

化学工程手册
第 11 卷

化学工程手册

《化学工程手册》编辑委员会

第 11 篇

蒸 馏

化学工业出版社

78.02-62

化学工程手册

第 11 篇

蒸 馏

《化学工程手册》编辑委员会



化学工业出版社

内 容 提 要

本书是化学工程手册第十一篇《蒸馏》。全书共分14章，包括基本概念，汽液平衡关系，蒸馏过程计算中的独立变量问题，单级平衡计算，二元连续精馏，多元连续精馏，萃取蒸馏及恒沸蒸馏，连续馏分的蒸馏，精密精馏，不稳定过程，盐溶蒸馏，反应蒸馏及蒸馏过程的热力学分析等。本手册简明扼要，计算，设计方法详细、实用。

本书可供化工及有关工业部门的设计、研究人员、工厂技术人员及有关院校师生参考。

2954/34/6

化 学 工 程 手 册

第 11 篇

蒸 馏

《化学工程手册》编辑委员会

编写人	于鸿寿	化工部第六设计院	樊丽秋	化工部教育司
	王世昌	天津大学	孙志发	北京化工学院
	吴锦元	天津大学	余国琮	天津大学
	杨志才	天津大学	成基	化工部北京化工研究院
审校人	余国琮	天津大学		
	萧成基	化工部北京化工研究院		

责任编辑：陈 丽

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092/16印张10³/4字数266千字

1989年10月第1版 1989年10月北京第1次印刷

印 数1—4,630

ISBN 7-5025-0616-0/TQ·355

定 价4.50元

《化学工程手册》总篇目

1. 化工基础数据
2. 化工应用数学
3. 化工热力学
4. 流体流动
5. 搅拌及混合
6. 流体输送机械及驱动装置
7. 传热
8. 传热设备及工业炉
9. 蒸发及结晶
10. 传质
11. 蒸馏
12. 气体吸收
13. 气液传质设备
14. 萃取及浸取
15. 增湿与减湿
16. 干燥
17. 吸附及离子交换
18. 薄膜过程
19. 颗粒及颗粒系统
20. 流态化
21. 气态非均一系分离
22. 液固分离
23. 粉碎、分级及团聚
24. 化学反应工程
25. 化工自动控制
26. 化工系统工程

《化学工程手册》编辑委员会成员

主任

冯伯华 化学工业部

副主任

陈自新 化学工业部橡胶司

苏元复 华东化工学院

汪家鼎 清华大学

李步年 陕西省化工设计院

蔡剑秋 化学工业出版社

委员

卢焕章 中国寰球化学工程公司

区灿棋 中国石油化工总公司

邓颂九 华南工学院

朱亚杰 华东石油学院

朱自强 浙江大学

余国琮 天津大学

时 钧 南京化工学院

沈 复 华东石油学院

吴锡军 南京化学工业公司化工研究院

林纪方 大连工学院

杨友麒 化学工业部计算中心

张洪沅 成都科技大学

张剑秋 北京燕山石油化工公司研究院

郑 焯 上海医药设计院

郭慕孙 中国科学院化工冶金研究所

傅举孚 北京化工学院

萧成基 化学工业部北京化工研究院

第11篇《蒸馏》编审人员

编写人 于鸿寿 化工部第六设计院

王世昌 天津大学

吴锦元 天津大学

杨志才 天津大学

樊丽秋 化工部教育局

孙志发 北京化工学院

余国琮 天津大学

萧成基 化工部北京化工研究院

审校人 余国琮 天津大学

萧成基 化工部北京化工研究院

前 言

化学工程是研究化工类型生产过程共性规律的一门技术科学，是化工类型生产重要的技术和理论基础。化学工程学科的内容主要包括：传递过程原理及化工单元操作；化学反应工程；化工热力学及化工基础数据；化工系统工程学等。研究和掌握化学工程，对于提高化工生产效率和经济效益，加速新技术的开发，提高科研、设计和生产技术水平，有着十分重要的作用。因此，对化学工业来说，化学工程是涉及提高技术水平的主要环节之一。

