



高等学校试用教材

化学工程

第二册

上海化工学院 天津大学 浙江大学 编

化学工业出版社

第二册 目 录

第八章 蒸 馏

本章符号说明	1
8-1 概述	2
第一节 双组分理想溶液的汽-液相平衡关系	3
8-2 理想溶液及拉乌尔定律	3
8-3 温度-组成 ($t-x-y$) 图	4
8-4 $x-y$ 图	5
8-5 挥发度及相对挥发度	6
第二节 简单蒸馏	8
8-6 简单蒸馏的原理及其计算	8
第三节 精馏原理	10
8-7 多次部分汽化、部分冷凝	10
8-8 在精馏塔内进行的精馏过程	11
第四节 双组分连续精馏塔的计算	12
8-9 理论塔板的概念及恒摩尔流的假设	13
8-10 精馏段操作线方程	13
8-11 提馏段操作线方程	14
8-12 进料状况的影响	15
8-13 理论塔板数的求法	18
8-14 实际塔板数的确定	25
8-15 填料层高度的计算	26
第五节 回流比的影响及其选择	27
8-16 全回流和最小回流比	27
8-17 回流比的选择	28
第六节 理论塔板数的简捷算法	30
8-18 用吉利兰 (Gilliland) 关联图求理论塔板数	30
第七节 间歇精馏	33
8-19 馏出液浓度恒定的间歇精馏	33
8-20 回流比恒定的间歇精馏	34
第八节 多组分蒸馏	35
8-21 基本概念	35
8-22 多组分系统的汽、液平衡	36
8-23 多组分精馏的物料衡算	44
8-24 逐板计算法求理论塔板数	51
8-25 最小回流比	53
8-26 多组分精馏的简捷算法	55
第九节 恒沸精馏与萃取精馏	57

8-27 双组分非理想溶液和恒沸组成	57
8-28 恒沸精馏(共沸精馏)	58
8-29 萃取精馏	59
8-30 恒沸精馏与萃取精馏的比较	60
参考文献	61
习题	61

第九章 吸 收

本章符号说明	66
9-1 概述	69
第一节 平衡关系	71
9-2 气体在液体中的溶解度	71
9-3 亨利定律	72
9-4 溶剂的选择	74
第二节 传质速率	75
9-5 分子扩散	75
9-6 静止或滞流流体中的分子扩散	77
9-7 扩散系数	80
9-8 湍流流体中的对流扩散	82
9-9 两相间的传质	84
9-10 传质速率方程	85
第三节 吸收塔计算	89
9-11 物料衡算与操作线方程	89
9-12 最小液气比	91
9-13 填料层高度	93
9-14 理论板数	106
9-15 吸收操作的热效应	108
9-16 解吸塔	109
第四节 传质系数	111
9-17 传质系数关联式	111
第五节 多组分吸收与化学吸收	115
9-18 多组分吸收的基本概念	115
9-19 化学吸收的基本概念	116
参考文献	117
习题	117
附录	120

第十章 萃 取

本章符号说明	122
第一节 概述	123
10-1 萃取操作在工业上的应用举例	123
10-2 液-液萃取操作流程	124

10-3 萃取操作的特点	126
第二节 萃取过程的相图	126
10-4 三角形相图中组成的表示法	126
10-5 三角形相图	127
10-6 萃取过程在三角形相图上的表达	131
10-7 在直角坐标上相平衡关系的表示法	133
第三节 影响萃取操作的主要因素	138
10-8 溶剂的选择	138
10-9 操作温度的影响	140
第四节 萃取操作流程与萃取过程的计算	141
10-10 萃取理论级的概念	141
10-11 单级接触萃取流程与计算	141
10-12 多级错流接触萃取流程与计算	144
10-13 多级逆流接触萃取流程与计算	148
10-14 连续逆流萃取塔的计算	155
10-15 萃取剂最小用量	155
10-16 有回流的多级逆流接触萃取流程与计算	157
10-17 双溶剂萃取	161
参考文献	161
习题	161

第十一章 传递过程基础

本章符号说明	164
第一节 动量、热量、质量传递之间的联系	165
11-1 气体分子运动引起的动量、热量、质量传递	165
11-2 流体湍流运动引起的动量、热量、质量传递	168
11-3 雷诺类比	171
11-4 三传类比的进展, j 因子	174
11-5 三传中几个准数的物理意义	180
第二节 传质理论	184
11-6 传质理论概况	184
11-7 渗透-更新模型	187
参考文献	192
习题	193

第十二章 传质设备

本章符号说明	194
第一节 气液传质设备	196
12-1 板式塔	197
一、塔板的结构特点	197
二、塔板水力学	200
三、影响塔板效率的因素分析	213

