

新世纪网络课程建设工程项目教材

# 化工原理及实验

下册

贾绍义 主编  
柴诚敬 张金利 副主编

高等教育出版社

## 内容提要

本书是“新世纪网络课程建设工程”立项研究成果——化工原理及实验网络课程的配套教材,旨在通过开设网络课程,使该课程实现现代化远程教学,以便更广泛地培养具有创新能力、满足 21 世纪需要的高级化工专门人才。全书共含 16 章,分上下两册出版。第十六章是实验,其余为流体流动、流体输送机械、机械分离及固体流态化、传热、蒸发、蒸馏、气体吸收、气液传质设备、液-液萃取、固体物料的干燥、其他传质与分离过程、实验概论与实验误差分析、实验数据处理、试验设计方法和化工测量技术等。每章内均编入较多例题,章末有习题、思考题和学生自测题,便于学生理解和自学。

本书可作为网络学院化学化工专业和普通高等学校化学化工专业化工原理课程教材,也可供相关专业选用和工程科技人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工原理及实验. 下册 / 贾绍义主编. —北京:高等教育出版社, 2004.6

ISBN 7-04-013981-2

I. 化... II. 贾... III. ①化工原理-高等学校-教材 ② 化学工业-化学实验-高等学校-教材 IV. ①TQ02②TQ016

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 015721 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 杨树东 封面设计 于涛 责任绘图 吴文信  
版式设计 王艳红 责任校对 俞声佳 责任印制

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100011  
总 机 010-82028899

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 23.5  
字 数 570 000

版 次 年 月 第 1 版  
印 次 年 月 第 次印刷  
定 价 24.60 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

# 目 录

第六章 蒸馏	1	思考题	54
学习指导	1	学生自测	54
知识点 6-1 蒸馏过程概述与气液平衡关系	2	本章符号说明	56
一、蒸馏过程概述	2	第七章 气体吸收	58
二、蒸馏过程的气液平衡关系	3	学习指导	58
知识点 6-2 平衡蒸馏与简单蒸馏	10	知识点 7-1 概述	59
一、平衡蒸馏	10	一、气体吸收的原理与流程	59
二、简单蒸馏	11	二、气体吸收的工业应用	60
知识点 6-3 精馏原理和流程	13	三、气体吸收的分类	60
一、精馏过程原理	14	四、吸收剂的选择	61
二、精馏操作流程	15	知识点 7-2 吸收过程的气液平衡关系	61
知识点 6-4 两组分连续精馏的计算( I ):		一、气体在液体中的溶解度	62
物料衡算与进料热状况的影响	16	二、亨利定律	63
一、计算的基本假定	16	知识点 7-3 传质机理	67
二、物料衡算与操作线方程	17	一、分子传质( 扩散 )	67
三、进料热状况对操作线方程的影响	19	二、对流传质	73
知识点 6-5 两组分连续精馏的计算( II ):		知识点 7-4 吸收速率	74
理论板层数的计算与回流比的		一、吸收过程的机理	74
影响	23	二、吸收速率方程式	77
一、理论板层数的计算	24	知识点 7-5 低组成气体吸收的计算	84
二、回流比的影响及其选择	27	一、物料衡算与操作线方程	84
知识点 6-6 两组分连续精馏的计算( III ):		二、吸收剂用量的确定	85
简捷法求理论板层数及几种特		三、塔径的计算	87
殊情况理论板层数的计算	32	四、吸收塔有效高度的计算	87
一、简捷法求理论板层数	32	知识点 7-6 吸收系数	99
二、几种特殊情况理论板层数的计算	33	一、吸收系数的测定	99
知识点 6-7 两组分连续精馏的计算( IV ):		二、吸收系数的经验公式	100
塔高、塔径的计算与连续精馏		三、吸收系数的准数关联式	101
装置的热量衡算	39	习题	106
一、塔高和塔径的计算	39	思考题	107
二、连续精馏装置的热量衡算	42	学生自测	107
知识点 6-8 间歇精馏与特殊精馏	45	本章符号说明	109
一、间歇精馏	45	第八章 气液传质设备	111
二、特殊精馏	49		
习题	52		

