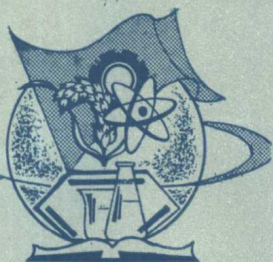


化学工人自学丛书



化工单元操作

液体蒸馏

中国化工学会科普工作委员会组织编写
包丕琴 编

.3

化学工业出版社

化学工人自学丛书

化工单元操作

液体蒸馏

中国化工学会科普工作委员会组织编写

包丕琴 编

化学工业出版社

本书是化学工人自学丛书之一。从比较实用的角度着手，对化工生产中最重要的分离方法——液体蒸馏进行了由浅入深的分析和讨论。内容通俗浅显易懂，对提高有关岗位操作工人的业务水平及操作能力将不无裨益。

全书共分五章：概述，二组分溶液的两相平衡，蒸馏原理，精馏设备和精馏塔的操作。

本书可供化工、石油化工、石油等工业部门的操作工人的自学用书及培训教材。

化学工人自学丛书

化工单元操作

液 体 蒸 馏

中国化工学会科普工作委员会组织编写

包丕琴 编

责任编辑：徐世峰

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版

(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发行

开本787×1092¹/₃₂印张2³/₄字数58千字印数1—3,570

1986年10月北京第1版1986年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3835定价0.47元

《化学工人自学丛书》

出版说明

为了普及化工生产技术知识及理论知识，提高我国化工企业广大工人的科学技术水平，以适应加速实现化学工业现代化的需要，特组织编写出版这套《化学工人自学丛书》。

这套丛书的内容包括化学、化工技术，基础理论以及化工生产工艺和设备，并反映当代新技术、新工艺、新设备、新材料。叙述力求深入浅出，理论联系化工生产实际，便于自学。根据化学工业多行业、多工种的特点，本丛书除分册出版无机化学、有机化学、化工生产原理等基础理论和基础技术读物外，还将陆续出版主要化工生产的工艺操作、主要化工设备机器的安装和检修，生产分析、化工仪表及自动化等方面的图书。

本丛书主要供化工企业具有初中以上文化程度的工人和其他有关人员自学。通过自学，达到或接近中等专业学校毕业的水平。也可作为各化工企业的技工学校教学参考书和考工评级的参考读物；还可供化工中等专科学校教师和学生学习参考。

前 言

提高全国人民的科学文化水平是实现我国社会主义现代化建设的当务之急。化学工业及化工类型生产的操作工，在进行安全教育及熟悉工艺流程与反应条件，能按操作规程于本岗位进行熟练操作后，都必须进一步地具备化工单元操作知识。

化工单元操作是从各种化工生产过程中，将以物理变化为主的处理方法，概括出其共同特点的基本操作。其内容可归纳为：流体流动过程；传热过程；传质过程；机械过程等操作。目前这方面的书籍大都是各级教材，内容侧重于理论和计算。这套化学工人自学丛书中的《化工单元操作》则以具有初中水平的在职操作工为对象，使他们以多年实践经验，结合化工单元操作的理论学习，可提高生产操作水平，而且可应用本岗位的数据，验算设备能力，既能挖潜，又能避免超负荷运转，做到心中有数。