建国以来，我国的化学工程技术工作逐步发展，已经初步具有一定的基础，并取得了一定的成果。但是，目前国内还缺少一套较为完整实用的化学工程参考资料。编辑出版一套适合国内需要的，具有一定水平的《化学工程手册》，是化工技术工作者多年来的宿愿。早在五十年代和六十年代，国内的化学工程专家就曾酝酿和筹备组织编写《化学工程手册》，一九七五年化学工程设计技术中心站又曾组织讨论过编写计划。今天，在党中央提出加快实现四个现代化宏伟目标的鼓舞下，在化学工业部和中国化工学会的领导下，于一九七八年正式组成《化学工程手册》编委会，经过化工界许多同志的共同努力，《化学工程手册》终于与广大读者见面了。

希望这部手册的出版，将有助于国内的化工技术人员在工作中掌握和运用化学工程的科学技术原理，更好地处理和解决设计、科研和生产中遇到的化工技术问题。

本手册是一本通用性的工作手册。内容以实用为主，兼顾理论；读者对象为具有一定化工专业基础知识的工程技术人员和教学人员；内容取材注意了结合国内的情况和需要，并反映国内工作已取得的成果；对于国外有关的技术及数据，也尽量予以吸收。

根据当前国内的实际情况，计量单位一律采用“米-公斤(力)-秒”工程制(MKFS制)。但是考虑到我国将逐步过渡到采用国际单位制(SI)，除了在第一篇中列出详细的单位换算表外，并在每篇之末加列简明的MKFS制-SI换算表。

参加本手册编写工作的，有全国各有关的设计、科研和高等院校等共二十多个单位，近二百人。此外，还有其它许多单位和人员提供资料或间接参与手册的有关工作。《化学工程手册》编辑委员会负责指导手册工作的开展，研究和确定编审工作中一些原则问题，并负责书稿的最后审定工作。手册编写的日常组织工作，由化工部化学工程设计技术中心站负责。

本手册系按篇分册陆续出版，今后还将定期修订再版并出版合订本。希望广大读者对本手册提出宝贵意见，以便再版时改进。

《化学工程手册》编辑委员会

1979年7月

目 录

11.1 概述	11-1	问题	11-49
11.1.1 基本概念	11-1	11.3.1 相律、自由度、变量	11-49
11.1.2 蒸馏过程的分类	11-1	(1) 相律	11-49
(1) 平衡蒸馏	11-1	(2) 分离系统的自由度	11-49
(2) 间歇蒸馏	11-1	(3) 变量 N_v	11-49
(3) 连续蒸馏	11-1	(4) 约束条件 N_c	11-50
11.2 汽液平衡	11-2	11.3.2 蒸馏系统的变量分析	11-50
11.2.1 平衡常数与相对挥发度	11-2	(1) 普通蒸馏塔	11-50
(1) 平衡关系的表达	11-2	(2) 复杂蒸馏塔	11-51
(2) 平衡常数的搜编	11-3	参考文献	11-51
11.2.2 相平衡关系的热力学	11-3	11.4 单级平衡计算	11-53
(1) 逸度	11-3	11.4.1 多元汽液平衡系统的定义域	11-53
(2) 理想溶液	11-3	11.4.2 泡点及露点计算	11-53
11.2.3 高压汽液平衡的计算	11-5	11.4.3 部分汽化或冷凝过程	11-54
(1) R-K 方程	11-5	11.4.4 液-液部分互溶系统的分层	
(2) S-R-K 方程	11-9	计算	11-55
(3) Z-R-K 方程	11-11	参考文献	11-55
(4) P-R 方程	11-12	11.5 二元连续精馏	11-56
(5) B-W-R 方程	11-14	11.5.1 概述	11-56
(6) B-W-R-S 方程	11-17	11.5.2 物料衡算及操作线方程	11-56
11.2.4 非理想溶液的汽液平衡计算	11-21	11.5.3 M. T. 图解法	11-57
(1) 标准态的选择	11-21	(1) M. T. 图	11-57
(2) 超额自由焓及活度系数的表达		(2) 不同精馏情况在 M. T. 图上	
函数	11-22	的表达	11-58
(3) Van Laar 方程, Margules 方程及		11.5.4 解析法计算	11-61
Wohl 模型	11-23	(1) 简捷法	11-61
(4) 溶解度参数法	11-25	(2) 精确法	11-63
(5) Wilson 方程	11-28	11.5.5 焓-浓图法	11-64
(6) NRTL 方程	11-29	(1) 焓-浓图	11-64
(7) UNIQUAC 模型	11-30	(2) 热平衡、极点、操作线	11-66
(8) UNIFAC 模型	11-31	(3) 焓-浓图上的精馏过程计算	11-68
(9) 含有缔合组分的汽液平衡计算	11-43	(4) 焓-浓图上所表示的其它涵义	11-68
(10) 部分互溶溶液的活度系数关		11.5.6 精馏过程的传质单元数	11-68
系	11-45	(1) 传质单元数	11-68
(11) 汽液平衡关系的热力学一致		(2) 图解积分法	11-69
性检验	11-46	(3) 梯级近似法	11-69
参考文献	11-47	(4) 解析法	11-69
11.3 蒸馏过程计算中的独立变量			

