

CHUN AN FA GONGYI MOXINGHUA YU MONI JISU

醇胺法工艺 模型化与模拟计算

宋彬 陈赓良 罗云峰 李劲◎编著

石油工业出版社

醇胺法工艺模型化与模拟计算

宋 彬 陈赓良 罗云峰 李 劲 编著



石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了醇胺法脱硫脱碳和克劳斯法硫黄回收及其尾气处理的有关数学模型和模拟计算,并以实际案例阐明目前广泛使用的 HYSYS、AMSIM 等商业化通用软件的原理与应用。

本书可供从事天然气、炼厂气净化的工程技术人员阅读、参考,也可以作为石油大专院校、高职高专院校天然气专业师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

醇胺法工艺模型化与模拟计算/宋彬,陈赓良,罗云峰,李劲编著.
北京:石油工业出版社,2011.12

ISBN 978 - 7 - 5021 - 8768 - 2

I. 醇…

II. ①宋… ②陈… ③罗… ④李…

III. 醇胺法脱硫化氢 - 工程模拟 - 计算方法

IV. TE644

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 222214 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www. petropub. com. cn

编辑部:(010)64523561 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷

787 × 1092 毫米 开本:1/16 印张:13

字数:350 千字

定价:50.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

20 世纪 70 年代以来,计算辅助设计技术(CAD)的迅速发展,对醇胺法工艺的技术开发起到了巨大的推动作用。目前,模拟计算软件已经广泛应用于醇胺法脱硫脱碳和克劳斯法硫黄回收及其尾气处理的新工艺开发和设计、工艺参数优化、脱瓶颈方案研究、参数灵敏度分析和参数拟合等各个方面,成为天然气处理与加工领域中工程技术人员不可或缺的工具。

尽管 AMSIM、HYSYS 等商业化软件可以满足常规的一乙醇胺(MEA)法、二乙醇胺(DEA)法和甲基二乙醇胺(MDEA)法装置设计的模拟计算,但对于近年来开发成功的新型配方型溶剂,如混合胺、哌嗪活化 MDEA 等,现有的通用型软件则不能对其进行精确的计算;且此类软件也不适用于应用广泛的砵胺法工艺。

鉴于以上认识,笔者根据长期工作经验,并结合文献资料和天然气研究院的成果编著了本书,试图从化学热力学和动力学基本原理出发,阐明开发模拟计算软件的理论基础,为广大读者自行开发专用软件提供入门途径。

限于笔者的水平,本书疏漏之处在所难免,祈请广大读者不吝赐教。

目 录

第一章 基础知识	(1)
第一节 气液吸收传质过程	(1)
第二节 气液相平衡	(5)
第三节 传质机理与传质速率	(8)
第四节 填料吸收塔	(17)
第五节 板式吸收塔	(22)
参考文献	(27)
第二章 H_2S 和 CO_2 在醇胺水溶液中的溶解度	(28)
第一节 溶解度测定装置	(28)
第二节 酸性气体在 MEA 水溶液中的溶解度	(29)
第三节 酸性气体在 DEA 水溶液中的溶解度	(32)
第四节 酸性气体在 DIPA 水溶液中的溶解度	(34)
第五节 酸性气体在 MDEA 水溶液中的溶解度	(35)
第六节 酸性气体在砒胺混合溶液中的溶解度	(40)
第七节 二氧化碳在混合胺和空间位阻胺溶液中的溶解度	(46)
第八节 哌嗪活化剂对二氧化碳溶解度的影响	(49)
参考文献	(67)
第三章 酸性气体溶解度的热力学模型	(68)
第一节 气体溶解过程的热力学基础	(68)
第二节 热力学模型的类型	(71)
第三节 拟平衡常数模型	(74)
第四节 电解质模型	(77)
第五节 活度 - 逸度模型	(84)
参考文献	(89)
第四章 二氧化碳溶解于混合胺溶液的热力学模型	(90)
第一节 基于扩展 D - H 方程的热力学模型	(91)
第二节 基于电解质 - NRTL 方程的热力学模型	(101)
第三节 基于电解质 - 状态方程的热力学模型	(112)

