

全国普通高等学校优秀教材

Unit Operations of
Chemical Engineering

化工原理

下册

修订版

夏清 陈常贵 主编 姚玉英 主审



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

全国普通高等学校优秀教材

-70

Unit Operations of
Chemical Engineering

化工原理

下册

修订版

夏清 陈常贵 主编 姚玉英 主审

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。本书对基本概念的叙述力求严谨,注意理论联系实际,并突出工程观点。全书分上下两册。下册包括蒸馏、吸收、蒸馏和吸收塔设备、液-液萃取、干燥、结晶和膜分离6章。每章均编入较多的例题,章末有习题及思考题,并附有参考答案。

本书可作为高等院校化工及有关专业的教材,也可供有关部门从事科研、设计及生产的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理.下册/夏清,陈常贵主编.——天津:天津大学出版社,2005.1(2005.8重印)

ISBN 7-5618-2087-9

I.化... II.①夏...②陈... 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(2005)第003393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
印 刷 昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 20.5
字 数 532千
版 次 2005年1月第1版
印 次 2005年8月第3次
印 数 20 001-26 000
定 价 26.00元

本书自问世以来,已多次再版和重印,具有广泛的读者群,得到良好的评价,2002年由教育部评为全国普通高等学校优秀教材。

本次修订本着加强基础教学、反映科技进展、培养创新能力的精神,在由姚玉英主编的1999年出版的版本基础上,适当增减了一些内容,更新了设备的系列标准。但全书保持了原有的整体结构和特点风格。全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。编写中按照科学认识规律,循序渐进,深入浅出,使得难点分散,例题和习题丰富,更便于教与学。归纳起来本书主要有以下特点:

(1)以单元操作为主线,重点论述单元操作的基本原理和计算方法,同时还注意介绍典型的过程设备,不仅较好地将原理和设备两者结合起来,还注意与国内的实际情况(如系列标准等)相配合。

(2)按流体流动过程、传热过程和传质过程顺序编写。这种编写格局容易被读者(初学者)接受,反映了先易后难、循序渐进的原则,系统性也好。

(3)各个单元操作的广度和深度基本上相同,注意由浅入深,重视教学方法,是化工原理教学经验的积累和总结。

(4)根据各单元操作基本原理,每章都配有相当数量的例题和习题,这样不仅便于学生加深对基本原理的理解,而且有利于理论联系实际,提高分析和解决工程实际问题的能力。

全书分上、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、非均相物系的分离和固体流态化、传热和蒸发5章。下册包括蒸馏、吸收、蒸馏和吸收塔设备、液-液萃取、干燥、结晶和膜分离6章。

本书可作为高等院校化工及有关专业的教材,也可供有关行业的科研、设计及生产单位的科技人员参考。

本书主编夏清、陈常贵。第1章由陈常贵编写,第2章由王军编写,第3章、第4章由柴诚敬编写,第5章由夏清编写,第6章由尹秋响、夏清编写。在修订过程中,得到了原书主编姚玉英和编者刘国维、姜忠义、李淑芬等老师的大力帮助,在此表示衷心感谢。

第1章 蒸 馏	(1)
1.1 概 述	(2)
1.2 两组分溶液的气液平衡	(3)
1.2.1 两组分理想物系的气液平衡	(3)
1.2.2 两组分非理想物系的气液平衡	(7)
1.3 平衡蒸馏和简单蒸馏	(10)
1.3.1 平衡蒸馏	(10)
1.3.2 简单蒸馏	(12)
1.4 精馏原理和流程	(13)
1.4.1 精馏过程原理和条件	(13)
1.4.2 精馏操作流程	(15)
1.5 两组分连续精馏的计算	(16)
1.5.1 理论板的概念及恒摩尔流假定	(16)
1.5.2 物料衡算和操作线方程	(17)
1.5.3 进料热状况的影响	(20)
1.5.4 理论板层数的求法	(22)
1.5.5 回流比的影响及其选择	(27)
1.5.6 简捷法求理论板层数	(32)
1.5.7 几种特殊情况下理论板层数的求法	(34)
1.5.8 塔高和塔径的计算	(40)
1.5.9 连续精馏装置的热量衡算和节能	(44)
1.5.10 精馏塔的操作和调节	(48)
1.6 间歇精馏	(50)
1.6.1 回流比恒定时的间歇精馏计算	(51)
1.6.2 馏出液组成恒定时的间歇精馏计算	(52)
1.7 恒沸精馏和萃取精馏	(55)
1.7.1 恒沸精馏	(56)
1.7.2 萃取精馏	(56)
1.8 多组分精馏	(57)
1.8.1 流程方案的选择	(58)
1.8.2 多组分物系的气液平衡	(59)
1.8.3 关键组分的概念及各组分在塔顶和塔底产品中的预分配	(64)
1.8.4 最小回流比	(69)
1.8.5 简捷法确定理论板层数	(69)
习 题	(71)
思考题	(74)
第2章 吸 收	(75)
2.1 气体吸收的相平衡关系	(78)
2.1.1 气体的溶解度	(78)