参考文献	11-70
11.6 多元连续精馏	11-71
11.6.1 概述	11-71
11.6.2 物料衡算及热量衡算	11-71
(1) 物料衡算	11-71
(2) 热量衡算	11-72
11.6.3 关键组分及成分分布	11-72
(1) 关键组分	11-72
(2) 成分分布	11-72
11.6.4 最小回流比及最少理论板数	11-73
(1) Fenske法求最少理论板数 N_M	11-73
(2) Underwood法求最小回流比 R_M	11-73
(3) Colburn法求 R_M	11-74
11.6.5 简捷法计算	11-76
(1) 计算步骤	11-76
(2) 例题	11-76
(3) 多侧线塔	11-79
11.6.6 逐板法计算	11-80
(1) Lewis-Matheson法	11-80
(2) Thiele-Geddes法	11-83
11.6.7 三对角矩阵法	11-87
11.6.8 其它方法	11-90
参考文献	11-90
11.7 萃取蒸馏及恒沸蒸馏	11-91
11.7.1 概述	11-91
11.7.2 萃取蒸馏过程	11-91
(1) 流程	11-91
(2) 溶剂与相对挥发度	11-91
(3) 塔内的流量分布与溶剂浓度分布	11-94
11.7.3 萃取蒸馏过程的计算	11-97
(1) 简化法	11-97
(2) 逐板法	11-101
(3) 萃取精馏塔设计特点	11-101
11.7.4 恒沸蒸馏系统	11-102
(1) 流程	11-102
(2) 恒沸蒸馏的分离剂	11-103
11.7.5 恒沸蒸馏过程的计算	11-103
(1) 恒沸组成的计算	11-103
(2) 二元非均相恒沸蒸馏系统的计算	11-105
(3) 三元恒沸蒸馏系统的计算	11-106

