

化工原理

下

天津大学化工原理教研室 编



81.103
131.1
2:2

化工原理

下 册

天津大学化工原理教研室 编

天津科学技术出版社

内 容 提 要

本书是1983年出版的《化工原理》的修订版。书中重点介绍各个化工单元操作的基本原理、典型设备及计算方法。全书分上下两册出版。上册除绪论外,还包括流体流动、流体输送设备、非均相物系的分离、固体流态化、搅拌、传热及蒸发等七章。下册包括蒸馏、吸收、蒸馏和吸收塔设备、液-液萃取、结晶、干燥、气体的调湿与水的冷却及冷冻等八章。每章均编入较多的例题,各章末均附有典型的习题与思考题。上册末附有做化工原理习题时常用的物性参数图表及管子、泵、通风机及换热器的部分规格。

全书采用国家法定计量单位。

本书可供高等院校化工类各专业作教材使用,也可供化工方面的科研、设计及生产单位的技术人员参考。

全书由姚玉英主编。上册执笔人是:刘邦孚(绪论及第三章)、黄凤廉(第一、二章)、曾敏静(第四章)、柴诚敬(第五章)、陈常贵(第六、七章)、姚玉英(附录)。下册执笔人是:陈常贵(第一、五章)、刘邦孚(第二、三章)、靳怀璠(第四章)、李阿娜(第六章)、李宗堂(第七章)、刘国维(第八章)。

化 工 原 理

下 册

天津大学化工原理教研室 编

责任编辑:吴孝钧

*

天津科学技术出版社出版

天津市赤峰道130号

天津新华印刷一厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本787×1092毫米 1/16 印张25.5 插页× 字数624,000

1983年11月第1版

1987年9月第2版

1987年9月第4次印刷

印数: 1-19,000

书号: 15212·100 定价: 5.50元

ISBN 7-5308-0114-7/O·9

目 录

| | |
|--------------------------------------|------|
| 第一章 蒸馏 | (1) |
| 本章符号表 | (1) |
| 第一节 双组分理想溶液的气液平衡 | (3) |
| 1-1-1 拉乌尔定律和相律 | (3) |
| 1-1-2 两组分气液平衡图 | (4) |
| 1-1-3 相对挥发度 | (6) |
| 第二节 精馏原理 | (7) |
| 1-2-1 多次部分气化和多次部分冷凝 | (7) |
| 1-2-2 精馏塔和精馏操作流程 | (10) |
| 第三节 双组分连续精馏塔的计算 | (11) |
| 1-3-1 理论板的概念及恒摩尔流的假定 | (12) |
| 1-3-2 物料衡算和操作线方程 | (13) |
| 1-3-3 进料热状况的影响 | (16) |
| 1-3-4 理论板层数的求法 | (18) |
| 1-3-5 几种特殊情况时的理论板层数的计算 | (24) |
| 1-3-6 回流比的影响及其选择 | (27) |
| 1-3-7 简捷法求理论板层数 | (32) |
| 1-3-8 塔高和塔径的计算 | (34) |
| 1-3-9 连续精馏装置的热量衡算 | (37) |
| 第四节 间歇精馏 | (39) |
| 1-4-1 回流比恒定时的间歇精馏计算 | (39) |
| 1-4-2 馏出液组成恒定时的间歇精馏计算 | (41) |
| 第五节 多组分精馏 | (44) |
| 1-5-1 流程方案选择 | (44) |
| 1-5-2 多组分系统的气液平衡 | (46) |
| 1-5-3 关键组分的概念及各组分在塔顶和塔底产品中的预分配 | (51) |
| 1-5-4 最小回流比 | (56) |
| 1-5-5 理论板层数的确定 | (57) |
| 第六节 恒沸精馏和萃取精馏 | (59) |
| 1-6-1 双组分非理想溶液和恒沸组成 | (60) |
| 1-6-2 恒沸精馏 (共沸精馏) | (61) |
| 1-6-3 萃取精馏 | (62) |
| 习题 | (63) |
| 思考题 | (66) |
| 第二章 吸收 | (67) |
| 本章符号表 | (67) |