四、塔板介绍.....	220
五、筛板精馏塔设计计算举例.....	231
12-2 填料塔.....	235
一、填料.....	235
二、填料层内的气液流动特性.....	237
三、填料塔的传质问题和放大效应.....	242
四、填料塔的附属结构.....	244
12-3 气液传质设备的比较和选用.....	247
第二节 液-液萃取设备.....	249
12-4 萃取设备概述和分类.....	249
12-5 萃取设备内的流体流动和传质.....	251
一、分散相的形成和凝聚.....	251
二、液泛.....	251
三、萃取设备内的传质.....	252
四、萃取塔内的返混.....	252
12-6 萃取设备介绍.....	253
12-7 萃取设备选择.....	263
参考文献.....	264
习题.....	264

第十三章 干燥

本章符号说明.....	266
第一节 概述.....	268
13-1 概述.....	268
13-2 对流干燥流程.....	270
第二节 湿空气的性质及湿度图.....	272
13-3 湿空气的性质.....	272
13-4 湿空气的湿度图及其用法.....	278
第三节 干燥器的物料和热量衡算.....	281
13-5 物料衡算.....	282
13-6 热量衡算.....	284
13-7 干燥器出口空气状态的确定.....	286
13-8 干燥器的热效率和干燥效率.....	287
第四节 干燥速率和干燥时间.....	290
13-9 物料中所含湿分的性质.....	290
13-10 干燥速率及其影响因素.....	292
13-11 恒定干燥情况下干燥时间的计算.....	296
第五节 干燥器及其计算.....	297
13-12 气流干燥器.....	298
13-13 气流干燥器的计算.....	300
13-14 沸腾床干燥器.....	306
13-15 卧式多室沸腾床干燥器的计算.....	308

13-16 喷雾干燥器.....	313
13-17 转筒干燥器.....	315
13-18 盘架式干燥器.....	317
13-19 耙式真空干燥器.....	318
13-20 滚筒干燥器.....	319
13-21 冷冻干燥器.....	320
参考文献	320
习题	321

第十四章 计算机应用举例

本章符号说明	322
第一节 概述	323
14-1 概述.....	323
第二节 有关计算方法简介.....	326
14-2 一元方程求根.....	326
14-3 逐次逼近法的收敛性.....	328
14-4 线性代数方程组的消去法求解.....	330
14-5 多元非线性方程组求根.....	334
第三节 串联管路计算	339
14-6 框图.....	339
14-7 源程序.....	342
14-8 标识符和过程含意.....	345
14-9 上机运算说明.....	346
14-10 计算实例.....	347
第四节 多组分系统的泡、露点和部分汽化的计算	347
14-11 数学模型.....	347
14-12 框图.....	349
第五节 用三对角矩阵法计算精馏塔	350
14-13 数学模型.....	351
14-14 框图.....	356
参考资料	358
习题	358

第八章 蒸 馏

本章符号说明

符号	意义	SI单位	工程单位
A	组分 A 的物质质量 式8-31中的系数	kmol	[千克分子]
B	组分 B 的物质质量 式8-31的系数	kmol	[千克分子]
C	式8-31的系数 比热	kJ/kg·K	[千卡/千克·℃]
D	塔顶产品（馏出液）的流率 塔径	kmol/k m	[千克分子/时] [米]
E	全塔效率		
F	原料（进料）流率	kmol/h	[千克分子/时]
f	组分的逸度	kN/m ²	[大气压]或 [千克/米 ²]
G	单位时间内蒸气通过单位空塔 截面积的质量流速	kg/m ² ·h	[千克(质)/米 ² ·时]
HETP	等板当量高度	m	[米]
K	相平衡常数		
L	下降液体的流率	kmol/h	[千克分子/时]
N _T	理论塔板数		
P	组分的饱和蒸气压 系统的压力	kN/m ² kN/m ²	[大气压]或 [毫米汞柱] [大气压]或 [毫米汞柱]
p	组分的分压	kN/m ²	[大气压]或[毫米汞柱]
Q	单位时间内传递的热量	kJ/h	[千卡/时]
q	进料中液相所占的比例		
R	回流比		
r	千摩尔潜热	kJ/kmol	[千卡/千克分子]
T	绝对温度	K	[°K]
t	温度	K	[℃]
V	上升蒸气的流率	kmol/h	[千克分子/时]
v	混合液中组分的挥发度	kN/m ²	[大气压]或[毫米汞柱]
W	塔底产品（釜液）的流率	kmol/h	[千克分子/时]
x	液相中组分的摩尔分率		
y	汽相中组分的摩尔分率		
Z ₀	填料层分段高度	m	[米]

希腊字母

α	相对挥发度		
γ	活度系数		
θ	方程式的根		
μ	粘度	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	$[\text{千克}\cdot\text{秒}/\text{米}^2]$
ρ	密度	kg/m^3	$[\text{千克}\cdot\text{秒}^2/\text{米}^3]$

下标

A	组分 A
	易挥发组分
B	组分 B
	难挥发组分
C	组分 C
	冷凝
D	组分 D
	塔顶产品 (馏出液)
E	组分 E
e	最终
F	进料
h	重关键组分
i	任意组分
j	基准组分
L	液相
l	轻关键组分
m	提馏段理论板的序号
min	最小
N	新的
n	精馏段理论板的序号
P	实际
T	理论的
v	汽相
W	塔底产品 (釜液)