参考文献	11-108
11.8 连续馏分的蒸馏	11-110
11.8.1 多组分系统的计算方法	11-110
(1) 基本公式	11-110
(2) 设计步骤	11-112
11.8.2 其它问题	11-112
参考文献	11-112
11.9 精密精馏	11-113
11.9.1 难分离物系及其相对挥发度	11-113
11.9.2 精密精馏过程计算	11-113
(1) 全回流操作与最少理论板数	11-114
(2) 最小回流比与最宜回流比	11-115
(3) 回流比一定时所需的理论板数	11-116
(4) 达到稳态操作所需要的时间	11-122
11.9.3 用于精密精馏塔的高效填料	11-123
参考文献	11-125
11.10 精馏不稳态过程	11-126
11.10.1 概述	11-126
11.10.2 数学模型及开工过程的求解	11-126
(1) 数学模型及边界条件	11-126
(2) 精馏开工过程的求解	11-127
(3) 影响因素与实验结果	11-130
11.10.3 间歇精馏	11-131
(1) 存料可忽略时的间歇精馏	11-132
(2) 存料不可忽略的间歇精馏	11-134
(3) 操作方式的选择	11-135
(4) 投料量与操作周期的选择	11-137
(5) 计算机在间歇精馏上的应用	11-139
11.10.4 控制循环过程	11-140
(1) 概述	11-140
(2) 数学模型	11-141
(3) 实验结果与发展动向	11-142
参考文献	11-142
11.11 盐溶蒸馏	11-144
11.11.1 盐溶效应	11-144
11.11.2 盐溶蒸馏过程的应用	11-144
参考文献	11-144
11.12 反应蒸馏	11-145
11.12.1 特点及应用	11-145

11.12.2 反应蒸馏过程	11-145	(1) 流程及附属设备	11-150
参考文献	11-146	(2) 分子蒸馏器	11-152
11.13 分子蒸馏	11-147	(3) 各种分子蒸馏装置的设计原 则	11-155
11.13.1 概述	11-147	参考文献	11-155
11.13.2 分子蒸馏的原理	11-147	11.14 蒸馏过程的热力学分析	11-157
(1) 分子蒸馏过程及特点	11-147	11.14.1 概述	11-157
(2) 分子平均自由程	11-148	11.14.2 蒸馏过程的净功耗及过程的 不可逆程度	11-159
(3) 分子蒸馏速度	11-149	11.14.3 提高热力学效率、降低能耗 的途径	11-160
(4) 分离因数	11-149	参考文献	11-163
(5) 抽馏曲线	11-150		
11.13.3 分子蒸馏装置及设计原 则	11-150		

11.1 概 述

蒸馏过程是分离液体混合物的一种方法，在石油化工装置中占有重要的地位。一般在化工厂的基建投资中通常占有50~90%的比重。为此了解分离过程，选择、设计和分析分离过程中的各参数是非常重要的。本书主要介绍分离过程的平衡关系及工业上常用的各种蒸馏过程的计算方法。有关蒸馏塔塔型（板式塔、填料塔及其他型式）及结构参数的介绍和计算，在本手册的第13篇《气液传质设备》中另有专门介绍，在本篇中不再重复。

11.1.1 基本概念

蒸馏过程主要利用混合物中各组分的挥发度不同而进行分离。挥发度较高的物质在汽相中的浓度比在液相中的浓度高，故借助于多次的部分汽化及部分冷凝，而达到轻重组分分离之目的。

研究蒸馏过程首先要掌握汽液相平衡关系。即在一定温度和压力下，汽液两相达到平衡状态时其组成之间的关系。汽液平衡关系可以应用热力学的理论和方法进行处理和计算。

对于具体的蒸馏过程设计，除了平衡关系以外，还需要考虑物料衡算及热量衡算的关系。同时还需要应用相律来系统各变量个数之间的关系。应用上述几种平衡关系可建立蒸馏过程的数学模型并进行计算。

11.1.2 蒸馏过程的分类

(1) 平衡蒸馏

平衡蒸馏即为一般闪蒸过程，混合液体加热后，使部分液体汽化，达到初步分离之目的。这种过程称为单级平衡过程，详细内容见(11.4)。

(2) 间歇蒸馏

又称分批蒸馏，用于批量生产某种产品。在一个操作过程中，塔的操作参数（如回流比，或混度）不断改变，以达到取得所需馏份之目的。间歇蒸馏实际上是一种不稳态操作。它可以用一组塔系来分出多个馏份。详见(11.10)。