学习指导 .....	111	本章符号说明 .....	176
知识点 8-1 板式塔 .....	112	<b>第十章 固体物料的干燥</b> .....	177
一、板式塔的结构 .....	112	学习指导 .....	177
二、塔板的类型 .....	112	知识点 10-1 湿空气的性质及湿度图 .....	178
三、板式塔的流体力学性能 .....	115	一、湿空气的性质 .....	178
知识点 8-2 填料塔 .....	119	二、湿空气的 $H-I$ 图 .....	183
一、填料塔的结构特点 .....	119	知识点 10-2 干燥过程的物料衡算与热量 衡算 .....	189
二、填料的类型 .....	120	一、物料湿含量的表示方法 .....	189
三、填料的性能评价 .....	122	二、干燥系统的物料衡算 .....	190
四、填料塔的流体力学性能 .....	123	三、干燥系统的热量衡算 .....	191
五、填料的选择 .....	125	四、空气通过干燥器时的状态变化 .....	193
六、填料塔的内件 .....	126	知识点 10-3 干燥过程物料的平衡关系与 速率关系 .....	197
习题 .....	129	一、物料中的水分 .....	197
思考题 .....	130	二、干燥时间的计算 .....	199
学生自测 .....	130	知识点 10-4 干燥器 .....	206
本章符号说明 .....	132	一、干燥器的主要类型 .....	208
<b>第九章 液-液萃取</b> .....	133	二、干燥器的选型 .....	215
学习指导 .....	133	习题 .....	216
知识点 9-1 萃取操作原理及液-液相 平衡 .....	134	思考题 .....	218
一、萃取操作的原理 .....	134	学生自测 .....	218
二、液-液相平衡 .....	135	本章符号说明 .....	220
三、萃取剂的选择 .....	140	<b>第十一章 其他传质与分离过程</b> .....	222
知识点 9-2 液-液萃取过程的计算 .....	143	学习指导 .....	222
一、单级萃取的计算 .....	144	知识点 11-1 膜分离 .....	223
二、多级错流萃取的计算 .....	146	一、概述 .....	223
三、多级逆流萃取的计算 .....	149	二、膜材料与分离膜 .....	224
四、微分接触逆流萃取的计算 .....	154	三、膜组件 .....	225
五、回流萃取 .....	155	知识点 11-2 结晶 .....	227
知识点 9-3 液-液萃取设备 .....	161	一、结晶的基本原理 .....	228
一、萃取设备的主要类型 .....	162	二、工业结晶方法与设备 .....	232
二、萃取设备的选择 .....	167	<b>第十二章 实验概论与实验误差     分析</b> .....	235
知识点 9-4 超临界萃取简介 .....	169	学习指导 .....	235
一、超临界萃取的原理 .....	169	知识点 12-1 实验误差的分类与判别 .....	236
二、超临界萃取的典型流程 .....	170	一、实验数据的有效数字和记数法 .....	236
三、超临界萃取的特点 .....	171	二、实验数据的误差 .....	237
四、超临界萃取的应用示例 .....	172		
习题 .....	172		
思考题 .....	174		
学生自测 .....	174		

三、随机误差特性 .....	240	一、均匀试验设计方法的特点与使用 方法 .....	299
四、系统误差的检验和消除 .....	244	二、均匀设计试验结果的分析 .....	301
五、粗大误差的判别与剔除 .....	246	习题 .....	304
知识点 12-2 实验误差的估算与分析 .....	251	思考题 .....	305
一、一次测量值的误差估算 .....	251	学生自测 .....	305
二、多次测量值的误差估算 .....	252	本章符号说明 .....	307
三、误差传递的一般公式 .....	253		
习题 .....	256	<b>第十五章 化工测量技术</b> .....	308
思考题 .....	256	学习指导 .....	308
学生自测 .....	256	知识点 15-1 测量仪表的基本技术性能 .....	309
本章符号说明 .....	258	一、测量仪表的静态特性 .....	309
		二、测量仪表的动态特性 .....	311
<b>第十三章 实验数据处理</b> .....	259	知识点 15-2 压力差测量 .....	311
学习指导 .....	259	一、压力计和压差计 .....	312
知识点 13-1 列表法和图示法 .....	260	二、压力差传感器 .....	314
一、列表法 .....	260	三、压差计的校验和标定 .....	314
二、图示法 .....	261	四、压差计安装和使用中的一些技术 问题 .....	315
知识点 13-2 经验公式的选择 .....	262	知识点 15-3 流量测量技术 .....	316
一、半理论分析方法 .....	262	一、节流式流量计 .....	316
二、纯经验方法 .....	262	二、转子流量计 .....	321
三、由实验曲线求经验公式 .....	264	三、涡轮流量计 .....	322
知识点 13-3 实验数据的回归分析 .....	264	四、流量计的检验和标定 .....	325
一、回归分析法的含义和内容 .....	264	知识点 15-4 温度测量技术 .....	325
二、一元线性回归 .....	265	一、热电偶温度计 .....	326
三、多元线性回归 .....	270	二、热电阻温度计 .....	329
四、非线性回归 .....	272	三、温度计选择和使用技术 .....	329
习题 .....	278	四、流度计的校验和标定 .....	331
思考题 .....	279	习题 .....	332
学生自测 .....	279	思考题 .....	332
本章符号说明 .....	280	学生自测 .....	332
		本章符号说明 .....	334
<b>第十四章 试验设计方法</b> .....	281		
学习指导 .....	281	<b>第十六章 化工原理实验</b> .....	335
知识点 14-1 正交试验设计方法 .....	281	学习指导 .....	335
一、正交试验设计方法的优点和特点 .....	281	概述 .....	335
二、因素之间的交互作用 .....	284	一、实验预习 .....	335
三、正交表 .....	285	二、实验数据记录 .....	336
四、选择正交表的基本原则 .....	286	三、实验报告的书写 .....	336
五、正交表的表头设计 .....	286	实验 1 单相流动阻力测定实验 .....	337
六、正交试验结果的分析 .....	288		
知识点 14-2 均匀试验设计方法 .....	298		