上标

0	纯态
*	平衡状态

8-1 概 述

在石油、化工、轻工等生产过程中，常常需要将原料、中间产物或粗产品中的组成部分进行分离。例如将原油分成汽油、煤油、柴油及重油等馏分作为产品或作为进一步加工的原料。又如聚氯乙烯在聚合前要求单体氯乙烯纯度超过99.9%。以上例子都说明了工业生产中往往要求将混合物分离到指定的纯度。这些分离要求可以采用蒸馏、萃取、吸收等方法来完成，而其中蒸馏是分离均相液态溶液的最常用的方法。

蒸馏利用溶液中各组分蒸气压的差异,或沸点的差异使各组分得到分离。例如在容器中将苯和甲苯的溶液加热使之部分汽化,由于苯的挥发性比甲苯强(即苯的沸点比甲苯低),汽化出来的蒸气中苯的组成(即浓度)必然比原来液体的要高。当汽、液达到平衡后,从容器中将蒸气抽出并使之冷凝,则可得到苯含量高的冷凝液。显然,遗留下的残液中,苯的组成要比原来溶液低,即甲苯组成要比原来溶液高。这样,溶液就得到初步的分离。

图8-1所示为常采用的连续精馏装置流程图。其主要设备为精馏塔,它是由若干层塔板组成的板式塔,有时也用充满填料的填料塔。溶液经预热后(预热器没有画出),由塔的中部引入。因为原料中各组分的沸点不同,沸点低的组分较易汽化而向上升,最后在冷凝器3中冷凝成易挥发组分含量高的液体,一部分作为塔顶产品(又称馏出液),余下的送回塔内作为回流(称为回流液)。沸点高的组分则从蒸气中不断地冷凝到沿各板下流的回流液中,最后从塔底排出的釜液中难挥发组分含量较高。釜液的一部分被引出作为塔底产品,余下的再送入再沸器(或称蒸馏釜)2被加热汽化后又返回塔中。至于溶液在塔内被分离的原理、塔板或填料的作用、达到一定分离程度所需的塔板数或填料高度、回流液的作用以及要求釜液在再沸器中汽化后又返回塔中的道理,将在以后各节中分别讨论。

蒸馏按操作方式可分为简单蒸馏、平衡蒸馏、精馏、特殊精馏等多种方法。按原料中所含组分数目可分成双组分(原料中只含有两个组分,又称二元)蒸馏及多组分(原料中含有三个或更多组分,又称多元)蒸馏。按操作压力则可分为常压蒸馏,加压蒸馏及减压(真空)蒸馏。此外,按操作是否连续又可分为连续蒸馏和间歇蒸馏。本章将着重讨论常压下双组分连续精馏,对其它方法只作适当的介绍。

第一节 双组分理想溶液的汽-液相平衡关系

平衡关系是指溶液与其上方蒸气达到相平衡时,汽、液两相间组成的关系,它是蒸馏的依据。

工业上待分离的溶液很少是双组分的,但某些多组分溶液有时可以按双组分来处理,而且双组分蒸馏的原理是多组分蒸馏的基础。因此,先讨论双组分物系的平衡关系。

8-2 理想溶液及拉乌尔定律

根据溶液中相同分子间和相异分子间作用力的异同,可分为非理想溶液和理想溶液。理想溶液的汽液平衡关系最简单,可表达为

$$p_A = P_A^* x_A \quad (8-1)$$

及

$$p_B = P_B^* x_B = P_B^* (1 - x_A) \quad (8-1a)$$

式中 p_A , p_B ——溶液上方组分A及B的平衡分压;

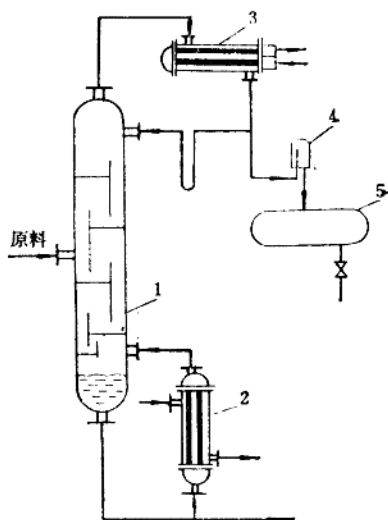


图 8-1 连续精馏装置流程图

1—精馏塔; 2—再沸器; 3—冷凝器;
4—观察罩; 5—馏出液贮槽

P_A^0, P_B^0 ——纯组分 A 及 B 的饱和蒸气压；

x_A, x_B ——溶液中组分 A 及 B 的摩尔分率。

以上二式称为拉乌尔定律，即在一定温度下，溶液上方蒸气中任意组分的分压，等于此纯组分在该温度下的蒸气压乘以它在溶液中的摩尔分率。对于那些由性质相似、分子大小又相近的组分（如甲醇、乙醇；烃类同系物）所组成的溶液很近似于理想溶液。对于非理想溶液的平衡关系可由一些半经验关联式推算^[3]，但主要还是要靠实验测定。