(3) 连续蒸馏

这是化工生产装置中常用的蒸馏方法。在塔中某一板上连续进料，在塔顶（或塔釜）得到合格产品。操作为稳定的连续过程。详见(11.5或11.6)。

以上是就过程的操作方式来分类的。此外，还可以根据物系的特性来分类，如：精密蒸馏，共沸蒸馏，萃取蒸馏，盐溶蒸馏，反应蒸馏等。

11.2 汽液平衡

汽液平衡关系是蒸馏过程计算的基础,通过汽液平衡关系,研究蒸馏系统的相际组成关系,以及系统的温度、压力等操作参数。

11.2.1 平衡常数与相对挥发度

(1) 平衡关系的表达

表示汽液平衡关系通常有三种方式。一种是直接表示汽相组成 y_i 与液相组成 x_i 之间的关系。可以列表,亦可以用坐标图表示(例如McCabe-Thiele图)。第二种是以平衡常数 K_i 表示, K_i 的定义为:

$$K_i = y_i/x_i \quad (2-1)$$

平衡时必须满足 $\sum y_i/x_i = 1$ 或 $\sum K_i/x_i = 1$ 。

K_i 是温度、压力及组成的函数。

第三种是用相对挥发度 α 表示,如组分 i 对组分 j 的相对挥发度 α_{ij} 定义为:

$$\alpha_{ij} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2-2)$$

对于多组分系统,可任意选定某一组分 j 作为基准,表示系统中各组分的相对挥发度。

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_{1j} = \frac{K_1}{K_j} \\ \alpha_2 &= \alpha_{2j} = \frac{K_2}{K_j} \\ &\vdots \\ \alpha_i &= \alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \\ \alpha_j &= \alpha_{jj} = 1 \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

系统中某一组分的平衡关系 y_i 与 x_i 可用 α_i 表示:

$$y_i = \frac{\alpha_i x_i}{\sum_{l=1}^n \alpha_l x_l} \quad (2-4)$$

$$x_i = \frac{y_i/\alpha_i}{\sum_{l=1}^n y_l/\alpha_l} \quad (2-5)$$

式中 x_i ——液相中 i 组分的摩尔分率;
 y_i ——汽相中 i 组分的摩尔分率;
 K_i ——汽液平衡常数;

α_i —— i 组分的相对挥发度。

(2) 平衡常数的搜编

平衡常数的来源主要由实验预测汽液两相之间的关系，已发表的汽液平衡关系可见各种刊物或专书^[1-3]。当汽液平衡数据不全时，可以根据已有的数据用热力学方法推算得到，也可以用有关物系的官能团结构进行推算^[10]。由实测或推算得到的平衡数据应经过热力学一致性的校验。

