

73-1-11

内部参考

蒸馏工程手册

(一)

上海化学工业设计院医药农药工业设计建设组

一九七三年七月

言

“蒸馏工程手册”（蒸馏工学ハンドブック）是日本人平田光穗，赖正弘等1966年编写出版的一本关于蒸馏工程较系统、较全面的手册。由于内容较全面实用故我组组织节译了此书，以供设计参考。此书译稿将分三册油印出版。

此书翻译承蒙成都工学院、上海化工专科学校、上海医药工业研究院的大力支持，我院马继舜、张启锡、邱宣振、沈善明等同志也参加了翻译工作，特别是不少章节蒙成都工学院赵先信先生校正，在此均致衷心感谢。

此书中一些章节如“蒸馏概论”等内容平淡，实用价值不大故未翻译。另外“应用”一章因篇幅太长亦未译。

由于水平有限，校正仓促因此错误难免，望同志们及时指正。

医药农药工业设计建设组

1973.7.

“蒸馏工程手册”内容

- I. 气液平衡关系
 1. 气液平衡的热力学 (未译)
 2. 蒸气压的计算
 3. 双组分系的气液平衡
 4. 参组分系的气液平衡
 5. 平衡比
 6. 测定法 (未译)
 - II. 蒸馏计算
 1. 蒸馏概论 (未译)
 2. 双组分系的连续蒸馏
 3. 多组分系的连续蒸馏
 4. 恒沸蒸馏
 5. 萃取蒸馏
 6. 简单蒸馏
 7. 连续组分的蒸馏
 8. 真空蒸馏
 - III. 蒸馏塔的设计
 1. 蒸馏塔的类型 (未译)
 2. 层板蒸馏塔的设计
 3. 填料塔的设计
 4. 蒸馏塔的结构 (未译)
 5. 蒸馏塔的附属设备
 6. 蒸馏塔的自控
 7. 蒸馏塔的概算 (未译)
 - IV. 应用 (未译)
- 第一册目录
- I. 气液平衡关系
 2. 蒸气压的计算
 3. 双组分系的气液平衡

- 3.1 双组分系气液平衡关系的表示法
- 3.2 活度系数和组成的关系
- 3.3 Guggenheim- 碗的方法
- 4. 参组分系的气液平衡
 - 4.1 等温系统
 - 4.2 各组份沸点相接近的等压物系
 - 4.2.1 线性内插法
 - 4.2.2 沸点差达到 40°C 左右 (一个液相)
 - 4.2.3 生成二个液相时
 - 4.2 一般的等压系统
- 5. 平衡比
 - 5.1 平衡比的定义
 - 5.2 逸度的计算
 - 5.3 Edmister 等人的 K 值推算法
 - 5.4 利用 B - W - R 状态式的方法
 - 5.5 用收敛压推算 K

附录：纯物质之逸度系数 f°/P 的推算

II. 蒸馏计算

2. 双组分系的连续蒸馏

- 2.1 双组分系蒸馏的基础
 - 2.1.1 蒸馏的原理
 - 2.1.2 Ponchon-Savarit 方法
 - 2.1.3 P S 法的应用
 - 2.1.4 McCabe-Thiele 方法
 - 2.1.5 多板加料的 M T 法
- 2.2 解析计算法
 - 2.2.1 Smoker 法
- 2.3 理论塔板数和回流比
 - 2.3.1 各种相互关系法
 - 2.3.2 最小回流比和最少理论塔板数

- 2.3.3 加料板位置的确定
- 3. 多组份系统的连续蒸馏
 - 3.1 闪蒸计算
 - 3.1.1 露点计算
 - 3.1.2 沸点计算
 - 3.1.3 闪蒸计算
 - 3.2 理论塔板数和回流比
 - 3.2.1 最少理论塔板数
 - 3.2.2 关键组份
 - 3.2.3 未现组份的加入法
 - 3.2.4 最小回流比
 - 3.3 多组份系统的精馏算法
 - 3.3.1 Lewis-Matheson 方法
 - 3.3.2 Thiele - Geddes 方法
 - 3.4 图解法
 - 3.4.1 平衡线的绘制
 - 3.4.2 q 线的计算
 - 3.4.3 最小回流比
 - 3.4.4 作图方法
 - 3.4.5 相对挥发度发生变化的时候
 - 3.5 解析的方法
 - 3.5.1 塔板数的计算
 - 3.5.2 组成变化
 - 3.6 理论板数算法小结

