

蒸馏基本原理与操作

张正端 邵洪福 编

燃料化学工业出版社

81.176
549

蒸馏基本原理与操作

張正端 邵洪福 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了蒸馏的有关理论知识、工业生产中常用的蒸馏方法和工艺操作过程；介绍了蒸馏釜、精馏塔、冷却冷凝器等常用蒸馏设备的结构、性能和使用范围以及蒸馏流程选择的原则等。

本书以实用为主，避免了烦琐的数学推导，语言通俗易懂，供从事蒸馏生产操作的工人和技术人员参考。

蒸馏基本原理与操作

张正端 邵洪福 编

*

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

张家口地区印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{3/4}$

字数 66 千字 印数 27,201—35,450

1973年6月第1版 1975年1月第2次印刷

书号15063·2021(化-113) 定价0.30元

毛 主 席 语 录

有书本知識的人向实际方面发展，然后才可以不停止在书本上，才可以不犯教条主义的錯誤。有工作經驗的人，要向理論方面学习，要认真讀書，然后才可以使經驗帶上条理性、綜合性，上升成为理論，然后才可以不把局部經驗誤认为即是普遍真理，才可不犯經驗主义的錯誤。

前 言

在无产阶级文化大革命的胜利推动下，我国工业战线上，革命生产形势一派大好。化学和石油工业也和其他工业一样，发展很快，并取得了巨大的成就。

随着化学和石油工业的飞速发展，作为化学和石油工业生产中的分离液体混合物的蒸馏操作过程，就显得十分重要。无论石油工业中从石油里面分离有实用价值的汽油、煤油及其他各种产品；从炼焦工业中的焦油分离得到纯的苯、甲苯和二甲苯等；或是发酵制得的乙醇稀溶液的提浓，以致于制取无水乙醇，都需要借助蒸馏的方法来完成。许多化学工业产品，特别是有机化学工业产品，只有经过蒸馏提纯才有实用价值。因此蒸馏操作过程广泛应用于化学和石油工业中。据统计，在石油炼厂中，蒸馏设备要占工厂投资额的10~20%，可见蒸馏过程的重要性。

蒸馏是使液体混合物分离为纯组分产物的重要方法。蒸馏操作进行的好坏，直接影响到产品质量，因此，学习和掌握蒸馏操作对提高产品质量和产量，具有十分重要的意义。为适应我国化学和石油工业飞速发展的需要，和满足广大工农兵读者的要求，我们根据工作中的一些体会，试编写了这本小册子。

遵照伟大领袖毛主席“在普及的基础上提高”的教导，本书以实用为主，避免了烦琐的数学推导，通俗地介绍了蒸馏的原理和操作。它可供从事蒸馏生产的操作人员参考。

在编写过程中，我们得到了太原化工厂商宝富同志、太原工学院栾菲同志的多次热情鼓励和具体指导。此外，还有孙怀安、霍传芳、杨旭东、俞伯范等同志给我们提了不少宝贵意见，于此一并致谢。

由于我们水平所限，实际经验不足，缺点和错误一定在所难免，恳切期望广大读者批评指正。

编 者

一九七二年九月于太原

目 录

前言

第一章 基本知識	1
第一节 物质的蒸气压	1
第二节 相的概念	4
第三节 理想气体与真实气体	6
第四节 理想溶液与真实溶液	6
第五节 拉乌尔定律	7
第六节 道尔顿定律	8
第七节 温度的概念	11
第八节 压力的概念	11
第二章 二元组分混合液的气液平衡和蒸馏原理	14
第一节 沸点-组成图	14
一、依实验数据绘制	15
二、计算方法	15
第二节 蒸馏原理	21
一、理想混合液的沸点-组成图	21
二、对于拉乌尔定律具有正偏差和具有负偏差的混合液的 沸点-组成图	25
第三节 挥发度和相对挥发度	27
一、挥发度	27
二、相对挥发度	28
第三章 蒸馏方法及其工艺操作过程	30
第一节 简单蒸馏	31
第二节 精馏	32