| | |
|-----------------------------|-------|
| 第一节 吸收过程的相平衡关系 | (70) |
| 2-1-1 气体在液体中的溶解度 | (70) |
| 2-1-2 亨利定律 | (72) |
| 2-1-3 吸收剂的选择 | (77) |
| 第二节 传质机理与吸收速率 | (78) |
| 2-2-1 分子扩散与非克定律 | (78) |
| 2-2-2 气相中的稳定分子扩散 | (79) |
| 2-2-3 液相中的稳定分子扩散 | (85) |
| 2-2-4 扩散系数 | (85) |
| 2-2-5 对流扩散 | (91) |
| 2-2-6 吸收过程的机理 | (92) |
| 2-2-7 吸收速率方程式 | (93) |
| 第三节 吸收塔的计算 | (101) |
| 2-3-1 吸收塔的物料衡算与操作线方程式 | (102) |
| 2-3-2 吸收剂用量的决定 | (103) |
| 2-3-3 塔径的计算 | (106) |
| 2-3-4 填料层高度的计算 | (107) |
| 2-3-5 理论板层数的计算 | (118) |
| 第四节 吸收系数 | (122) |
| 2-4-1 吸收系数的测定 | (123) |
| 2-4-2 吸收系数的经验公式 | (124) |
| 2-4-3 吸收系数的准数关联式 | (125) |
| 第五节 脱吸及其它条件下的吸收 | (130) |
| 2-5-1 脱吸 | (130) |
| 2-5-2 高浓度气体吸收 | (132) |
| 2-5-3 非等温吸收 | (138) |
| 2-5-4 多组分吸收 | (138) |
| 2-5-5 化学吸收 | (141) |
| 习题 | (142) |
| 思考题 | (144) |

第三章 蒸馏和吸收塔设备

| | |
|------------------------|-------|
| 本章符号表 | (145) |
| 第一节 板式塔 | (147) |
| 3-1-1 塔板类型 | (147) |
| 3-1-2 浮阀塔设计 | (152) |
| 3-1-3 塔板效率及其影响因素 | (177) |
| 第二节 填料塔 | (180) |
| 3-2-1 填料 | (181) |
| 3-2-2 填料塔的流体力学性能 | (184) |
| 3-2-3 填料塔的计算 | (188) |
| 3-2-4 填料塔附件 | (191) |

| | |
|---|--------------|
| 习题 | (194) |
| 思考题 | (194) |
| 第四章 液-液萃取 | (195) |
| 本章符号表 | (195) |
| 第一节 概述 | (196) |
| 4-1-1 液-液萃取操作流程 | (196) |
| 4-1-2 萃取操作的特点 | (197) |
| 第二节 萃取过程的相图 | (198) |
| 4-2-1 在三角形相图中组成的表示法 | (198) |
| 4-2-2 液-液相平衡关系在三角形相图上的表示法 | (199) |
| 4-2-3 在直角坐标上相平衡关系的表示法 | (206) |
| 4-2-4 萃取过程在三角形相图上的表达 | (209) |
| 第三节 萃取剂的选择 | (210) |
| 4-3-1 溶剂的选择性与选择性系数 | (210) |
| 4-3-2 萃取剂 S 与稀释剂 B 的互溶度 | (211) |
| 4-3-3 萃取剂的物性 | (212) |
| 4-3-4 萃取剂回收的难易与经济指标 | (212) |
| 第四节 单级萃取过程的计算 | (213) |
| 第五节 液-液萃取设备 | (217) |
| 4-5-1 萃取设备的分类 | (218) |
| 4-5-2 混合-澄清萃取设备 | (218) |
| 4-5-3 塔式萃取设备 | (220) |
| 4-5-4 离心式萃取设备 | (227) |
| 第六节 多级萃取过程及计算 | (228) |
| 4-6-1 多级错流萃取流程与计算 | (228) |
| 4-6-2 多级逆流接触萃取过程与计算 | (233) |
| 第七节 萃取塔内的传质及流体流动特性 | (242) |
| 4-7-1 萃取塔内的传质 | (242) |
| 4-7-2 萃取塔内的纵向混合 | (243) |
| 4-7-3 萃取塔的液泛 | (244) |
| 4-7-4 理论级当量高度 ($HETS$)、传质单元高度 (HTU) 与传质单元数 (NTU) | (245) |
| 习题 | (250) |
| 思考题 | (252) |
| 第五章 结晶 | (253) |
| 本章符号表 | (253) |
| 第一节 基本概念及结晶理论 | (254) |
| 5-1-1 结晶过程 | (254) |
| 5-1-2 结晶产品的纯度 | (254) |

