

高等学校教材

# 化工原理

(下册)

大连理工大学 编

高等教育出版社

## 内容简介

本书是根据大连理工大学化工原理教研室多年的教学及科研实践,并参考国内外的教材组织编写的。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和操作分析。全书分上、下两册出版。上册包括绪论、流体流动、流体输送设备、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、干燥及膜分离和吸附分离等章。本书注意加强理论基础,努力与工程实际结合,兼顾学科的发展。着重培养工程观点及处理工程问题的能力和创新意识。

本书可作为化工类专业本科生教材,也可供轻工、石油、食品等专业选用及有关技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工原理.下册 / 大连理工大学编. —北京:高等教育出版社, 2002.12

ISBN 7-04-011584-0

I. 化... II. 大... 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(2002)第 087046 号

责任编辑 杨树东      封面设计 王凌波      责任绘图 朱 静  
版式设计 马静如      责任校对 杨雪莲      责任印制

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号  
邮政编码 100009  
传 真 010-64014048

购书热线 010-64054588  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所  
印 刷

开 本 787×1092 1/16  
印 张 22.75  
字 数 550 000

版 次      年 月 第 版  
印 次      年 月 第 次印刷  
定 价 26.20 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

# 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话 (010) 84043279 13801081108

传 真 (010) 64033424

E-mail: dd@hep.com.cn

地 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编 100009

# 前 言

化工原理课程是化学工程与化工工艺类及相关专业的重要基础技术课。其主要任务是研究化工过程的单元操作基本原理、典型过程设备结构,进行过程工艺设计计算和设备选型及单元过程的操作分析。本课程在培养从事化工科学研究和工程技术人才过程中发挥着重要的作用。为此,不断改进和建设本课程,结合人才培养和社会生产发展及时充实、调整教学内容,提高教材理论和技术水平,适时编写新教材是十分必要的。

大连理工大学从早期的翻译、编著化工原理到 20 世纪 70 年代的自编教材,从 80 年代参编全国统编教材,到 80 年代中期再度在校内试用自编教材、90 年代正式出版教材至今,长期坚持不懈地进行化工原理课程的教材建设,现又在多年教材建设和教学积累的经验基础上,结合近十年的教学和科研成果编写了《化工原理》(上册、下册)。

该教材在编写中努力遵循认识规律,从学科的特点出发进行编写,注意汲取国内外本学科发展的新成果和现代技术,坚持继承发扬的原则,合理地提升理论基础,强化理论与工程实际的联系,努力创新。

本教材适当地介绍了单元操作的发展和运用,较多地采用工程实例,以计算机为工具,采用现代技术和方法完成本课程的工程设计和过程的模拟与分析,以满足现代技术人才培养的需要。

全套教材共十章。上册含流体流动、流体输送设备、液体流过颗粒床层和流态化、传热、蒸发共五章;下册含蒸馏、吸收、萃取、干燥、膜分离与吸附共五章。上册由王世广主编。参加各章编写的有:袁一、王世广(绪论),王世广(第 1 章),贺高红(第 2 章),潘艳秋(第 3 章),都健(第 4 章),赵毅(第 5 章)。下册由樊希山主编。参加各章编写的有:樊希山(第 6 章),匡国柱(第 7 章),孙力(第 8 章),王瑶(第 9 章),贺高红(第 10 章),吴雪梅(各章习题)。在本书的编写中,得到了教研室的全体同行们及多年来历次参加教材编写的教师们的关心和支持。本书上册由清华大学蒋维钧教授审阅,下册由天津大学刘邦孚教授审阅,两位教授提出了许多宝贵意见,于此,编者表示衷心的感谢。限于编者的水平,书中难免有错和不妥之处,恳请读者批评指正。

