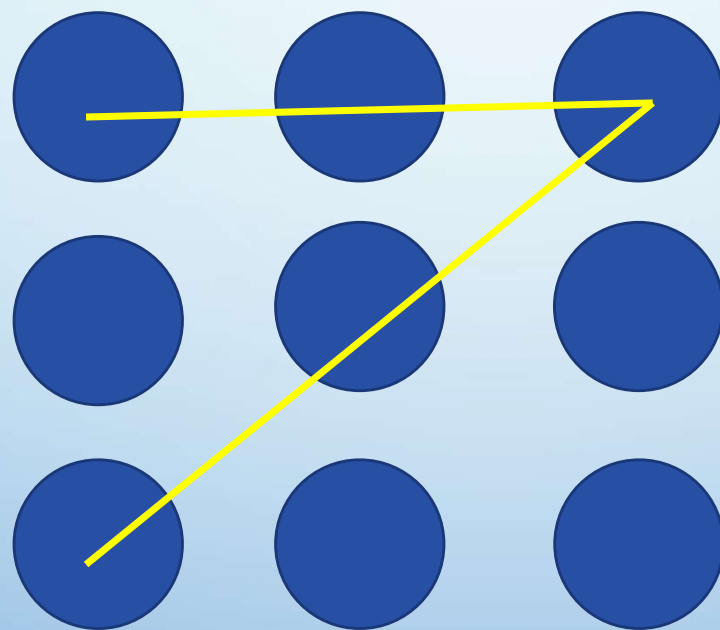


化工原理（下）

精 馏

请大平台手势扫码



第十组同学讲解吸收操作型计算的类型和解题方法

9.1 蒸馏概述

问题1 蒸馏的目的

早在公元初，利用蒸馏提浓酒精饮料

液体混合物的分离（处理对象），
提纯或回收有用组分。

应用：广泛用于石油、化工、
制药等工业生产过程。

蒸馏是液体混合物分离的首选分离方法。

乙醇-水的分离，苯-甲苯的分离



乙烯厂环氧乙烷、乙二醇装置

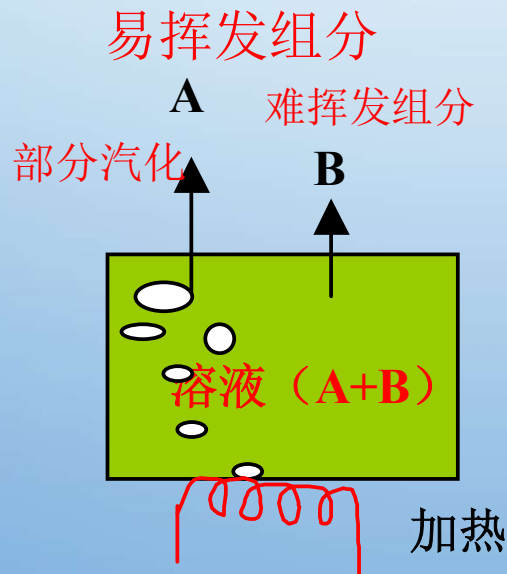
9.1 蒸馏概述

问题2 蒸馏分离的依据

混合液体中各组分挥发性不同

挥发性：化合物由液体变为汽体或蒸汽的过程。

例如：液体酒精和水，酒精比水易于挥发。



利用液体混合物中各组分挥发度的差异将加以分离的单元操作称为蒸馏。（依据）

A、B双组分溶液，A的摩尔浓度为 x_{AF} ，A为易挥发组分。

①汽相中A组分得到增浓， $y_A > x_{FA}$

②液相中B组分得到提浓， $x_B > x_{BF}$

③因A比B易挥发，必有 $y_A > x_A$

问题：吸收和精馏的分离依据的差别

9.1 蒸馏概述

蒸馏过程的分类

①根据被蒸馏的混合物的组分数，可分为：

- 二元蒸馏
- 多元蒸馏

②根据操作过程是否连续，可分为：

- 连续蒸馏
- 间歇蒸馏

③根据操作压力，可分为：

- 常压蒸馏
- 加压蒸馏
- 减压蒸馏

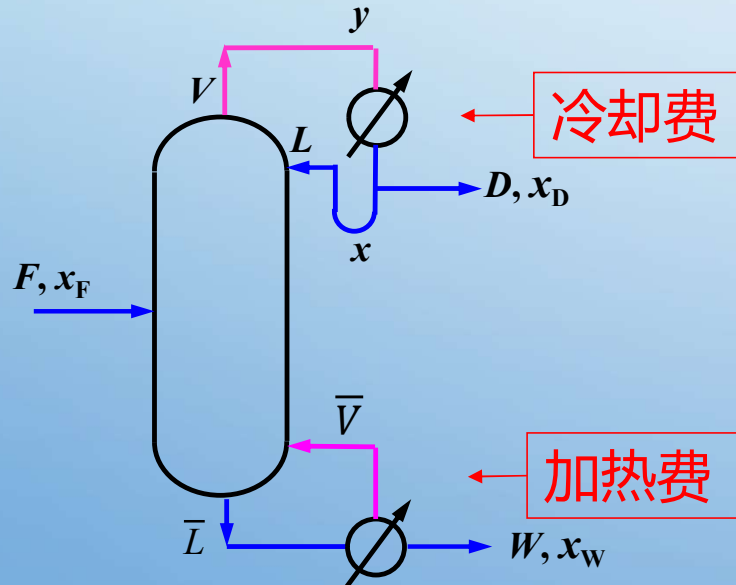
④根据操作方式，可分为：

- 简单蒸馏
- 平衡蒸馏
- 精馏

9.1 蒸馏概述

蒸馏的操作费用

操作费用 { 冷却费：蒸汽冷凝需冷量
加热费：液体汽化需热量



蒸馏操作压强的选择

① 加压蒸馏：

沸点远在室温以下的混合物。
例如--乙烯与乙烷混合物分离

② 减压蒸馏：

常压下沸点较高，或热敏性物质
例如--乙苯与苯乙烯的混合物的分离

③ 常压蒸馏：

常压下沸点在室温到 150°C 的混合物

9.2 双组分溶液的汽液平衡

单组分汽液相平衡

单组分的饱和蒸汽压 p^0 与温度 t 的关系式: $p^0 = f(t)$

用安托因方程表示 $\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$

式中: 安托因常数 A 、 B 、 C 值可由有关手册查得。

例如 苯: $\log p_A^0 = 6.031 - \frac{1211}{t + 220.8}$

甲苯: $\log p_B^0 = 6.080 - \frac{1345}{t + 219.5}$

9.2 双组分溶液的汽液平衡

双组分汽液相平衡

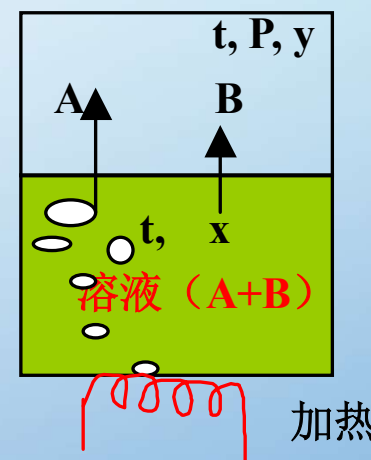
二元物系汽液相平衡时，所涉及的变量有：

温度 t 、压力 P 、汽相组成 y 、液相组成 x 4个变量

自由度数 $F = C - \Phi + 2$
 $= 2 - 2 + 2 = 2$

参数: P, T, y, x

$F=2$



P 一定, $F=1$

$x \sim t$ 或者 $y \sim t$ 或者 $y \sim x$ 一一对应

9.2 双组分溶液的汽液平衡

理想物系的双组分汽液相平衡

问题3 什么是理想物系

①汽相为理想气体，符合道尔顿分压定律。

②液相为理想溶液，服从拉乌尔定律；

道尔顿分压定律

汽相

$$p = p_A + p_B$$

$$p_A = py_A$$

$$p_B = py_B$$

$$\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$$

拉乌尔定律

对A组分有：

$$p_A = p_A^0 x_A = f_A(t) x_A$$

对B组分有：

$$p_B = p_B^0 x_B = f_B(t) x_B$$

p_A 、 p_B ：液相上方A、B组分的蒸汽压

x_A 、 x_B ：液相中A、B组分的摩尔分数


p_A^0 、 p_B^0 ：在溶液温度 t 下纯组分A、B饱和蒸汽压

9.2 双组分溶液的汽液平衡

液相组成 x 与液相温度 t （泡点）关系式

沸腾条件：组分蒸气压之和=外压： $p = p_A + p_B$

把拉乌尔定律代入道尔顿分压定律可得：


$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A)$$

$$x_A = \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)}$$

$$\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$$

结论：①若已知泡点，可直接计算液相的组成。