由于我们初次组织编写这类图书，缺点与不妥之处在所难免，希广大读者提出宝贵意见，以便今后再版时修订。

拟出版的这套《化工单元操作》丛书有：《化工计算》、《流体输送》、《传热及换热器》、《蒸馏》、《吸收》、《萃取》、《干燥》、《冷冻》。

目 录

第一章	概述	1
第二章	二组分溶液的沸点-组成图及相平衡图	4
第一节	汽液相平衡的概念	4
第二节	气液相组成的表示方法	6
第三节	道尔顿定律和拉乌尔定律	8
第四节	理想溶液的沸点组成图及相平衡图	11
第五节	非理想溶液沸点组成图及相平衡图	14
第六节	挥发度和相对挥发度	18
第三章	蒸馏原理	22
第一节	在沸点组成图上分析蒸馏原理	22
第二节	全塔物料平衡	28
第三节	理论塔板数的计算	30
第四节	板效率及实际塔板数	39
第五节	进料热状态对理论塔板数的影响	41
第六节	回流比对理论塔板数的影响	49
第七节	精馏装置的热量平衡	54
第四章	精馏设备	60
第一节	蒸馏釜及其加热方式	60
第二节	精馏塔	61
第三节	冷凝、冷却器	68
第五章	精馏塔的操作	70
第一节	精馏塔的开车	70
第二节	精馏塔的操作调节	70
第三节	精馏塔的停车	74
符号说明	76
习题	78
思考题	81

第一章 概 述

在化学工业及石油工业中，多数原料和半成品都是混合物，要想得到较高纯度的物质，就需要分离和精制。蒸馏操作就是混合液分离和精制的重要方法之一。例如从石油中分离出汽油、煤油及其它产品，或从粮食、薯类的发酵液中制酒精，都是采用蒸馏操作来完成的。蒸馏是化学工业和石油工业中应用极为广泛的一种单元操作。

能用蒸馏方法分离的混合物必须是液态的，而且必须有这样一个特点，即混合液中各组分必须具有不同的挥发度。其中挥发度大的组分称为易挥发组分或轻组分，挥发度小的组分称为难挥发组分或重组分。挥发度大沸点就低，挥发度小沸点就高，所以又可分别称为低沸物和高沸物。例如乙醇和水的混合物，乙醇为易挥发组分，当混合液被加热气化时，乙醇比水更易于气化，所以蒸气中乙醇的含量要比混合液中的高，剩余的液体中水的含量要比原混合液中的高（指恒沸点以下时），这样用蒸馏的方法就可从乙醇水溶液中分离出浓度较高的乙醇。

蒸馏方法可以分为简单蒸馏、精馏和特殊精馏。简单蒸馏用于分离要求较低的过程。例如我国民间传统的制酒的蒸馏就属于简单蒸馏。如图 1-1 所示，即小曲酒的立式蒸馏釜图。图中经过发酵后的酒醅送入蒸馏釜 1 中，用间接蒸汽加热管 2 进行加热，产生的蒸汽经气筒 3 引入冷却器 4 和 5 中冷凝，冷凝的酒自接管 6 流出。显然用这种方法得到的酒中

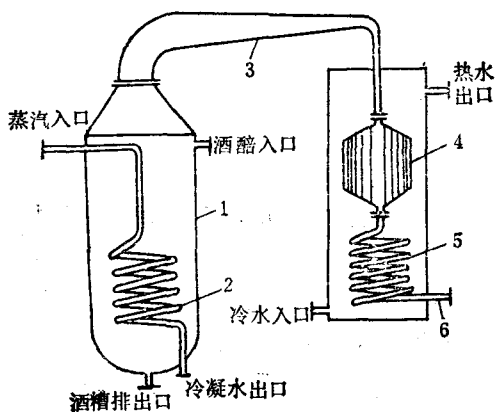


图 1-1 小曲酒的简单蒸馏

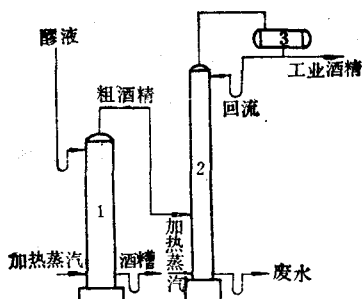


图 1-2 酒精精馏流程简图

乙醇含量不高。如果从发酵液中提取较高浓度的酒精，就要用精馏的方法在精馏塔中进行。酒精生产常见的精馏流程见图1-2。成熟的醪液在醪塔1中除掉酒糟，得到含乙醇50%（容量）的粗酒精，进入精馏塔2中。精馏塔中装有很多层塔板，进料位置的塔板叫进料板，其上段叫精馏段，其下段叫提馏段。塔底用直接蒸汽加热，酒精蒸气从塔顶部进入冷