| | | |
|------------|------------------------|--------------|
| 5-1-3 | 溶解度和溶液的过饱和度 | (255) |
| 5-1-4 | 晶核的形成和晶体的成长 | (259) |
| 第二节 | 工业结晶方法与设备 | (264) |
| 5-2-1 | 工业结晶方法与设备的分类 | (264) |
| 5-2-2 | 冷却式结晶器 | (264) |
| 5-2-3 | 蒸发式结晶器 | (268) |
| 5-2-4 | 真空式结晶器 | (269) |
| 5-2-5 | 结晶过程产量的计算 | (273) |
| 5-2-6 | 其他结晶方法与设备 | (275) |
| 5-2-7 | 结晶器的选择 | (276) |
| 第三节 | 结晶器的操作 | (277) |
| 5-3-1 | 加晶种的控制结晶 | (277) |
| 5-3-2 | 细晶的消除 | (278) |
| 5-3-3 | 晶垢的去除 | (279) |
| 5-3-4 | 产品的过滤和洗涤 | (279) |
| | 习题 | (280) |

第六章 干燥 (281)

| | | |
|------------|---------------------------------|--------------|
| | 本章符号表 | (281) |
| 第一节 | 湿空气的性质和湿度图 | (283) |
| 6-1-1 | 湿空气的性质 | (283) |
| 6-1-2 | 湿空气的 <i>H-I</i> 图 | (289) |
| 第二节 | 干燥过程的物料衡算和热量衡算 | (292) |
| 6-2-1 | 湿物料中含水量的表示方法 | (292) |
| 6-2-2 | 物料衡算 | (293) |
| 6-2-3 | 热量衡算 | (294) |
| 6-2-4 | 空气通过干燥器时的状态变化 | (295) |
| 6-2-5 | 干燥器的热效率 | (297) |
| 6-2-6 | 物料衡算和热量衡算的应用举例 | (297) |
| 第三节 | 固体物料干燥过程的平衡关系和速率关系 | (300) |
| 6-3-1 | 物料的平衡湿含量 | (300) |
| 6-3-2 | 干燥曲线和干燥速率曲线 | (302) |
| 6-3-3 | 恒定干燥条件下干燥时间的计算 | (306) |
| 第四节 | 干燥器 | (311) |
| 6-4-1 | 干燥器的主要型式 | (312) |
| 6-4-2 | 干燥器设计举例 | (325) |
| | 习题 | (337) |
| | 思考题 | (338) |

第七章 气体的调湿与水的冷却 (340)

| | | |
|--|-------------|-------|
| | 本章符号表 | (340) |
|--|-------------|-------|

| | | |
|-------|-------------------------------|-------|
| 第一节 | 热量、质量同时传递过程的理论 | (341) |
| 7-1-1 | 空气与水之间的热量、质量传递过程 | (341) |
| 7-1-2 | 空气与水直接接触时的状态变化 | (342) |
| 7-1-3 | 气液逆流直接接触设备中的热量、质量同时传递过程 | (344) |
| 第二节 | 调湿设备与水冷却塔 | (346) |
| 7-2-1 | 调湿设备 | (346) |
| 7-2-2 | 水冷却塔 | (347) |
| 第三节 | 热量、质量同时传递过程的计算 | (348) |
| 7-3-1 | 水冷却塔高度的计算 | (349) |
| 7-3-2 | 绝热增湿塔 | (360) |
| 7-3-3 | 传热系数和传质系数 | (361) |
| | 习题 | (362) |
| | 思考题 | (363) |