目 录

2.1.2	亨利定律	(80)
2.1.3	吸收剂的选择	(85)
2.1.4	相平衡关系在吸收过程中的应用	(85)
2.2	传质机理与吸收速率	(86)
2.2.1	分子扩散与菲克定律	(87)
2.2.2	气相中的稳态分子扩散	(88)
2.2.3	液相中的稳态分子扩散	(93)
2.2.4	扩散系数	(93)
2.2.5	对流传质	(99)
2.2.6	吸收过程的机理	(101)
2.2.7	吸收速率方程式	(103)
2.3	吸收塔的计算	(109)
2.3.1	吸收塔的物质衡算与操作线方程	(110)
2.3.2	吸收剂用量的决定	(112)
2.3.3	塔径的计算	(114)
2.3.4	填料层高度的计算	(114)
2.3.5	理论板层数的计算	(125)
2.4	吸收系数	(130)
2.4.1	吸收系数的测定	(130)
2.4.2	吸收系数的经验公式	(131)
2.4.3	吸收系数的准数关联式	(132)
2.5	脱吸及其他条件下的吸收	(137)
2.5.1	脱吸	(137)
2.5.2	高组成气体吸收	(139)
2.5.3	非等温吸收	(142)
2.5.4	多组分吸收	(143)
2.5.5	化学吸收	(146)
	习题	(146)
	思考题	(148)
第3章	蒸馏和吸收塔设备	(149)
3.1	概述	(150)
3.2	板式塔	(151)
3.2.1	塔板类型	(151)
3.2.2	板式塔的流体力学性能	(154)
3.2.3	板式塔的工艺设计	(157)
3.3	填料塔	(177)
3.3.1	填料塔的结构与特点	(177)
3.3.2	填料	(178)
3.3.3	填料塔的流体力学性能	(183)
3.3.4	填料塔的计算	(186)

3.3.5 填料塔附件	(190)
习题	(192)
思考题	(193)
第4章 液—液萃取	(194)
4.1 概述	(194)
4.2 三元体系的液—液相平衡	(196)
4.2.1 组成在三角形相图上的表示方法	(196)
4.2.2 液—液相平衡关系	(197)
4.2.3 杠杆规则	(200)
4.2.4 萃取剂的选择	(200)
4.3 萃取过程的计算	(203)
4.3.1 单级萃取的计算	(204)
4.3.2 多级错流接触萃取的流程和计算	(207)
4.3.3 多级逆流接触萃取的流程和计算	(213)
4.3.4 微分接触逆流萃取	(221)
4.4 其他萃取分离方式	(223)
4.4.1 带回流的逆流萃取	(223)
4.4.2 伴有化学反应的萃取	(223)
4.4.3 超临界流体萃取	(225)
4.5 液—液萃取设备	(227)
4.5.1 混合—澄清槽	(228)
4.5.2 塔式萃取设备	(229)
4.5.3 离心萃取器	(233)
4.5.4 液—液传质设备的流体流动和传质特性	(234)
4.5.5 萃取设备的选择	(236)
习题	(238)
思考题	(240)
第5章 干燥	(241)
5.1 湿空气的性质及湿焓图	(243)
5.1.1 湿空气的性质	(243)
5.1.2 湿空气的 $H-I$ 图	(250)
5.2 干燥过程的物料衡算与热量衡算	(254)
5.2.1 湿物料的性质	(254)
5.2.2 干燥系统的物料衡算	(254)
5.2.3 干燥系统的热量衡算	(255)
5.2.4 空气通过干燥器时的状态变化	(259)
5.3 固体物料在干燥过程中的平衡关系与速率关系	(264)
5.3.1 物料中的水分	(264)
5.3.2 干燥时间的计算	(265)
5.4 干燥设备	(274)