②若已知液相组成，可通过试差计算出泡点。

9.2 双组分溶液的汽液平衡

汽液两相平衡组成 $y \sim x$ 间的关系

拉乌尔定律代入道尔顿分压定律：

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^0 x_A}{p} \longrightarrow y_A = K x_A$$

$$\text{式中 } K = \frac{p_A^0}{p}, \quad p_A^0 = f(t)$$

K 称为相平衡常数，实际 K 并非常数，
 K 是总压 P 和温度 t 的函数。

汽相组成 y 与温度 t （露点）的关系

x_A 与液相温度 t 的关系代入道尔顿分压定律

$$\begin{aligned} y_A &= \frac{p_A^0 x_A}{p} = \frac{p_A^0}{p} \cdot \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \\ &= \frac{f_A(t)}{p} \cdot \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \end{aligned}$$

得 y_A 与 t （露点）的关系如上式。

- ①若已知露点，可直接计算汽相的组成。
- ②若已知汽相组成，可通过试差计算出露点。

例 已知苯-甲苯两种物质在精馏塔某一塔板上总压为 106.7kpa, 液相含苯 $x_A=0.2$, A、B物质的安托因方程可查, 求板上液体温度 t , 与 x_A 成平衡的 y 。

解: **设温度为 t** , 通过安托因方程求出 P_A^0 P_B^0

$$\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$$

$$\text{苯: } \log p_A^0 = 6.031 - \frac{1211}{t + 220.8}$$

$$\text{甲苯: } \log p_B^0 = 6.080 - \frac{1345}{t + 219.5}$$

$$\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$$

设 $t = 105^\circ \text{C}$

$$\text{苯: } \log p_A^0 = 6.031 - \frac{1211}{105 + 220.8} = 2.313$$

$$p_A^0 = 205.6 \text{ kPa},$$

$$\text{甲苯: } \log p_B^0 = 6.080 - \frac{1345}{105 + 219.5} = 1.935$$

$$p_B^0 = 86.10 \text{ kPa}$$

$$P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A) = P = 106.7$$

$$\Rightarrow x_A = 0.17$$

比较 x_A 与已知的 $x = 0.2$, 不符, 则所设 t 不正确。

$$\log p^0 = A - \frac{B}{t + C}$$

设 $t = 103.9^\circ \text{C}$

$$\text{苯: } \log p_A^0 = 6.031 - \frac{1211}{103.9 + 220.8} = 2.301 \quad p_A^0 = 200.2 \text{ kPa},$$

$$\text{甲苯: } \log p_B^0 = 6.080 - \frac{1345}{103.9 + 219.5} = 1.921 \quad p_B^0 = 83.38 \text{ kPa}$$

$$P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A) = P \Rightarrow x_A = 0.2$$

比较 x_A 与已知的 $x = 0.2$, 相符, 则所设 t 正确。

$$y = \frac{p_A}{P} = \frac{p_A^0}{P} x_A = \frac{200.2 \times 0.2}{106.7} = 0.375$$

9.2 双组分溶液的汽液平衡

汽液相平衡 $t \sim x(y)$ 图

特点:

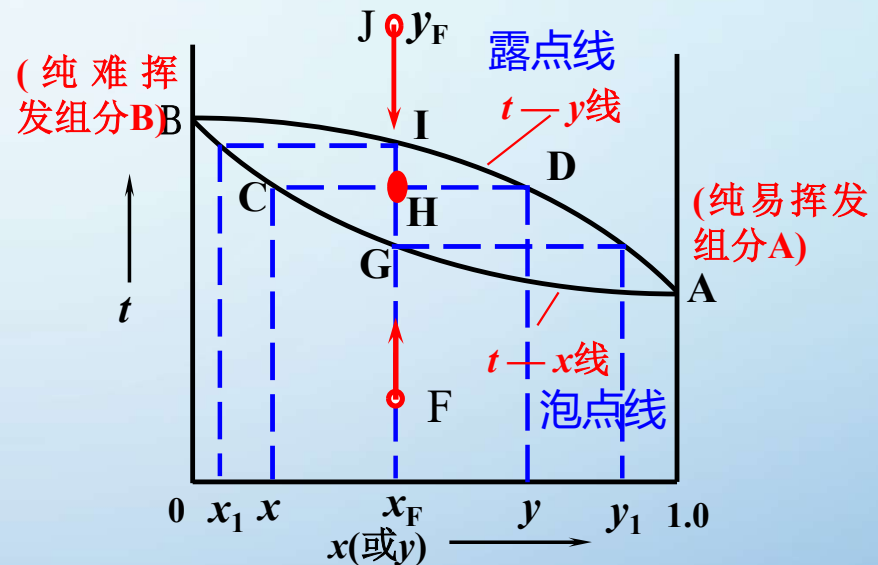
① 两个端点:

A代表纯易挥发组分A
($x = 1.0$),
端点B代表纯难挥发组分
B ($x = 0$) ;

② 两条线:

$t \sim y$ 线为露点线, 露点 t 与
组成 y 有关。

$t \sim x$ 线为泡点线, 泡点 t 与
组成 x 有关;



③ 三个区:

$t \sim y$ 线以上为过热蒸汽区 (汽相) ;