31835

一、间歇精馏.....	32
二、连续精馏.....	38
第三节 特殊蒸馏	42
一、共沸蒸馏.....	42
二、萃取蒸馏.....	46
三、水蒸汽蒸馏.....	49
四、分子蒸馏.....	52
第四章 蒸馏设备	53
第一节 蒸馏釜(锅)及其加热方式	53
一、蒸馏釜(锅).....	53
二、蒸馏釜的加热方式.....	54
第二节 精馏塔.....	60
一、泡罩塔.....	60
二、筛板塔.....	65
三、填料塔.....	67
四、浮阀塔.....	73
五、泡沫塔.....	75
六、乳化塔.....	77
七、冷凝蒸出塔.....	79
第三节 冷凝和冷却器——热交换器.....	82
一、冷凝冷却器的种类和选用原则.....	82
二、热交换器的操作管理和冷却剂.....	91
三、热冷流体在热交换器中的流动方向.....	93
第五章 蒸馏流程选择的原則.....	100
第六章 蒸馏操作一例.....	102
第一节 蒸馏流程的选择	102
一、原料及产品.....	102
二、蒸馏流程的选定.....	102
第二节 蒸馏生产操作	103
一、蒸馏流程.....	103
二、开车前的准备工作.....	104

三、加料开车.....	105
四、蒸馏过程中的正常操作.....	106
五、蒸馏停车.....	107
六、物料的输送.....	107
第三节 常见不正常情况及其处理.....	108
一、蒸馏系统真空度不高.....	108
二、釜内温度过低.....	108
三、蒸出馏分或成品不合格.....	109
第四节 蒸馏过程中成品收率的计算	109

第一章 基本知識

第一节 物质的蒸气压

房间里，汽油桶的盖子打开了，就会有汽油的臭味。浸有敌敌畏的棉花球悬挂在房间里，飞舞的苍蝇、蚊子虽未触及棉花球，却会坠地而死。类似这样的现象在日常生活中是很多的。这是为什么呢？原来是房间里有挥发逃逸的汽油分子和敌敌畏分子的缘故。

任何物质（气体、液体和固体）的分子都有向周围空间挥发逃逸的倾向，这是所有物质的本性。不同的物质在一定温度下挥发逃逸的能力是不同的。比如，将一瓶汽油和一瓶水置于一定温度之下，瓶中的汽油就比水干得快。物质挥发到周围空间的分子，由于环境的影响同样有返回来的倾向。例如，在一定温度下，把一液态物质放在封闭容器中，由于飞去的分子与分子之间，飞出的分子与液面或器壁之间相互碰撞，使一部分蒸气分子又返回到液体中。因此，在同一时间内，一部分液态分子飞入周围空间变成气体，另一部分气态分子又飞入液面而变成液体（如图 1 所示）。在开始一段时间，变成气体的分子多于变

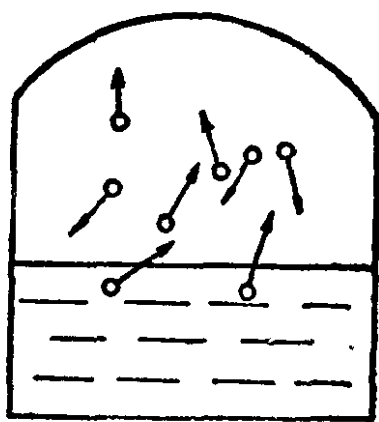


图 1 气—液平衡示意图

成液体的分子，随着气体分子的不断增加，飞回到液体中的分子数也不断增多，到了某一时间，当飞离液面的分子数与飞回到液面的分子数恰好相等，换句话说，即如果在任一时间里，气体（或称气相）中的分子数不再增多，液体（或称液相）中的分子数也不再减少时，容器中的液体与液面上的蒸气就建立了平衡，这是一种动态平衡。容器内出现的气相和液相之间的这种动态平衡，称为气液相平衡，或简称气液平衡。在气液平衡时，液体上面的蒸气称为饱和蒸气，饱和蒸气所显示出来的压力，称为饱和蒸气压，亦简称蒸气压。同一种液体在不同的温度下有不同的蒸气压，且随温度升高而增大。表 1 是几种液体在不同温度下的饱和蒸气压。

