

中等职业学校教材

化 工 原 理

第 二 版

下 册

王振中 张利锋 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理. 下册/王振中, 张利锋编. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2006. 1
中等职业学校教材
ISBN 7-5025-7833-1

I. 化… II. ①王… ②张… III. 化工原
理-专业学校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 127539 号

中等职业学校教材

化 工 原 理

第 二 版

下 册

王振中 张利锋 编

责任编辑: 于 卉

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 358 千字

2006 年 1 月第 2 版 2006 年 1 月北京第 18 次印刷

ISBN 7-5025-7833-1

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

再 版 前 言

本书是 1986 年由化学工业出版社出版的王振中编《化工原理》(上、下册)的修订版。为适应中等职业教育蓬勃发展的新形势,修订版更注重提高学生理论联系实际的能力,培养学生工程技术观点和分析问题的能力。

本书重点讲述化工常用单元操作的基本原理、典型设备操作和化工基本计算。在修订中:①删除了设计计算和偏深的内容;②更新了部分章节的内容与顺序;③新增加了结晶内容;④删去了原书中第十章冷冻;⑤精选了各章习题;⑥更新了附录中部分内容。

本书由河北化工医药职业技术学院王振中、张利锋合编。结晶一章由张利锋执笔;其余各章由王振中修订。张利锋修订了全书各章习题。全书由河北化工医药职业技术学院谭弘校阅,并提出了许多宝贵的修改意见。

全书分上、下两册出版。上册除绪论、附录外,包括流体流动、流体输送、非均相物系的分离、传热、蒸发共五章内容。下册除附录外有蒸馏、吸收、液-液萃取、干燥、结晶共五章内容。每章章末附有习题,书末配有各章习题的参考答案。

在本书编写过程中,得到河北化工医药职业技术学院和同事们的的大力支持,在此表示感谢。由于编者水平有限,恳切希望读者给予批评指正。

编 者

2005 年 7 月

目 录

第六章 蒸馏	1
第一节 二组分溶液的汽液相平衡	1
一、相组成的表示方法	1
二、二组分理想溶液的汽液相平衡	4
三、挥发度和相对挥发度	6
四、二组分非理想溶液的汽液相平衡	8
第二节 蒸馏方式	9
一、简单蒸馏	9
二、精馏	11
第三节 二组分混合液连续精馏的分析和计算	13
一、精馏塔的全塔物料衡算	13
二、精馏塔的操作线方程	14
三、理论板层数的求法	20
四、回流比的影响及其选择	26
五、塔高和塔径的计算	29
六、精馏装置的热量衡算	32
七、二组分精馏的操作型计算与影响操作的因素	35
第四节 板式塔	37
一、板式塔主要类型的结构与特点	37
二、板式塔的流体力学性能与操作特性	43
三、板式塔的设计	47
第五节 其他蒸馏方式	67
一、间歇精馏	67
二、特殊蒸馏	69
本章主要符号说明	71
习题	72
第七章 吸收	75
第一节 吸收的气液相平衡	76
一、相组成的表示方法	76
二、气体在液体中的溶解度	77
三、亨利定律	78
四、吸收剂的选择	82
第二节 吸收过程的机理与吸收速率	83

一、传质的基本方式	83
二、吸收过程的机理	84
三、吸收速率方程式	85
第三节 吸收塔的计算	90
一、吸收塔物料衡算与操作线方程	91
二、吸收剂用量的确定	92
三、塔径的计算	96
四、填料层高度的计算	96
五、板式吸收塔的塔板层数求法	103
第四节 填料塔	105
一、填料塔的构造	105
二、填料塔的流体力学性能	111
三、填料塔设计的几项指标	115
四、填料塔与板式塔的比较	120
第五节 脱吸和吸收操作流程	121
一、脱吸	121
二、吸收操作流程	121
第六节 吸收系数	123
一、吸收总系数的测定	124
二、吸收系数的经验式	124
本章主要符号说明	126
习题	127
第八章 液-液萃取	129
第一节 液-液萃取相平衡	130
一、组成在三角形相图上的表示方法	130
二、相平衡关系在三角形相图上的表示方法	131
三、萃取过程在三角形相图上的表示方法	135
四、萃取剂的选择	136
第二节 液-液萃取操作的流程和计算	139
一、单级萃取	140
二、多级错流萃取	144
三、多级逆流萃取	147
四、连续接触逆流萃取	153
第三节 液-液萃取设备	154
一、混合-澄清萃取设备	154
二、塔式萃取设备	155
三、离心萃取机	158
四、萃取设备的选择	159