11.2.2 相平衡关系的热力学

研究相平衡关系的理论基础是热力学。对此问题有关的基本概念已在手册第3篇《化工热力学》专册中论述。现只就在蒸馏过程计算中所应用的热力学概念加以讨论。

(1) 逸度

任一系统，当在温度 T 及压力 P 下达到平衡时，每一组分在汽相及液相中的逸度相等。

$$f_i^V = f_i^L \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2-6)$$

在恒温下，各组分的逸度与自由焓 G_i 之间，存在如下关系：

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (2-7)$$

式(2-6)及(2-7)是十分重要的关系式，是很多相平衡模型的基础。

现分别就理想系统及非理想系统，研究相平衡关系的表达法。

(2) 理想溶液

(2.1) 拉乌尔定律

组成溶液的各组分在混合前后体积不变，没有混合热（或溶解热），这样的溶液称为理想溶液。理想溶液不限于液相混合物，也可以是气相混合物。

对气相是理想气体，液相是理想溶液的物系，当处于平衡状态时，拉乌尔提出下列关系式：

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (2-8)$$

即溶液上方 i 组分的分压 p_i 与溶液内该组分的摩尔浓度 x_i 成正比。 p_i^0 为纯组分 i 在该温度下的饱和蒸汽压。这就是著名的拉乌尔定律。

理想气体应服从道尔顿分压定律， i 组分的分压 p_i 与系统的压力 P 存在如下关系：

$$p_i = P y_i \quad (2-9)$$

式中 P ——系统压力；

p_i —— i 组分的分压；

y_i ——气相中 i 组分的摩尔分率。

联立式(2-8)与式(2-9)可得到：

$$\begin{aligned} P y_i &= p_i^0 x_i \\ K_i &= y_i / x_i = p_i^0 / P \end{aligned} \quad (2-10)$$

式(2-10)为理想气体与理想溶液系统平衡常数的表达式，这类系统是汽液平衡关系中的一种特例，通常所遇到的系统多为非理想溶液，其平衡关系将在后面详述。

理想气体及理想溶液系统的平衡关系还可以用相对挥发度 α_{ij} 表示，则由式(2-2)可得：

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{p_i^0}{p_j^0} \quad (2-11)$$

由式(2-11)可见理想溶液的平衡常数是温度及压力的函数。又对同一物系， p_i^0/p_j^0 随

温度的变化不很显著, 因此, 在同一塔内, 一般可取一个平均的 α 值进行计算, 这样较为方便。

(2.2) 二元系统

(2.2.1) 用饱和蒸汽压直接计算 (低压系统)

二元系统中, $x_1 + x_2 = 1$ 。因此, 汽液平衡关系可表达如下:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1) \quad (2-12)$$

$$x_1 = \frac{P - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} \quad (2-13)$$

$$y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{p_1^0 x_1}{P} \quad (2-14)$$

取不同的温度间隔, 得出相应的 p_1^0 及 p_2^0 , 即可由式(2-13)及(2-14) 求出各组相应的 x_1 及 y_1 , 作出平衡曲线。

(2.2.2) 用相对挥发度表示

由式(2-2) 可知

$$\alpha = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{x_2}{y_2} = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{(1 - x_1)}{(1 - y_1)} \quad (2-15)$$

上式整理后得到

$$y_1 = \frac{\alpha_1 x_1}{1 + (\alpha - 1) x_1} \quad (2-16)$$

由式(2-16) 可作出平衡曲线。

(2.3) 多元系统

多元系统的汽液平衡关系可以用平衡常数或相对挥发度来表达。用平衡常数法计算时, 需进行试差, 但同时可求得平衡温度。用相对挥发度可以避免试差, 但不能同时求得平衡温度。

(2.3.1) 平衡常数法

当已知液相组成 x_1, x_2, \dots, x_i 时, 可先假设平衡温度, 由式(2-10) 定出各组分的相应的 k_i , 然后看是否能满足下式

$$\sum K_i x_i = 1 \quad (2-17)$$

如不满足, 重新调整温度及 k_i , 使之满足式(2-17) 为止。此时得到的平衡温度为泡点温度。与之相应的汽相组成为:

$$y_i = K_i x_i$$

若已知汽相组成 y_i , 也可以用同样的试差法求得平衡温度。此时所满足的条件应为:

$$\sum y_i / K_i = 1 \quad (2-18)$$

此平衡温度称为露点温度。与之相对应的液相组成为:

$$x_i = y_i / K_i$$

(2.3.2) 相对挥发度法

由液相组成求汽相组成, 可用式

$$v_i = \frac{a_i x_i}{\sum (a_i x_i)} \quad (2-4)$$

由汽相组成求液相组成，可用式

$$x_i = \frac{y_i/a_i}{\sum (y_i/a_i)} \quad (2-5)$$

11.2.3 高压汽液平衡的计算

在高压下，真实气体的 $P-V-T$ 关系需要引入气体的状态方程进行描述，液相也需要进行活度的修正。汽液平衡关系不能再用式 (2-10) 表述，需要引入逸度的概念。在汽液处于平衡的状态下，

