相图上出现最大点或最小点,如图 1-12(a)和图 1-13(a)所示。而在恒压相图上会出现系统的最低温度或最高温度点,如图 1-12(b)和图 1-13(b)所示的 L 点。把这类具有最低温度点的混合物称为最低恒沸物,具有最高温度点的混合物称为最高恒沸物。在恒沸物 L 点泡点与露点相等,此点温度称恒沸点,相应的组成称恒沸组成,此时气液两相组成相等,也就



是在恒沸组成下  $x - y$  平衡曲线与对角线相交,两组分的相对挥发度等于 1。由此可知,如果把能生成二元恒沸物的物系在一个塔中进行精馏时,不能得到二个纯组分,只能得到一个纯组分和一个恒沸物。

由相律可知,对于恒沸物在两相平衡时因有一个浓度限制条件  $y_A = x_A$ ,故其自由度为  $F = 1$ 。也就是说当物系压力一定时,恒沸温度和恒沸组成就随之被确定。若物系压力改变则恒沸温度、恒沸组成将随之改变,有时在减压下恒沸物甚至消失。表 1-1 为乙醇-水物系的恒沸温度和恒沸组成随压力而改变的实验数据,当压力降低到 9.33 kPa 时,恒沸物消失。

表 1-1 压力对乙醇-水物系恒沸点的影响

压力/ $\times 133.32$ Pa	70	4.9	129.7	198.4	404.6	760.0	1075.4	1451.3
恒沸温度/ $^{\circ}\text{C}$		33.35	39.20	47.63	63.04	78.15	87.12	95.35
恒沸组成(乙醇质量)/w%	100	99.5	98.87	97.73	96.25	95.60	95.35	95.25

从图 1-12 还可看出,在恒沸点左侧气相所含的  $\text{CS}_2$  要比与之呈平衡的液相所含的  $\text{CS}_2$  组成高,如 E 与 D 点所示。而在恒沸点的右侧,如 G 与 H 点则恰好相反,此时  $\text{CS}_2$  在气相的组成要小于其与之平衡的液相组成,也就是说对  $\text{CS}_2$  来说在恒沸组成的左侧时它的挥发能力比丙酮高,而在恒沸组成的右侧时它的挥发能力则比丙酮低。这种情况在具有最高恒沸物的图 1-13 中也同样会出现,只不过情况恰好相反。

就目前已发现的恒沸物来说,最低恒沸物已达上万种,而最高恒沸物则较少,只有数百种。

## 五、部分互溶的二元物系

当某二元物系对理想溶液具有特别强的正偏差时,两组分子间的吸引倾向非常小,以致在比较低的温度时不能完全互溶而分成两个部分互溶的液相。此时二元物系的恒温相图、恒压相图和  $x - y$  相图,如图 1-14 所示。由于在一定的温度下形成两个部分互溶的液相,而该两液相的组成一定,所以每一组分的蒸气分压一定为一水平线。这类相图的上半部与一般最低恒沸物相似,只是在  $T_E$  时溶液已经不能完全互溶而分成两个互相平衡的液相 C 和 D。