一、实验目的 .....	337	三、实验原理 .....	349
二、实验内容 .....	338	四、实验装置 .....	351
三、实验原理 .....	338	五、实验方法 .....	351
四、实验装置 .....	338	六、报告内容 .....	352
五、实验方法 .....	338	实验 7 脉冲填料萃取塔实验 .....	352
六、报告内容 .....	340	一、实验目的 .....	352
实验 2 离心泵性能测定实验 .....	340	二、实验内容 .....	353
一、实验目的 .....	340	三、实验原理 .....	353
二、实验内容 .....	340	四、实验装置 .....	354
三、实验原理 .....	340	五、实验方法 .....	354
四、实验装置 .....	341	六、报告内容 .....	355
五、实验方法 .....	341	实验 8 干燥速率曲线测定实验 .....	355
六、报告内容 .....	342	一、实验目的 .....	355
实验 3 流量计性能测定实验 .....	342	二、实验内容 .....	355
一、实验目的 .....	342	三、实验原理 .....	356
二、实验内容 .....	342	四、实验装置 .....	357
三、实验原理 .....	342	五、实验方法 .....	358
四、实验装置 .....	343	六、报告内容 .....	358
五、实验方法 .....	343	实验 9 正交试验法在过滤研究实验中的	
六、报告内容 .....	343	应用 .....	358
实验 4 传热综合实验 .....	343	一、实验目的 .....	358
一、实验目的 .....	343	二、实验内容 .....	359
二、实验内容 & 要求 .....	344	三、实验原理 .....	359
三、实验原理 .....	344	四、实验装置 .....	360
四、实验装置 .....	345	五、实验方法 .....	361
五、实验方法 .....	346	六、报告内容 .....	361
六、报告内容 .....	347	实验 10 多相搅拌实验 .....	362
实验 5 精馏实验 .....	347	一、实验目的 .....	362
一、实验目的 .....	347	二、实验内容 .....	362
二、实验内容 .....	347	三、实验原理 .....	362
三、实验原理 .....	347	四、实验装置 .....	363
四、实验装置 .....	348	五、实验方法 .....	363
五、实验方法 .....	348	六、报告内容 .....	364
六、报告内容 .....	349	本章符号说明 .....	365
实验 6 填料吸收塔实验 .....	349		
一、实验目的 .....	349	参考文献 .....	366
二、实验内容 .....	349		

## 蒸 馏

### 学习指导

#### 1. 学习目的

通过本章的学习,掌握蒸馏的基本概念和蒸馏过程的基本计算方法。

#### 2. 重点掌握的内容

(1) 两组分理想物系的气液平衡关系。

(2) 蒸馏过程的原理。

(3) 两组分连续精馏过程的计算(物料衡算与进料热状况的影响、理论板层数的计算与回流比的影响、塔板效率)。

#### 应掌握的内容

(1) 平衡蒸馏与简单蒸馏。

(2) 两组分连续精馏过程的计算(简捷法求理论板层数、几种特殊情况理论板层数的计算、塔高和塔径的计算及连续精馏装置的热量衡算)。

(3) 间歇精馏。

#### 一般了解的内容

(1) 两组分非理想物系的气液平衡关系。

(2) 特殊精馏。

#### 3. 学习应注意的问题

(1) 气液平衡关系是精馏过程计算的基础,要理解平衡常数、相对挥发度等基本概念,熟练地运用气液平衡关系进行有关计算。

(2) 两组分连续精馏过程计算的主要内容是物料衡算、理论板层数的计算及塔高和塔径的计算,涉及进料热状况、最小回流比和回流比、塔板效率等诸多概念,要理解上述概念,熟练地掌握各计算公式之间的联系。

(3) 两组分连续精馏过程计算所涉及的公式较多,学习时不要机械地记忆,应注意掌握其推导思路。

(4) 塔板效率计算通常需联立操作线方程、气液平衡方程及塔板效率定义式,应注意给出有关组成可计算塔板效率,给出塔板效率亦可计算有关组成。计算时应注意所求塔板的位置和类型(是理论

板还是实际板)。

#### 4. 教学时数分配

知识点 6-1	授课学时数 2	自学学时数 4
知识点 6-2	授课学时数 1	自学学时数 2
知识点 6-3	授课学时数 1	自学学时数 2
知识点 6-4	授课学时数 2	自学学时数 4
知识点 6-5	授课学时数 3	自学学时数 6
知识点 6-6	授课学时数 2	自学学时数 4
知识点 6-7	授课学时数 1	自学学时数 2
知识点 6-8	授课学时数 1	自学学时数 2

#### 5. 学习资料

必读书籍

《化工原理及实验》网络课程教材

参考书籍

(1) 姚玉英等. 化工原理, 下册. 天津: 天津大学出版社, 1999

(2) 贾绍义, 柴诚敬. 化工传质与分离过程. 北京: 化学工业出版社, 2001

(3) 蒋维钧, 雷良恒, 刘茂林等. 化工原理, 下册. 第2版. 北京: 清华大学出版社, 2003

(4) 陈敏恒等. 化工原理, 下册. 北京: 化学工业出版社, 1999

(5) McCabe W L, Smith J C. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th ed. New York: McGraw