编者

2001 年 12 月

# 目 录

第 6 章 蒸馏 .....	1	6.8.4 多组分精馏塔理论塔板数的计算 .....	76
6.1 概述 .....	1	6.8.5 精馏过程的节能 .....	79
6.2 溶液的气、液相平衡 .....	2	6.9 特殊蒸馏 .....	85
6.2.1 气、液相平衡与自由度 .....	3	6.9.1 反应精馏 .....	85
6.2.2 溶液气、液相平衡的条件及表达 方法 .....	3	6.9.2 精密精馏 .....	90
6.2.3 理想体系的气、液相平衡关系 .....	5	6.9.3 盐溶蒸馏 .....	92
6.2.4 非理想体系的气、液相平衡关系 .....	14	6.9.4 分子蒸馏 .....	92
6.3 简单蒸馏和平衡蒸馏 .....	16	6.10 板式塔 .....	93
6.3.1 简单蒸馏 .....	16	6.10.1 板式塔结构及性能 .....	93
6.3.2 平衡蒸馏 .....	18	6.10.2 板式塔中气、液相的异常流动 .....	95
6.4 精馏 .....	21	6.10.3 塔板上气、液两相接触状态 .....	96
6.4.1 精馏原理 .....	21	6.10.4 常用塔板的类型 .....	100
6.4.2 精馏过程的数学描述 .....	24	6.10.5 筛板塔化工设计计算 .....	106
6.4.3 精馏过程的计算方法 .....	32	6.10.6 筛板塔设计实例 .....	125
6.5 双组分连续精馏的设计计算 .....	35	习题 .....	129
6.5.1 精馏操作方程 .....	35	本章符号说明 .....	133
6.5.2 进料热状态对精馏操作的影响 .....	36	第 7 章 气体吸收 .....	136
6.5.3 理论塔板数的计算 .....	37	7.1 概述 .....	136
6.5.4 进料位置和回流比的选择 .....	42	7.1.1 吸收过程的基本应用 .....	136
6.5.5 理论塔板数的简捷算法 .....	46	7.1.2 吸收过程的基本原理 .....	137
6.5.6 其他方式的蒸馏 .....	48	7.1.3 吸收过程的分类 .....	137
6.5.7 实际塔板数和塔板效率 .....	52	7.1.4 吸收过程的基本流程 .....	138
6.5.8 精馏操作分析 .....	55	7.1.5 对吸收剂的基本要求 .....	139
6.6 间歇精馏 .....	60	7.2 吸收过程中的质量传递 .....	140
6.6.1 恒定回流比的间歇精馏 .....	61	7.2.1 传质的基本方式 .....	140
6.6.2 恒定产品组成的间歇精馏 .....	63	7.2.2 组分运动速度及传质通量 .....	140
6.7 恒沸精馏和萃取精馏 .....	65	7.2.3 分子扩散 .....	142
6.7.1 恒沸精馏 .....	66	7.2.4 涡流扩散 .....	149
6.7.2 萃取精馏 .....	67	7.2.5 对流传质 .....	149
6.8 多组分精馏 .....	68	7.3 相际间的质量传递 .....	153
6.8.1 分离序列的选择 .....	68	7.3.1 气液相平衡 .....	153
6.8.2 全塔物料衡算 .....	69	7.3.2 相际传质方向与传递极限 .....	156
6.8.3 多组分精馏的最小回流比 .....	75	7.3.3 相际传质的双膜模型 .....	157
		7.3.4 相际传质速率方程 .....	157

7.3.5 相际传质速率分析 .....	161	8.5 溶剂的选择及其他萃取方法 .....	252
7.4 低浓度气体吸收 .....	163	8.5.1 溶剂的选择 .....	252
7.4.1 吸收过程的物料衡算及操作线方程 .....	164	8.5.2 其他萃取方法简介 .....	254
7.4.2 吸收塔高度计算 .....	168	8.6 浸取与超临界萃取 .....	255
7.5 高浓度气体吸收 .....	180	8.6.1 浸取 .....	255
7.5.1 高浓度气体吸收的特点 .....	180	8.6.2 超临界萃取 .....	255
7.5.2 高浓度气体吸收的计算 .....	180	8.7 萃取设备 .....	258
7.6 多组分吸收过程 .....	186	8.7.1 混合-澄清槽 .....	259
7.6.1 多组分吸收的特点 .....	186	8.7.2 塔式萃取设备 .....	259
7.6.2 多组分吸收的计算 .....	187	8.7.3 离心萃取器 .....	263
7.7 化学吸收 .....	187	8.7.4 萃取设备的选择 .....	264
7.7.1 化学吸收的特点 .....	187	习题 .....	265
7.7.2 化学吸收的计算 .....	187	本章符号说明 .....	267
7.8 解吸操作 .....	189	<b>第9章 干燥</b> .....	269
7.8.1 气提解吸法 .....	189	9.1 概述 .....	269
7.8.2 其他解吸方法 .....	191	9.1.1 物料的干燥 .....	269
7.9 填料塔 .....	191	9.1.2 对流干燥 .....	270
7.9.1 填料塔的结构 .....	192	9.2 湿空气的性质及湿度图 .....	271
7.9.2 主要塔内件简介 .....	192	9.2.1 湿空气的状态参数 .....	271
7.9.3 填料塔的流体力学性能 .....	202	9.2.2 湿球温度和绝热饱和温度的关系 .....	275
7.9.4 填料塔的传质性能 .....	207	9.2.3 湿空气的湿度图 .....	276
7.9.5 填料塔工艺设计简介 .....	210	9.3 固体物料干燥过程的相平衡 .....	280
习题 .....	212	9.3.1 湿物料含水量的表示方法 .....	280
本章符号说明 .....	217	9.3.2 水分在气、固之间的平衡及干燥平衡曲线 .....	281
<b>第8章 萃取</b> .....	219	9.4 恒定干燥条件下的干燥速率 .....	283
8.1 概述 .....	219	9.4.1 干燥速率曲线 .....	284
8.2 液-液相平衡关系 .....	221	9.4.2 湿分在湿物料中的传递机理 .....	287
8.2.1 三角形坐标和杠杆定律 .....	221	9.5 干燥过程的设计计算 .....	288
8.2.2 三角形相图 .....	223	9.5.1 干燥过程的物料衡算 .....	288
8.2.3 分配曲线及分配系数 .....	227	9.5.2 干燥过程的热量衡算及干燥器的热效率 .....	289
8.3 部分互溶物系的萃取计算 .....	228	9.5.3 干燥时间的计算 .....	295
8.3.1 单级萃取 .....	229	9.6 干燥器 .....	304
8.3.2 多级错流萃取 .....	233	9.6.1 工业上常用干燥器 .....	305
8.3.3 多级逆流萃取 .....	235	9.6.2 干燥器的选择 .....	310
8.3.4 微分接触式逆流萃取 .....	242	9.6.3 气流式干燥器的设计计算 .....	312
8.4 完全不互溶物系的萃取计算 .....	243	9.6.4 干燥新技术与新设备 .....	318
8.4.1 单级萃取 .....	244	习题 .....	321
8.4.2 多级错流萃取 .....	245	本章符号说明 .....	323
8.4.3 多级逆流萃取 .....	248		