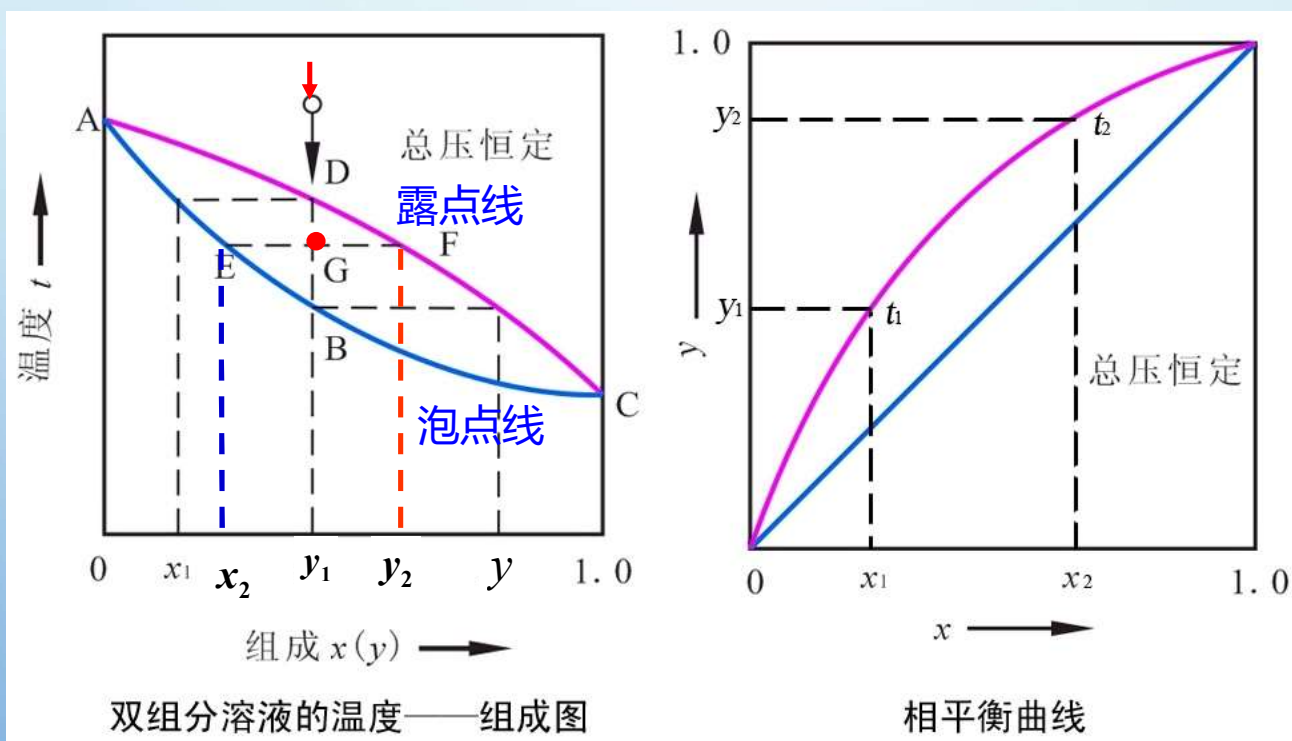
$t \sim x$ 线以下为过冷液体区 (液相) ;

两线之间的区域为汽液共存区, 汽液两相
的组成 y 与 x 服从相平衡关系、两相的量符合
杠杆定律。

9.2 双组分溶液的汽液平衡

汽液相平衡 $y \sim x$ 图

问题 t_1 与 t_2 哪个大? t_1

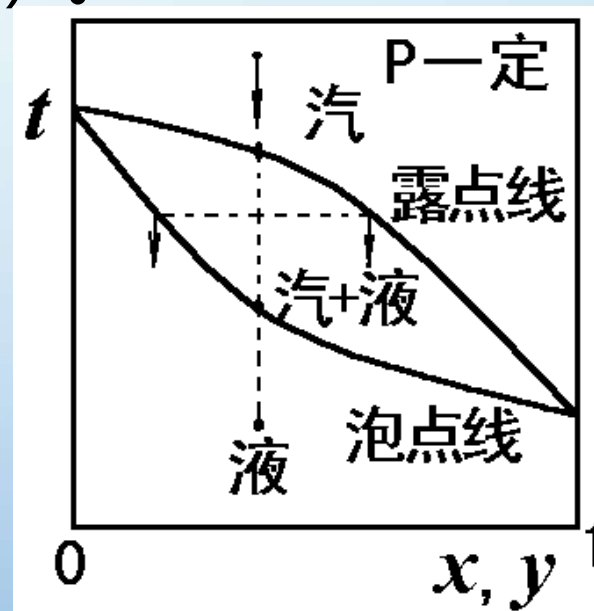


结论: $y \sim x$ 曲线上各点对应于不同的温度, y, x 越大, 温度越低。

思考题1

某二元混合物，其中A为易挥发组分，液相组成 $x = 0.6$ 相应的泡点为 t_1 ，与之相平衡的汽相组成 $y = 0.7$ ，相应的露点为 t_2 ，则：（ ）。

- (A) $t_1 = t_2$
- (B) $t_1 < t_2$
- (C) $t_1 > t_2$
- (D) 不能判断



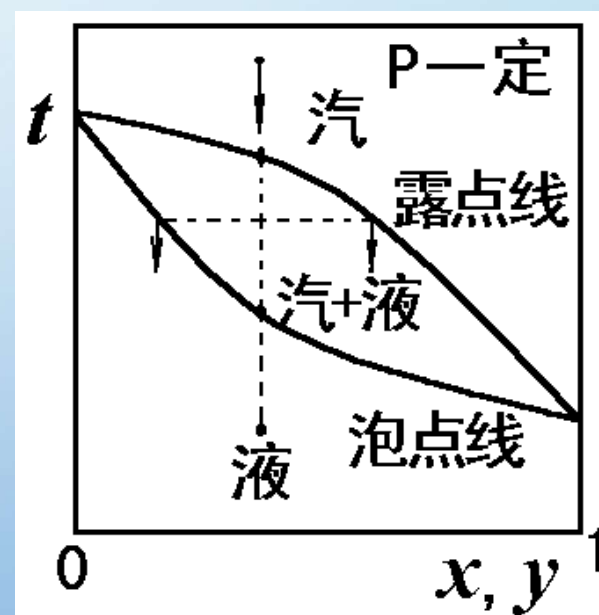
答 (A)

思考题2

某二元混合物，其中A为易挥发组分。液相组成 $x_A=0.4$ ，相应的泡点为 t_1 ；汽相组成 $y_A=0.4$ ，相应的露点为 t_2 。则 t_1 与 t_2 大小关系为_____。

- (A) $t_1 = t_2$ (B) $t_1 < t_2$
(C) $t_1 > t_2$ (D) 不能判断

答 (B)



9.2 双组分溶液的汽液平衡

相平衡方程

挥发度

纯液体

$$v = P^0$$

混合物

$$v_A = \frac{p_A}{x_A}$$

$$v_B = \frac{p_B}{x_B}$$

相对挥发度

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B}$$

相对挥发度

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} = \frac{py_A/x_A}{py_B/x_B} \\ &= \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{y_A/(1-y_A)}{x_A/(1-x_A)}\end{aligned}$$

简化为

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}$$

对理想溶液, $\alpha = P_A^0/P_B^0$

讨论

(1) 相平衡曲线必落在对角线的上方;