8-3 温度-组成 (t - x - y) 图

蒸馏多在一定外压下进行，而且在操作过程中溶液温度随其组成而变，故恒压下的温度-

组成图（又称 t - x - y 图）对蒸馏过程的分析具有实际意义。苯（易挥发组分）和甲苯（难挥发组分）混合液可视为理想溶液，在 1atm 下，其 t - x - y 图示于图 8-2，它以温度 t 为纵坐标，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率，本章即遵循这一惯例）。图中有两条曲线，下曲线表示平衡时液相组成与温度的关系，称为液相线。上曲线表示平衡时汽相组成与温度的关系，称为汽相线。两条曲线将整个 t - x - y 图分成三个区域，液相线以下代表尚未沸腾的液体，称为液相区。汽相线以上代表过热的蒸气，称为过热蒸气区。被二曲线包围的部分代表汽、液同时存在，称为汽、液共存区。

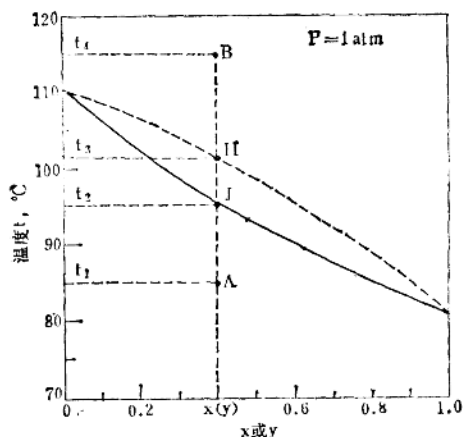


图 8-2 苯-甲苯溶液的 t - x - y 图

若将温度为 t_1 、组成为 x （图中 A 点）的溶液加热，当温度达到 t_2 （J 点）时，溶液开始沸腾，产生第一个气泡，相应的温度称为泡点，故液相线又称泡点曲线。同样，若将温度为 t_4 、组成为 y （B 点）的过热蒸气冷却，当温度达到 t_3 （H 点）时，混合气体开始冷凝产生第一个液滴，相应的温度称为露点，故汽相线又称露点曲线。

t - x - y 关系数据通常由实验测得，对理想溶液可用纯组分的饱和蒸气压数据按拉乌尔定律和道尔顿（Dalton）分压定律计算，如例 8-1 所示。

例 8-1 纯正庚烷（A）和纯正辛烷（B）的饱和蒸气压与温度的关系数据如下：

温度 t ℃	P_A^0 kN/m ²	P_B^0 kN/m ²	温度 t ℃	P_A^0 kN/m ²	P_B^0 kN/m ²	温度 t ℃	P_A^0 kN/m ²	P_B^0 kN/m ²
98.4	101.3	44.4	110	140.0	64.5	120	180.0	86.6
105	125.3	55.6	115	160.0	74.8	125.6	205.3	101.3

根据上表数据作 1atm 下的 t - x - y 图。此溶液可认为服从拉乌尔定律。

解：依上表数据，可算出 1atm (101.3kN/m²) 下正庚烷在液相中和汽相中的组成 x 及 y ，从而可以画出 t - x - y 图。

因溶液服从拉乌尔定律, 故

$$p_A = P_A^0 x_A = P_A^0 x \quad (8-1)$$

$$p_B = P_B^0 x_B = P_B^0 (1 - x) \quad (8-1a)$$

溶液上方蒸气总压 P 等于两组分分压之和, 即

$$P = p_A + p_B = P_A^0 x + P_B^0 (1 - x)$$

解上二式得

$$x = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (a)$$

式中 P —— 溶液上方蒸气总压。

选一温度 t , 就可以查出各组分纯态时相应的蒸气压 P_A^0 及 P_B^0 。由于汽、液平衡过程一般是在恒压下进行的, 总压 P 为定值, 故利用式 (a) 可以算出温度和液相组成的关系, 即标绘泡点线的数据。

当系统总压 P 不大时, 可认为汽相是理想气体, 服从道尔顿分压定律, 即

$$p_A = P y_A = P y$$

将式 8-1 代入上式, 并整理得

$$y = \frac{P_A^0 x}{P} \quad (b)$$

由于总压为常数, 按式 (b) 可求出标绘露点线的数据。

以温度为 105°C 时为例, 计算如下:

$$x = \frac{101.3 - 55.6}{125.3 - 55.6} = 0.656$$

$$y = \frac{125.3 \times 0.656}{101.3} = 0.81$$

其它温度下的计算结果列于下表:

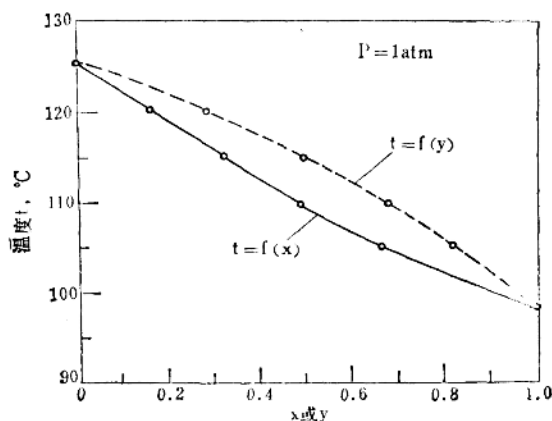
温度 t $^\circ\text{C}$	液相中正庚烷 的摩尔分率 x	汽相中正庚烷 的摩尔分率 y	温度 t $^\circ\text{C}$	液相中正庚烷 的摩尔分率 x	汽相中正庚烷 的摩尔分率 y	温度 t $^\circ\text{C}$	液相中正庚烷 的摩尔分率 x	汽相中正庚烷 的摩尔分率 y
98.4	1.0	1.0	110	0.487	0.673	120	0.157	0.280
105	0.656	0.81	115	0.311	0.491	125.6	0	0

根据以上计算结果, 标绘相应的 t 、 x 、 y 值, 即得如例 8-1 附图所示的 $t-x-y$ 图。

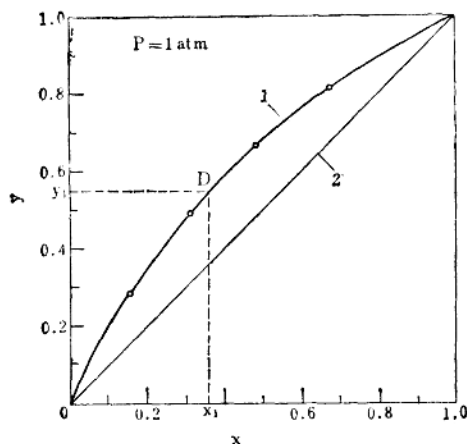
非理想程度不大的溶液的 $t-x-y$ 图形大致与图 8-2 相仿。非理想程度大的溶液会出现恒沸物, 甚至部分或全不互溶。出现恒沸物的 $t-x-y$ 图在后面第九节再讨论。

8-4 $x-y$ 图

蒸馏计算中, 经常要用液相组成 x 与汽相组成 y 的相互关系绘成曲线, 简称 $x-y$ 图。图 8-3 为 1atm 下正庚烷和正辛烷的 $x-y$ 图。图中 D 点表示组成为 x_1 的液相与组成为 y_1 的汽相互成平衡。图中对角线为参考线, 其方程式为 $x = y$ 。对于多数溶液, 达到平衡时, 汽相中易挥发组分的浓度总大于液相的, 故其平衡线位于对角线上方。平衡线离对角线越远, 表示该溶液越易分离。



例 8-1 附图

图 8-3 正庚烷和正辛烷溶液的 $x-y$ 图
1—平衡曲线; 2—对角线

$x-y$ 图可以通过 $t-x-y$ 图作出。图 8-3 就是用例 8-1 附图上相对应的 x 和 y 数据标绘的。

应指出, 总压对 $t-x-y$ 关系的影响较大, 但对 $x-y$ 关系的影响就没有那么大。一般总压变化不超过 30% 时, $x-y$ 关系的变化小于 2%。故当总压变化不大时, 总压对 $x-y$ 关系的影响可以忽略不计, 但对 $t-x-y$ 的影响则不能忽略。

8-5 挥发度及相对挥发度

纯液体的挥发度通常用它的饱和蒸气压来表示。溶液中组分的蒸气压因受另一组分存在的影响要比纯态时为低, 故各组分的挥发度 v 就用它在蒸气中的分压 P 和它在与汽相平衡的液相中摩尔分率 x 之比表示, 即

$$v_A = \frac{P_A}{x_A}; \quad v_B = \frac{P_B}{x_B}$$

溶液中两组分挥发度之比, 称为相对挥发度, 以 α_{A-B} 或 α 表示, 通常以易挥发组分的挥发度为分子, 故

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} \quad (8-2)$$

当压力不大时, 蒸气服从道尔顿分压定律, 式 8-2 可以写成

$$\alpha = \frac{Py_A/x_A}{Py_B/x_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (8-2a)$$

上式能很方便地表示平衡时两组分在汽、液相中的组成关系, 故有时也用式 8-2a 作为

相对挥发度的定义。

对理想溶液，将式8-1代入式8-2，并整理得

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad (8-2b)$$

可见在理想溶液中，相对挥发度等于同温度下纯组分A和纯组分B的饱和蒸气压之比。虽然纯组分饱和蒸气压 P_A^0 及 P_B^0 都随温度而变，但两者比值的变化通常不大。因此当温度变化不大时，可以认为 α 为常数或取其平均值。

对双组分溶液

$$x_B = 1 - x_A, \quad y_B = 1 - y_A$$

将以上关系代入式8-2a，并整理得

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (8-2c)$$

由上式解出 y_A ，并略去下标得

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (8-3)$$

当 α 值为已知时，按式8-3可以由 x （或 y ）算出相平衡时的 y （或 x ）。

若 $\alpha = 1$ ，则由式8-3可以看出 $y = x$ ，因而不能用普通蒸馏方法分离。若 $\alpha > 1$ ，则 $y > x$ 。 α 愈大， y 比 x 大得愈多。故根据溶液相对挥发度的大小，可以评定它用蒸馏方法分离的难易。