第 10 章 膜分离和吸附分离过程 .....	325	10.3.2 吸附分离过程的分类 .....	344
10.1 概述 .....	325	10.3.3 吸附剂 .....	345
10.2 膜分离 .....	325	10.3.4 吸附分离的应用 .....	346
10.2.1 膜的定义和分类 .....	325	本章符号说明 .....	347
10.2.2 膜分离过程 .....	327	参考文献 .....	348
10.2.3 膜的形态结构 .....	329	附录 .....	349
10.2.4 反渗透与纳滤 .....	331	附录 A 部分体系的气-液平衡数据 ...	349
10.2.5 超过滤与微孔过滤过程 .....	334	附录 B 气体的扩散系数 .....	350
10.2.6 渗析和电渗析 .....	336	附录 C 部分气体稀水溶液的 亨利系数 .....	352
10.2.7 气体膜分离过程 .....	338	附录 D 部分气体在水中的溶解度 .....	352
10.2.8 渗透蒸发过程 .....	340	附录 E 某些三元物系的液-液平衡 数据 .....	354
10.2.9 其他膜过程 .....	342	附录 F 部分物质的 Antoine 常数 .....	355
10.3 吸附 .....	343		
10.3.1 固体表面上的吸附作用 .....	343		

# 第 6 章 蒸 馏

## 6.1 概 述

在化工、石油、轻工等工业生产中,常常有许多液相和气相混合物需要分离或提纯,例如石油炼制、石油化工生产中原料混合物及合成产品混合物的分离、所用溶剂的回收等。所谓蒸馏,就是利用混合物中各组分挥发能力的差异分离混合物的单元过程。例如,一 A、B 两组分混合物,两组分具有不同的挥发能力,若 A 组分比 B 组分挥发能力强,称 A 为易挥发组分, B 为难挥发组分,其组成分别以  $x_A$ 、 $x_B$  (摩尔分数,下同)表示。将 A、B 混合物加热使之部分汽化,如图 6.1.1 所示。由于 A 组分比 B 组分容易挥发,所以 A 组分相对 B 组分更多地向气相中转移,获得气相组成  $y_A$ 、 $y_B$  与釜内液相组成  $x_A$ 、 $x_B$  存在以下关系。

$$x_A/x_B < y_A/y_B$$

或

$$x_A < y_A$$

(6.1.1)

由式(6.1.1)可见,获得气相中的 A 组分有所增浓,使原混合物得到一定程度的分离。该过程称为简单蒸馏。同理,将以上获得气相采用冷凝器进行部分冷凝,由于 B 组分难挥发,则 B 组分相对 A 组分更多地转移到液相中,获得气、液两相组成  $y'_A$ 、 $y'_B$  及  $x'_A$ 、 $x'_B$  则存在以下关系:

$$x'_B/x'_A > y'_B/y'_A$$

或

$$y'_A > x'_A$$

由此可见,通过部分冷凝使气相混合物得到一次分离。然而,仅有一次部分汽化或部分冷凝使混合物分离的程度是十分有限的。为了获得更高分离,必须有多次部分汽化和部分冷凝。由以上分析可知,采用蒸馏方法分离混合物的必要条件是:其一,通过加热或冷却方法使混合物形成气、液两相共存的体系,可为相际传质提供必要的条件;其二,混合物中各组分之间挥发能力存在足够大的差异,以保证蒸馏过程的传质推动力。否则,不宜采用蒸馏方法进行分离。

采用蒸馏原理进行分离的过程有多种操作方式,如蒸馏除上述的简单蒸馏外还有平衡蒸馏、精馏、气提等,按被分离混合物中的组分数可分为双组分蒸馏及多组分蒸馏;按操作的方式可分为连续蒸馏及间歇蒸馏。按操作压力可分为加压蒸馏、常压蒸馏及减压蒸馏。本章主要以二元

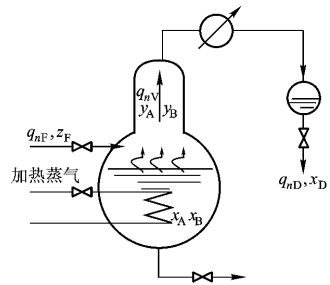


图 6.1.1 简单蒸馏过程

混合物的蒸馏为基础,建立蒸馏过程的基本概念,介绍蒸馏过程的原理,提出描述蒸馏过程的基础模型,选择适宜的求解方法,以完成蒸馏过程的设计计算和对蒸馏操作过程的初步分析诊断。再在此基础上,介绍多组分蒸馏的特点和基本处理方法,讨论化工生产中多组分蒸馏的部分工程实际问题。