2 蒸汽压的计算

为了计算纯液体的蒸汽压 P ，在单组份 2 相中，其自由度等于 1，所以仅取温度 T 为独立变数。要测知蒸汽压 P 和温度 T 的关系，可用下述方法：

1. 在所需温度范围内测得可靠的实验值。
2. 使用以数个实验数据作基础推导 $P - T$ 关系的经验式和图，进行内推法或外推法。
3. 利用列线图类。
4. 应用对应状态原理，计算出 $P - T$ 关系式。

关于蒸汽压，佐藤、手塚、中西、Reid 和 Sherwood 等人都有非常卓越的著作论述。关于上述各法的基础的考虑方法和详细情况，请参照他们的原著，这里仅用表格介绍精确度较高的一些推算式。

表示蒸气压和温度关系的一般公式，是根据热力学推导的克拉佩罗 (Clapeyron) 公式：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_V - V_L)}$$

式中 L —— 蒸发潜热

V_V —— 平衡状态时的蒸汽分子比容

V_L —— 平衡状态时的液体分子比容

设
$$\Delta Z = \frac{P(V_V - V_L)}{RT}$$

则 Clapeyron 式为
$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{L}{R \Delta Z}$$

L 和 ΔZ 是温度的函数，由于函数关系表现形式的不同，蒸汽压——温度关系式的形式也就不同。有许多经验式值得研究，从假定 $L/\Delta Z$ 为常数进行积分而得的最简单方程式到含有几个常数的方程式。兹列举数例如下：

柯克霍夫 (Kirchhoff) 式	$\log P = A - \frac{B}{T}$
迈尔斯 - 昂温 (Miles-Unwin) 式	$\log P = A - \frac{B}{T^n}$
安托万 (Antoine) 式	$\log P = A - \frac{B}{T-C}$
兰 金 (Rankine) 式	$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T$
雷 德 (Wrede) 式	$\log P = A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2}$
米利埃 - 厄彭贝克 (Miller-Erpeneck) 式	$\log P = A - \frac{B}{T} + \log (1 - CT)$
尼厄斯特 (Nernst) 式	$\log P = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT$
里德埃尔 (Riede) 式	$\log P = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT^6$
弗罗斯特 - 卡尔克沃夫 (Frost-Kalkwarf) 式	$\log P = A + \frac{B}{T} + C \log T + D \frac{P}{T^2}$

当然在上述公式中常数增多，则准确度增高，但如果所有常数不能决定或者不能推算，则这些公式是没有用处的。为了推算常数，最好根据对应原理，用对比临界值表示蒸汽压与温度的关系。在这些式中，我们把推算常数所必需的数据是容易取得的 (P_c, T_c, T_b, L 等) 计算是比较简单的，而精确度又较高的一些计算式列之如下。凡是不注明名称的公式，系根据米利埃⁽¹⁾的论文。至于精确度则系依据米利埃在低压范围 (10~1500 毫米汞柱) 和高压范围 ($T_b - T_c$) 内就许

表 2.1 低压范围内的实测值与推算值的比较

推算式	S × 10 ³					计 7 1 种	误差10%以上 的物质数	平均误差 %
	烃类 8 种	非极性有机物 4 5 种	极性有机物 8 种	有机物 4 5 种	无机物 1 8 种			
K						2073	62	40.4
M	42.5	54.6	88.3	142.8	81.1	224.0	17	8.9
ANC						2009	39	22.0
ANCT	52.1	69.5	53.6	123.1	61.2	184.3	18	8.6
R	9.3	20.5	35.8	56.3	17.1	73.4	12	5.3
EM	15.8	29.2	34.3	63.5	12.0	75.5	10	5.7
FK	6.5	17.4	37.0	54.4	20.1	74.5	12	5.1
FKM1	13.7	25.5	48.8	74.3	16.1	90.5	9	5.7
FKM2	10.3	23.7	45.4	69.0	13.8	82.8	11	5.5
MRA	134.8	147.5	207.9	355.3	80.4	435.8	33	12.8
MRDL	12.6	26.5	38.9	65.4	21.4	86.8	11	5.7
MRAS	7.2	9.6	7.1	16.6	5.5	22.1	1	2.9
MRDIS	8.0	10.7	3.7	14.4	8.5	22.9	1	3.3
RPML	7.7	20.6	37.7	58.0	12.7	70.7	11	5.2
RPML	13.4	24.3	38.9	63.2	17.5	80.7	11	5.9
BC	12.3	15.5	6.8	22.4	7.3	29.6	4	4.0
KK1	1543	1894	310	2204	193	2397	66	44.0
KK2	728	864	132	997	57	1054	60	29.5
KK3	61.3	82.7	12.3	95.0	56.6	148.6	15	8.6
MM2	132.6	141.6	25.1	166.6	7.6	174.3	24	9.4
MM3	42.7	50.8	7.1	57.9	28.0	85.9	12	6.6
AAC2	180	201	27	228	2112	2340	35	15.8
AAC1	378.5	440.1	84.4	524.5	63.2	587.7	42	18.6
AAC2	78.9	82.6	15.6	98.2	17.6	115.8	16	7.4
AAC3	24.6	30.4	5.3	35.7	23.8	59.5	9	5.0
FBI	47.8	55.0	14.5	69.5	9.6	79.1	8	6.2
FB2	20.3	23.8	9.3	33.1	8.1	41.2	6	4.5