目 录

5.4.1 干燥器的主要类型	(275)
5.4.2 干燥器的设计	(286)
习题	(293)
思考题	(296)
第6章 结晶和膜分离	(297)
6.1 结晶	(297)
6.1.1 基本概念	(298)
6.1.2 结晶过程的相平衡	(298)
6.1.3 结晶过程的动力学	(300)
6.1.4 溶液结晶方法与设备	(302)
6.1.5 溶液结晶过程产量的计算	(305)
6.1.6 熔融结晶过程与设备	(306)
6.2 膜分离	(309)
6.2.1 概述	(309)
6.2.2 膜材料	(309)
6.2.3 膜组件	(311)
6.2.4 各种膜分离过程简介	(314)
6.2.5 膜分离过程的主要传递机理	(318)
参考书目	(320)

第 1 章 蒸 馏

本章符号说明

英文字母

b ——操作线截距;
 c ——比热容, $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot^{\circ}\text{C})$ 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 ;
 D ——塔径, m ;
 E ——塔效率, %;
 f ——组分的逸度, Pa ;
 F ——自由度数;
 $HETP$ ——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 ——摩尔质量, 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 ——加热蒸汽冷凝热, 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数;

y ——气相中易挥发组分的摩尔分数;

Z ——塔高, m 。

希腊字母

α ——相对挥发度;

γ ——活度系数;

ϕ ——相数;

θ ——式(1-87)的根;

μ ——黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;

ρ ——密度, kg/m^3 ;

τ ——时间, h 或 s 。

下标

A——易挥发组分;

B——难挥发组分;

B——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;

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;

m ——提馏段或塔板序号;

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；

s——秒；

s——塔板序号；

T——理论的；

V——气相；

W——釜残液。

上标

°——纯态；

*——平衡状态；

'——提馏段。

1.1 概述

混合物的分离是化工生产中的重要过程。混合物可分为非均相物系和均相物系。非均相物系的分离主要依靠质点运动与流体流动原理实现分离,这已在化工原理(上册)第3章中作了介绍。而化工中遇到的大多是均相混合物,例如,石油是由许多碳氢化合物组成的液相混合物,空气是由氧气、氮气等组成的气相混合物等。

均相物系的分离条件是必须造成一个两相物系,然后依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(分离)过程。化学工业中常见的传质过程有蒸馏、吸收、萃取和干燥等单元操作。这些操作不同之处在于造成两相的方法和相态的差异。

蒸馏是分离液体混合物的典型单元操作。它是通过加热造成气、液两相物系,利用物系中各组分挥发度不同的特性以实现分离的目的。例如,加热苯和甲苯的混合液,使之部分汽化,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汽化出来。若将汽化的蒸气全部冷凝,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。

1. 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、萃取等操作还需要外加其他组分,并需进一步将提取的组分与外加组分再行分离,因此一般蒸馏操作流程较为简单。

②蒸馏分离应用较广泛,历史悠久。它不仅可分离液体混合物,而且可分离气体混合物。例如,将空气等加压液化,建立气、液两相系统,再用蒸馏方法使它们分离;又如,固体混合物,例如脂肪酸的混合物,可以加热使其熔化并在减压下建立气、液两相系统,也同样可用蒸馏方法分离。

③在蒸馏过程中,由于要产生大量的气相或液相,因此需消耗大量的能量。能耗的大小是决定是否采用蒸馏分离的主要因素。此外为建立气液系统,有时需要高压、真空、高温或低温等条件,这些条件带来的技术问题或困难,常是不宜采用蒸馏分离某些物系的原因。