$$f_i^g = f_i^l \quad (2-6)$$

气相逸度 f_i^g 可表示如下：

$$f_i^g = \phi_i y_i P \quad (2-19)$$

液相逸度 f_i^l 则表示为：

$$f_i^l = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2-20)$$

在相平衡时：

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2-21)$$

式中 ϕ_i ——组分 i 的逸度系数；

γ_i ——组分 i 在液相中的活度系数；

f_i^0 ——纯组分 i 的逸度；

P ——系统总压力。

由热力学的基本关系，可以求得 ϕ_i 的函数式如下⁽¹¹⁾：

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \left(\frac{f_i}{y_i P} \right) = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2-22)$$

或

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (2-23)$$

上式中 z 为混合物的压缩因子。

由上述两式可见，只要有适用的状态方程，即可计算 ϕ_i 。状态方程的形式极多，本章择要介绍目前在蒸馏计算中较为常用的几种。这些都是使用中经历了较多考验，公认为通用性较强的方程。近年来，国内外学者还不断提出一些新的方程，或者适用于特定场合（例如含氢，或强极性体系等）的一些新模型，限于篇幅，不能一一收入。此外，在早期曾较广泛使用的一些方法（例如会聚压法， $P-T-K$ 图等）近年来由于计算机的普遍化，亦已渐少应用，故本篇亦予割舍，未列入。

(1) $R-K$ 方程

(1.1) $R-K$ 方程的原型⁽¹²⁾

$R-K$ 方程是状态方程中最简单而又效果最好的二元参数方程式，该方程的原型是1949年由 Redlich 及 Kwong 提出。后又有许多学者对其提出一些修正式，提高了它的计算精度及

适用范围。R-K方程的原型表示如下:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2-24)$$

式中, a 、 b 为特性常数。

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2-25)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \quad (2-26)$$

Ω_a 、 Ω_b 为无因次常数。对于纯组分, $\Omega_a = 0.42748$, $\Omega_b = 0.08664$, T_c 及 P_c 分别为临界温度及临界压力。

R-K方程也可用压缩因子 Z 表示:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \frac{h}{1+h} \quad (2-27)$$

式中

$$A^2 = \frac{a}{R^2 T^{2.5}} = 0.4275 \frac{T_c^{2.5}}{P T^{2.5}} \quad (2-28)$$

$$B = \frac{b}{RT} = 0.0867 \frac{T_c}{P T} \quad (2-29)$$

$$h = \frac{BP}{Z} = \frac{b}{V} \quad (2-30)$$

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{6RT^{1.5}} \quad (2-31)$$

将以上诸式代入式(2-27), 整理后得到:

$$Z^3 - Z^2 + BP \left(\frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) Z - \frac{A^2}{B} (BP)^2 = 0 \quad (2-32)$$

式(2-32)是一个三次方程, 该方程可以用迭代法及解析法求根。用解析法求根时, 式(2-32)可写成标准型的三次方程式:

$$Z^3 - Z^2 + qZ - r = 0 \quad (2-33)$$

式中

$$q = BP \left(\frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) \quad (2-34)$$

$$r = \frac{A^2}{B} (BP)^2 \quad (2-35)$$

$$\text{令 } Z = x - \frac{1}{3} \quad (2-36)$$

将式(2-36)代入式(2-33), 整理后得到:

$$x^3 + mx + n = 0 \quad (2-37)$$

式中 $m = q - \frac{1}{3}$ (2-38)

$$n = \frac{q}{3} + r - \frac{2}{27} \quad (2-39)$$

求解过程为, 先由A/B、BP算出q, r, 再求得m, n值, 然后计算 $\left(-\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right)$ 值, 可能出现三种情况:

(a) $\left[\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right] > 0$ 表明只有一个实根。

$$x = \alpha + \beta \quad (2-40)$$

$$\alpha = \left[-\frac{n}{2} + \sqrt{\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}}\right]^{1/3} \quad (2-41)$$

$$\beta = \left[-\frac{n}{2} - \sqrt{\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}}\right]^{1/3} \quad (2-42)$$

$$Z = \alpha + \beta + \frac{1}{3} \quad (2-43)$$

(b) $\left[\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right] = 0$ 表明有三个实根, 且至少有两个根相等。此种情况无意义。

(c) $\left[\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right] < 0$ 表明有三个不相等的实根, 由下式计算:

$$x_k = 2\sqrt{-\frac{m}{3}} \cos\left(\frac{\phi}{3} + k \times 120^\circ\right) \quad (2-44)$$

$$k = 0, 1, 2$$

ϕ 可由下式计算:

$$\cos\phi = \pm \sqrt{\frac{-\frac{n^2}{4}}{1} / \left(-\frac{m^3}{27}\right)} \quad (2-45)$$

当 $n > 0$ 采用负号, $n < 0$ 采用正号。

由 x_k 可求出相应的压缩因子 Z_k :

$$Z_k = x_k + \frac{1}{3} \quad (2-46)$$

(1.2) R-K方程的混合规则

原始R-K方程中的A和B的混合规则如下:

$$A_m = \left(\sum_{i=1}^c y_i A_i^{1/2}\right)^2 \quad (2-47)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^c y_i B_i \quad (2-48)$$

混合物的假临界温度和压力:

$$T_{cm} = \left\{ \frac{\left[\sum_i y_i (T_{ci}^2/P_{ci})^{1/2} \right]^2}{\sum_i y_i (T_{ci}/P_{ci})} \right\} \quad (2-49)$$

$$P_{cm} = \frac{T_{cm}}{\sum_i y_i (T_{ci}/P_{ci})} \quad (2-50)$$

(1.3) R-K方程的热力学函数

由R-K方程可推导得纯组分的逸度系数:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = (Z-1) - \ln(Z-BP) - \frac{A^2}{B} \ln\left(1 + \frac{BP}{Z}\right) \quad (2-51)$$

对混合物:

$$\begin{aligned} \ln\phi_i &= \ln\left(\frac{f_i}{Py_i}\right) \\ &= (Z-1) \frac{B_i}{B_m} - \ln(Z-B_m P) - \frac{A_m^2}{B_m} \ln\left(1 + \frac{BP}{Z}\right) \left(\frac{2A_i}{A_m} - \frac{B_i}{B_m}\right) \end{aligned} \quad (2-51a)$$

等温熵差 ΔS :

$$\frac{S-S^*}{R} = \ln\left(\frac{Z}{P} - B\right) - \frac{A}{2B} \ln(1+h) \quad (2-52)$$

等温焓差 ΔH

$$\frac{H-H^*}{RT} = -\frac{3A^2}{2B} \ln(1+h) + Z-1 \quad (2-53)$$

(1.4) Chao-Seader模型⁽²⁴⁾

Chao (赵广绪) 及Seader在1961年提出了一个汽液平衡计算模型。该模型计算较为便捷, 无需迭代, 且在工程上能获得较为满意的计算结果, 六十年代在世界上被公认为是烃加工系统的最好计算方法之一。七十年代后由于电子计算机的普遍应用, 出现了一批计算复杂的新状态方程, 可同时计算汽液相密度及焓差等。但Chao-Seader模型仍不失为一种方便实用的方法。

该模型实际上以式(2-21)为基础:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i + f_i^L \quad (2-21)$$

$$K_i = \frac{\gamma_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^L}{\phi_i P} = v_i^L \frac{\gamma_i}{\phi_i} \quad (2-54)$$

式中 $v_i^L = f_i^L/P$, 为纯液体*i*在系统条件下的逸度系数。