Hill Inc, 1993

## 知识点 6-1 蒸馏过程概述与气液平衡关系

### 一、蒸馏过程概述

#### 1. 蒸馏过程在化工中的应用

在化工生产过程中,常常需要将原料、中间产物或粗产物进行分离,以获得符合工艺要求的化工产品或中间产品。化工上常见的分离过程包括蒸馏、吸收、萃取、干燥及结晶等,其中蒸馏是分离液体混合物的典型单元操作,应用最为广泛。例如将原油蒸馏可得到汽油、煤油、柴油及重油等,将混合芳烃蒸馏可得到苯、甲苯及二甲苯等,将液态空气蒸馏可得到纯态的液氧和液氮等。

蒸馏是分离均相液体混合物的一种方法。蒸馏分离的依据是,根据溶液中各组分挥发度(或沸点)的差异,使各组分得以分离。其中较易挥发的称为易挥发组分(或轻组分),较难挥发的称为难挥发组分(或重组分)。例如在容器中将苯和甲苯的溶液加热使之部分汽化,形成气液两相。当气液两相趋于平衡时,由于苯的挥发性能比甲苯强(即苯的沸点较甲苯低),气相中苯的含量必然较原来溶液高,将蒸气引出并冷凝后,即可得到含苯较高的液体。而残留在容器中的液体,苯

的含量比原来溶液的低,也即甲苯的含量比原来溶液的高。这样,溶液就得到了初步的分离。若多次进行上述分离过程,即可获得较纯的苯和甲苯。

## 2. 蒸馏分离的特点

蒸馏是目前应用最广的一类液体混合物分离方法,它具有如下特点:

(1)通过蒸馏分离可以直接获得所需要的产品,而吸收、萃取等分离方法,由于有外加的溶剂,需进一步使所提取的组分与外加组分再行分离,因而蒸馏操作流程通常较为简单。

(2)蒸馏分离的适用范围广,它不仅分离液体混合物,而且可用于气态或固态混合物的分离。例如,可将空气加压液化,再用精馏方法获得氧、氮等产品;再如,脂肪酸的混合物,可用加热使其熔化,并在减压下建立气液两相系统,用蒸馏方法进行分离。

(3)蒸馏过程适用于各种组成混合物的分离,而吸收、萃取等操作,只有当被提取组分浓度较低时才比较经济。

(4)蒸馏操作是通过对混合液加热建立气液两相体系的,所得到的气相还需要再冷凝液化。因此,蒸馏操作耗能较大。蒸馏过程中的节能是个值得重视的问题。

## 3. 蒸馏过程的分类

工业上,蒸馏操作可按以下方法分类:

(1)蒸馏操作方式 可分为简单蒸馏、平衡蒸馏(闪蒸)、精馏和特殊精馏等。简单蒸馏和平衡蒸馏为单级蒸馏过程,常用于混合物中各组分的挥发度相差较大,对分离要求又不高的场合;精馏为多级蒸馏过程,适用于难分离物系或对分离要求较高的场合,特殊精馏适用于某些普通精馏难以分离或无法分离的物系。工业生产中以精馏的应用最为广泛。

(2)蒸馏操作流程 可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。间歇蒸馏具有操作灵活、适应性强等优点,主要应用于小规模、多品种或某些有特殊要求的场合;连续蒸馏具有生产能力大、产品质量稳定、操作方便等优点,主要应用于生产规模大、产品质量要求高等场合。间歇蒸馏为非稳态操作,连续蒸馏为稳态操作。

(3)物系中组分的数目 可分为两组分蒸馏和多组分蒸馏。工业生产中,绝大多数为多组分蒸馏,但两组分蒸馏的原理及计算原则同样适用于多组分蒸馏,只是在处理多组分蒸馏过程时更为复杂些,因此常以两组分蒸馏为基础。

(4)操作压力 可分为加压、常压和减压蒸馏。常压下为气态(如空气、石油气)或常压下泡点为室温的混合物,常采用加压蒸馏;常压下,泡点为室温至 $150^{\circ}\text{C}$ 左右的混合液,一般采用常压蒸馏;对于常压下泡点较高或热敏性混合物(高温下易发生分解、聚合等变质现象),宜采用减压蒸馏,以降低操作温度。

本章重点讨论两组分物系连续精馏的原理及计算方法。

## 二、蒸馏过程的气液平衡关系

蒸馏操作是气液两相间的传质过程,气液两相达到平衡状态是传质过程的极限。因此,气液平衡关系是分析精馏原理、解决精馏计算的基础。

### (一) 两组分理想物系的气液平衡

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。

(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。

理想物系的相平衡是相平衡关系中最简单的模型。严格地讲, 理想溶液并不存在, 但对于化学结构相似、性质极相近的组分组成的物系, 如苯-甲苯、甲醇-乙醇、常压及  $150^\circ\text{C}$  以下的各种轻烃的混合物, 可近似按理想物系处理。

### 1. 气液平衡相图

用相图来表达气液平衡关系较为直观, 尤其对两组分蒸馏的气液平衡关系的表达更为方便, 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-组成图及气相-液相组成图。