本章主要符号说明	160
习题	160
第九章 干燥	163
第一节 湿空气的性质和湿度图	164
一、湿空气的性质	164
二、湿空气的 $t-H$ 图	170
三、湿空气的增湿和减湿	174
第二节 干燥器的物料衡算和热量衡算	175
一、湿物料中含水量的表示方法	175
二、物料衡算	175
三、热量衡算	177
四、空气通过干燥器时的状态变化	180
五、干燥器的热效率和干燥效率	181
第三节 固体物料在干燥过程中的平衡关系与速率关系	184
一、物料中的水分	184
二、干燥时间的计算	186
第四节 干燥器	194
一、干燥器的类型	194
二、干燥器的选择	199
本章主要符号说明	200
习题	201
第十章 结晶	203
第一节 结晶过程的理论基础	203
一、基本概念	203
二、结晶过程的相平衡	203
三、结晶过程	205
第二节 影响结晶操作的因素	206
一、过饱和度的影响	206
二、冷却（蒸发）速度的影响	206
三、晶种的影响	206
四、搅拌的影响	207
第三节 结晶方法和结晶器	207
一、结晶方法	207
二、结晶器	208
第四节 结晶过程的计算	211
一、物料衡算	211
二、热量衡算	212
本章主要符号说明	216

习题.....	216
习题参考答案.....	217
附录.....	220
一、某些二元物系在 101.3kPa (绝压) 下的汽液平衡组成	220
二、塔板结构参数系列化标准 (单溢流型)	221
三、扩散系数.....	222
参考文献.....	224

第六章 蒸 馏

蒸馏是分离液体混合物的典型单元操作，广泛应用于化工、石油、医药、食品、冶金及环保等领域。这种操作是通过加入热量或取出热量的方法，使混合物形成汽液两相系统，利用液体混合物中各组分挥发性的不同，或沸点的不同使各组分达到分离与提纯的目的。例如，在容器中将低浓度的乙醇水溶液加热使之部分汽化，由于乙醇的挥发性比水强（即乙醇的沸点比水低），故乙醇较水易于从液相中汽化出来。若将上述所得的蒸气冷凝，即可得到乙醇浓度较原来为高的冷凝液，从而使乙醇和水得到初步的分离。通常将沸点低的组分称为易挥发组分，沸点高的组分称为难挥发组分。

蒸馏操作的方法有多种，分类如下。

(1) 简单蒸馏和平衡蒸馏 当混合物中各组分的挥发性相差很大，同时对组分分离程度要求又不高时，可用简单蒸馏或平衡蒸馏。它们是最简单的蒸馏方法。

(2) 精馏 当混合物中各组分的挥发性相差不大，要求分离程度很高时，则采用精馏。根据操作压强不同，精馏可以分为常压精馏、减压精馏和加压精馏。

(3) 两组分精馏和多组分精馏 两组分混合物是最简单的混合物，所以两组分混合物的精馏是最简单的精馏过程。实际混合物中常常不只包含两个组分，而是多个组分。如果混合物中主要是两组分，其他组分含量很少，同时它们的存在既不影响分离过程，也不影响分离所得产品的质量和进一步使用，则可以当作两组分混合物处理。

多组分混合物的精馏过程比较复杂，但就精馏过程的基本原理来说，多组分精馏与两组分精馏基本上是相同的。

(4) 特殊蒸馏 常用的简单蒸馏、平衡蒸馏和普通精馏以外的精馏方法统称为特殊蒸馏。

当混合物各组分的挥发性相差很小，或者形成恒沸液，不能用一般的蒸馏方法分离时，可以另外加入适当的物质，使各组分挥发性的差别增大，易于用精馏方法分离。由于加入的物质不同，有恒沸精馏、萃取精馏和盐效应精馏等不同的精馏过程。

(5) 间歇蒸馏和连续蒸馏 前者多应用于小规模生产或某些有特殊要求的场合，工业生产中多为处理大批量物料，通常是采用连续蒸馏。

本章重点讨论常压下两组分连续精馏。

第一节 二组分溶液的汽液相平衡

一、相组成的表示方法

对于混合物中相的组成可以用多种方法表示，现介绍在蒸馏讨论中使用的几种相组成表示方法及其相互换算关系。为了简便起见，假定一相内只包括 A、B 两个组分。

1. 质量分数

混合物中某组分的质量与混合物总质量的比值，称为该组分的质量分数，以 w 表示。

若该混合物的总质量为 m ，而其中所含组分 A 和 B 的质量分别为 m_A 和 m_B ，则两组分的质量分数分别为

$$w_A = \frac{m_A}{m}; \quad w_B = \frac{m_B}{m} \quad (6-1)$$

显然，任一组分的质量分数都小于 1，两组分质量分数之和等于 1，即

$$w_A + w_B = 1$$

质量分数乘以 100% 即得质量百分数。

2. 摩尔分数

液体混合物中某组分的摩尔数与混合物总摩尔数的比值，称为该组分的摩尔分数，以 x 表示。若该混合物的总摩尔数为 n ，而其中所含组分 A 和 B 的摩尔数为 n_A 和 n_B ，则两组分的摩尔分数为

$$x_A = \frac{n_A}{n}; \quad x_B = \frac{n_B}{n} \quad (6-2)$$

显然，任一组分的摩尔分数都小于 1，两组分摩尔分数之和等于 1，即

$$x_A + x_B = 1$$

摩尔分数乘以 100% 即得摩尔百分数。

质量分数和摩尔分数可互相换算如下：

设 M_A 和 M_B 分别表示 A 和 B 两组分的摩尔质量。从式 (6-1) 可知，若 $m = 1\text{kg}$ ，则 A 组分的质量为 $w_A\text{kg}$ ，或 $\frac{w_A}{M_A}\text{kmol}$ ；B 组分质量为 $w_B\text{kg}$ ，或 $\frac{w_B}{M_B}\text{kmol}$ 。于是，由摩尔分数的定义可得

$$x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}}; \quad x_B = \frac{\frac{w_B}{M_B}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} \quad (6-3)$$