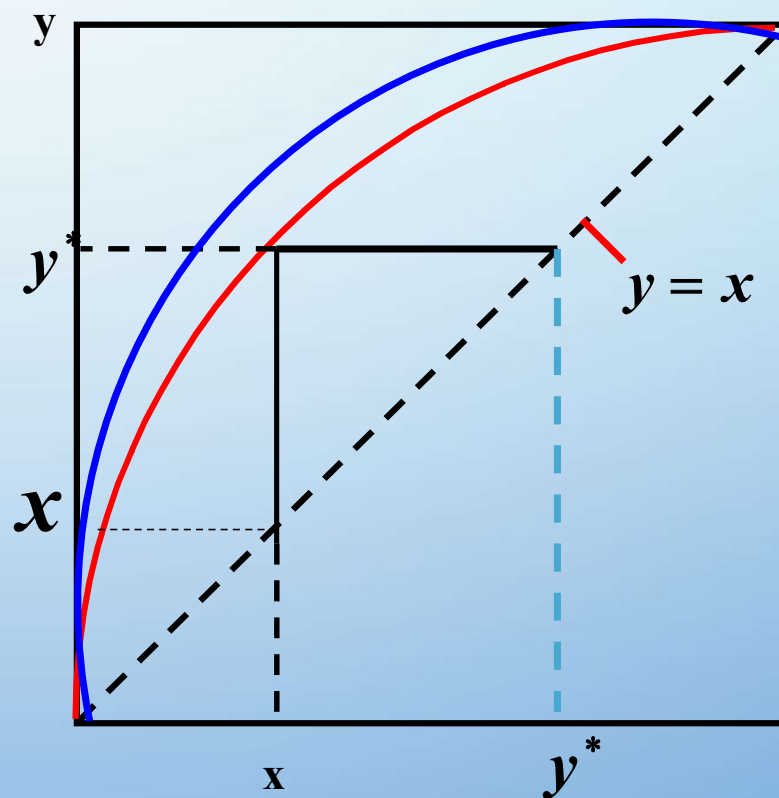
因A比B易挥发, 则 $y \geq x$

(2) $\alpha \uparrow, y \uparrow$ (x 一定), α 标志分离难易。

(3) 蓝线和红线哪个 α 有利分离?

α 越大愈有利于蒸馏操作, 蓝线有利。
 α 越大, 相平衡曲线偏离对角线愈远,
表示达到汽液相平衡时汽、液两相组成的差异愈大。

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



理想物系的 y-x 相图

思考题3

对某双组分理想物系，当温度 $t=80^{\circ}\text{C}$ 时，

$p_A^0 = 106.7\text{kPa}$, $p_B^0 = 40\text{kPa}$, 液相摩尔组成 $x_A=0.4$,
则与此液相组成相平衡的汽相组成 y_A 为_____

- (1) 0.5 (2) 0.64 (3) 0.72 (4) 0.6

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}$$

**理想
物系**

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} = 2.668$$

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A} = \frac{2.668 \times 0.4}{1 + 1.668 \times 0.4} = 0.64$$

答 (2)

9.2 双组分溶液的汽液平衡

非理想物系的汽液相平衡

非理想物系:

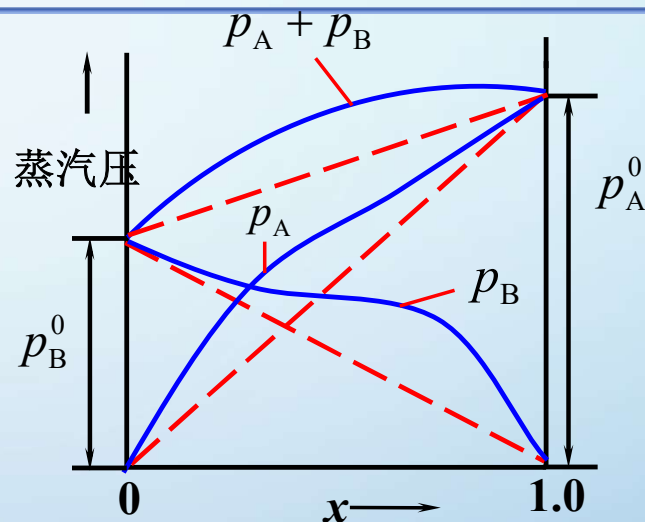
- ① 液相为非理想溶液;
- ② 汽相为非理想气体。

正偏差溶液

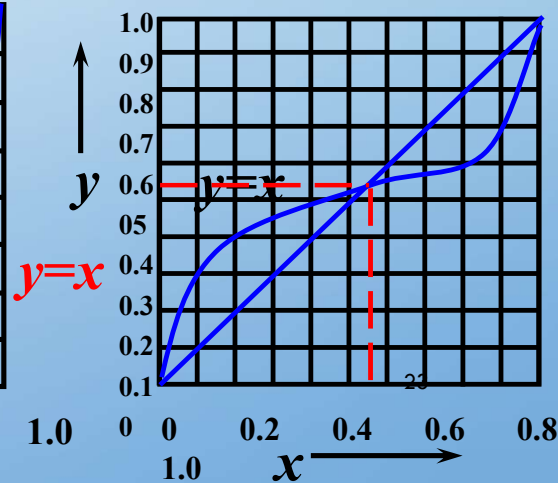
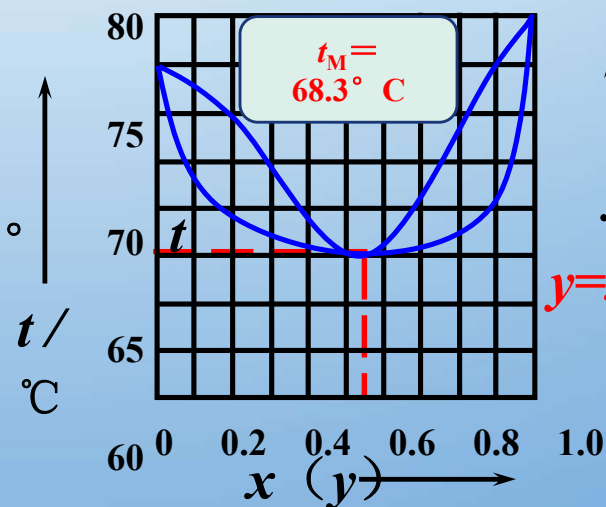
$$p_A > p_A^0 x_A, \quad p_B > p_B^0 x_B$$