表 1 几种液体的饱和蒸气压

蒸气压 (mmHg) 温度 (°C)	几种液体	水	苯	乙 醚	汞
-20		0.77	6	68.9	—
0		4.58	26.5	184.4	0.0002
20		17.53	74.7	433	0.0013
40		55.32	182.7	907	0.0064
60		149.4	391.7	1725	0.0265
80		355.1	757.6	3020	0.0920
100		760.0	—	—	0.2793

饱和蒸气压是液体的一项极为重要的性质，液体所表现出的某些性质都和它的饱和蒸气压有关。今后会经常遇到它。

当液体的饱和蒸气压相等于外部环境的大气压时，液体就会沸腾，此时的温度称为该液体的沸点。在一定外压下各种液体具有一定的沸点，外压增大，沸点升高；外压减低，

沸点下降。如水处在外压为一大气压（即760毫米汞柱）下，沸点为 100°C 。太原地区的大气压（即外压）约为700毫米汞柱，水的沸点就降低到约为 98°C 。昆明地区大气压（即外压）约为600毫米汞柱，则水的沸点更低，约为 93.5°C 。

当液体为混合物时，在一定温度下也具有一定的蒸气压。设混合液为A和B两种物质互溶而成，这时混合液中A物质分子和B物质分子的挥发逃逸，就不象它们各自单独存在时自由。A物质的存在会降低B物质的分子向外挥发逃逸的能力，从而使其蒸气压降低，反之亦然。所以，混合液的液面上的蒸气总压力是A物质分子的蒸气压（或称A组分的分压）和B物质分子的蒸气压（或称B组分的分压）之和。混合溶液的这一现象可用图2和图3说明。

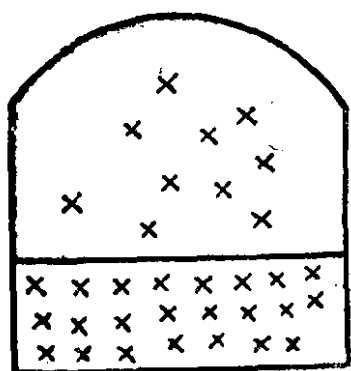


图2 A物质单独存在时的气液平衡

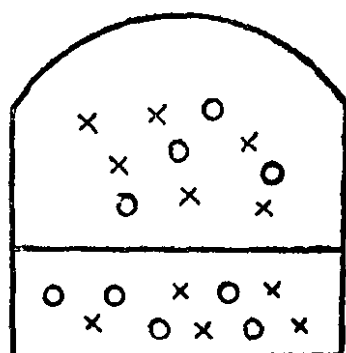


图3 A、B两物质互溶时的气液平衡

x——代表A物质组分分子
○——代表B物质组分分子

图2表示纯组分A所形成的气液平衡。此时假定挥发于空间的A分子是十个，那么这十个分子所产生的压力即为A物质的蒸气压。

图3表示A、B两种物质互溶的混合液。假定A物质的

分子挥发逃逸的能力大于B物质，当达到气液平衡时，气相中就同时存在着A、B两种物质的分子。如果气相的压力也是由十个分子运动产生的，它却是A、B两种物质的分子共同运动的结果。所以，混合液上面的蒸气总压力等于A、B两物质的分子产生的分压之和。图3表示总压力是由六个A物质的分子和四个B物质的分子所造成的。

通过上述讨论可以看出，挥发逃逸能力大的物质，沸点低，它在气相中的分子比例就大于它在液相中的分子比例，如表2中氨在气相中的克分子浓度为1.56，大于氨在液相中的1.25克分子浓度。反之，蒸气压小的物质，其沸点高，其在气相中的分子比例就小于在液相中的分子比例。比如，在表2中，水在气相中的克分子浓度为3.53，小于它在液相中的克分子浓度（5.44）。因此，氨和水的溶液（不考虑氨和水的化学反应）可以通过气化—冷凝使氨提浓。蒸馏就是利用各种物质在同一温度下具有不同蒸气压的性质，使混合物分离提纯的。下面在讨论蒸馏原理时，就是以液体混合物的气液平衡为基础进行的。