又由式 (6-2) 可知，若 $n = 1\text{kmol}$ ，A 组分有 $x_A\text{kmol}$ ，其质量为 $M_A x_A\text{kg}$ ；B 组分有 $x_B\text{kmol}$ ，其质量为 $M_B x_B\text{kg}$ 。于是，由质量分数的定义可得

$$w_A = \frac{M_A x_A}{M_A x_A + M_B x_B}; \quad w_B = \frac{M_B x_B}{M_A x_A + M_B x_B} \quad (6-4)$$

式 (6-3) 和式 (6-4) 表明了质量分数与摩尔分数之间的换算关系。

3. 气体混合物的组成

气体混合物中各组分的组成，除了可用上述方法表示外，还可以用组分的分压和分体积来表示。

根据道尔顿分压定律和气体状态方程式可以证明，理想气体混合物中某一组分的摩尔分数等于该组分的分压与混合气体总压之比，即压强分数；亦等于该组分的分体积与混合气体总体积之比，即体积分数。上述关系可用下式表示：

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{V_A}{V}; \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} \quad (6-5)$$

式中 y_A 、 y_B ——混合气体中 A、B 组分的摩尔分数；

p ——混合气体的总压；

p_A 、 p_B ——混合气体中组分 A 和 B 的分压，Pa；

V ——混合气体的总体积, m^3 ;

V_A 、 V_B ——混合气体中组分 A 和 B 的分体积, m^3 。

以上气体混合物中各组分的摩尔分数用组分的分压或分体积的表示法, 是按理想气体导出的, 但也可用于总压在 1013kPa 以下的各种混合气体。

【例 6-1】 在乙醇和水的混合液中, 乙醇的质量为 15kg , 水为 25kg 。求乙醇和水在混合液中的质量分数、摩尔分数和该混合液中的平均摩尔质量。

解: (1) 质量分数 按题意 $m_{\text{乙醇}}=15\text{kg}$, $m_{\text{水}}=25\text{kg}$ 由式 (6-1) 得

$$w_{\text{乙醇}} = \frac{m_{\text{乙醇}}}{m} = \frac{15}{15+25} = 0.375 \text{ 或 } 37.5\%$$

$$w_{\text{水}} = 1 - w_{\text{乙醇}} = 1 - 0.375 = 0.625 \text{ 或 } 62.5\%$$

(2) 摩尔分数 由式 (6-2) 及 $M_{\text{乙醇}}=46\text{kg/kmol}$, $M_{\text{水}}=18\text{kg/kmol}$ 得

$$x_{\text{乙醇}} = \frac{n_{\text{乙醇}}}{n_{\text{乙醇}} + n_{\text{水}}} = \frac{\frac{15}{46}}{\frac{15}{46} + \frac{25}{18}} = \frac{0.33}{0.33 + 1.39} = 0.19$$

或用式 (6-3) 得

$$x_{\text{乙醇}} = \frac{\frac{w_{\text{乙醇}}}{M_{\text{乙醇}}}}{\frac{w_{\text{乙醇}}}{M_{\text{乙醇}}} + \frac{w_{\text{水}}}{M_{\text{水}}}} = \frac{\frac{37.5}{46}}{\frac{37.5}{46} + \frac{62.5}{18}} = 0.19$$

$$x_{\text{水}} = 1 - x_{\text{乙醇}} = 1 - 0.19 = 0.81$$

(3) 混合液的平均摩尔质量

类比式 (1-8)

$$\begin{aligned} M_m &= M_{\text{乙醇}} x_{\text{乙醇}} + M_{\text{水}} x_{\text{水}} \\ &= 46 \times 0.19 + 18 \times 0.81 \\ &= 23.32\text{kg/kmol} \end{aligned}$$

【例 6-2】 已知空气中氮和氧的质量分数分别为 76.7% 和 23.3% , 且总压为 101.3kPa , 求它们的摩尔分数和分压。

解: (1) 摩尔分数 按题意 $w_{\text{氮}}=76.7\%$, $w_{\text{氧}}=23.3\%$

由式 (6-3) 得

$$y_{\text{氮}} = \frac{\frac{w_{\text{氮}}}{M_{\text{氮}}}}{\frac{w_{\text{氮}}}{M_{\text{氮}}} + \frac{w_{\text{氧}}}{M_{\text{氧}}}} = \frac{\frac{76.7}{28}}{\frac{76.7}{28} + \frac{23.3}{32}} = 0.79$$