2. 蒸馏过程的分类

由于待分离混合物中各组分挥发度的差别、要求的分离程度、操作条件(压强和温度)等各有不同,因此蒸馏方法也有多种,有如下分类。

(1)按操作流程分为间歇蒸馏和连续蒸馏 生产中多以连续蒸馏为主,间歇蒸馏主要用于小规模生产或某些有特殊要求的场合。连续蒸馏通常为稳态操作,间歇蒸馏为非稳态操作。

(2)按蒸馏方式分为简单蒸馏、平衡蒸馏、精馏和特殊精馏等 当混合物中各组分的挥

发度差别很大,且对分离要求又不高时,可采用简单蒸馏和平衡蒸馏。它们是最简单的蒸馏方法。当混合物中各组分的挥发度相差不大,而又有较高的分离要求时,宜采用精馏。当混合物中各组分的挥发度差别很小或形成共沸液时,采用普通精馏方法达不到分离要求,则应采用特殊精馏。特殊精馏有萃取精馏和恒沸精馏等。工业生产中以精馏的应用最为广泛。

(3)按操作压强分为常压、减压和加压蒸馏 通常,对在常压下、沸点在室温至 150℃左右的混合液,可采用常压蒸馏。对在常压下沸点为室温的混合物,一般可加压提高其沸点,如常压下的气态混合物,则采用加压蒸馏。对在常压沸点较高或在较高温度下易发生分解、聚合等变质现象的混合物(称为热敏性物质),常采用减压蒸馏,以降低操作温度。

(4)按待分离混合物中组分的数目分为两组分精馏和多组分精馏 工业生产中以多组分精馏最为常见,但两者在精馏原理、计算原则等方面均无本质区别,只是处理多组分精馏过程更为复杂,因此常以两组分精馏为基础。

本章重点讨论常压下两组分连续精馏的原理和计算方法。

1.2 两组分溶液的气液平衡

1.2.1 两组分理想物系的气液平衡

1. 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、相数及独立组分数间的关系,即

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

式中 F ——自由度;

C ——独立组分数;

P ——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为 2。由于气液平衡中可以变化的参数有 4 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 4 个变量中,任意规定其中 2 个变量,此平衡物系的状态也就被唯一地确定了。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,其他变量都是它的函数。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。

2. 两组分理想物系的气液平衡函数关系(气液相组成与平衡温度间的关系)

所谓理想物系是指液相和气相应符合以下条件。

①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。严格地说,理想溶液是不存在的,但对于性质极相近、分子结构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。

②气相为理想气体,遵循道尔顿分压定律。当总压不太高(一般不高于 10^4 kPa)时气相可视为理想气体。

1) 用饱和蒸气压和相平衡常数表示气液平衡关系
根据拉乌尔定律, 理想溶液上方的平衡分压为

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

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

式中 p ——溶液上方组分的平衡分压, Pa;
 p° ——在溶液温度下纯组分的饱和蒸气压, Pa;
 x ——溶液中组分的摩尔分数。

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数, 以 $1 - x$ 表示难挥发组分的摩尔分数; 以 y 表示气相中易挥发组分的摩尔分数, 以 $1 - y$ 表示难挥发组分的摩尔分数。

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 1-3, 可得

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

式 1-4 表示气液平衡下液相组成与平衡温度间的关系。

当外压不太高时, 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
$$y_A = \frac{p_A^\circ}{p} x_A \quad (1-5a)$$

将式 1-4 代入式 1-5a 可得

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

式 1-6 表示气液平衡时气相组成与平衡温度间的关系。

式 1-4 和式 1-6 即为用饱和蒸气压表示的气液平衡关系。

若引入相平衡常数 K , 则式 1-5a 可写为

$$y_A = K_A x_A \quad (1-7)$$

其中
$$K_A = \frac{p_A^\circ}{p} \quad (1-7a)$$

由式 1-7a 可知, 在蒸馏过程中, 相平衡常数 K 值并非常数, 当总压不变时, K 随温度而变。当混合液组成改变时, 必引起平衡温度的变化, 因此相平衡常数不能保持常数。