第八章 冷冻

| | |
|---------------------------------|--------------|
| 本章符号表 | (364) |
| 第一节 制冷的基本概念与理想制冷循环 | (365) |
| 8-1-1 制冷的基本概念 | (365) |
| 8-1-2 温熵图与压焓图 | (366) |
| 8-1-3 理想制冷循环在 $T-s$ 图上的表达 | (369) |
| 8-1-4 制冷系数 | (370) |
| 第二节 实际制冷循环 | (372) |
| 8-2-1 往复单级压缩制冷循环 | (372) |
| 8-2-2 制冷能力及所需功率 | (378) |
| 8-2-3 多级压缩制冷循环 | (381) |
| 8-2-4 逐级制冷循环 | (383) |
| 第三节 制冷剂与载冷剂 | (385) |
| 8-3-1 制冷剂 | (385) |
| 8-3-2 载冷剂 | (387) |
| 第四节 制冷机 | (389) |
| 8-4-1 制冷机的分类 | (389) |
| 8-4-2 蒸气压缩制冷装置 | (392) |
| 习题 | (394) |
| 思考题 | (396) |
| 主要参考资料 | (397) |
| 附图1 氟利昂12压-焓图 | (398) |
| 附图2 氟利昂22压-焓图 | (399) |
| 附图3 氨压-焓图 | (400) |

第一章 蒸 馏

本章符号表

英文字母

c —— 比热, $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot^{\circ}\text{C})$;
 C —— 独立组分数;
 D —— 塔顶产品 (馏出液) 流量,
 kmol/h ;
 D —— 瞬间馏出液量, kmol ;
 E —— 塔效率;
 f —— 组分的逸度, Pa ;
 F —— 自由度;
 F —— 原料液流量, kmol/h ;
 $HETP$ —— 理论板当量高度, m ;
 I —— 物质的焓, kJ/kg ;
 K —— 相平衡常数;
 L —— 塔内下降液体的流量, kmol/h ;
 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 ;
 r —— 加热蒸汽气化潜热, kJ/kg ;
 R —— 回流比;
 t —— 温度, $^{\circ}\text{C}$;
 T —— 绝对温度, 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;
 X —— 式1-33的变量;
 y —— 气相中易挥发组分的摩尔分
率;
 Y —— 式1-33的变量。

希腊字母

α —— 相对挥发度;
 γ —— 活度系数;
 ϕ —— 相数;
 θ —— 式1-7的根;
 μ —— 粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;
 ρ —— 密度, kg/m^3 ;
 τ —— 时间, h 。

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；
 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

0 —— 纯态；
 $*$ —— 平衡状态；
 $'$ —— 提馏段。

化工生产中所处理的原料、中间产物、粗产品等几乎都是由若干组分所组成的混合物，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所组成的液体均相混合物，空气是由氧气、氮气等组分所组成的气体混合物。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，利用其中各组分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、加压和减压精馏，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，例如，在常压下为气态混合物，则可采用加压精馏，又如沸点较高且又是热敏性混合物，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。所以本章将着重于讨论常压下两组分连续精馏。

蒸馏在化学工业中的应用十分广泛，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 双组分理想溶液的气液平衡

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设备计算的理论基础，故在讨论精馏过程的计算前，首先简述相平衡关系。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，且讨论的只限于两组分理想溶液。

1-1-1 拉乌尔定律和相律

一、拉乌尔定律

根据溶液中同分子间的与异分子间的作用力的差异，可将溶液分为理想溶液和非理想溶液两种。实验表明，理想溶液的气液平衡关系遵循拉乌尔定律 (Raoult's Law)，即：

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

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

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，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。本章以后的内容中一直沿用这种规定，将不再说明。

严格地说，理想溶液是不存在的。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关系可用修正的拉乌尔定律或实验数据来表示。

二、相律

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：

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

式中 F —— 自由度；

C —— 独立组分数；

ϕ —— 相数。

式1-2中的数字 2 是假定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物系，其中组分数为 2，相数为 2，而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），故：

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$

由此可知，两组分气液平衡物系中只有两个自由度，即在 t 、 P 、 x 和 y 四个变量中，任意确定其中的二个变量，此平衡状态也就确定了。又若固定某个变量（例如外压），则仅有一个独立变量，而其它变量都是它的函数，因此两组分的气液平衡可以用一定压强下的 $t - x$ （或 y ）或 $x - y$ 的函数关系或相图来表示。