$$y_{\text{氧}} = 1 - y_{\text{氮}} = 1 - 0.79 = 0.21$$

(2) 体积分数 由式 (6-5) 得

$$\frac{V_{\text{氮}}}{V} = y_{\text{氮}} = 0.79$$

$$\frac{V_{\text{氧}}}{V} = y_{\text{氧}} = 1 - 0.79 = 0.21$$

(3) 分压 由式 (6-5) 得

氮的分压 $p_{\text{氮}} = p y_{\text{氮}} = 101.3 \times 0.79 = 80.03\text{kPa}$

氧的分压 $p_{\text{氧}} = p y_{\text{氧}} = 101.3 \times 0.21 = 21.27 \text{kPa}$

二、二组分理想溶液的汽液相平衡

1. 汽液相平衡

根据溶液中同分子间作用力与异分子间作用力的差异，可将溶液分为理想溶液和非理想溶液。依此，所谓理想溶液，是指在这种溶液内，组分 A、B 分子间作用力 f_{AB} ，与纯组分 A 的分子间作用力 f_{AA} 或纯组分 B 的分子间作用力 f_{BB} 相等。反之，纯组分间作用力 f_{AA} 及 f_{BB} 与组分 A、B 分子间作用力 f_{AB} 不相等，则称该溶液为非理想溶液。实验表明，当由两个完全互溶的挥发性组分所组成的理想溶液，其汽液平衡关系服从拉乌尔定律，即在一定温度下平衡时溶液上方蒸气中任一组分的分压，等于此纯组分在该温度下饱和蒸气压乘以其在溶液中的摩尔分数，可用下式表示

$$p = p^{\circ} x \quad (6-6)$$

式中 p ——溶液上方某组分的平衡分压，Pa；

p° ——在当时温度下该纯组分的饱和蒸气压，Pa；

x ——溶液中组分的摩尔分数。

对于由 A（易挥发组分）和 B（难挥发组分）所组成的理想溶液而言，当溶液上方平衡总压强为 $p (p = p_A + p_B)$ 时，在组分 A 的沸点与 B 的沸点温度范围内存在下列关系

对于 A 组分： $p_A = p_A^{\circ} x_A$

对于 B 组分： $p_B = p_B^{\circ} x_B = p_B^{\circ} (1 - x_A)$

所以总压 $p = p_A + p_B = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} (1 - x_A)$

整理得
$$x_A = \frac{p - p_B^{\circ}}{p_A^{\circ} - p_B^{\circ}} \quad (6-7)$$

同时溶液上方蒸气的组成 y_A 为

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^{\circ} x_A}{p} \quad (6-8)$$

式 (6-7) 与式 (6-8) 就是用饱和蒸气压表示的双组分理想溶液的汽液相平衡关系。如已知纯组分饱和蒸气压，即可依上述二式求出各温度下相应的 x 、 y 值。应予指出，汽液相平衡关系随操作压强的不同而改变。当操作压强接近常压时，可采用常压时汽液相平衡关系，误差不大。

严格地说，理想溶液是不存在的，但是对于那些性质极相近，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、丙烷-丁烷、丁烷-异丁烷等都可视为理想溶液。对于非理想溶液的汽液平衡关系，可用修正的拉乌尔定律或实验数据表示。

【例 6-3】 今有苯-甲苯混合液，在 45°C 时沸腾，外界压强为 20.3kPa 。已知在 45°C 时纯态苯的饱和蒸气压 $p_{\text{苯}}^{\circ} = 22.7 \text{kPa}$ ，纯态甲苯的饱和蒸气压 $p_{\text{甲苯}}^{\circ} = 7.6 \text{kPa}$ 。试求其汽液相的平衡组成。

解：依式 (6-7) 可求得在平衡时苯的液相组成

$$x_{\text{苯}} = \frac{p - p_{\text{甲苯}}^{\circ}}{p_{\text{苯}}^{\circ} - p_{\text{甲苯}}^{\circ}} = \frac{20.3 - 7.6}{22.7 - 7.6} = \frac{12.7}{15.1} = 0.84$$

由式 (6-8) 可求得与 $x_{\text{苯}}$ 相平衡时苯的气相组成

$$y_{\text{苯}} = \frac{p_{\text{苯}}^{\circ} x_{\text{苯}}}{p} = \frac{22.7 \times 0.84}{20.3} = 0.94$$