式 1-7 即为用相平衡常数表示的气液平衡关系。在多组分精馏中多采用此种平衡方程。

对任意的两组分理想溶液, 恒压下若已知某一温度下的组分饱和蒸气压数据, 就可求得平衡的气液相组成。反之, 若已知总压和一相组成, 也可求得与之平衡的另一相组成和平衡温度, 但一般需用试差法计算。

纯组分的饱和蒸气压 p° 和温度 t 的关系通常可用安托因 (Antoine) 方程表示, 即

$$\lg p^\circ = A - \frac{B}{t + C} \quad (1-8)$$

式中 A, B, C 为组分的安托因常数,可由有关手册查得,其值因 p, t 的单位而异。

2)用相对挥发度表示的气液平衡关系

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挥发度的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_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

$$v_A = p_A^\circ, \quad v_B = p_B^\circ$$

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

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (1-10)$$

若操作压强不高,气相遵循道尔顿分压定律,上式可改写为

$$\alpha = \frac{py_A/x_A}{py_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (1-11)$$

通常,将式 1-11 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

$$\alpha = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \quad (1-12)$$

式 1-12 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 1-11 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

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-13)$$

若 α 为已知时,可利用式 1-13 求得 $x-y$ 关系,故式 1-13 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 1-13 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。

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—组成图和气相、液相组成图。

1) 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 101.33 kPa 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。

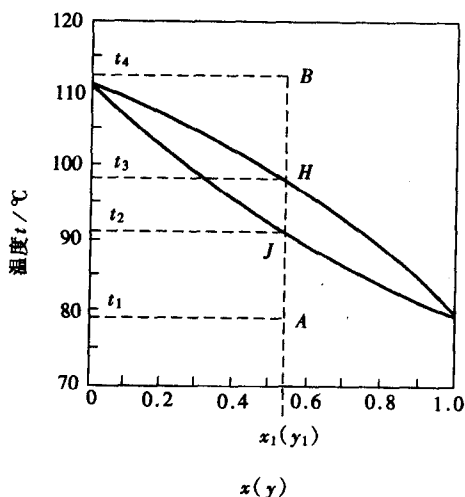


图 1-1 苯—甲苯混合液的 $t-x-y$ 图

y 图。图 1-2 为苯—甲苯混合液在 $p = 101.33$ kPa 下的 $x-y$ 图。图中以 x 为横坐标, y 为纵坐标, 曲线表示液相组成和与之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 $t-x-y$ 图做出。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

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。

2) $x-y$ 图

蒸馏计算中, 经常应用一定外压下的 $x-y$

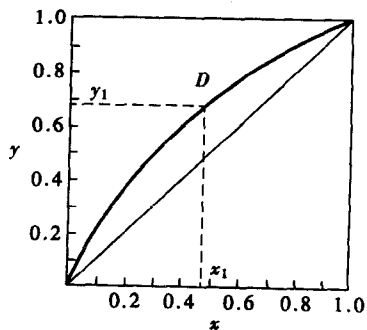


图 1-2 苯—甲苯混合液的 $x-y$ 图

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。

应指出,上述的平衡曲线是在恒定压强下测得的。对同一物系而言,混合液的平衡温度愈高,各组分间挥发度差异愈小,即相对挥发度 α 愈小,因此蒸馏压强愈高,平衡温度随之升高, α 减小,分离变得愈难,反之亦然。但实验也表明,在总压变化范围为 20% ~ 30% 下, $x-y$ 平衡曲线变动不超过 2%,因此在总压变化不大时,外压对平衡曲线的影响可忽略。

1.2.2 两组分非理想物系的气液平衡

化工生产中遇到的物系大多为非理想物系。非理想物系可能有以下几种情况:

- ①液相为非理想溶液,气相为理想气体;
- ②液相为理想溶液,气相为非理想气体;
- ③液相为非理想溶液,气相为非理想气体。

对非理想溶液,其表现是溶液中各组分的平衡分压与拉乌尔定律发生偏差,此偏差可正可负,分别称为正偏差溶液和负偏差溶液。实际溶液中以正偏差溶液为多。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。