凝器3中冷凝，冷凝液的一部分作为回流液流回塔内，另一部分就是产品酒精，其中乙醇含量可达95%（容量）左右，操作是连续进行的。特殊精馏则用于普通蒸馏方法无法分离的一些特殊溶液。

根据操作压力不同，蒸馏还可分为常压蒸馏、加压蒸馏和真空（减压）蒸馏。常压蒸馏一般用于分离常压下沸点在30~150℃间的不易分解的混合液。对常压下是气态的混合物，例如空气，要分离其不同组分就需加压冷冻使其变为液态才能蒸馏，即用加压蒸馏。有些沸点很高或在沸点下易分解或变质的溶液，如粗苯酚混合液中的苯酚在常压下沸点为181℃，在此温度下苯酚易氧化和树脂化，所以须在减压下使其沸点下降才能进行蒸馏，这就要用真空（减压）蒸馏。

进行蒸馏的混合液，若是由二个组分混合的，称为二组分混合液，或称二元溶液；若是由三个以上组分混合的，则称为多组分混合液或称多元溶液。

精馏过程按生产方式的不同而分为间歇式和连续式。间歇精馏是在简单蒸馏釜上加一段精馏塔，并供给回流，因此可以提高馏出液浓度。但由于是间歇生产，属于不稳定操作，仍不能分离出纯的组分，只能用于初步分离。

本书重点讨论二组分混合液的连续精馏过程，介绍精馏过程的基本原理以及设计和操作的基本知识。

第二章 二组分溶液的沸点-组成图 及相平衡图

第一节 汽液相平衡的概念

为了介绍精馏原理，要先讨论混合液的一些性质，首先要谈到相平衡的问题。我们把体系内部物理性质和化学性质完全均匀一致的部分称为“相”。相与相之间在一定条件下有明显的分界面如水和冰在一起，水是液体，冰是固体，它们的密度不同，彼此有明显的分界面，我们称水为液相，冰为固相。又如水和油在一起，彼此不互溶，形成两层，即水层和油层，它们的物理化学性质都不同，彼此也有明显的分界面，我们称之为两个液相。在一个容器中盛水，水和其上方的水蒸汽也是具有不同物理性质彼此有明显界面的两相。蒸馏过程中的混合液，虽然是多组分的，但不同组分的液体没有分界面，它们是一个液相，混合液上方的蒸气与液体有明显的分界面，它们是气相，气相中虽然有多组分，但它们彼此间没有分界面，所以是一个气相。

以水和水蒸汽两相为例，谈谈它们的相平衡。试在恒温下把水放在一个没有其它气体的密闭容器中，水的分子会从水中跑到水面上的空间成为水蒸汽，水蒸汽中的分子也会返回到水中。开始时，从水中跑到水蒸汽中的分子数多于从水蒸汽中返回到水中的分子数，这时水不断汽化，水蒸汽的压强渐渐增加，如图 2-1(a) 所示。气化一段时间后会出现这

样一种情况，即在单位时间内从水中跑到水蒸汽中的分子数等于从水蒸汽中返回到水中的分子数，如图 2-1(b) 所示。这时水和水蒸汽达到了动平衡状态，这种动平衡状态就叫作水和水蒸汽的汽液相平衡状态。达到相平衡时的蒸气称为饱和蒸气，饱和蒸气所显示出来的压强叫饱和蒸气压，有时简称为蒸气压。