在平衡时，甲苯在液相和气相的组成分别为

$$x_{\text{甲苯}} = 1 - x_{\text{苯}} = 1 - 0.84 = 0.16$$

$$y_{\text{甲苯}} = 1 - y_{\text{苯}} = 1 - 0.94 = 0.06$$

2. 汽液平衡相图

相图表达的汽液平衡关系清晰直观，在二组分蒸馏中应用相图计算更为简便，而且影响蒸馏的因素可在相图上直接予以反映。常用的相图为恒压下的温度-组成图和汽-液相组成图。

(1) 温度-组成 ($t-x-y$) 图 蒸馏操作通常是在一定外压下进行，而且在操作过程中，溶液的温度随其组成而变，故恒压下的温度-组成图对蒸馏过程的分析具有实际的意义。苯和甲苯混合液可视为理想溶液，在总压 $p=101.3\text{kPa}$ 下，苯和甲苯混合液的温度-组成 ($t-x-y$) 图，如图 6-1 所示。图中以温度 t 为纵坐标，以液相组成 x 或汽相组成 y 为横坐标（如不注明 x 或 y 是哪一种组分时，总是指易挥发组分的摩尔分数）。图中有两条曲线，上方曲线为 $t-y$ 线，表示混合液的温度和平衡气相组成 y 之间的关系，此线称为饱和蒸气线，亦称汽相线；下方曲线为 $t-x$ 线，表示混合液的温度和平衡液相组成 x 之间的关系，此曲线称为饱和液体线亦称液相线。上述两条曲线将 $t-x-y$ 图分成三个区域。饱和液体线以下区域代表未沸腾的液体，称为液相区；饱和蒸气线以上区域代表过热蒸气，称为过热蒸气区或汽相区；二曲线包围的区域表示汽液同时存在，称为汽液共存区域或二相区。

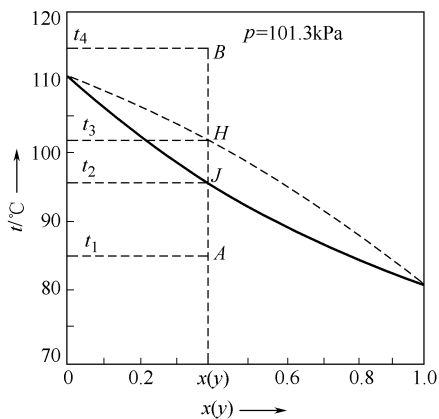


图 6-1 苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图

若将温度为 t_1 、组成为 x (图中 A 点所示) 的混合液加热，当温度升高到 t_2 (J 点) 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为泡点线。同样，若将温度为 t_4 、组成为 y (B 点) 的过热混合蒸气冷却，当温度降到 t_3 (H 点) 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为露点线。

由 $t-x-y$ 图还可得知，就一定总压下的饱和温度来说，二元理想溶液与纯液体不同的是：① 沸点（泡点）不是一个定值，而有一个范围，随着溶液中易挥发组分含量的增加，沸点将逐渐降低；② 同样的组成下，液体开始沸腾的温度（泡点）与蒸气开始冷凝温度（露点）并不相等。

通常， $t-x-y$ 关系的数据由实验测得。对于理想溶液也可以用纯组分的饱和蒸气压数据按拉乌尔定律和道尔顿分压定律进行计算，如例 6-4 所示。

【例 6-4】 已知苯 (A) 和甲苯 (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 $p=101.3\text{kPa}$ 下苯-甲苯混合液的 $t-x-y$ 图。此溶液可视为理想溶液。

例 6-4 附表 1

温度/ $^{\circ}\text{C}$	80.1	85	90	95	100	105	110.6
$p_{\text{A}}^{\circ}/\text{kPa}$	101.3	116.9	135.5	155.7	179.2	204.2	240.0
$p_{\text{B}}^{\circ}/\text{kPa}$	40.0	46.0	54.0	63.3	74.5	86.0	101.3

解：因苯和甲苯混合液服从拉乌尔定律，即可依式 (6-7) 和式 (6-8) 进行计算。

以 95℃ 为例，计算如下

$$x = \frac{101.3 - 63.3}{155.7 - 63.3} = 0.411$$

$$y = \frac{155.7 \times 0.411}{101.3} = 0.632$$

现将各温度下的计算结果列于附表 2：

例 6-4 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	0.261	0

根据以上计算结果，即可标绘得到如图 6-1 所示的 $t-x-y$ 图。

(2) 相平衡 ($x-y$) 图 蒸馏计算中，经常应用一定外压下的 $x-y$ 图。图 6-2 为苯-甲苯混合液在 $p=101.3\text{kPa}$ 下的 $x-y$ 图。图中 x 为横坐标， y 为纵坐标，图中曲线表示液相组成和与之平衡的汽相组成间的关系。例如图中曲线上任意点 D 表示组成为 x_1 的液相与组成 y_1 的汽相互成平衡。图中对角线为 $y=x$ 的直线，作为计算时的辅助线。对于大多数溶液，达到平衡时，气相中易挥发组分 y 的浓度总是大于液相的浓度 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。

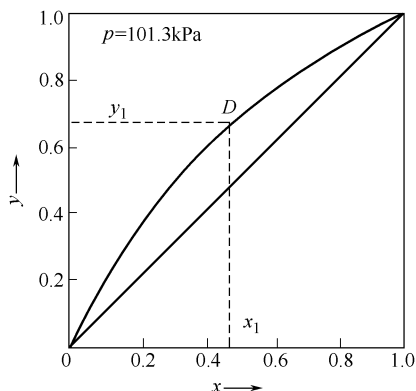


图 6-2 苯-甲苯混合液的 $x-y$ 图

$x-y$ 图可以通过 $t-x-y$ 图作出，图 6-2 就是依据图 6-1 上对应的 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，载于物理化学或化工手册中，以供查用。

应予指出， $x-y$ 平衡关系虽然是在恒压下测定的，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，外压影响可以忽略。但是，当总压的变化较大时（如 1 倍以上）就需要考虑它对平衡关系的影响。