蒸馏单元操作广泛应用于工业生产中,例如石油炼制工业应用蒸馏方法将原油分离成汽油、煤油、柴油、润滑油等不同沸程的产品。石油化工工业以石油炼制获得的石脑油、轻柴油等为原料,通过热裂解获得含乙烯、丙烯、丁二烯等原料的混合气体,经冷却、加压、深冷后,采用蒸馏方法分离出乙烯、丙烯、丁二烯等重要化工原料,以此为原料合成其他化工原料和产品,并形成了当今的乙烯工业。在工业生产中常需要大量纯度较高的氧气和氮气等,常用方法是将空气加压、深冷后,采用蒸馏的方法进行分离,获得所需的氧气、氮气以及氩气。此外,蒸馏方法还在食品加工以及医药生产等工业中得到广泛应用。

由于蒸馏技术比较成熟,易于实现不同物系不同程度的分离,同时也比较容易获得完成以上分离所需的设备、能源及过程控制方法。为此,在选择混合物分离方法时,一般优先考虑蒸馏的方法。当蒸馏方法不太适宜时,再选择其他的分离方法。

## 6.2 溶液的气、液相平衡

蒸馏过程是在气、液两相间进行传质的过程,过程的极限状态是气、液两相达到相平衡。所谓相平衡是混合物或溶液形成若干相,这些相保持着物理平衡共存状态。从热力学上看,整个体系的自由焓处于最小的状态,从动力学来看,相间表观传递速率为零。同时,将平衡状态下各组分在各相的浓度(摩尔分数等)之间构成的函数关系称为该组分在此条件下的相平衡关系。体系的相平衡关系取决于体系的热力学性质,是蒸馏过程的热力学基础和基本依据。由于各组分的热力学性质不同,在与其他组分混合时,同类分子间及不同类分子间作用不同,从而表现出不同的特点。若同类及不同类分子间作用完全相同,则在混合时,不会产生体积变化和热效应,在整个浓度范围内服从拉乌尔(Raoult)定律,称之为理想溶液,否则为非理想溶液。现按形成混合物所表现的气、液相平衡特点进行分类如下。

(1) 气相是理想气体混合物,液相是理想溶液,称此体系为完全理想系或理想体系。实际上这种体系是不存在或是很少的,只有在低压下和两种分子结构十分相近的溶液才比较接近此体系。例如苯、甲苯及 0.2 MPa(绝压)下轻烃的混合物,在工程上按完全理想系处理是可行的。

(2) 液相是理想溶液,气相也是理想溶液,但不是理想气体的混合物,即气相是非理想气体的理想混合,不服从 Dalton 定律而服从路易斯-兰德尔(Lewis-Randall)逸度法则:

$$f_i^V = y_i f_i^\circ$$

式中  $f_i^\circ$ ——组分  $i$  气相标准逸度;

$f_i^V$ ——组分  $i$  气相逸度。

在中压,即 1.5~2.0 MPa(绝压)条件下,轻烃类混合体属于此类。

(3) 气相属理想气体或接近理想气体混合物,而液相为非理想溶液。在低压下,大部分体系

属于此类。例如醇、醛、酮和水的体系等。

(4) 气、液两相均为非理想溶液。例如高压下轻烃类,以及其他化学结构不相同物质的混合物属于此体系。

由此可见,气液平衡体系的分类既与体系的压力相关,又与混合物组分化学结构相联系。

## 6.2.1 气、液相平衡与自由度

体系相平衡状态的确定,取决于系统的自由度。根据相律,相平衡体系的自由度  $F$  可表示为:

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

式中  $C$ ——组分数;

$\Phi$ ——相数。

自由度  $F$  是自身变化不影响系统平衡的独立变量数。这里独立变量含系统的温度、压力和两相的组成。蒸馏过程存在气、液两相,所以系统平衡的自由度  $F = C - 2 + 2 = C$ 。例如,系统混合物组分数为 5,其自由度为 5,若规定液相 4 个组分的组成及系统压力,则该系统平衡关系被确定。可由此条件计算泡点温度及呈平衡的气相组成。同理,规定 4 个气相组成及系统压力,即可求得相应露点温度及呈平衡的液相组成。显然,对双组分混合物,其自由度为 2,故只需规定系统压力及某一相中的一个组成,该系统平衡状态就惟一确定下来,通过计算可求得该条件下的温度及互呈平衡的气、液相的组成。

体系在一定温度和压力范围内的相平衡关系通常通过实验方法测定,也可通过一定条件下的相平衡数据建立统计数学模型,以推算其他条件下的平衡数据。此外,还可根据热力学理论建立热力学方程,根据实验数据来求回归方程中的热力学参数,推算该物系适用范围内的平衡数据,以便采用计算机对过程进行严格的模拟计算,这已在现代化工计算中得到广泛应用。

## 6.2.2 溶液气、液相平衡的条件及表达方法

相平衡热力学是建立在化学势概念上的,一个多组分体系达相平衡的条件是:所有各相的温度、压力及每一个组分的化学势相等。而化学势在工程上没有直接的物理真实性,难以使用,故采用 Lewis 提出的等价化学势的物理量——逸度。逸度具有压力单位,在理想气体混合物中,每个组分的逸度等于其分压。所以,从物理意义上讲,将逸度视为热力学压力较为方便。在实际混合物中,逸度可视为修正非理想溶液组分的分压。体系气、液相平衡条件可表示如下:

$$\begin{aligned} T_L &= T_V \\ p_L &= p_V \\ \mu_i^L &= \mu_i^V \quad i = 1, 2, \dots, C \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