例8-2 利用例8-1所给的正庚烷和正辛烷的饱和蒸气压数据，计算不同温度下的相对挥发度。再利用算出的平均相对挥发度求此系统的 x - y 平衡数据，并将计算所得的 x 、 y 数值与例8-1求得的相应数值作比较。

解：因溶液服从拉乌尔定律，相对挥发度可以用式8-2b计算。现以温度为105℃时为例，计算如下

$$\alpha = \frac{125.3}{55.6} = 2.25$$

依此算出各温度下的相对挥发度，列于下表第4栏中。

温度 t ℃	P_A^0 kN/m ²	P_B^0 kN/m ²	相对挥 发度 α	x	例8-1计 算的 y 值	用 α 计算 的 x 值
98.4	101.3	44.4	2.28	1.0	1.0	1.0
105	125.3	55.6	2.25	0.656	0.81	0.805
110	140.3	64.5	2.17	0.487	0.673	0.672
115	160.0	74.8	2.14	0.311	0.491	0.493
120	180.0	86.6	2.08	0.157	0.280	0.287
125.6	205.3	101.3	2.02	0	0	0

按算术平均计算的平均相对挥发度为

$$\bar{\alpha} = \frac{2.28 + 2.25 + 2.17 + 2.14 + 2.08 + 2.02}{6} = 2.16$$

根据算出的 $\bar{\alpha}$ ，用式8-3求出相应的 x 与 y 。为便于和例8-1的结果作比较，即以该例

算出的 x 值, 逐个代入式 8-3 求 y , 例如取 $x = 0.656$, 算得

$$y = \frac{2.16 \times 0.656}{1 + (2.16 - 1) \times 0.656} = 0.805$$

逐点计算结果列于上表最右列中, 所得结果与例 8-1 基本一致。

第二节 简单蒸馏

最古老的蒸馏是使溶液在釜中逐渐汽化, 并将蒸气冷凝即得所需浓度的产品, 其操作方法最简单, 故称为简单蒸馏。下面略述其原理及计算。

8-6 简单蒸馏的原理及其计算

图 8-4 为简单蒸馏装置图, 组成为 x_1 的待分离溶液加到蒸馏釜 1 中逐渐进行汽化, 产生的蒸气不断引入冷凝-冷却器 2 中冷却至一定温度, 馏出液可按不同的组成范围导入容器 3 中。有时在蒸馏釜上方装一分凝器, 如图 8-5 所示, 蒸气在其中部分冷凝, 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。

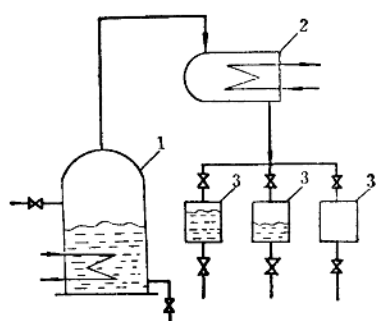


图 8-4 简单蒸馏装置图
1—蒸馏釜; 2—冷凝-冷却器; 3—容器

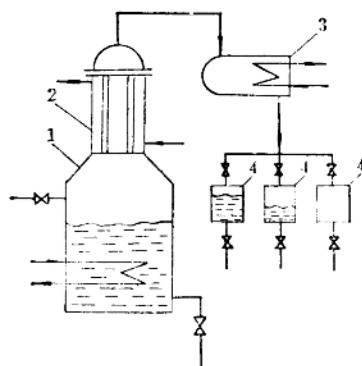


图 8-5 具有分凝器的简单蒸馏装置图
1—蒸馏釜; 2—分凝器; 3—冷凝-冷却器; 4—容器

图 8-4 装置中进入冷凝-冷却器的瞬间蒸气组成（即瞬间馏出液组成），与存留于釜中的液体瞬间组成互成平衡，而进入图 8-5 冷凝-冷却器中的蒸气瞬间组成因在分凝器中又进行了一次部分分离，则不与釜液瞬间组成成平衡。

令: W_1 和 W_2 ——最初和最终的溶液量, kmol;

W ——任一瞬间蒸馏釜中釜液量, kmol;

x_1 和 x_2 ——溶液的最初和最终组成, 摩尔分率;

x ——任一瞬间蒸馏釜中釜液的组成, 摩尔分率;

y ——任一瞬间与釜液成平衡的蒸气组成, 摩尔分率。

设经 $d\tau$ 时间后, 溶液的汽化量为 dW , 则釜液量减少到 $(W-dW)$ 、组成降到 $(x-dx)$ 。

在 $d\tau$ 时间内, 对图 8-4 列出易挥发组分的物料衡算, 得

$$Wx = (W - dW)(x - dx) + ydW$$

整理上式并略去二阶无限小的 $dWdx$ 项, 得

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y-x}$$

将上式积分则得

$$\int_{W_2}^{W_1} \frac{dW}{W} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y-x}$$