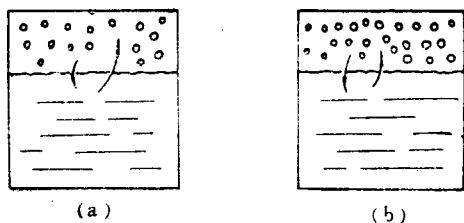


图 2-1 汽-液相平衡示意图

饱和蒸气压是物质的一个重要性质，它取决于物质的性质和温度。表 2-1 列出几种物质的饱和蒸气压数据。在相同温度下，不同物质的饱和蒸气压是不同的，例如表 2-1 中在 20℃ 时乙烯的饱和蒸气压最高，以后依次为丁二烯、苯、水、苯乙烯和苯酚。通常对纯物质而言，饱和蒸气压大，挥发度就大，所以表 2-1 中的物质中乙烯最易挥发，苯酚最难挥发。对同一物质而言，温度愈高，饱和蒸气压愈大，即提高温度从液相中跑到气相中的分子数也越多。这在表 2-1 中也可看出。

当液体的饱和蒸气压等于外界大气压力时，液体就会沸腾。此时的温度称为液体在这个外界压力下的沸点。所以，外压增加时，沸点上升，外压降低时，沸点下降。

当液体为混合物时，在一定温度下也具有一定的蒸气

表 2-1 几种物质的饱和蒸气压

温 度 ℃	饱和蒸气压, 毫米汞柱					
	水	乙烯	丁二烯	苯乙烯	苯酚	苯
-20	0.77	109000	387	—	—	6
0	4.58	306050	927	1.28	0.10	26.50
20	17.53	439280	1738.64	4.79	0.40	74.70
40	55.35	—	3090.3	14.86	1.85	182.7
60	149.40	—	5168	38.95	5.90	391.7
80	355.0	—	8208	90.70	16.90	757.6
100	760	—	—	190.60	42.65	1344

压。设混合液是由 A 和 B 两个组分互溶的, 当达到相平衡时, 混合液液面上的蒸气压是由 A 和 B 组分的蒸气混合物所显示的压强 P , 它等于 A 组分的蒸气压 P_A 和 B 组分的蒸气压

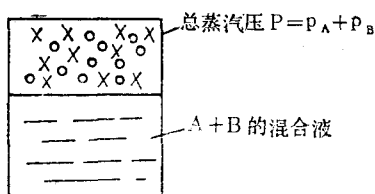


图 2-2 混合液的汽液平衡示意图

P_B 之和。见图 2-2。而混合液面上各组分分压的大小, 与自身纯态时的饱和蒸气压、混合液中各组分的含量多少及组分子间结合力大小有

关。其具体计算将在后面介绍。

第二节 气液相组成的表示方法

混合气体或混合液体中, 各组分的组成表示方法很多, 在蒸馏计算中常用重量百分数和分子百分数, 本节中只介绍这两种表示方法。

重量百分数是指每一公斤混合物中, 所含该组分的公斤

数。如用 G 表示混合物的总重量，而用 G_A 和 G_B 分别表示混合物中所含 A、B 组分的重量，即 $G = G_A + G_B$ ，则 A、B 组分的重量百分数 a_A 和 a_B 分别为：

$$a_A = \frac{G_A}{G}, \quad a_B = \frac{G_B}{G}$$

分子百分数是指每一公斤分子混合物中，所含该组分的公斤分子数。如用 n 表示混合物总的公斤分子数，用 n_A 和 n_B 分别表示 A 和 B 组分的公斤分子数，即 $n = n_A + n_B$ ，则 A、B 组分的分子百分数 x_A 和 x_B 分别为：

$$x_A = \frac{n_A}{n}, \quad x_B = \frac{n_B}{n}$$

用 M_A 和 M_B 表示 A、B 组分的分子量时，则 $n_A = \frac{G_A}{M_A}$ ，
 $n_B = \frac{G_B}{M_B}$ ，因此 $n = n_A + n_B = \frac{G_A}{M_A} + \frac{G_B}{M_B}$ 。所以可以得出分子百分数与重量百分数之间的换算式为：