式中  $T_V, T_L$ ——气、液两相温度, K;

$p_V, p_L$ ——气、液两相压力, Pa;

$\mu_i^L, \mu_i^V$ ——气、液两相组分  $i$  的化学势；

$C$ ——组分数。

气、液两相中任意组分的化学势可表示为：

$$\mu_i^V = \mu_i^{\text{ref}V} + RT \ln \left( \frac{f_i^V}{f_i^{\text{ref}V}} \right) \quad (6.2.2)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{\text{ref}L} + RT \ln \left( \frac{f_i^L}{f_i^{\text{ref}L}} \right) \quad (6.2.3)$$

$$\mu_i^{\text{ref}V} - \mu_i^{\text{ref}L} = RT \ln \frac{f_i^{\circ V}}{f_i^{\circ L}} \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (6.2.4)$$

联立式(6.2.1)至式(6.2.4),可得以下气、液相平衡时的关系：

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (6.2.5)$$

由式(6.2.5)可见物系气、液相达到平衡时,各组分在两相中的逸度相等。其逸度分别表示为：

$$f_i^V = \phi_i y_i p \quad (6.2.6)$$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (6.2.7)$$

联立式(6.2.5)(6.2.6)及(6.2.7)得：

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (6.2.8)$$

$$y_i = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\phi_i p} \cdot x_i$$

或

$$y_i = K_i x_i \quad (6.2.9)$$

式中

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\phi_i p} \quad (6.2.10)$$

式中  $\mu_i^{\circ V}, \mu_i^{\circ L}$ ——组分  $i$  的气、液相标准态化学势；

$f_i^{\circ V}, f_i^{\circ L}$ ——组分  $i$  的气、液相标准态逸度；

$f_i^V, f_i^L$ ——组分  $i$  的气、液相逸度；

$\phi_i$ ——组分  $i$  的逸度系数；

$\gamma_i$ ——组分  $i$  的活度系数；

$K_i$ ——组分  $i$  的气、液相平衡常数；

$x_i$ ——组分  $i$  液相摩尔分数；

$y_i$ ——组分  $i$  气相摩尔分数；

$p$ ——系统的总压。

式(6.2.7)中的  $f_i^\circ$  为组分  $i$  的标准态逸度,通常取纯  $i$  组分在溶液温度和压力下的逸度,对不凝组分,则取另一种标准逸度。

式(6.2.8)或式(6.2.9)是描述体系的相平衡关系式,用该式可表示不同体系的相平衡关系。可见确定平衡关系的关键是如何求取各组分的逸度系数及活度系数。

### 6.2.3 理想体系的气、液相平衡关系

理想体系或称完全理想体系,其气相符合道尔顿(Dalton)分压定律,其液相服从 Raoult 定律。尽管此体系实际上不存在或少有,但对研究实际混合物或溶液相平衡关系还是十分有意义的。

理想体系的气、液相平衡关系可采用不同方法进行描述,现分别介绍如下。

#### (1) 平衡常数法

采用式(6.2.9)形式描述体系气、液相平衡关系的方法,称之平衡常数法,平衡常数  $K_i$  反映了组分的挥发能力, $K_i$  值越大,组分  $i$  挥发能力越强。平衡常数  $K_i$  中的活度系数  $\gamma_i$  及逸度系数  $\phi_i$  是描述实际体系偏离理想体系程度的参数。为此,对理想体系,则式(6.2.8)中活度系数、逸度系数及逸度分别为:

$$\gamma_i = 1.0 \quad \phi_i = 1.0 \quad f_i^\circ = p_i^\circ$$

式(6.2.8)则可简化为:

$$y_i = \frac{p_i^\circ}{p} \cdot x_i \quad \text{或} \quad y_i = K_i x_i \quad (6.2.11)$$

式中

$$K_i = \frac{p_i^\circ}{p} \quad i = 1, 2, \dots, C$$

式(6.2.11)中组分  $i$  的饱和蒸气压  $p_i^\circ$  可由下面 Antoine 公式确定:

$$\ln p_i^\circ = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (6.2.12)$$

式(6.2.12)中  $A_i$ 、 $B_i$  及  $C_i$  为组分  $i$  的 Antoine 常数,均可在相关化工手册上查得。由此可见理想体系的相平衡常数仅与体系的温度有关。应用以上相平衡关系所确定的互呈平衡的气、液相组成  $y_i$ 、 $x_i$  必符合归一定理,即

$$\sum_{i=1}^C x_i = 1.0 \quad (6.2.13)$$

$$\sum_{i=1}^C y_i = 1.0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, C \quad (6.2.14)$$

式中  $x_i$ ——液相组分  $i$  的摩尔分数;

$y_i$ ——气相组分  $i$  的摩尔分数。

利用式(6.2.11)至式(6.2.14)可进行体系在操作条件的泡点和露点的计算。

#### a. 泡点计算

当给定系统的操作压力以及混合物的组成  $x_i$  时,即可求该体系在压力  $p$  下的泡点  $t_b$ 。对于理想体系,其泡点  $t_b$  应在混合物中各组分的最高与最低沸点之间。为此,首先在最重及最轻组