即

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y-x} \quad (8-4)$$

式8-4中 x 与 y 的关系通常系由 x - y 平衡曲线表达, 故式8-4须用图解积分法求得, 即以 x 为横坐标, $1/(y-x)$ 为纵坐标, 将 $1/(y-x)$ 与 x 的关系绘成曲线, 则在 x_1 与 x_2 间曲线下的面积即为 $\int_{x_2}^{x_1} dx/(y-x)$, 亦即 $\ln W_1/W_2$ 之值。

当溶液服从拉乌尔定律时, 则 x 和 y 的关系可用式8-3表达, 且相对挥发度 α 可视为常数。将式8-3代入式8-4, 积分后得

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha-1} \left[\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right] \quad (8-5)$$

或

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha-1} \ln \left[\frac{x_1(1-x_2)}{x_2(1-x_1)} \right] + \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \quad (8-6)$$

若式8-6中不用摩尔分率而改用溶液中两组分的摩尔数 A 和 B , 则显然

$$W_1 = A_1 + B_1, \quad W_2 = A_2 + B_2$$

及

$$x_1 = \frac{A_1}{W_1}, \quad x_2 = \frac{A_2}{W_2}$$

将此关系代入式8-5或式8-6, 则得

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \alpha \ln \frac{B_1}{B_2} \quad (8-7)$$

式8-7的优点在于它不但适用于双组分溶液, 还能适用于多组分溶液中任意两个组分。

例8-3 在1atm下用简单蒸馏方法处理含0.5的苯和0.5的甲苯(均为摩尔分率)的混合液。当釜液中苯的摩尔分率达到0.37时, 操作即停止。计算: (1) 馏出液的总组成和(2) 从每100kmol的原料中所获得的馏出液量kmol。苯和甲苯混合溶液服从拉乌尔定律。操作条件下苯对甲苯的相对挥发度平均值 α 为2.47。

解: 苯和甲苯混合溶液服从拉乌尔定律, 故可应用式8-5或式8-6进行计算。式8-5为

$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha-1} \left[\ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right]$$

将已知值代入得

$$\ln \frac{100}{W_2} = \frac{1}{2.47-1} \left[\ln \frac{0.5}{0.37} + 2.47 \times \ln \frac{1-0.37}{1-0.5} \right] = 0.593$$

由此解得

$$W_2 = 55.3 \text{ kmol}$$

从每100kmol原料液中可获得的馏出液总量为

$$W_1 - W_2 = 100 - 55.3 = 44.7 \text{ kmol}$$

故馏出液中苯的组成为

$$x_D = \frac{W_1 x_1 - W_2 x_2}{W_1 - W_2} = \frac{100 \times 0.5 - 44.7 \times 0.37}{44.7} = 0.748 \text{ 摩尔分率}$$

若用式8-7进行计算, 则

$$\begin{aligned} A_1 &= 50 \text{ kmol} \\ A_2 &= 0.37W_2 \text{ kmol} \\ B_1 &= 50 \text{ kmol} \\ B_2 &= 0.63W_2 \text{ kmol} \end{aligned}$$

将以上各值代入式8-7得

$$\ln \frac{50}{0.37W_2} = 2.47 \ln \frac{50}{0.63W_2}$$

或

$$\frac{50}{0.37W_2} = \left[\frac{50}{0.63W_2} \right]^{2.47}$$

简化后得

$$W_2^{1.47} = 364$$

即

$$W_2 = 55.2 \text{ kmol}$$

当不需要将溶液中的各组分完全分离, 或各组分的沸点相差很大时, 可采用简单蒸馏。

第三节 精 馏 原 理

由前例看出, 用简单蒸馏分离混合液不能获得纯度高的产品, 因此就需要采用由多次部分汽化、部分冷凝演变而成的精馏方法来分离混合液, 以获得纯度高的产品。

8-7 多次部分汽化、部分冷凝

在图8-6的t-x-y图中, 若将点A的溶液加热到 t_g (g点)时, 则产生互成平衡的汽液两相, 其组成分别为 y_g (G'点)及 x_g (G点)。若再升温到 t_h (H'点), 溶液即全部汽化, 汽相组成为 y_h , 与最初液相组成 x_F 相同, 液相在消失之前其组成为 x_h 。若再加热到H'点以上 (譬如B点), 蒸气成为过热蒸气, 温度升高而组成不变。

上述加热过程, 自F点向上至H'点以前的阶段, 称为部分汽化过程。若加热到H'点及H'点以上, 则称为全部汽化过程。反之, 如自H'点开始冷凝, 直至F点以前的阶段称为部分冷凝过程。至F点及F点以下, 称为全部冷凝过程。部分冷凝及部分汽化过程, 实际就是溶液的一种分离过程。因为在这个过程中, 可以获得一定数量而且组成有相当差别的汽相和液相, 如图中 $y_g > x_g$ 。若将G'点的汽相和G点的液相分开, 则可得到易挥发组分浓度较高的蒸气和易挥发组分浓度较低的液体。