表2 氨和水的互溶混合液在93℃时的蒸气压和气液平衡组成

溶 液 组 成 (克分子浓度)		总 压 $p_{\text{总}}$ (毫米汞柱)	氨的分压 p_{NH_3} (毫米汞柱)	水的分压 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (毫米汞柱)	气相组成(克分子浓度)	
NH ₃ (氨)	H ₂ O(水)				NH ₃ (氨)	H ₂ O(水)
1.25	5.44	788	218	570	1.56	3.53

第二节 相 的 概 念

在第一节中我们提到气相、液相及气液相平衡，那么，这个“相”是什么意思呢？平常我们可以看到，蒸汽冷却就

会变成水，水冷却生成冰。我们把蒸汽这个气态称为气相，液态水称为液相，固态冰称为固相。所以，水蒸汽冷却为冰的物理过程也就是一系列相的变化过程。自然界中有许多物理变化过程是相的变化和相的平衡过程。蒸馏就是一个气液相变过程。

相的涵义概括说来，是指在系统（或说体系）中，具有相同物理性质和化学性质的任何均匀部分，且与其数量多少无关。相与相之间有明显的界面分开，一般用肉眼即能分辨清楚，并且能够用机械方法把各个相一一分开。如在水中存有冰这个系统，是一个两相系统，它们之间界线分明，肉眼一看就能分辨出这个系统中含有水和固体冰，且可以很容易地把它们分离开。但是不论水中有一块冰或几块冰，水是一大杯或是一小杯，我们一概把这个系统称为两相系统，一相是液相水，另一相为固相冰。再比如有一杯食盐水，在溶液上方有与食

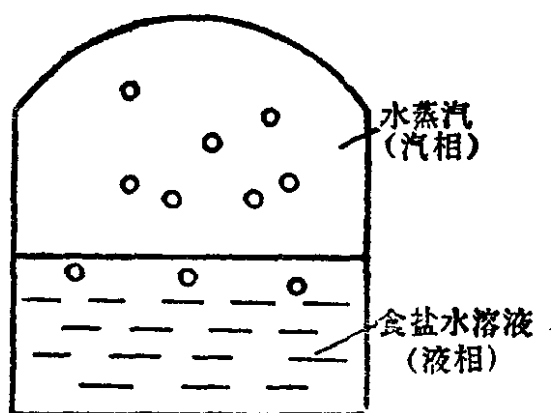


图 4 食盐水溶液的气液平衡图

盐溶液平衡的水蒸汽（如图 4），此系统也是由两相组成的，容器下部为性质均匀的液相——食盐水溶液，液面上的水蒸汽为气相。

所以，在气液达到平衡的系统中，我们可以把蒸汽部分称为气相，把溶液称为液相，那么气液平衡就可以称为气液相平衡。

第三节 理想气体与真实气体

在我们的日常生活中所遇到的气体都是真实气体。真实气体是指气体分子为具有一定体积的质点，且分子与分子之间互相有吸引力存在。而所谓理想气体是为了研究的方便，而设想在任何条件下，分子本身是无体积（即无大小）的质点，而分子之间也不存在互相作用力。所以理想气体在任何温度与压力下都能严格地服从气体的基本定律（波义尔定律，盖吕萨克定律等），而真实气体对气体的基本定律就具有一定的偏差，也就是说不严格服从气体基本定律。

因理想气体是为了研究的方便而假想的气体，所以实际上并不存在这种气体，但真实气体处于较高温度（与室温比较）和压力较低（与大气压比较）时，其性质与我们所假想的理想气体很接近。所以一般在常温常压下把真实气体按理想气体处理，运用理想气体的规律解决一些生产中的实际问题还是可以的，且足够准确。如难于使其液化的氢气、氮气等，在实际生产中视为理想气体是可以的。环己烷在30~80℃的蒸气可按理想气体处理（如表3所示）。