如甲醇-水、乙醇-水、苯-乙醇等。

正偏差严重时形成具有最低恒沸点的溶液，例如101.3kPa时的苯-乙醇溶液。



$$x_M = 0.552$$



苯-乙醇溶液相图（正偏差）

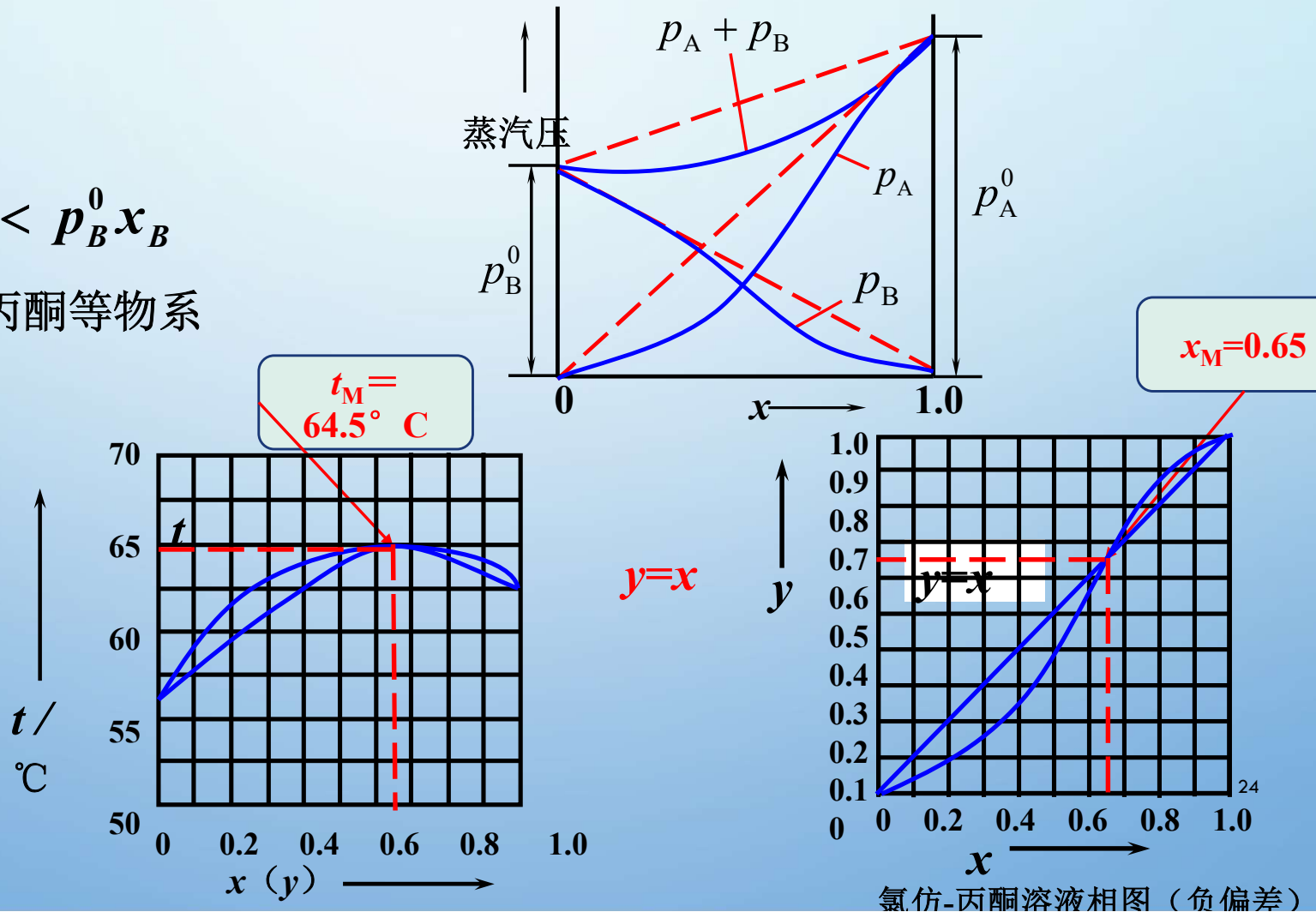
9.2 双组分溶液的汽液平衡

负偏差溶液

$$p_A < p_A^0 x_A, \quad p_B < p_B^0 x_B$$

如硝酸-水、氯仿-丙酮等物系

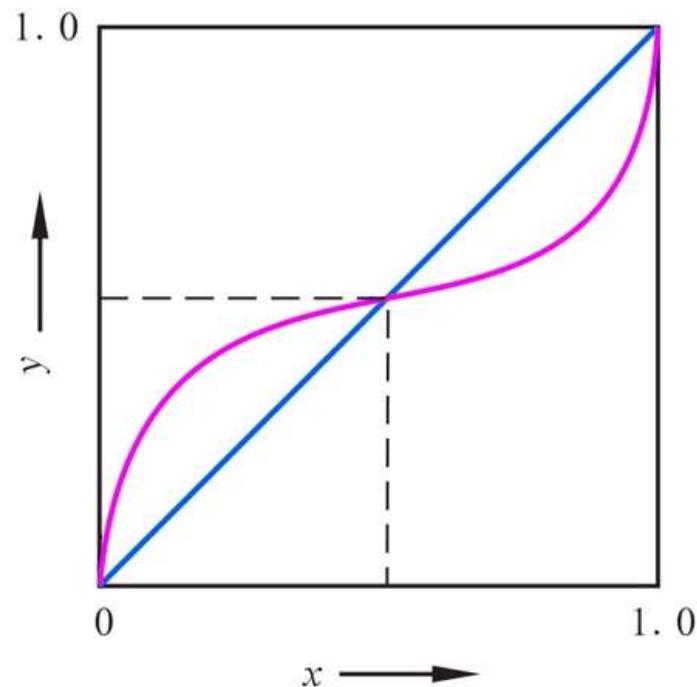
负偏差严重时形成具有**最高恒沸点**的溶液，例如
101.3kPa时的**氯仿-丙酮**溶液。