由图8-6看出, 用上述方法分离A点的溶液, 所得的馏出液, 其组成最高不会超过 y_F (F'点), 而且当汽相组成为 y_F 时, 蒸气量是非常小的。要改善这种情况, 可以将组成为 x_F 的溶液加到如图8-7所示的蒸馏釜1中进行部分汽化, 则产生相互平衡的组成为 y_3 的蒸气和组成为 x_3 的液体。然后将组成为 y_3 的蒸气引入冷凝器2中进行部分冷凝, 则产生新的相互平衡的汽、液相, 其组成分别为 y_2 及 x_2 。再将组成为 y_2 的汽相引入冷凝器3再次进行部分冷凝, 在新的平衡条件下, 获得组成为 y_1 的汽相和组成为 x_1 的液相, 最后将组成为 y_1 的汽相引入全冷凝器4全部冷凝, 获得组成为 x_D (即 y_1)的馏出产品。汽相经过两次部分冷凝, 易挥发组分

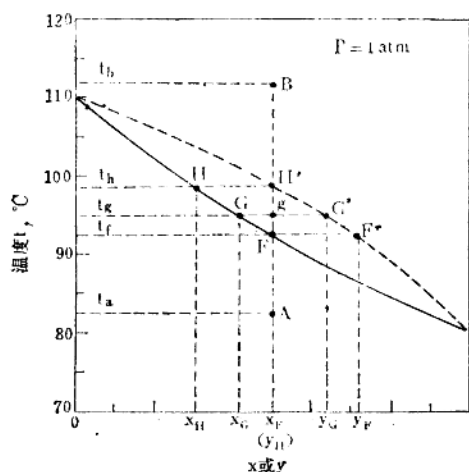
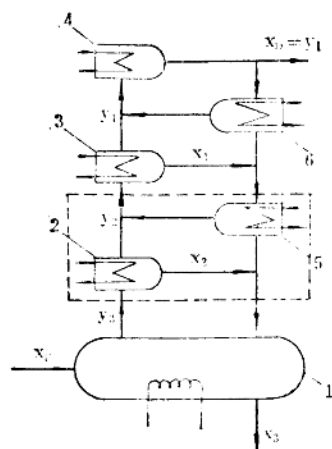
图 8-6 说明蒸馏原理的苯-甲苯 t - x - y 图

图 8-7 多次部分汽化和多次部分冷凝的蒸馏示意图

1—蒸馏釜；2、3—分凝器；4—全凝器；5、6—汽化器

纯度逐次提高，即 $y_1 > y_2 > y_3$ 。显然，汽相若经过次数足够多的部分冷凝，最后可以获得所要求的高纯度产品。但是，由于汽相每经过一次部分冷凝就有一部分蒸气变成液体，若经过多次部分冷凝，最后可能只剩下很少一点作为馏出产品了。为了弥补这一缺陷，可使部分冷凝产生的液体再部分汽化，产生的汽相与原来的汽相相汇合，以补偿因冷凝而减少的量。例如将分凝器 3 中获得的液相送入汽化器 5 进行部分汽化，产生的汽相与进入分凝器 3 的汽相汇合，产生的液相则与分凝器 2 所产生的液相汇合送回蒸馏釜 1 再进行部分汽化。若将汽化器 5 的温度控制得当，能使产生的汽、液相组成等于或接近 y_2 及 x_2 。这样，由于汽相得到补充，进入分凝器 3 的汽相量可以做到几乎等于进入分凝器 2 的汽相量。同理，需将一部分馏出液引入汽化器 6，使其所产生的蒸气补偿分凝器 3 中因冷凝而减少的量。送入汽化器 6 的馏出液称为回流液。

8-8 在精馏塔内进行的精馏过程

图 8-7 所示的精馏方法虽能使产品达到所要求的纯度，但要用很多的分凝器和汽化器，还要消耗很多的冷却水和加热蒸汽，工业上是很不合理、难以实现的。考虑到蒸气在分凝器中部分冷凝时要放出热量，而液体在汽化器中部分汽化时又要吸收热量，若将两者合并起来，使冷凝放出的热量作为汽化所需要的热量，就不但能简化设备，而且也可以节省能量。工业生产中，精馏塔就是依据此原则而设计的。图 8-7 中的分凝器 2 和汽化器 5、分凝器 3 和汽化器 6 合并为如图 8-8 所示的塔板 2 和塔板 3，其最简单的结构是在板上开有许多小孔（称为筛孔）。由全凝器 4 返回塔顶的回流液在板上建立一定的液层后从溢流管 5 逐板向下溢流。由下面来的蒸气通过板上小孔与液体相互接触，蒸气部分冷凝放出的热量使板上液体部分汽化，二者同时进行。从平衡角度来看，两相开始接触时是不平衡的，若以板上的液相组成为参考状况，则与之相接触的汽相中易挥发组分的浓度较平衡时为小，故液相中易挥发的组分将向汽相中转移。同时，汽相中难挥发的组分就向液相中转移，直到两相达到平衡为止。所以，每层塔板上不仅有热量传递，而且还有质量传递（简称传质）。这种汽液两相在