表 2.2 高压范围内的实测值与计算值的比较

计算式	S × 10 ⁴		误差 10% 以 上的物质	平均误差	计算式	S × 10 ⁴		平均误差	计算式
	24种 化合物	不含 NO 的物质				24种 化合物	不含 NO 的物质		
K	108.4	97.4	0	3.20	FKM1	32.3	18.5	0	1.56
M	186.8	175.3	0	3.88	FKM2	32.1	19.8	0	1.67
ANC	10.653	10.537	13	-	MRA	4.862	2794	16	17.0
ANCT	252.9	242.2	0	4.58	MRDL	1.154	1040	13	10.9
RPML	55.4	50.3	0	2.34	MRDH	854	730	6	7.3
RPWH	25.7	18.5	0	1.54	KK1	1.849	1267	8	10.8
RPWA	42.7	37.1	0	2.08	KK3	32.080	26942	23	-
MRA	104.2	93.8	0	3.06	MM1	6.076	6013	23	24.8
MRDL	207.3	175.2	0	4.11	MM3	2.197	1565	14	13.4
MRDU	132.2	92.6	1	2.90	AACT1	3.308	2886	22	17.5
R	36.6	26.0	0	1.67	AACT2	1.874	808	5	9.37
RM	31.5	21.3	0	1.65	AACT3	2.367	769	5	9.40
FK	29.1	21.3	0	1.54					

多实测值与推算式之结果进行比较研究而得出的，兹将低压和高压范围的结果示于表 2.1 和表 2.2 中。

$$S = \sum_{\text{组份}} U, U = \frac{1}{N} \sum \delta^2, \delta = \frac{P_{\text{实测}} - P_{\text{计算}}}{P_{\text{实测}}}$$

$$\text{K式 } \log P_r = A \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \quad A = \frac{T_r b \log P_c}{1 - T_r b}$$

此式最为简单，可以在高压范围内应用，但由于把 $\frac{L}{\Delta Z}$ 作为一定，所以在 200 毫米汞柱以下几乎不能利用，常常呈现较高之值。

$$\text{M式 } \log P_r = A \left(1 - \frac{1}{T_r^n}\right) \quad A = \frac{\log P_r}{\left(1 - \frac{1}{T_r^n}\right)}$$

$$n = 1.0 (T_b < T < T_c)$$

$$n = 1.25 (10 < P < 150 \text{ 毫米汞柱})$$

如果因物质而不能确定 n 值，则精确度很差。

ANC 式

$$\log P_r = \left[\left(\frac{T_b - C}{T_c - T_b} \right) \log P_c \right] \left(\frac{T - T_c}{T - C} \right)$$

$$C = 43$$

ANCT 式 在 ANC 式中，

$$C = -0.3 + 0.034 T_b$$

单原子分子及 $T_b < 125^\circ\text{K}$ 的物质

$$C = -18 + 0.19 T_b \quad \text{其它物质}$$

此法精确度差，如果能由实验数据决定 C 值，则在低压范围内颇为适用。

$$\text{R P 式} \quad \ln Pr = \alpha_c \ln Tr - D \left(\frac{36}{T} - 35 - T_r^6 + 42 \ln Tr \right)$$

将 D 当作 α_c 之函数表示时，则

$$\text{R 式} \quad \ln Pr = \alpha_c \ln Tr - 0.0838(\alpha_c - 3.75) \left(\frac{36}{T_r} - 35 - T_r^6 + 42 \ln Tr \right)$$