(1) 温度-组成( $t-x-y$ )图 在恒定的总压下, 溶液的平衡温度随组成而变, 将平衡温度与液(气)相的组成关系标绘成曲线图, 该曲线图即为温度-组成图或  $t-x-y$  图。

图 6-1 所示为总压 101.3 kPa 下, 苯-甲苯混合液的平衡温度-组成图。图中以  $x$  (或  $y$ ) 为横坐标, 以  $t$  为纵坐标。图中有两条曲线, 上方的曲线为  $t-y$  线, 表示混合物的平衡温度  $t$  与气相组成  $y$  之间的关系, 称为饱和蒸气线或露点线; 下方的曲线为  $t-x$  线, 表示混合物的平衡温度  $t$  与液相组成  $x$  之间的关系, 称为饱和液体线或泡点线。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; 两曲线包围的区域表示气液两相同时存在, 称为气液共存区。

在恒定的压力下, 若将温度为  $t_1$ 、组成为  $x_1$  (图中点 A) 的混合液加热, 当温度升高到  $t_2$  (点 B) 时, 溶液开始沸腾, 此时产生第一个气泡, 该温度即为泡点  $t_B$ 。继续升温到  $t_3$  (点 C) 时, 气液两相共存, 其气相组成为  $y$ 、液相组成为  $x$ , 两相互成平衡。同样, 若将温度为  $t_5$ 、组成为  $y_1$  (点 E) 的过热蒸气冷却, 当温度降到  $t_4$  (点 D) 时, 过热蒸气开始冷凝, 此时产生第一个液滴, 该温度即为露点  $t_D$ 。继续降温到  $t_3$  (点 C) 时, 气液两相共存。

由图 6-1 可见, 气液两相呈平衡时, 气液两相的温度相同, 但气相组成(易挥发组分)大于液相组成; 若气液两相组成相同时, 则露点温度总是大于泡点温度。

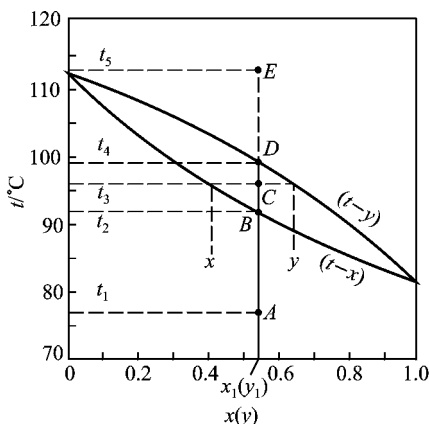


图 6-1 苯-甲苯混合液的  $t-x-y$  图

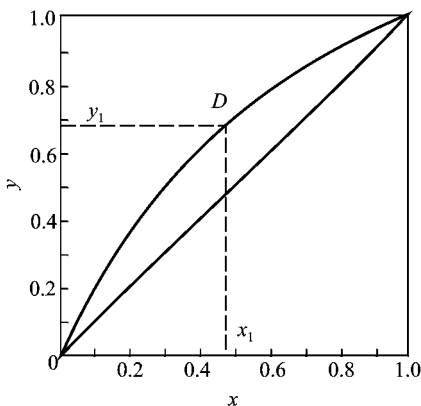


图 6-2 苯-甲苯混合液的  $x-y$  图

(2) 气-液相组成图( $x-y$ 图)  $x-y$  图直观地表达了在一定压力下, 处于平衡状态的气

液两相组成的关系,在蒸馏计算中应用最为普遍。

图 6-2 所示为总压 101.3 kPa 下,苯-甲苯混合物系的  $x-y$  图。图中以  $x$  为横坐标, $y$  为纵坐标。图中的曲线代表液相组成和与之平衡的气相组成间的关系,称为平衡曲线。若已知液相组成  $x_1$ ,可由平衡曲线得出与之平衡的气相组成  $y_1$ ,反之亦然。图中的直线为对角线( $x=y$ ),该线作为参考线供计算时使用。对于理想物系,气相组成  $y$  恒大于液相组成  $x$ ,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。

应予指出  $x-y$  曲线是在恒定压力下测得的,但实验表明,在总压变化范围为 20%~30% 下  $x-y$  曲线变动不超过 2%。因此,在总压变化不大时,外压对  $x-y$  曲线的影响可忽略。 $x-y$  图还可通过  $t-x-y$  图作出。常见两组分物系常压下的平衡数据,可从理化手册中查得。

## 2. 气液平衡的关系式

前已述及,用相图来表达气液平衡关系较为直观,但在定量计算中采用气液平衡关系式更为方便。

(1) 拉乌尔定律 实验表明,当理想溶液的气液两相呈平衡时,溶液上方组分的分压与溶液中该组分的摩尔分数成正比,即

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

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A) \quad (6-2)$$

式中  $x$ ——溶液中组分的摩尔分数;

$p$ ——溶液上方组分的平衡分压,Pa;

$p^*$ ——同温度下纯组分的饱和蒸气压,Pa, $p^*$ 为温度  $t$  的函数,即  $p^* = f(t)$ 。

下标 A 表示易挥发组分,B 表示难挥发组分。

式(6-1)所示的关系称为拉乌尔定律。纯组分的饱和蒸气压是温度的函数,通常可用安托尼方程计算,也可直接从理化手册中查得。

为了简单起见,常略去上式表示相组成的下标,习惯上以  $x$  和  $y$  分别表示易挥发组分在液相和气相中的摩尔分数,以  $(1-x)$  和  $(1-y)$  分别表示难挥发组分的摩尔分数。