表 3 环己烷在各温度下的蒸气压

温 度 (°C)	30	40	50	60	70	80
实 际 蒸 气 压 (毫米汞柱)	121.60	184.61	271.80	389.29	543.95	743.27

第四节 理想溶液与真实溶液

理想溶液同理想气体一样，也是人们为了研究问题的方便而假定的，实际上并不存在这种溶液。理想溶液是指在各

组分完全互溶所构成的溶液中，不同分子间的引力与同种分子间的引力均相等；且在互溶时没有热效应（即不吸收热也不放出热），溶液的总体积是各组分体积的总和。这类溶液的气液平衡服从于拉乌尔定律。由此可以推出：理想溶液挥发产生的气体也应该是理想气体。

真实溶液是客观存在的而非假想的溶液。其组成中的各种分子间的引力大小不相等，有热效应，在互溶后溶液的总体的积不等于各组分分体积之和（即有体积变化），此种溶液的气液平衡不服从拉乌尔定律。就是说，用理想溶液的计算公式算出的蒸气压或是大于或是小于真实溶液的蒸气压。

第五节 拉乌尔定律

拉乌尔定律原意是指把非挥发性的溶质或非电解质溶于溶剂中所形成的溶液，此溶液的蒸气压比同温度下纯溶剂的蒸气压低的事实，总结得出一个定律，这就是广用的拉乌尔定律。定律说：在一定温度下，稀溶液的饱和蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压与溶剂在溶液中克分子分数的乘积。用公式表示即为：

$$p = P x_A$$

式中 p ——稀溶液的饱和蒸气压；

P ——纯溶剂 A （即 A 溶剂单独存在时）的饱和蒸气压；

x_A ——纯溶剂 A 在稀溶液中的克分子分数*。

* 克分子分数的求法：溶液中某一物质克分子分数是以该物质在溶液中的克分子数除以溶液中所有物质克分子数的总和。若溶液为 n_A 个 A 物质克分子数和 n_B 个 B 物质的克分子数组成，则：

$$A \text{ 物质 的克分子分数 } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B};$$

$$B \text{ 物质 的克分子分数 } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}。$$

根据上述公式可以导出各组分分子分数之和等于1，即 $x_A + x_B = 1$ 。

拉乌尔定律虽然指的是溶液中溶质为不挥发性物质和非电解质的物质，但对于溶质是挥发性的物质（即溶剂和溶质都是挥发性的物质）的溶液也同样能很好地运用。正如定律所指出的，拉乌尔定律仅适用于稀溶液（当溶解的物质不超过5%时），对于各组分浓度彼此相近的混合液体来说，拉乌尔定律适用的范围很广。就是说，这类混合液用拉乌尔定律计算，在工业生产中有足够的准确度。在石油工业中用于石油混合物的计算时，其计算误差不超过5~10%。若组分的蒸气压及沸点愈大时，计算误差愈大。

当某互溶混合物没有研究结果表明是否可以用拉乌尔定律进行有关计算时，可参考下列规定决定之：

1. 如果在各组分互相溶混时的热效应不大或完全没有时，此互溶混合液适于拉乌尔定律（在任何情况下都是近似的）。

2. 对于拉乌尔定律有很大误差的互溶混合液在下列条件下也可以使用拉乌尔定律：如果各组分中的某一组分占有很大数量，那么拉乌尔定律也可应用于该溶液的溶剂上。

3. 如果在各组分互溶时没有体积的增大或减小时，此互溶混合液适于拉乌尔定律。

有了拉乌尔定律，我们就可计算在任一温度下各种浓度溶液的蒸气压。

第六节 道尔顿定律

各种气体能以任意比例完全混合在一起，混合气体对器壁施加的压力，是各种气体共同对器壁的作用，这个压力称