三、挥发度和相对挥发度

汽液平衡关系除了用上述相图表示以外，还可以用相对挥发度来表示。

挥发度是表示某种液体容易挥发的程度。对于纯液体，通常用其当时温度下饱和蒸气压来表示。例如，乙醇在 25℃ 时饱和蒸气压为 78.6kPa，水在 25℃ 时饱和蒸气压为 31.7kPa，所以乙醇的挥发度较水为大。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为低，故溶液中各组分的挥发度，则用它在一定温度下蒸气中的分压和与之平衡的液相中该组分的摩尔分数之比来表示，即

$$v_A = \frac{p_A}{x_A}; \quad v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (6-9)$$

式中 v_A 、 v_B ——组分 A、B 的挥发度，Pa；

x_A 、 x_B ——组分 A、B 在平衡液相中的摩尔分数；

p_A 、 p_B ——组分 A、B 在平衡气相中的分压， P_a 。

组分挥发度的大小数值，需通过实验测定。在溶液符合拉乌尔定律时，则

$$\begin{aligned} v_A &= \frac{p_A}{x_A} = \frac{p_A^\circ x_A}{x_A} = p_A^\circ \\ v_B &= \frac{p_B}{x_B} = \frac{p_B^\circ x_B}{x_B} = p_B^\circ \end{aligned} \quad (6-10)$$

式 (6-10) 说明对于理想溶液，可以用纯组分的饱和蒸气压来表示它在溶液中的挥发度。

各组分挥发度的差别还可以用其挥发度的相对值来表示，这就是相对挥发度，它表明两组分挥发度之比，以 α 表示。如组分 A 对组分 B 的相对挥发度为

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{\frac{p_A}{x_A}}{\frac{p_B}{x_B}} \quad (6-11)$$

当操作压强不高，汽相服从道尔顿分压定律时，则上式改写为

$$\alpha = \frac{\frac{p y_A}{x_A}}{\frac{p y_B}{x_B}} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (6-12)$$

通常将式 (6-12) 作为相对挥发度的定义式。相对挥发度的数值通常由实验测得。但对理想溶液，则有

$$\alpha = \frac{\frac{p_A}{x_A}}{\frac{p_B}{x_B}} = \frac{\frac{p_A^\circ x_A}{x_A}}{\frac{p_B^\circ x_B}{x_B}} = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \quad (6-13)$$

式 (6-13) 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。

由式 (6-12) 可得

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad (6-12a)$$

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

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (6-14)$$

式 (6-14) 是用相对挥发度表示的汽液相平衡关系。若 α 为已知时，即可用式 (6-14) 求得 x - y 平衡关系，故式 (6-14) 称为汽液平衡方程。

由于纯组分的饱和蒸气压 p_A° 、 p_B° 均为温度的函数，且随温度升高而增大。因此依式 (6-13) 可知， α 值通常随温度的改变而有不同。但对于遵循拉乌尔定律的混合液，其 α 值随温度的变化是较小的。因此，在蒸馏计算中，常常可以把 α 值取为定值，或取它的平均值，

即 $\alpha_m = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$ 。 α_1 、 α_2 为操作温度上、下限时相对挥发度。

从式 (6-14) 可以看出：若 $\alpha > 1$ ，则 $y > x$ 。 α 值愈大，表示平衡时的 y 比 x 大的愈多

(在 $0 < x < 1$ 范围内), 故愈有利于分离。若 $\alpha = 1$, 则 $y = x$, 即表示平衡时汽相组成等于液相组成, 这表明这种混合液不能用普通蒸馏方法分开。故相对挥发度 α 值的大小, 可以用来判断某种混合液能否用普通蒸馏方法分开及其可被分离的难易程度。

【例 6-5】 利用例 6-4 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, 再求上述温度下的汽液平衡组成, 并与例 6-4 中的相应值作比较。

解: 因为苯-甲苯混合液可视为理想溶液, 故相对挥发度可用式 (6-13) 计算, 即

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

$$85^\circ\text{C 时} \quad \alpha_1 = \frac{116.9}{46.0} = 2.54$$

$$105^\circ\text{C 时} \quad \alpha_2 = \frac{204.2}{86.0} = 2.37$$

$$\text{故平均相对挥发度} \quad \alpha_m = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \frac{2.54 + 2.37}{2} = 2.46$$

根据计算出的平均相对挥发度 α_m 可用式 (6-14) 计算相应的 x 与 y 值, 即

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

取例 6-4 中温度为 85°C 及 105°C 时 x 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数据与例 6-4 的结果基本一致。

四、二组分非理想溶液的汽液相平衡

非理想溶液可分为两大类, 即对拉乌尔定律具有正偏差的溶液和对拉乌尔定律有负偏差的溶液。前者混合溶液中相异分子间的吸引力较相同分子间吸引力为小, 分子容易汽化, 因此, 溶液上方各组分的蒸气压亦较为理想溶液情况时为大; 后者混合溶液中相异分子间的吸引力较相同分子间的吸引力为大, 分子不易汽化, 因此, 溶液上方各组分的蒸气压亦较在理想溶液情况时小。但各种实际溶液对拉乌尔定律的偏差程度可能各不相同。例如乙醇-水、丙醇-水等物系是对拉乌尔定律具有很大正偏差溶液的典型例子; 而硝酸-水、氯仿-丙酮等物系则具有很大负偏差。