非理想溶液的平衡分压可用修正的拉乌尔定律表示,即

$$p_A = p_A^\circ x_A \gamma_A \quad (1-14)$$

$$p_B = p_B^\circ x_B \gamma_B \quad (1-14a)$$

式中 γ 为组分的活度系数。各组分的活度系数还与其组成有关,一般可用热力学公式和少量实验数据求得。

当总压不高时,气相为理想气体,则平衡气相组成为

$$y_A = \frac{p_A^\circ x_A \gamma_A}{p} \quad (1-15)$$

当蒸馏操作在高压或低温下进行,平衡物系的气相不是理想气体,则应对气相的非理想性进行修正,此时应用逸度代替压强,以进行相平衡计算。

两组分非理想物系的气液平衡也可用相图表示。

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 °C,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 1-5 为硝酸—水混合液的 $t-x-y$ 图。该图与图 1-3 相似,不同的是在恒沸点 N 处的温度(121.9 °C)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。

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。

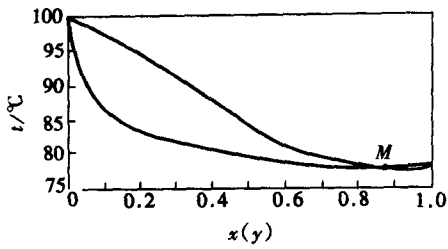


图 1-3 常压下乙醇—水溶液的 $t-x-y$ 图

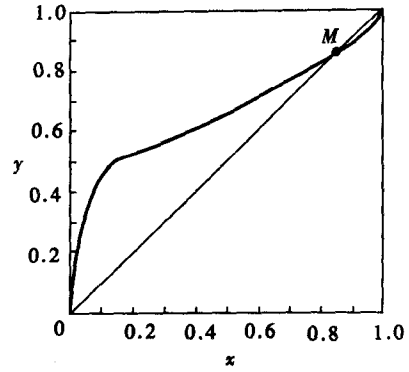


图 1-4 常压下乙醇—水溶液的 $x-y$ 图

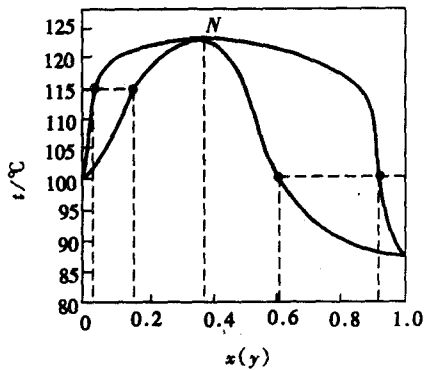


图 1-5 常压下硝酸—水溶液的 $t-x-y$ 图

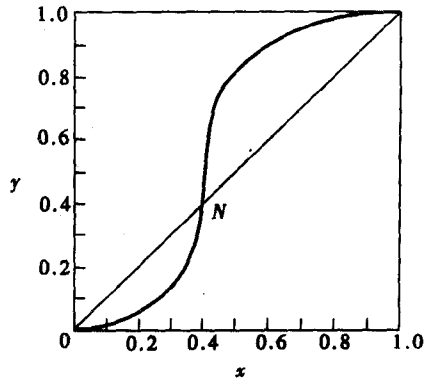


图 1-6 常压下硝酸—水溶液的 $x-y$ 图

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数
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
193.3	95.3	0.890

由上述讨论可知,气液平衡可用不同方法表示,但是气液平衡数据或关系是解决蒸馏问题所不可缺少的。气液平衡数据的来源如下:

- ① 实验测定或从有关手册中查得;
- ② 由纯组分的某些物性按经验的或理论的公式进行估算;
- ③ 根据少量实验数据,由经验的或理论的公式进行估算。

【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 101.33 kPa 下的气液平衡数据,并做出温度—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 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 $p = 101.33$ 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 $t = 95$ °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 $y = \frac{p_A^0}{p} x = \frac{155.7}{101.33} \times 0.412 = 0.633$

其他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 1-12 计算, 即

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

以 95°C 为例, 则

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

其他温度下的 α 值列于本题附表 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 °C 和 105 °C 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