溶液上方的总压  $p_{\text{总}}$  等于各组分的分压之和,即

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B \quad (6-3)$$

或

$$p_{\text{总}} = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

整理上式得到

$$x_A = \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} \quad (6-4)$$

式(6-4)表示气液平衡时液相组成与平衡温度之间的关系,称为泡点方程。根据此式可计算一定压力下某液体混合物的泡点。

(2) 以平衡常数表示的气液平衡方程 对拉乌尔定律进行分析,即可得出以平衡常数表示的气液平衡方程。

设平衡的气相遵循道尔顿分压定律,即

$$y_A = \frac{p_A}{p_{\text{总}}} \quad (6-5)$$

或

$$y_A = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}}} x_A$$

代入式(6-4),可得

$$y_A = \frac{p_A^* p_{\text{总}} - p_B^*}{p_{\text{总}} p_A^* - p_B^*} \quad (6-6)$$

式(6-6)表示气液平衡时气相组成与平衡温度之间的关系,称为露点方程。根据此式可计算一定压力下某蒸气混合物的露点。

令

$$K_A = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}}}$$

则

$$y_A = K_A x_A \quad (6-7)$$

式(6-7)即为以平衡常数表示的气液平衡方程, $K_A$ 称为气液相平衡常数,简称平衡常数。

(3)以相对挥发度表示的气液平衡方程 前已述及,蒸馏的基本依据是混合液中各组分挥发度的差异。纯组分的挥发度是指液体在一定温度下的饱和蒸气压。而溶液中各组分的挥发度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来表示,即

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (6-8)$$

及

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (6-9)$$

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

$$v_A = p_A^*$$

$$v_B = p_B^*$$

挥发度表示某组分挥发能力的大小,随温度而变,在使用上不太方便,故引出相对挥发度的概念。习惯上将易挥发组分的挥发度与难挥发组分的挥发度之比称为相对挥发度,以  $\alpha$  表示,即

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A^*/x_A}{p_B^*/x_B} \quad (6-10)$$

对于理想物系,气相遵循道尔顿分压定律,则上式可改写为

$$\alpha = \frac{p_{\text{总}} y_A / x_A}{p_{\text{总}} y_B / x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (6-11)$$

通常将式(6-11)称为相对挥发度的定义式。对理想溶液,则有

$$\alpha = \frac{p_A^*}{p_B^*} \quad (6-12)$$

由于  $p_A^*$  与  $p_B^*$  随温度沿着相同方向变化,因而两者的比值变化不大,计算时一般可将  $\alpha$  取作常数或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(6-11)可得

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad \text{或} \quad \frac{y_A}{1-y_A} = \alpha \frac{x_A}{1-x_B}$$

略去下标,经整理可得

$$y = \frac{\alpha x}{1+(\alpha-1)x} \quad (6-13)$$

式(6-13)即为以相对挥发度表示的气液平衡方程。在蒸馏的分析和计算中,常用式(6-13)来表示气液平衡关系。

根据相对挥发度  $\alpha$  值的大小可判断某混合液是否能用一般蒸馏方法分离及分离的难易程度。若  $\alpha > 1$ ,表示组分 A 较 B 容易挥发, $\alpha$  值偏离 1 的程度愈大,挥发度差异愈大,分离愈容易。若  $\alpha = 1$ ,由式(6-13)可知  $y = x$ ,此时不能用普通蒸馏方法加以分离,需要采用特殊精馏或其他分离方法。

## (二) 两组分非理想物系的气液平衡

实际生产中所遇到的大多数物系为非理想物系。非理想物系可能有如下三种情况:

- (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。

精馏过程一般在较低的压力下进行,此时气相通常可视为理想气体,故多数非理想物系可视为第一种情况。本知识点简要介绍第一种情况的气液平衡关系,后两种情况的气液平衡关系可参考其他书籍。

### 1. 气液平衡相图

各种实际溶液与理想溶液的偏差程度各不相同,例如乙醇-水、苯-乙醇等物系是具有很大正偏差的例子,表现为溶液在某一组成时其两组分的饱和蒸气压之和出现最大值。与此对应的溶液泡点比两纯组分的沸点都低,为具最低恒沸点的溶液。图 6-3 和图 6-4 分别为乙醇-水物系的  $t-x-y$  图及  $x-y$  图。图中点 M 代表气液两相组成相等。常压下恒沸组成为 0.894,最低恒沸点为 78.15℃,在该点溶液的相对挥发度  $\alpha = 1$ 。与之相反,氯仿-丙酮溶液和硝酸-水物系为具有很大负偏差的例子。图 6-5 和图 6-6 分别为硝酸-水混合液的  $t-x-y$  图和  $x-y$  图,常压下其最高恒沸点为 121.9℃,对应的恒沸组成为 0.383,在图中的点 N 溶液的相对挥发度  $\alpha = 1$ 。