图 6-3 为乙醇-水混合液的 $t-x-y$ 图。由图可见, 液相线和汽相线在点 M 上重合, 即点 M 所示的两相组成相等。常压点 M 的组成为 $x_M = 0.894$ (摩尔分数) 称为恒沸组成。点 M 的温度为 78.15°C , 称为恒沸点。该点的溶液称为恒沸液。因点 M 的温度比任何组成下溶液的沸点都低, 故这种溶液又称为具有最低恒沸点的溶液。图 6-4 是其 $x-y$ 图, 平衡线将对角线的交点与图 6-3 的点 M 相对应, 该点溶液的相对挥发度等于 1。

图 6-5 为硝酸-水混合液的 $t-x-y$ 图, 该图与上述图 6-3 的情况相似, 不同的是恒沸点 M 处的温度 (121.9°C) 比任何组成下该溶液的沸点都高, 故这种溶液又称为具有最高恒沸点溶液。图中点 M 所对应的恒沸组成为 0.383 (摩尔分数)。图 6-6 是其 $x-y$ 图, 平衡线将对

角线的交点与图 6-5 中的点 M 相对应，该点溶液的相对挥发度等于 1。

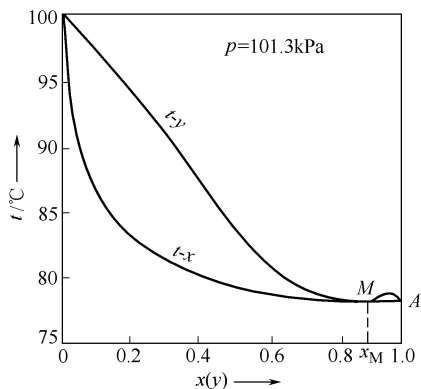


图 6-3 常压下乙醇-水溶液的 $t-x-y$ 图

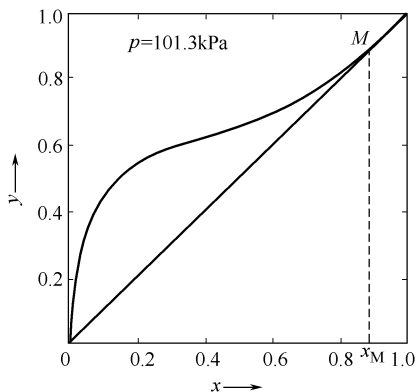


图 6-4 常压下乙醇-水溶液的 $x-y$ 图

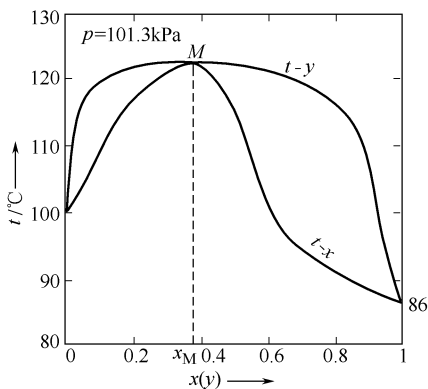


图 6-5 常压下硝酸-水溶液的 $t-x-y$ 图

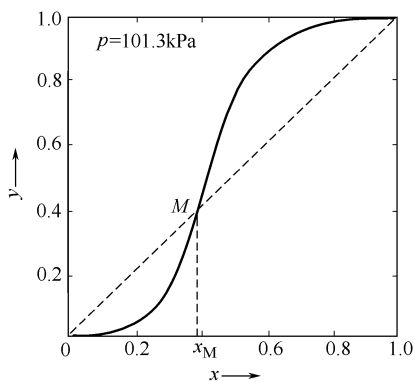


图 6-6 常压下硝酸-水溶液的 $x-y$ 图

非理想溶液不一定都有恒沸点，只有对拉乌尔定律有明显偏差的非理想溶液才具有恒沸点。非理想溶液恒沸点的数据，可由有关手册中查到。

第二节 蒸馏方式

一、简单蒸馏

使混合液在蒸馏釜中逐渐受热汽化，并不断将生成的蒸气引入冷凝器内冷凝，以达到混合液中各组分得以部分分离的方法，称为简单蒸馏或微分蒸馏，是历史上最早应用的蒸馏方法。

常用的简单蒸馏装置如图 6-7 所示。操作时将待分离的混合液加入蒸馏釜 1 中使溶液逐渐汽化，产生的蒸气随即引出并进入冷凝-冷却器 2 中，冷凝冷却到一定温度的馏出液即可按不同组成范围导入容器 3 中。当釜中液相浓度下降到规定要求时，即停止操作，将釜中残液排出后，再加新混合液于釜中进行蒸馏。