1-1-2 两组分气液平衡图

一、沸点-组成($t-x-y$)图

蒸馏操作通常在一定的外压下进行,溶液的沸点则随组成而变。溶液的沸点-组成图是分析蒸馏原理的理论基础。

在总压 $P = 101.33\text{kPa}$ 下,苯-甲苯混合液的沸点-组成($t-x-y$)图如图1-1所示。图中以 t 为纵坐标,以液相组成 x 或气相组成 y 为横坐标。图中有两条曲线,上方曲线为 $t-y$ 线,表示混合液的沸点和平衡气相组成 y 之间的关系。此曲线称为饱和蒸气线。下方曲线为 $t-x$ 线,表示混合液的沸点和平衡液相组成 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 所示) 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) 的过热混合蒸气冷却,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。

通常, $t-x-y$ 关系的数据由实验测得。对于理想溶液,也可用纯组分的饱和蒸气压数据按拉乌尔定律及理想气体分压定律进行计算,如例1-1所示。

对于非理想溶液,若非理想程度不严重,其 $t-x-y$ 图与理想溶液的相仿;若非理想程度严重,可能出现恒沸组成,此种溶液的 $t-x-y$ 图将在本章第五节中讨论。

【例1-1】苯 (A) 与甲苯 (B) 的饱和蒸气压和温度关系数据如本题附表1所示。试根据表中数据作 $P = 101.33\text{kPa}$ 下苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图。该溶液可视为理想溶液。

例1-1 附表1

| 温度 $^{\circ}\text{C}$ | 80.1 | 85 | 90 | 95 | 100 | 105 | 110.6 |
|-----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| p_A° kPa | 101.33 | 116.9 | 135.5 | 155.7 | 179.2 | 204.2 | 240.0 |
| p_B° kPa | 40.0 | 46.0 | 54.0 | 63.3 | 74.3 | 86.0 | 101.33 |

解:因苯-甲苯混合液遵循拉乌尔定律,即:

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

溶液上方的总压等于各组分的分压之和,即:

$$P = p_A + p_B = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} (1 - x_A)$$

式中 P —— 溶液上方蒸气总压, kPa。

解得

$$x_A = \frac{P - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}} \quad (a)$$

当系统总压不高时,气相可视为理想气体。由分压定律知:

$$p_A = P y_A$$

将上式代入式1-1,略去 x 及 y 的下标,整理得:

$$y = \frac{p_A^{\circ} x}{P} \quad (b)$$

由于总压 P 为定值, 即 $P = 101.33\text{kPa}$, 故可任选一温度 t , 查得该温度下各纯组分的饱和蒸气压 p_A^0 及 p_B^0 , 再利用式 a 算出液相组成, 即为标绘 $t-x$ 线的的数据。同时可用式 b 算出气相组成, 即为标绘 $t-y$ 线的的数据。

以 $t = 95^\circ\text{C}$ 时为例, 计算过程如下:

$$x = \frac{101.32 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.412$$

$$y = \frac{155.7 \times 0.411}{101.33} = 0.633$$

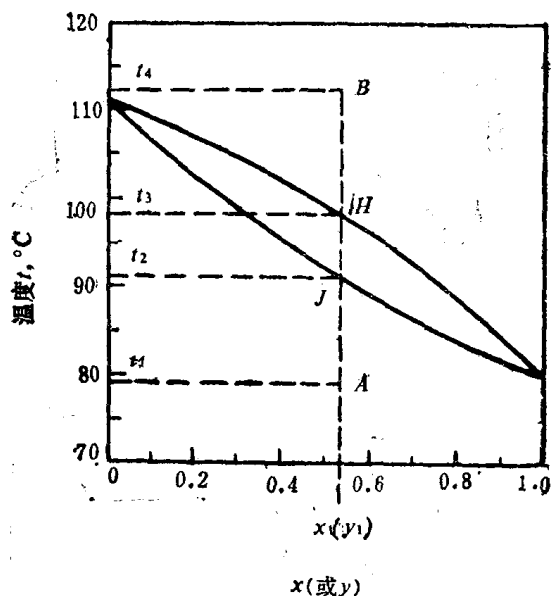


图 1-1 苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图

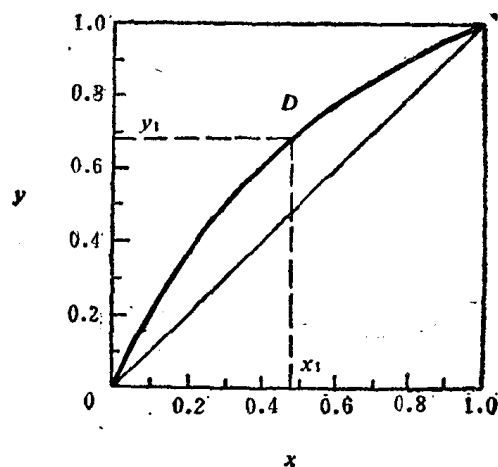


图 1-2 苯-甲苯混合液的 $x-y$ 图

其它温度下的计算结果列于本题附表 2 中。

例1-1 附表2

| $t/^\circ\text{C}$ | 80.1 | 85 | 90 | 95 | 100 | 105 | 110.6 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x | 1.000 | 0.780 | 0.581 | 0.411 | 0.258 | 0.130 | 0 |
| y | 1.000 | 0.900 | 0.777 | 0.632 | 0.456 | 0.262 | 0 |

根据以上计算结果, 即可标绘得到如图1-1所示的 $t-x-y$ 图。

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。图中对角线为 $x = y$ 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。

应予指出， 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 图随压强变化较大，可见蒸馏中使用 x - y 图较 t - x - y 图更为方便。

1-1-3 相对挥发度

除了相图以外，气液平衡关系还可用相对挥发度来表示。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来表示，即：

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (1-3)$$

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (1-3a)$$

对于理想溶液，因符合拉乌尔定律，则：

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

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_{AB} 或 α 表示，则：

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (1-4)$$

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：

$$\alpha = \frac{P y_A/x_A}{P y_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (1-5)$$

通常，将式1-5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：

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (1-6)$$

式1-6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^0 及 p_B^0 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，计算时可取平均值。

对于两组分溶液，当总压不高时，由式1-5可得：

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}$$

或

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

由上式解出 y_A ，并略去下标，可得：

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (1-7)$$

若 α 为已知时,可利用式1-7求得 x - y 关系,故式1-7称为气液平衡方程。

分析式1-6可知,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,分离愈易。若 $\alpha = 1$,由式1-7可知 $y = x$,即气相组成等于液相组成,此时不能用普通蒸馏的方法分离该混合液。

【例1-2】利用例1-1所给出的苯和甲苯的饱和蒸气压数据,计算温度为85°C和105°C时,该溶液的相对挥发度及平均相对挥发度,再求上述温度下的气液平衡组成,并与例1-1中的相应值作比较。

解:因苯-甲苯混合液可视为理想溶液,故相对挥发度可用式1-6计算,即。

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

$$85^\circ\text{C时} \quad \alpha = \frac{116.9}{46.0} = 2.54$$

$$105^\circ\text{C时} \quad \alpha = \frac{204.2}{86.0} = 2.37$$

$$\text{故平均相对挥发度} \quad \alpha_m = \frac{2.54 + 2.37}{2} = 2.46$$

根据计算出的平均相对挥发度,用式1-7计算相应的 x 与 y 值,即,

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

为了便于与例1-1进行比较,上式中的 x 值应取与例1-1中温度为85°C及105°C时的对应值,即:

$$85^\circ\text{C时} \quad y = \frac{2.46 \times 0.78}{1 + 1.46 \times 0.78} = 0.897$$

$$105^\circ\text{C时} \quad y = \frac{2.46 \times 0.13}{1 + 1.46 \times 0.13} = 0.269$$

计算结果表明,用平均相对挥发度求得的平衡数据与例1-1的结果基本一致。

第二节 精馏原理

前已述及,蒸馏按其操作方式可分为简单蒸馏、闪蒸、精馏等。前两者是仅进行一次部分气化和冷凝的过程,故只能部分地分离液体混合物;后者是进行多次部分气化和部分冷凝的过程,可使混合液得到几乎完全的分离。

1-2-1 多次部分气化和多次部分冷凝

如图1-3所示,将组成为 x_F 、温度为 t_F 的混合液加热到 t_1 ,使其部分气化,并将气相与液相分开,则所得的气相组成为 y_1 ,液相组成为 x_1 。由图1-4可以看出, $y_1 > x_F > x_1$ 。这样,用一次部分气化方法得到的气相产品的组成不会大于 y_F ,而 y_F 是加热原料液 x_F 时产生第一个气泡的平衡气相组成。同时,液相产品的组成不会低于 x_W ,而 x_W 是将原料液全部气化后而