在比式中，将正常沸点下的数值代入 T、P，就可决定 α_c 值。

$$\text{又} \quad \alpha_c = 0.9076(1+a)$$

$$a = \frac{T_{rb} \ln Pc}{1 - T_{rb}} \quad P_t < 1 \text{ atm}$$

$$a = \frac{-T_{rt} \ln Prt}{1 - T_{rt}} \quad P_t > 1 \text{ atm}$$

将此值代入 R 式中，则得

$$\text{R M 式} \quad \ln Pr = 0.9076(1+a) \ln Tr - D \left(\frac{36}{T_r} - 35 - T_r^6 + 42 \ln Tr \right)$$

在 R M 式中把正常沸点值代入，则可决定 D，可以获得良好的结果，但在高压范围内，用后面叙述的 RPMH 式，其计算复杂。

$$\text{FK式 } \log Pr = \left(\frac{5}{9}C - \frac{40}{47}\right) \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + C \log T_r \\ + 0.1830 \left(\frac{Pr}{T_r^2} - 1\right)$$

C可用正常沸点值来决定。

$$\text{FKM1 } \log Pr = 0.4343[C - 2 - 0.57817(\alpha_c - 2)] \left(\frac{1}{T_r} - 1\right) \\ + C \log T_r + 0.1832 \left(\frac{Pr}{T_r^2} - 1\right)$$

$$\alpha_c = 0.9076(1+a)$$

C用正常沸点值决定。

$$\text{FKM2式 } \alpha_c = 0.913(1+a)$$

C用正常沸点值决定。

FK式、FKM式（低压用FKM2，高压用FKM1）是非常良好的。FK式在低压情况下特别对烃类和性物质可得到好的结果。但因右边有Pr计算非常复杂。

$$\text{MR式 } \log P_{atm} = k(I - I_b)$$

I——是以 T_r 和 a 作为参数来求出，

k——可用下式计算，

$$k = \frac{\log P_c}{I_c - I_b}$$

MRA式 在MRA式中，设 $a = 6.87$ （平均值），则

$$I = -1.44779 \left(T_r - \frac{1}{T_r}\right) + 0.60706 \left(T_r^2 - \frac{4}{T_r}\right)$$

于是代入MR式中整理之，则

$$\log P_{atm} = \frac{k}{T_r} (T_r^2 (0.60706T_r - 1.44779) - I_b T_r - 0.98045)$$

MRD式 在MR式中，

$$I = \frac{B(a^*)}{T_r} + C(a^*)T_r + D(a^*)T_r^2$$

$$B(a^*) = -0.8034 - 0.04772a^* + 0.00346(a^*)^2$$

$$C(a^*) = -0.82365 - 0.22436a^* + 0.02181(a^*)^2$$

$$D(a^*) = 1.34422 - 0.13486a^* + 0.00270(a^*)^2$$

把这些数值代入MR式中整理之，得到MRD式

$$\log P_{atm} = \frac{k}{T_r} [B + T_r^2 (C - DT_r) - I_b T_r]$$

MRDL式 在MRD中 $a^* = a + 0.2$

MRDH式 $a^* = a + 0.5$

MRDU式 $a^* = a + 0.7$

MRDS式

MRAS式

在MRD、MRA式中，用 $k = \frac{L_0}{2.302585RT_c(1-T_{r0})^{0.38}}$ 。

对低温范围MRAS是很适用的。式中 L_0 为任意温度 T_{r0} 时的蒸发热，可用 T_{rb} 来代替 T_{r0} 。

$$\text{RPM式 } \log P_r = -\frac{G}{T_r} [1 - T_r^2 + R(1 - T_r)^3]$$

RPML式 在RPM中，

$$G = 0.2471 + 0.19654a$$

RPMH式 $G = 0.2271 + 0.19654a$

RPMA式 $G = 0.2421 + 0.19654a$

求出G后，将G和正常点时的 T_{rb} 、 P_{rb} 代入RPM式中，即可求得R。

RPM式所示之值最为一致，以低压用RPML式、高压用RPMH式为宜。而RPML式主要适用于烃类，而不适用于甲醇、乙醇、丙醇、酪酸、乙硫醇、噻吩、乙胺等。但是在60毫米汞柱以上时，很少有10%以上的误差。