上述蒸馏过程中物相及其组成都发生变化。现用 $t-x-y$ 图说明混合液的蒸馏过程。如图 6-8 所示，在进行简单蒸馏时，如果混合液组成为 x_1 [图中含苯为 0.5 (摩尔分数)]，以下组

成均指摩尔分数], 在釜中受热到溶液的泡点 t_1 (Q 点) 时, 混合液开始沸腾, 此时釜内即出现与溶液相平衡的蒸气相, 气相的组成为 y_1 (L 点), 含苯约为 0.71。这时将蒸气引出冷凝, 则得到比原始混合液含苯较多的馏出液。但在蒸馏继续进行, 由于引出蒸气内含苯量较多, 釜内的液体组成 x_1 则逐渐降低, 即沿图中 $t-x$ 线的 QC 方向逐渐改变, 从而使馏出液的浓度 y_1 也相应的不断降低, 也即沿图中 $t-y$ 图线的 LS 方向逐渐改变, 而釜内混合液的沸点则逐渐升高。如加热到泡点 t_2 时, 釜内液相含苯量已沿 QC 方向降到 x_2 (N 点), 含苯约为 0.38。此时引出蒸气中的含苯量也相应的沿 LS 方向降低到 y_2 (M 点), 含苯约为 0.6; 如果加热到温度 t_3 停止, 则釜内残液组成降为 x_3 (C 点), 含苯约为 0.28。此时引出蒸气组成为 y_3 (S 点), 含苯约为 0.5, 而与原混合液组成相同。

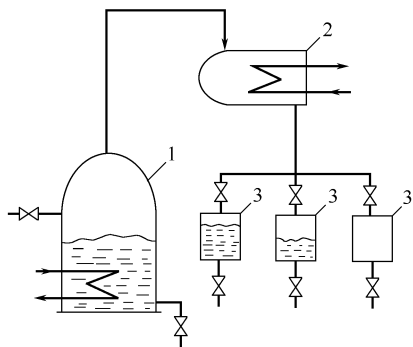


图 6-7 简单蒸馏装置图

1—蒸馏釜; 2—冷凝-冷却器; 3—馏出液贮槽

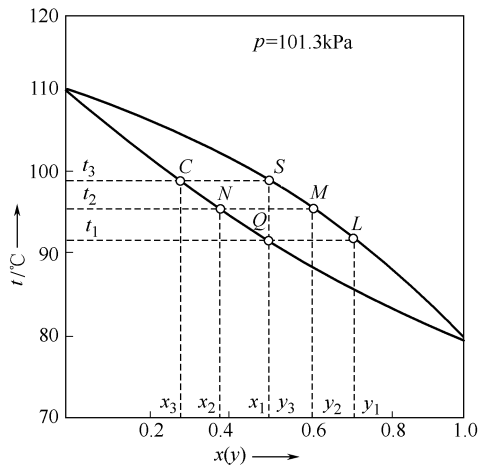


图 6-8 说明简单蒸馏过程的

(苯-甲苯) $t-x-y$ 图

由上可知, 这一方式的蒸馏是一种不稳定的过程, 需分批进行。由于馏出液的组成开始时最高, 随后逐渐降低, 故在上述蒸馏过程中常设几个容器, 按时间的先后, 分别收集不同

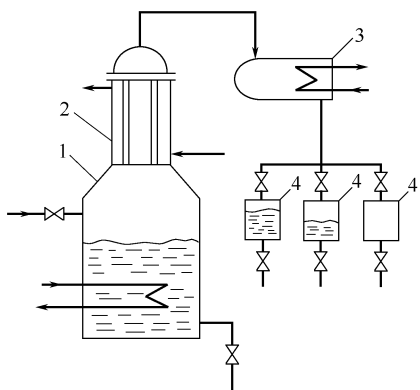


图 6-9 具有分凝器的简单蒸馏装置

1—蒸馏釜; 2—分凝器; 3—冷凝-冷却器; 4—馏出液贮槽

组成的馏出液。在开始的第一个容器中含苯量较多, 而第二、第三个容器中的含苯量则依次减少, 但都在 y_1 和 y_3 的范围之内。由于用一次简单蒸馏达到的分离效果是有限的, 因此简单蒸馏主要应用于分离沸点差相差较大, 分离程度要求不高的二组分混合液或多组分混合液的粗略分离的场合。例如蒸馏发酵醪液以得饮用酒, 原油或煤焦油的粗分等。

有时为了达到较好的分离效果, 在蒸馏釜上装一个分凝器, 如图 6-9 所示。在蒸馏进行时, 釜中所产生的蒸气在分凝器 2 中部分冷凝, 使剩余蒸气中易挥发组分含量再提高, 从而使馏出液中易挥发组分增多。由分凝器冷凝下来的液体直接回流到釜 1 中。控制回流量可以改变馏出液的组成。例如将 $x_{乙醇} = 0.05$ 的乙醇-水溶液进行简单蒸馏, 从相平衡关系可以看出, 馏出液的浓度不大于 $x_{乙醇} = 0.33$; 若增设一个分凝器并保持蒸气在部分冷凝后的温度为 85°C , 则馏出液浓度将提高, 且在较长的