剩下最后一滴液体的平衡液相组成。组成为 x_w 的液体量及组成为 y_F 的气体量是极少的。至于将 x_F 的原料液加热到 t_1 时，此时液相量和气相量之间的关系，可由杠杆规则确定。

由此可见，将液体混合物进行一次部分气化的过程，只能起到部分分离的作用，因此这种方法只适用于要求粗分或初步加工的情况。显然，要使混合物中的组分得到几乎完全的分离，必须进行多次部分气化和部分冷凝的操作过程。

设想将图1-3所示的单级分离加以组合，变成如图1-5所示的多级分离流程（图中以三级为例）。若将第一级溶液部分气化所得气相产品在冷凝器中加以冷凝，然后再将冷凝液在第二级中部分气化，此时所得气相组成为 y_2 ，且 y_2 必大于 y_1 ，这种部分气化的次数（即级数）愈多，所得到的蒸气浓度也愈高，最后几乎可得到纯态的易挥发组分。同理，若将从各分离器

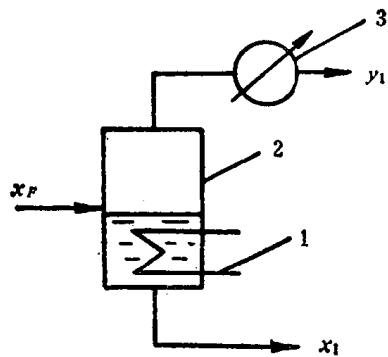


图 1-3 一次部分气化示意图
1—加热器 2—分离器 3—冷凝器

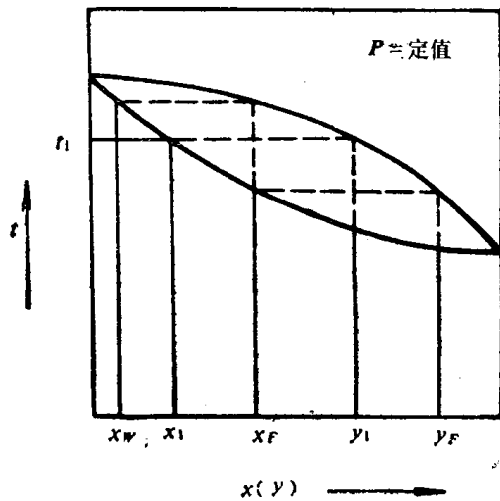


图 1-4 一次部分气化的 $t-x-y$ 示意图

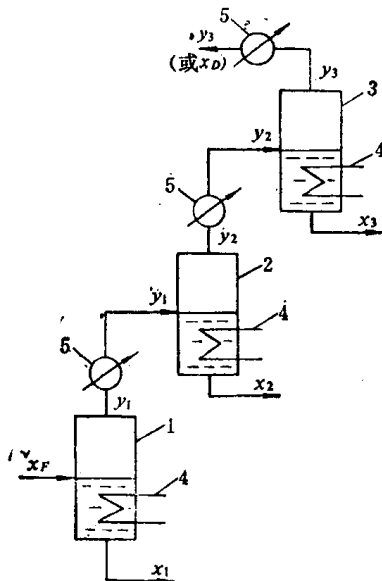


图 1-5 多次部分气化的分离示意图
1、2、3—分离器 4—加热器 5—冷凝器

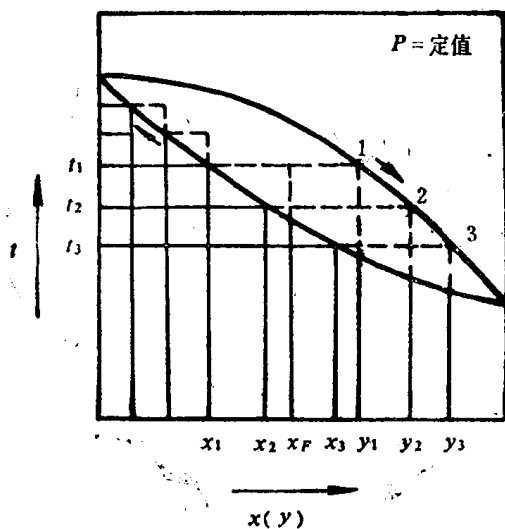


图 1-6 多次部分气化的 $t-x-y$ 图

所得的液相产品分别进行多次部分气化和分离，那么这种级数愈多，得到的液相浓度也愈

低，最后可得到几乎纯态的难挥发组分。图1-5中没有画出这部分的情况。

上述的气-液相浓度变化情况可以从图1-6中清晰地看到。因此，同时多次地进行部分气化是使混合物得以完全分离的必要条件。

不难看出，图1-5所示的流程是工业上不能采用的，因其存在以下二个问题：