$$\text{EC式 } \log P_{atm} = A - \frac{B}{T_r} + \log(1 - T_r)$$

$$B = 0.4343 \left[\frac{1.03 L_b}{RT_c} + \frac{T_{rb}^2}{1 - T_{rb}} \right]$$

$$A = \frac{B}{T_{rb}} - \log(1 - T_{rb})$$

此式只适用于2个大气压以下。在5个大气压以上时，则产生10%以上的误差。

$$\text{KK } \log P_{atm} = A - \frac{B}{T}$$

$$B = \frac{1}{\Delta Z} \frac{L_b}{2.302585 R}$$

$$A = \frac{B}{T_0}$$

KK I 在KK式中，

$$1/\Delta Z = 1$$

$$KK 2 \quad 1/\Delta Z = 1.03$$

$$KK 3 \quad 1/\Delta Z = 1.098$$

上式非常简单，但精确度低。在高压情况下勉强可用。

$$MM \quad \log P_{atm} = A - \frac{B}{T^{1.3}}$$

$$B = \frac{1}{\Delta Z} \frac{L T_b^{0.3}}{(1.3)(2.302585)R}$$

$$A = \frac{B}{T_b^{1.3}}$$

MM 1

MM 2

MM 3

与 KK 式相同用 $\frac{1}{\Delta Z}$ 之值区分之。这些式不好。

AA 式

$$\log P_{atm} = A - \frac{B}{T-C}$$

$$B = \frac{1}{\Delta Z} \left[\frac{(T_b - C)^2 L}{(2.302585)R T_b^2} \right]$$

$$A = \frac{B}{T_b - C}$$

AA C 式 在 AA 式中， $C = 4.3$

AACT 式 在 AA 式中， $C = -0.3 + 0.034 T_b$

单原子分子及 $T_b < 125^\circ K$ 的物质

$$C = -18 + 0.19 T_b$$

其它的物质。

与 K K 式和 M M 式相同，因 $1/\Delta Z$ 之值不同而添加 1、2、3 的符号。虽然这些式都不怎么好，但 AACT3 式对于极性有机物稍可适用。

$$\text{EB 式} \quad \log P_{aTm} = A - \frac{B'}{T} + \log(1 - C_b \theta)$$

$$B' = 0.4343 \left(\frac{1.03L}{RT_b} + \frac{C_b}{1 - C_b} \right)$$

$$A = B' - \log(1 - C_b)$$

$$\theta = T/T_b$$

$$C_b = T_{rb}$$

EB1 式 在 EB 式中之 C_b 值

$$C_b = 0.65 \quad \text{有机物}$$

$$C_b = 0.59 \quad \text{无机物}$$

EB2 式 $C_b = 0.512 + 4.3 \times 10^{-4} T_b$ 有机物

$$C_b = 0.59 \quad \text{无机物}$$

除极性有机物外，EB2 式稍可适用。

$$\text{SH 式} \quad P^{1-\beta} = \alpha T^{1-\beta} + C$$

$$\alpha = 11.9, \beta = 0.811 \quad \text{标准液体}$$

$$\alpha = 14.1, \beta = 0.895 \quad \text{缔合液体}$$

此式是根据 Hildebrand 的通用规则而得，仅需一个物质常数的点，与其它式不一样。

符号说明

A, B, C, D : 常数

a : 特性参数

L : 蒸发潜热

P : 蒸气压

T : 绝对温度

R : 气体常数

Z : 压缩系数

α, β : 常数

a_c : Riedel 常数

下脚注符号

b : 正常沸点

C : 临界值

γ : 对比临界值

文献 (从略)

3. 双组分系的气液平衡

3.1 双组分系气液平衡关系的表示法

在双组分的气液平衡关系中, 如果使压力恒定而变化液相的组成, 这时平衡温度 (即沸点) 和气相的平衡组成也随之而发生变化, 这一关系称之为恒压下的气液平衡关系, 在蒸馏中是最为重要的关系。又如果使温度保持恒定, 那么所求得的液相组成和总压以及气相组成的关系称之为恒温下的气液平衡关系, 这一关系不仅可用于蒸馏而且还可用于吸收及物理化学基础研究等方面。

无论何种情况下, 液相组成以及与之平衡的气相组成之间的关系是很重要的, 由于一般习惯上总是把轻组分的液相组成写作 x , 气相组成写作 y , 因此通常都把这一关系称为 $x - y$ 关系, 而以此为纵、横坐标而绘成的曲线则称为 $x - y$ 曲线。

在恒压平衡时, 液相组成和平衡温度的关系称之为沸点曲线, 气相组成和平衡温度的关系称之为露点曲线。在恒温平衡时, 液相组成和平衡压力的关系称为总压曲线, 液相组成和气相分压的关系称为分压曲线。例如甲醇和水的双组分系在一大气下的恒压气液平衡关系和在 399°C 时的恒温气液平衡关系, 如图 3.1 ($x - y$ 曲线)、图 3.2 (沸点和露点曲线)、图 3.3 (为总压及分压曲线) 所示。