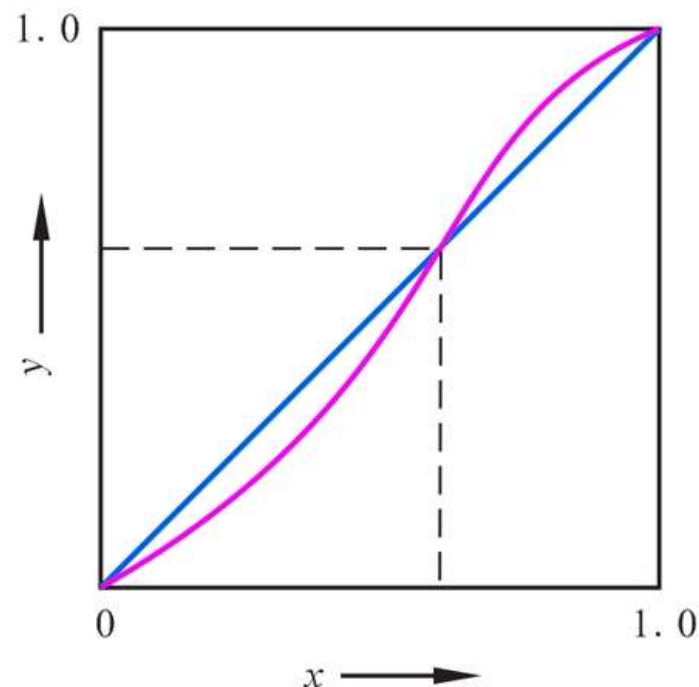
非理想溶液总结

当总压不太高时，有： $y_A = \frac{p_A^0 \cdot x_A \cdot \gamma_A}{p}$

当偏差达到一定程度时，会形成恒沸物。特点 $y=x$



苯-乙醇溶液相图（正偏差）



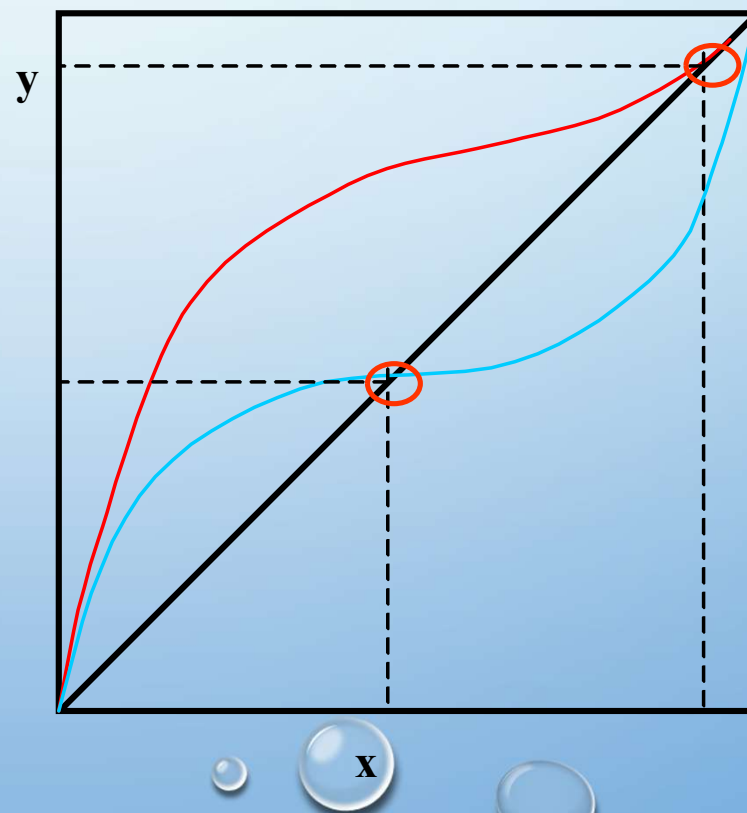
氯仿-丙酮溶液相图（负偏差）

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

思考：

若 $\alpha=1$ ，则情形如何？

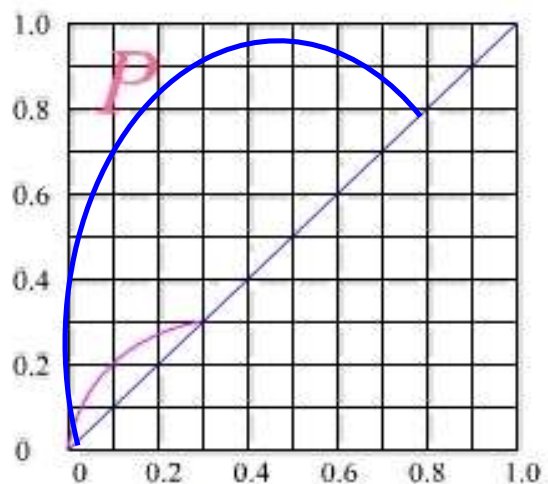
$y = x$ ，不能用普通蒸馏方法分离提纯。



9.2 双组分溶液的汽液平衡

总压对相平衡的影响

蒸馏的压强增高，泡点升高，相对挥发减小，分离困难。



红线和蓝线哪个操作压强大？

红线压强P大，
蓝线压强P小

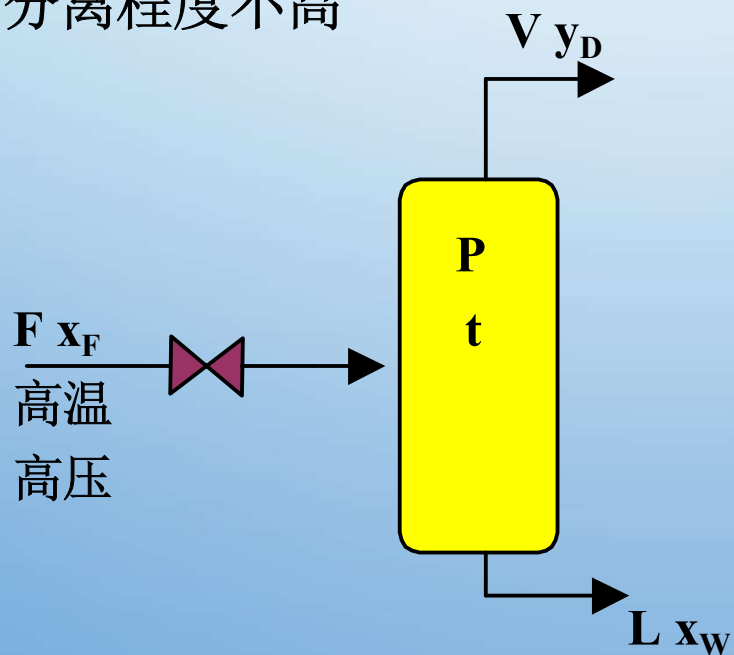
问题：压强增大对精馏有利还是不利？

9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

平衡蒸馏 (闪蒸)

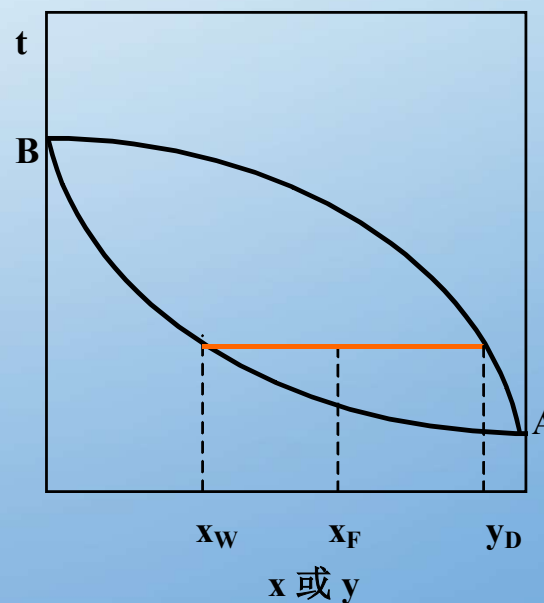
流程及特点

特点: ① 连续、定态
② 分离程度不高



设汽液两相平衡

即两相温度相等，组成互为平衡



9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

① 物料衡算

$$F = D + W$$

$$F x_F = D y + W x$$

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x}{y - x}$$

令 $q = W/F$,

汽化率: $D/F = (1 - q)$

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x}{y - x} = (1 - q)$$

$$y = \frac{q}{q - 1} x - \frac{x_F}{q - 1}$$

② 热量衡算

加热炉的热流量:

$$Q = F c_p (T - t_F)$$

节流减压后:

$$F c_p (T - t_e) = (1 - q) F \gamma$$

料液加热温度:

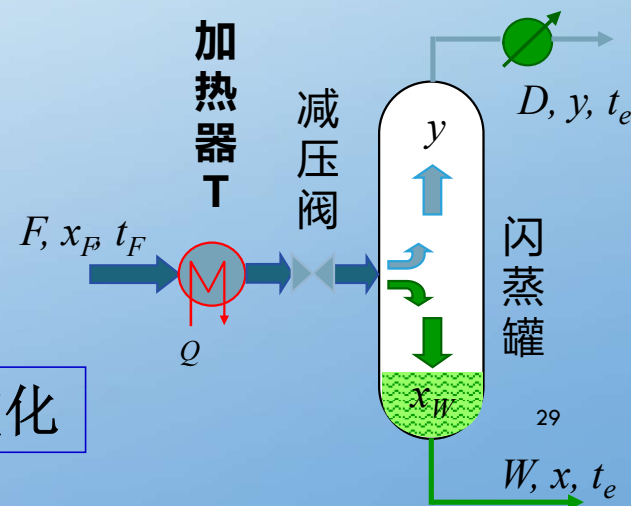
$$T = t_e + (1 - q) \frac{\gamma}{c_p}$$

加热T至少=? , 使得液体汽化

③ 过程特征方程

相平衡方程: $y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1) x}$

泡点方程: $t_e = \varphi(x)$



9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

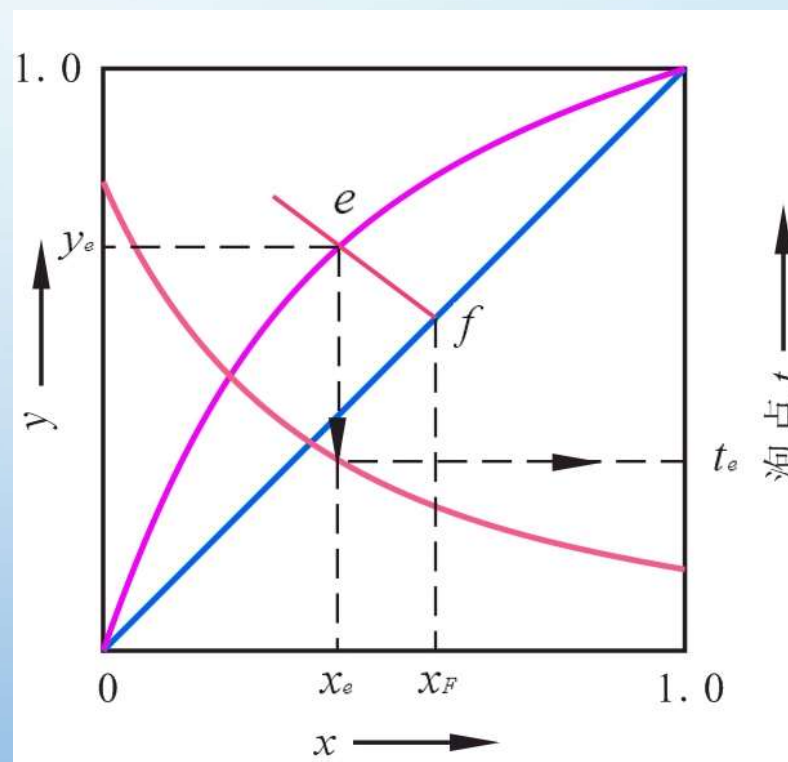
平衡蒸馏过程的计算

当 x_F 与 q 已知，与气液相平衡联立即可确定 y_e 、 x_e 及平衡温度。

若为理想溶液，则有

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{q}{q-1} x - \frac{x_F}{q-1} \\ y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \end{array} \right.$$

根据 x_e 和泡点方程可求得 t_e 。



例题

用一连续精馏塔分离苯-甲苯混合溶液，原料液中含苯0.40，已知物系的相对挥发度 $\alpha=2.5$ 。原料液为汽液混合进料，其中蒸汽占1/3（摩尔数比）。求：原料液中汽相及液相的组成。

解：原料液中含苯 $x_f=0.4$ 。设原料液液相组成为 x'_F ，汽相组成为 y'_F （均为摩尔分率）

物料衡算
$$\frac{2}{3}x'_F + \frac{1}{3}y'_F = 0.4$$

相平衡方程
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad y'_F = \frac{2.5x'_F}{1 + 1.5x'_F}$$

$$x'_F = 0.326$$

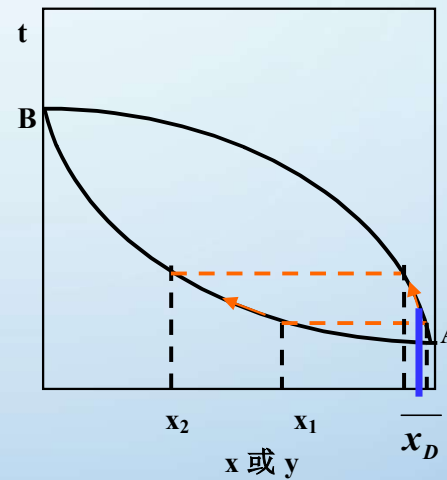
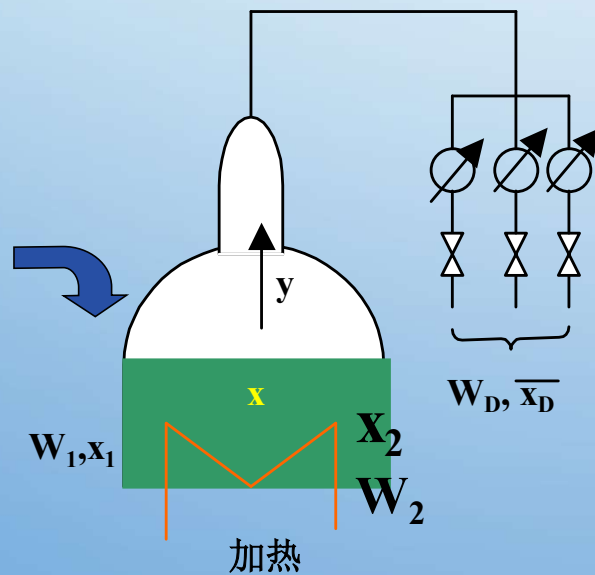
$$y'_F = 0.548$$

9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

简单蒸馏

流程及特点

特点: ① 间歇、非定态
② 分离程度不高



问题:
在图中表示 $\overline{x_D}$

物料衡算

(1) 总体物料衡算:

$$\begin{cases} W_1 = W_2 + W_D \\ W_1 x_1 = W_2 x_2 + W_D \overline{x_D} \end{cases}$$

9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏

① 微元时间内作易挥发组分的物料衡算

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

略去二阶无穷小量，则

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

积分有 $\ln \frac{W_1}{W_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y - x}$

x 、 y 成相平衡关系，积分前应确定 y 与 x 的关系，根据不同情况获得不同的积分式。

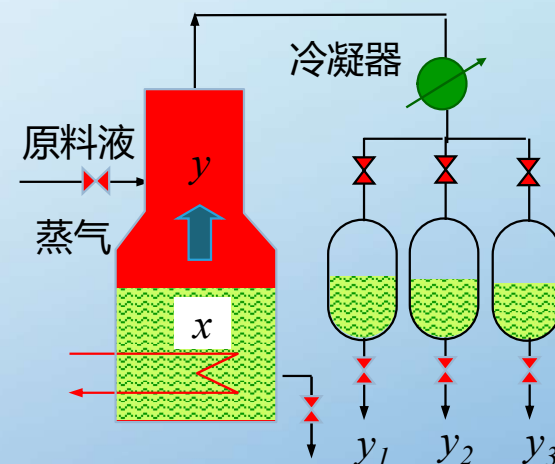
② 若为理想溶液，则有

$$\begin{cases} y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \\ \ln \frac{W_1}{W_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y - x} \end{cases}$$