(1) 分离过程得到许多中间馏分，如图1-5中的组成为 x_2 及 x_3 的液相产品，因此最后纯产品的收率就很低。

(2) 设备庞杂，能量消耗大。

今以图1-5中的第二级为例，由图1-6可知， $x_1 < x_F < y_1$ ，而 $x_1 < x_2 < y_1$ ，可见 x_2 和 x_F 是比较接近的。为了说明方便起见，各流股均以组成命名。若将第二级中产生的中间产品 x_2 与第一级的原料液 x_F 混合，第三级所产生的中间产品 x_3 与第二级的料液 y_1 混合，……，这样就消除了中间产品，且提高了最后产品的收率。同时，由图1-6还可以看出，当将第一级所产生的蒸气 y_1 与第三级下降的液体 x_3 直接混合时，由于液相温度 t_3 低于气相温度 t_1 ，因此高温的蒸气 y_1 将加热低温的液体 x_3 ，而使液体部分气化，蒸气自身则被部分冷凝。由此可见，不同温度且互不平衡的气液两相接触时，必然会同时产生传热和传质的双重作用，所以使上一级的液相回流（如液相 x_3 ）与下一级的气相（如气相 y_1 ）直接接触，就可以将图1-5所示的流程演变为图1-7所示的分离流程，而省去了逐级使用的中间加热器和冷凝器。

从上分析可知，将每一级中间产品返回到下一级中，不仅可以提高产品的收率，而且是过程进行的必不可少条件。例如，对第二级而言，如没有液体 x_3 回流到 y_1 中，而又无中间加热器和冷凝器，那么就不会有溶液的部分气化和蒸气的部分冷凝，第二级也就没有分离作用了。显然，每一级都需要有回流液，那么，对于最上一级（图中第三级）而言，将 y_3 冷凝后

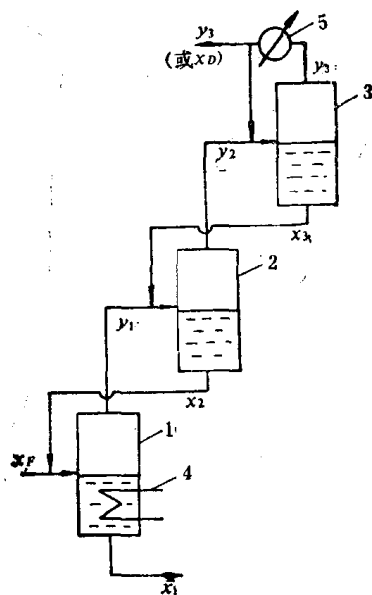


图 1-7 无中间产品及中间加热器和冷凝器的部分气化(冷凝)示意图
1、2、3—分离器 4—加热器 5—冷凝器

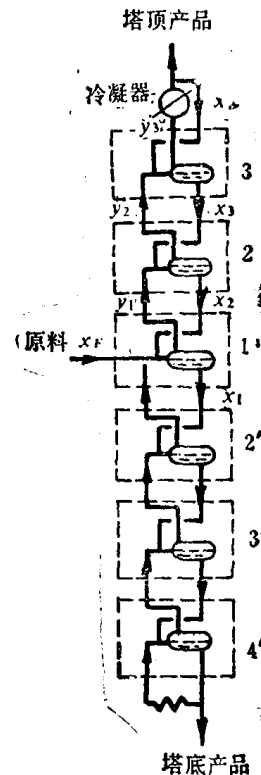


图 1-8 精馏塔模型