分沸点间给定泡点初值  $t_b$  ,然后由 Antoine 公式 (6.2.12) 计算各组分饱和蒸气压  $p_i^\circ$  。根据求得的  $p_i^\circ$  及操作压力  $p$  确定各组分相平衡常数  $K_i$  ,进而由相平衡关系式 (6.2.11) 计算与  $x_i$  呈平衡的气相组成  $y_i$  。所得气相组成  $y_i$  必满足归一定理 :

$$\begin{aligned} \sum y_i &= \sum K_i x_i = 1 \\ &= K_1 x_1 + K_2 x_2 + \dots + K_C x_C = 1 \end{aligned}$$

或 
$$f_n = \sum K_i x_i - 1 = 0 \quad (6.2.15)$$

以式 (6.2.15) 为迭代求目标函数或泡点计算公式。当计算气相组成  $y_i$  使目标函数 (6.2.15) 达到规定的精度  $\epsilon$  ,例如  $\epsilon = 10^{-3}$  ,迭代精度满足  $f_n < \epsilon$  ,则计算所得  $t_b$  即为泡点  $t_b$  。反之 ,则应重新给定  $t_b$  的初值 ,返回迭代计算 ,直至满足目标函数规定精度要求 ,具体迭代计算步骤如图 6.2.1 所示。

图 6.2.1 中  $f'_n$  为目标函数对变量温度  $T$  的导数。

### b. 露点计算

当给定系统压力及气相组成  $y_i$  时 ,即可确定该体系的露点  $t_d$  。由式 (6.2.11) 及 (6.2.14) 可导出露点计算公式 :

$$\sum_{i=1}^C x_i = \sum_{i=1}^C y_i / K_i = \frac{y_1}{K_1} + \frac{y_2}{K_2} + \dots + \frac{y_C}{K_C} = 1 \quad (6.2.16)$$

或目标函数  $f_n$  :

$$f_n = \sum_{i=1}^C y_i / K_i - 1 = 0 \quad i=1, 2, \dots, C \quad (6.2.17)$$

同理 ,给定温度  $t_d$  初值 ,即可由式 (6.2.12) 计算  $p_i^\circ$  ,由式 (6.2.11) 求得  $x_i$  ,通过目标函数式 (6.2.17) 进行检验 ,确定计算结果是否达到精度要求 ,否则 ,返回迭代计算。具体计算步骤 ,可参考图 6.2.1 泡点计算框图 ,自行设计计算框图。

当组分数  $C$  为 2 时 ,即为双组分体系。对双组分理想体系 ,其相平衡关系可进行以下简化。由 A、B 组分组成二元混合物 ,气、液两相平衡时分压  $p_i$  及液相组成  $x$  的关系 ,可直接由 Raoult 定律及 Dalton 定律表示 :

$$p_A = p_A^\circ x_A \quad (6.2.18)$$

$$p_B = p_B^\circ x_B \quad (6.2.19)$$

$$p = p_A + p_B \quad (6.2.20)$$

或

$$p = p_A^\circ x_A + p_B^\circ x_B \quad (6.2.21)$$

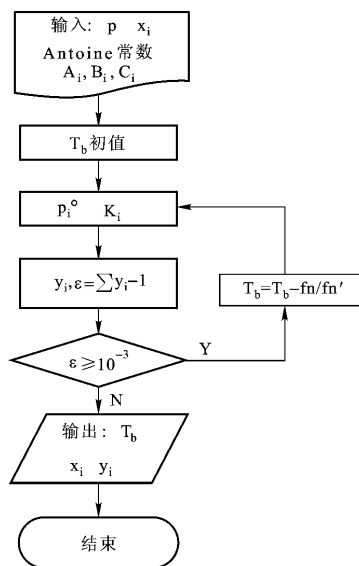


图 6.2.1 泡点计算框图

式中  $p_A, p_B$ ——A、B 组分在气相中的平衡分压；  
 $p_A^\circ, p_B^\circ$ ——操作条件下 A、B 纯组分饱和蒸气压；  
 $x_A, x_B$ ——液相中 A、B 组分的摩尔分数。

对于二元混合物,可略去下标,以  $x$  表示易挥发的 A 组分摩尔分数,则式(6.2.21)可表示为:

$$p = p_A^\circ x + p_B^\circ (1 - x)$$

或

$$x = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad (6.2.22)$$

式中  $p$ ——系统总压。

由式(6.2.18)可得:

$$\frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ}{p} x$$

或

$$y = Kx \quad ; K = p_A^\circ / p \quad (6.2.23)$$

对组分 B:

$$y_B = \frac{p_B^\circ}{p} (1 - x) = K_B (1 - x) \quad ; K_B = p_B^\circ / p \quad (6.2.24)$$

如果给定系统的操作压力  $p$  和温度  $t$ ,即可由(6.2.12)(6.2.22)及(6.2.23)式,直接解得 A、B 两组分互呈平衡的气、液相组成  $x, y$ 。

若系统给定操作压力  $p$  及 1 个组成  $x$  或  $y$ ,确定平衡温度和组成,则仍需进行迭代计算求解。其计算步骤同以上泡点和露点的计算。现分别举例说明。

例 6.2.1 求常压(101.3 kPa)下、100℃时,苯、甲苯气、液相平衡组成。已知该体系可近似按理想体系处理。由《化学工程手册》或附录查得 Antoine 常数 A、B、C 如下:

Antoine 常数:	A	B	C
苯:	15.90	2788.51	-52.36
甲苯:	16.014	3096.52	-53.67

解:由 Antoine 公式分别计算苯、甲苯给定条件的饱和蒸气压  $p_A^\circ$  及  $p_B^\circ$ 。

$$\ln p_A^\circ = 15.90 - \frac{2788.51}{373.2 - 52.36}$$

$$\ln p_B^\circ = 16.014 - \frac{3096.52}{373.2 - 53.67}$$

分别求得苯、甲苯的饱和蒸气压为:

$$p_A^\circ = 1344 \text{ mmHg} = 179.2 \text{ kPa}$$

$$p_B^\circ = 554 \text{ mmHg} = 73.86 \text{ kPa}$$

$$x = \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} = \frac{101.3 - 73.86}{179.2 - 73.86} = 0.26$$

$$x_B = 1 - x = 0.74$$

$$y = \frac{p_A^\circ}{p} \cdot x = \frac{179.2}{101.3} \times 0.26 = 0.46$$

$$y_B = 1 - y = 0.54$$

**例 6.2.2** 已知苯、甲苯混合液的组成为：苯的摩尔分数为 0.8，甲苯的摩尔分数为 0.2，试求常压下与该液相混合物呈相平衡的气相组成及温度。

解：本例与例 6.2.1 区别在于，在恒定压力条件下是规定液相组成  $x$  求体系的泡点和气相组成  $y$ 。由于各组分的饱和蒸气压 ( $p_A^\circ$  及  $p_B^\circ$ ) 是温度的函数，且呈非线性关系，如 Antoine 公式所示。当温度和蒸气压均为未知时，与其他方程联立求解有一定困难，故常用数值方法，给定温度初值  $t_b$ ，通过试差的方法求解其泡点，从而获得与  $x$  呈平衡的气相组成  $y$ 。

由例 6.2.1 中查得的 Antoine 常数，设泡点初值为  $t_b = 85^\circ\text{C}$ ，采用式(6.2.12)计算苯、甲苯的饱和蒸气压  $p_A^\circ$ 、 $p_B^\circ$ ：

$$p_A^\circ = 116.9 \text{ kPa} \quad p_B^\circ = 45.8 \text{ kPa}$$

由式(6.2.22)计算液相苯的组成  $x$ ：

$$x = \frac{101.3 - 45.8}{116.9 - 45.8} = 0.78 < 0.80$$

重新设温度初值  $t_b = 84.5^\circ\text{C}$ 。计算得：

$$p_A^\circ = 115.2 \text{ kPa} \quad p_B^\circ = 45 \text{ kPa}$$

由式(6.2.22)计算得：

$$x = \frac{101.3 - 45}{115.2 - 45} = 0.802 \approx 0.8$$

以上结果可以认为达到允许误差，所得温度为给定条件下体系的平衡温度，即泡点，其值为  $84.5^\circ\text{C}$ ，与该液相呈平衡的气相组成  $y$  为：

$$y = \frac{115.2}{101.3} \times 0.8 = 0.91$$

运用例 6.2.2 的方法分别求得的不同温度下的苯、甲苯的饱和蒸气压如表 6.2.1 所示。由表 6.2.1 中饱和蒸气压，可分别求得总压为 101.3 kPa 和不同温度下气、液相的平衡组成，其结果如表 6.2.2 所示。此外，该平衡数据也可由实验研究确定。

**表 6.2.1** 苯、甲苯饱和蒸气压与温度的关系

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

**表 6.2.2** 总压为 101.3 kPa 下苯、甲苯体系气、液平衡数据(苯/摩尔分数)

$t/^\circ\text{C}$	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	0.1030	0.0133	0
$y$	1.0	0.9620	0.8734	0.7725	0.6572	0.5270	0.3801	0.2150	0.0307	0

## (2) 温度-组成图( $t-x-y$ )及气-液平衡组成图( $x-y$ )

### a. 温度-组成图( $t-x-y$ )

二元混合物的温度-组成图( $t-x-y$ )是在恒定压力下,由不同温度下两相互呈平衡的气-液组成( $x_i, y_i$ ),在温度-组成坐标中标绘的图形。由表(6.2.2)中数据在温度-组成坐标中标绘得到苯、甲苯的温度-组成图,如图6.2.2所示。

图中A点为纯苯在常压下的沸点 $t_A$ ,B点为纯甲苯在常压下的沸点 $t_B$ 。曲线 $t-x$ 为体系恒定压力(常压)下,在液相组成变化的全域内,饱和液体组成与泡点的关系,故该线称为饱和液体线或泡点曲线。 $t-y$ 线则为气相在整个组成变化范围内,其饱和蒸气的组成和露点的关系曲线,故称为饱和蒸气线或露点曲线。这两条曲线将温度-组成图划分为三个区域:在 $t-x$ 线下方为过冷液相区,在 $t-y$ 线上方为过热气相区,在两线之间为两相共存区。当总组成落在 $t-x$ 或 $t-y$ 线上时,该混合物则为饱和液体或饱和蒸气。