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

馏出液平均组成：

$$\bar{y} = x_1 + \frac{W_2}{W_1 - W_2} (x_1 - x_2)$$



例题

将含苯0.7（mol分数，下同）的溶液加热汽化，汽化率为1/3。已知物系的相对挥发度 $\alpha=2.47$ ，求

- 1、平衡蒸馏时，汽相与液相产物
- 2、简单蒸馏时，汽相产物平均组成和残液组成。

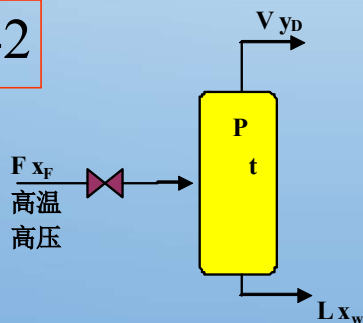
解：1、平衡蒸馏

$$q = \frac{2}{3}, \quad y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_f}{q-1} = -2x + 2.1$$

相平衡
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} = \frac{2.47x}{1 + 1.47x}$$

两式联立求解

$$y_D = 0.816, x_w = 0.642$$



2、简单蒸馏

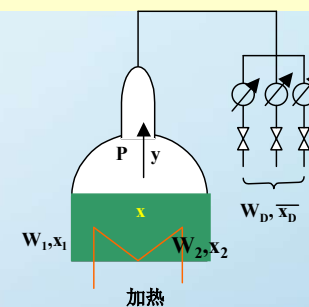
$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\frac{2}{3}} = 1.5$$

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

$$\ln 1.5 = \frac{1}{1.47} \left(\ln \frac{0.7}{x_2} + 2.47 \ln \frac{1 - x_2}{1 - 0.7} \right)$$

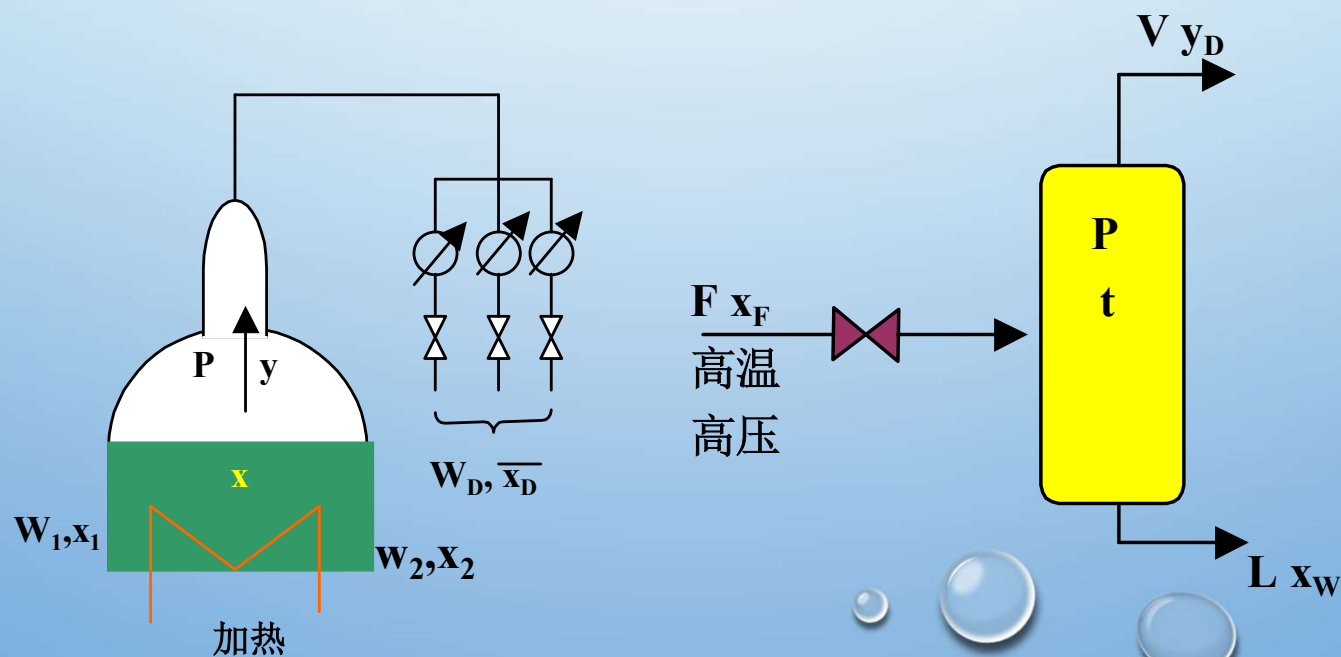
$$x_2 = 0.633$$

$$\begin{aligned} \bar{y} &= x_1 + \frac{W_2}{W_1 - W_2} (x_1 - x_2) \\ &= 0.7 + \frac{2/3}{1 - 2/3} (0.7 - 0.633) = 0.834 \end{aligned}$$



思考题

在操作压力、原料相同的条件下($x_1 = x_F$), 若平衡蒸馏的操作温度与简单蒸馏的最终温度相同, 则简单蒸馏与平衡蒸馏相比: 分离效果哪个好? 产品量孰大?



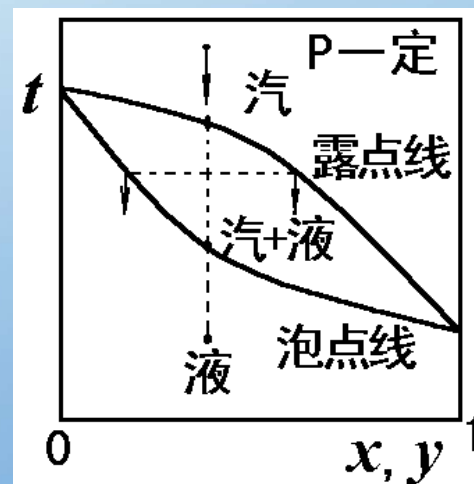
练习题

① 对一定组成的二元体系，精馏压力越大，则相对挥发度 _____，塔操作温度 _____，对分离_____。

② 简单蒸馏过程中，釜内易挥发组分浓度逐渐_____，其沸点则逐渐_____。

③ 对于某理想溶液的平衡蒸馏，若现在维持进料 F 、 x_F 和蒸发室压强 P 不变，而使物料温度 t_F 上升，则 x_W _____， D _____。

(1) 上升 (2) 不变 (3) 下降 (4) 不确定



• **作业：第九章 1、2、3、4、5**

第一组

平衡蒸馏与简单蒸馏的比较

第二组

简单蒸馏/平衡蒸馏只能组分的部分增浓，如何实现高纯度分离？

第三组

为了保证良好的气液接触，是否需要全部回流？即回流 L 与 V 的关系（ $>$ ， $=$ ， $<$ ）。回流比 R 的增加，是否意味着出料 D 的减少？

第四组

什么是恒摩尔流假定？恒摩尔流假定的条件是什么？