### 2. 气液平衡方程

对于非理想溶液,其平衡分压可表示为

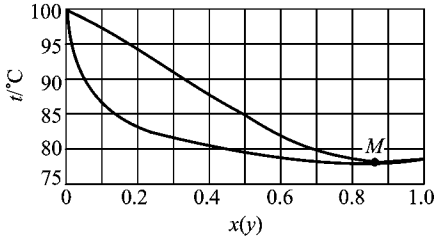


图 6-3 常压下乙醇-水溶液的  $t-x-y$  图

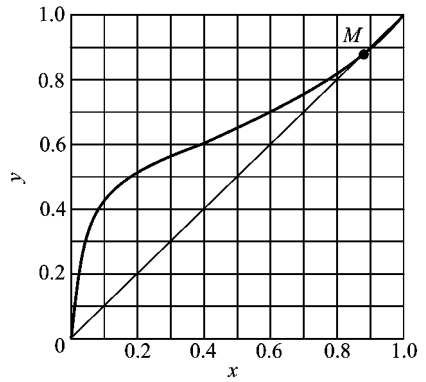


图 6-4 常压下乙醇-水溶液的  $x-y$  图

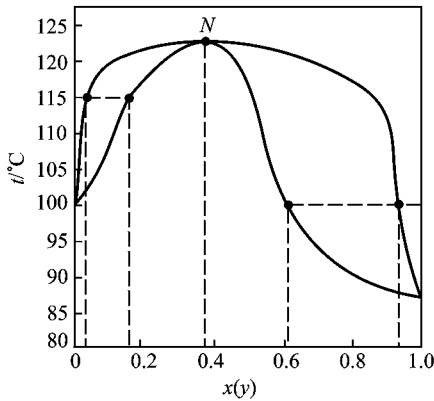


图 6-5 常压下硝酸-水溶液的  $t-x-y$  图

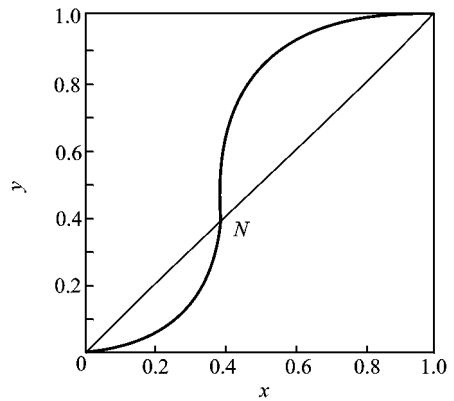


图 6-6 常压下硝酸-水溶液的  $x-y$  图

$$p_A = p_A^* x_A \gamma_A \quad (6-14)$$

$$p_B = p_B^* x_B \gamma_B \quad (6-15)$$

式中的  $\gamma$  为组分的活度系数, 各组分的活度系数值和其组成有关, 一般可通过实验数据求取或用热力学公式计算。

当总压不太高, 气相为理想气体时, 则其平衡气相组成为

$$y_A = \frac{p_A^* x_A \gamma_A}{p_{\text{总}}}$$

令

$$K_A = \frac{p_A^* \gamma_A}{p_{\text{总}}}$$

则

$$y_A = K_A x_A \quad (6-16)$$

应予指出, 采用平衡常数表示气液平衡方程时, 理想物系与非理想物系的气液平衡方程的形

式完全相同,但平衡常数的表达式不同。

**【例题与解题指导】**

**【例 6-1】** 计算含苯 0.5(摩尔分数)的苯-甲苯混合液在总压 101.3 kPa 下的泡点温度。苯(A)-甲苯(B)的饱和蒸气压数据如本例附表所示。

例 6-1 附表

温度/℃	80.1	85.0	90.0	95.0	100.0	105.0	110.6
$p_A^*/\text{kPa}$	101.3	116.9	135.5	155.7	179.2	204.2	240.0
$p_B^*/\text{kPa}$	40.0	46.0	54.0	63.3	74.3	86.0	101.3

解:设泡点温度  $t = 95\text{ }^\circ\text{C}$ ,查附表得

$$p_A^* = 155.7\text{ kPa} \quad p_B^* = 63.3\text{ kPa}$$

由式(6-4)有

$$x_A = \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101.3 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.411 < 0.5$$

计算结果表明,所设泡点温度偏高。再设泡点温度  $t = 92.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,由附表数据插值得

$$p_A^* = 144.4\text{ kPa} \quad p_B^* = 58.1\text{ kPa}$$

由式(6-4)有

$$x_A = \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101.3 - 58.1}{144.4 - 58.1} = 0.501 \approx 0.5$$

所以,泡点温度  $t = 92.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

分析:求解本题的关键是明确用气液平衡关系求泡点温度时,需采用试差法。

**【例 6-2】** 苯(A)-甲苯(B)的饱和蒸气压数据见例 6-1 附表,试计算在总压 101.3 kPa 下苯-甲苯的混合液的气液平衡数据和平均相对挥发度。该溶液可视为理想溶液。

解:以  $90\text{ }^\circ\text{C}$  下的数据为例,计算过程如下:

由式(6-4)有

$$x_A = \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101.3 - 54}{135.5 - 54} = 0.5804$$

$$y_A = \frac{p_A^*}{p_{\text{总}}} x_A = \frac{135.5}{101.3} \times 0.5804 = 0.7763$$

$$\alpha = \frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{135.5}{54} = 2.509$$

其他温度下的计算结果列于本例附表。

例 6-2 附表

温度/°C	80.1	85.0	90.0	95.0	100.0	105.0	110.6
$x$	1.000 0	0.780 0	0.580 4	0.411 3	0.257 4	0.129 4	0
$y$	1.000 0	0.900 1	0.776 3	0.632 2	0.455 3	0.260 8	0
$\alpha$	2.533	2.541	2.509	2.460	2.412	2.374	2.369

平均相对挥发度为

$$\alpha_m = \frac{1}{7}(2.533 + 2.541 + 2.509 + 2.460 + 2.412 + 2.374 + 2.369) = 2.457$$

分析: 求解本题的关键是熟练应用气液平衡关系, 理解平均相对挥发度的概念。

## 知识点 6-2 平衡蒸馏与简单蒸馏

平衡蒸馏和简单蒸馏为单级蒸馏操作过程, 通常用于混合物中各组分的挥发度相差较大, 对分离要求又不高的场合。

### 一、平衡蒸馏

#### 1. 平衡蒸馏装置与流程

平衡蒸馏又称闪急蒸馏, 简称闪蒸, 是一种连续、稳态的单级蒸馏操作。平衡蒸馏的装置与流程如图 6-7 所示。被分离的混合液先经加热器加热, 使之温度高于分离器压力下料液的泡点, 然后通过减压阀使之压力降低至规定值后进入分离器。过热的液体混合物在分离器中部分汽化, 将平衡的气、液两相分别从分离器的顶部、底部引出, 即实现了混合液的初步分离。

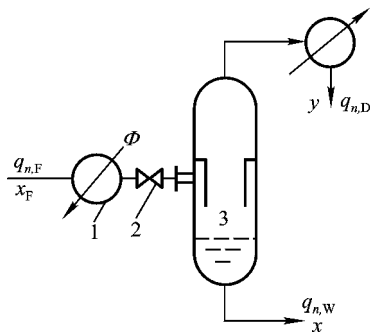


图 6-7 平衡蒸馏装置与流程  
1—加热器 2—节流阀 3—分离器

#### 2. 平衡蒸馏过程计算

平衡蒸馏计算所应用的基本关系是物料衡算、热量衡算及气液平衡关系。以两组分的平衡蒸馏为例分述如下。

(1) 物料衡算 对图 6-7 所示的平衡蒸馏装置作物料衡算, 得

总物料衡算

$$q_{n,F} = q_{n,D} + q_{n,W} \quad (6-17)$$

易挥发组分衡算

$$q_{n,F} x_F = q_{n,D} y + q_{n,W} x \quad (6-18)$$

式中  $q_{n,F}$ 、 $q_{n,D}$ 、 $q_{n,W}$ ——分别表示原料液、气相和液相产品流量, kmol/h 或 kmol/s;  
 $x_F$ 、 $y$ 、 $x$ ——分别为原料液、气相和液相产品中易挥发组分的摩尔分数。

若各流股的组成已知,则可解得气相产品的流量为

$$q_{n,D} = q_{n,F} \frac{x_F - x}{y - x} \quad (6-19)$$

设

$$q = q_{n,W} / q_{n,F}$$

则

$$1 - q = q_{n,D} / q_{n,F}$$

式中  $q$  称为原料液的液化率,  $1 - q$  则称为原料液的汽化率。将以上关系代入式(6-19)并整理,可得

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \quad (6-20)$$

式(6-20)表示平衡蒸馏中气液相组成的关系。若  $q$  为定值时,该式为直线方程。在  $x - y$  图上,其代表通过点  $(x_F, x_F)$  斜率为  $q/(q-1)$  的直线。

(2) 热量衡算 对图6-7所示的加热器作热量衡算,忽略热损失,则

$$\Phi = q_{n,F} C_p (t - t_F) \quad (6-21)$$

式中  $\Phi$ ——加热器的热负荷, kJ/h 或 kW;

$q_{n,F}$ ——原料液流量, kmol/h 或 kmol/s;

$C_p$ ——原料液的平均摩尔定压热容, J/(mol·°C);

$t$ ——通过加料器后料液的温度, °C;

$t_F$ ——原料液的温度, °C。

对图6-7所示的减压阀和分离器作热量衡算,忽略热损失,则

$$q_{n,F} C_p (t - t_e) = (1 - q) r q_{n,F} \quad (6-22)$$

式中  $t_e$ ——分离器中的平衡温度, °C;

$r$ ——平均摩尔汽化热, J/mol。

原料液离开加热器的温度为

$$t = t_e + (1 - q) \frac{r}{C_p} \quad (6-23)$$

(3) 气液平衡关系 平衡蒸馏中,气液两相处于平衡状态,即两相温度相等,组成互为平衡,则有

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

应用上述三类基本关系,即可计算平衡蒸馏中气液相的平衡组成及平衡温度。

## 二、简单蒸馏

### 1. 简单蒸馏装置与流程