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{\frac{G_A}{M_A}}{\frac{G_A}{M_A} + \frac{G_B}{M_B}} = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\frac{a_A}{M_A} + \frac{a_B}{M_B}} \quad (2-1)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{\frac{G_B}{M_B}}{\frac{G_A}{M_A} + \frac{G_B}{M_B}} = \frac{\frac{a_B}{M_B}}{\frac{a_A}{M_A} + \frac{a_B}{M_B}} \quad (2-2)$$

习惯上，液相的分子百分数用 x 表示，气相的分子百分数用 y 表示。

对二组分混合物而言，二组分分子百分数之和等于 1，即 $x_A + x_B = 1$ 。

第三节 道尔顿定律和拉乌尔定律

蒸馏过程处理的都是液体和气体，为了研究的方便，引入了理想气体和理想溶液这两种概念。首先讨论气体。实际气体的分子占有一定的体积并且分子与分子间具有一定的作用力。如果假定气体分子不占有体积并忽略分子间的作用力，这种气体就称为理想气体。在温度不很低、压力不很高的情况下，可以将实际气体看成理想气体。如果把A、B两种不同气体放入一个容器内，它们是可以完全混合在一起的，混合气体的分子对器壁施加以压力，称为总压力或总压P。其中A、B气体分子分别对器壁的压力称为A的分压 p_A 和B的分压 p_B 。道尔顿定律指出，对理想气体而言，混合气体的总压等于各组分气体分压之和，即

$$P = p_A + p_B \quad (2-3)$$

而混合气体中每种气体的分压等于混合气体的总压乘以该气体在混合气体中所占的分子百分数。例如对A组分来说，其分压为：

$$p_A = P \cdot y_A \quad (2-4)$$

对B组分来说，其分压为：

$$p_B = P \cdot y_B \quad (2-5)$$

式中 p_A 、 p_B ——分别为气体中A组分和B组分的分压；

y_A 、 y_B ——分别为A组分和B组分在混合气体中所占的分子百分数。

对于混合液体，为了研究方便也提出理想溶液这一假定。在理想溶液中，同一组分的分子之间和不同组分的分子间的吸引力基本上相同。如以 a_{AA} 、 a_{BB} 和 a_{AB} 分别表示A组分分子间、B组分分子间和A、B两组分分子间的吸引力，对

理想溶液则 $a_{AA} = a_{BB} = a_{AB}$ 。在理想溶液中，A或B的分子受到周围分子的吸引力与纯组分时一样，它们的平均挥发能力也与纯组分时一样，只是由于溶液中A、B分子各占一部分，所以从溶液中跑到气相中的机会比纯组分时减少了而已。因此在达到平衡时，溶液上方A、B组分的分压分别比它纯态时的饱和蒸气压低，其值可由拉乌尔定律求得。

拉乌尔定律是表达气相中的组成（用分压表示）与液相中组成（用分子百分数表示）之间关系的。它指出，理想溶液在一定的温度下，达到气液相平衡时，溶液上方气相中任意组分所产生的分压等于这个组分在相同温度下的饱和蒸气压乘以该组分在液相中的分子百分数，对A组分来说，即为：

$$p_A = P_A^{\circ} \cdot x_A \quad (2-6)$$

式中 P_A° ——相同温度下纯组分A的饱和蒸气压，毫米汞柱或大气压。

对B组分来说，即为：

$$p_B = P_B^{\circ} \cdot x_B \quad (2-7)$$

式中 P_B° ——相同温度下纯组分B的饱和蒸气压，毫米汞柱或大气压。

由以上二式可知，任意组分在气相中所产生的分压大小与该组分的饱和蒸气压及其在液相中的分子百分数有关。表2-1中已表明，各种物质在温度一定时，其饱和蒸气压是一定的，所以，在一定的温度下，组分的分压与该组分在液相中的分子百分数成正比。