由温度-组成图可以确定二元混合物在传热、传质过程中所处状态。如图中F点,表示苯、甲苯混合物的温度为 $90^\circ\text{C}$ ,苯的摩尔分数为 $x_0$ 的过冷混合液体。当加热使温度升至G点时,混合物开始汽化,故该混合液达到泡点,即为泡点状态。当继续加热温度升至E点时,该混合液不断发生部分汽化,形成气、液两相共存,两相的量符合杠杆定理。C、D两点所示组成为互呈平衡组成 $x, y$ ,对应的温度 $t_E$ 为其相平衡状态下的平衡温度( $100^\circ\text{C}$ )。平衡时气、液两相的温度、压力相等。可见两相区内任意水平线连接 $t-x$ 及 $t-y$ 线上的两点,关联了该压力和温度下气、液两相互呈平衡的组成 $y$ 和 $x$ 。由图可见, $y > x$ 。而B组分则有 $y_B < x_B$ ,说明A组分较B组分容易挥发。两组分挥发能力存在差异,可见,只要总组成点落在两相区内,就可形成组成不同的互呈平衡的气、液两相,使混合物得到一定程度的分离。然而,将混合物继续加热至I点或I点以上,则形成与原混合液组成相同的气体混合物。I点表示饱和蒸气,I点以上如J点则表示过热蒸气。由此可见,混合物在两相区外,无论温度如何变化,其组成维持不变,说明过程不具备分离能力。

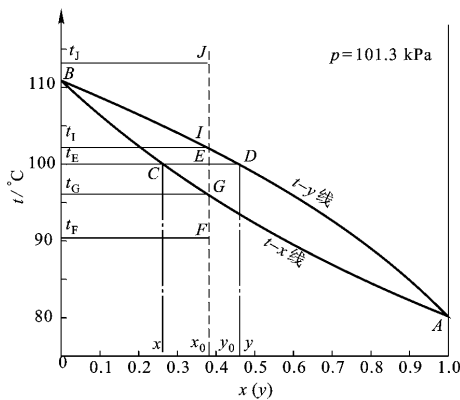


图 6.2.2 苯、甲苯温度-组成图

如果改变体系的压力,则温度-组成图  $t-x-y$  图将随之变化。当压力提高时,混合物的泡点温度升高,引起泡点曲线及露点曲线上移,且两曲线相对靠拢,如图 6.2.3 所示。由此可见,随压力升高,导致混合物的温度升高的同时,混合物的泡点和露点温度差减小,气、液平衡的两相区缩小,即混合物中各组挥发能力的差异减小。显然,其结果引起蒸馏过程中的传质推动力下降,对蒸馏过程的分离不利。

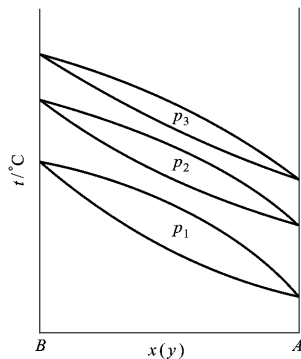


图 6.2.3 压力对温度-组成图的影响

### b. 气、液平衡组成图( $x-y$ 图)

在二元蒸馏过程中,采用图解方法设计和分析问题较为简便、直观,其相平衡关系采用( $x-y$ )平衡组成图比较适宜。绘制平衡组成图最直接的方法,是将获得的气、液平衡组成绘制在直角坐标系中,通常该图的直角坐标选择一正方形,纵坐标从 0~1 表示易挥发组分气相组成  $y$ ,横坐标从 0~1 表示易挥发组分的液相组成  $x$ ,同时联结对角线作为参考线。如图 6.2.4 所示。由于易挥发组分气相组成  $y$  总大于液相组成  $x$ ,所以平衡线居于对角线上方。平衡曲线( $x-y$ )与对角线相对位置的远近,反映了两组分挥发能力差异的大小或分离的难易程度。平衡曲线离对角线越远,说明两组分挥发能力的差异越大,越易于分离,即有利于蒸馏过程。反之,两组分挥发能力差异越小,越不易分离。当平衡曲线趋近或与对角线重合时,则不能采用常规蒸馏方法进行分离。此外,平衡曲线( $x-y$ )还可通过  $t-x-y$  图直接转换至直角坐标  $x-y$  中的方法获得,如图 6.2.5 所示。

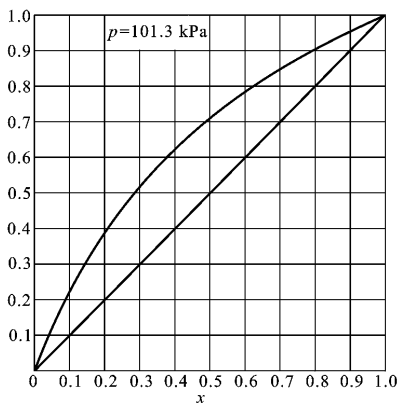


图 6.2.4 苯-甲苯气液平衡组成图

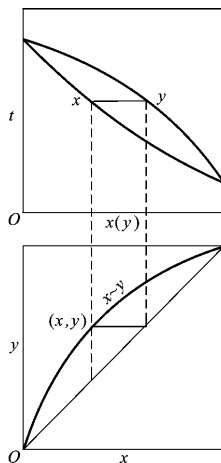


图 6.2.5 温度-组成图与气、液平衡组成图的转换