已知平衡时溶液上方的蒸气总压 P ，等于A组分和B组分的分压之和，利用式(2-6)、(2-7)即得：

$$P = p_A + p_B = P_A^{\circ} \cdot x_A + P_B^{\circ} \cdot x_B$$

而 $x_A + x_B = 1$ ，所以可得：

$$x_A = \frac{P - P_B^\circ}{P_A^\circ - P_B^\circ} \quad (2-8)$$

即液相中的组分分子百分数可以由气相总压及两组分的饱和蒸气压来计算。

根据道尔顿定律知，在气相中某组分的分压等于总压和该组分在气相中分子百分数的乘积，利用式 (2-4) 和式 (2-6) 可得：

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^\circ \cdot x_A}{P} \quad (2-9)$$

苯-甲苯混合液常压下汽-液相平衡组成表

沸 点 ℃	饱和蒸气压, 毫米汞柱		$x_A = \frac{P - P_B^\circ}{P_A^\circ - P_B^\circ}$	$y_A = \frac{P_A^\circ \cdot x_A}{P}$
	P_A°	P_B°		
80.2	760	300	$\frac{760-300}{760-300} = 1$	$\frac{760 \times 1}{760} = 1$
84.0	852	333	$\frac{760-333}{852-333} = 0.823$	$\frac{852 \times 0.823}{760} = 0.925$
88.0	957	379.5	$\frac{760-379.5}{957-379.5} = 0.659$	$\frac{957 \times 0.659}{760} = 0.830$
92.0	1078	432	$\frac{760-432}{1078-432} = 0.508$	$\frac{1078 \times 0.508}{760} = 0.720$
96.0	1204	492.5	$\frac{760-492.5}{1204-492.5} = 0.376$	$\frac{1204 \times 0.376}{760} = 0.596$
100.0	1344	559	$\frac{760-559}{1344-559} = 0.256$	$\frac{1344 \times 0.256}{760} = 0.453$
104.0	1495	625	$\frac{760-625}{1495-625} = 0.155$	$\frac{1495 \times 0.155}{760} = 0.304$
108.0	1659	704.5	$\frac{760-704.5}{1659-704.5} = 0.058$	$\frac{1659 \times 0.058}{760} = 0.128$
110.4	1748	760	$\frac{760-760}{1748-760} = 0$	$\frac{1748 \times 0}{760} = 0$

即得到了A组分的液相分子百分数与气相分子百分数的关系。

通常蒸馏操作是在恒压下进行的，所以对于给定的物料式(2-8)和式(2-9)中的总压 P 为一定值。当给定一个温度 t ，即可查出该温度下组分的饱和蒸气压 P_A^s 和 P_B^s ，代入式(2-8)即可求出 x_A ，然后用式(2-9)即可求出与 x_A 相平衡时的气相组成 y_A 。下面我们以A表示易挥发组分，以B表示难挥发组分。

例 2-1 计算苯(A组分)和甲苯(B组分)混合液在常压下的气液相平衡组成。

解 选择从苯沸点 80.2°C 到甲苯沸点 110.4°C 之间的几个温度值，然后查出苯、甲苯在该温度下的饱和蒸气压，利用式(2-8)(2-9)进行计算。计算结果列于上表中。

第四节 理想溶液的沸点组成图及相平衡图

将例2-1的表中的数据绘成图线，即可得苯与甲苯在常压下的沸点-组成图，即 $t-x-y$ 图。见图2-3，此图以沸点为纵坐标，液相及气相中易挥发组分的分子百分数为横坐标。图中曲线1表示常压下液相组成与混合液开始沸腾的温度之间的关系，称为液相线。混合液开始沸腾的温

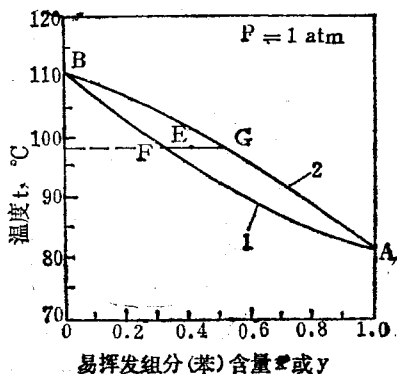


图 2-3 苯、甲苯混合液的沸点组成