第四节 基于拟平衡常数的热力学模型	(121)
参考文献	(123)
第五章 气液吸收传质过程的动力学模型	(124)
第一节 基本原理与试验方法	(124)
第二节 混合胺法脱碳工艺的反应动力学	(132)
第三节 哌嗪活化脱碳工艺的反应动力学	(144)
第四节 CO_2 - MDEA - 环丁砜 - H_2O 体系的反应动力学	(157)
第五节 混合酸气与 MDEA 水溶液反应的动力学数据	(159)
参考文献	(162)
第六章 脱硫脱碳工艺的模拟计算软件及其应用	(163)
第一节 AMSIM 模拟计算软件	(163)
第二节 TSWEET 模拟计算软件	(167)
第三节 ProTreat 模拟计算软件	(172)
第四节 HYSYS 模拟计算软件	(176)
参考文献	(178)
第七章 克劳斯法工艺的数学模型与模拟计算	(179)
第一节 平衡常数法模型	(179)
第二节 最小自由能法模型	(188)
第三节 动力学模型	(191)
第四节 燃烧炉内反应产物分布预测	(193)
第五节 模拟计算	(196)
参考文献	(201)

第一章 基础知识

第一节 气液吸收传质过程

一、概述

气相中一种或多种(溶质)组分被溶剂吸收或转移到液相的操作过程称为吸收。吸收操作是利用气体混合物中各组分在液体中的溶解度不同来实现分离的。在此操作过程中,当气体混合物与某种液体(吸收剂)接触时,其中的一个或几个组分将被溶解,而未被溶解的组分仍保留在气相中,从而将气体混合物中组分分离。吸收操作中,被溶解的组分称为溶质,未被溶解的组分称为惰性气体或载体,所用的液体则称为吸收剂或溶剂。在天然气工业中应用最广泛的醇胺法处理酸性天然气的工艺,就是一个典型的伴有化学反应的气液吸收(传质)过程,在此过程中被脱除的 H_2S 、 CO_2 和有机硫化物等是溶质组分,而各种类型的醇胺溶液则为溶剂组分。在此过程中涉及的一系列反应示于表 1-1^[1]。

表 1-1 醇胺溶剂吸收 H_2S 和 CO_2 的主要反应

溶剂	H_2S	CO_2
伯醇胺	$2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3)_2\text{S}$ $(\text{RNH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{RNH}_3\text{HS}$	$2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3$ $(\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{RNH}_3\text{HCO}_3$ $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{RNHCOONH}_2\text{R}$
仲醇胺	$2\text{R}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{S}$ $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{R}_2\text{NH}_2\text{HS}$	$2\text{R}_2\text{NH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{CO}_3$ $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{R}_2\text{NH}_2\text{HCO}_3$ $2\text{R}_2\text{NH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{R}_2\text{NCOONH}_2\text{R}_2$
叔醇胺	$2\text{R}_3\text{N} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{R}_3\text{NH})_2\text{S}$ $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{R}_3\text{NHHS}$	$2\text{R}_3\text{N} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{R}_3\text{NH})_2\text{CO}_3$ $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{R}_3\text{NHCO}_3$

气液吸收过程可以分为物理吸收和化学吸收两大类。上述以醇胺溶剂处理酸性天然气的工艺是化学吸收(过程);但如果在吸收过程中溶质与溶剂之间不发生明显的化学反应就称为物理吸收,例如以水吸收 CO_2 。物理溶剂吸收法是利用天然气中的烃类与酸性气体组分在某些物理溶剂中溶解度的巨大差别而实现分离的过程,如 N-甲基吡咯烷酮(Purisol 法)、碳酸丙烯酯(Flour 法)和聚乙二醇二甲醚(Selexol 法)等。此类方法用于处理高酸气分压的原料气时,虽具有工艺流程简单、再生能耗低等诸多优点,但由于物理溶解过程受到传质推动力和亨利常数的制约,产品气不可能达到很高的净化度,故应用并不广泛。

气体吸收又可以分为等温吸收和非等温吸收两大类。等温吸收是指吸收过程中气液两相温度不发生明显变化;而非等温吸收是指吸收过程中气液两相温度变化明显。在生产过程中,只有当原料气中被吸收组分的含量甚少,或吸收剂的用量很大且没有显著热效应时,才能被视

为等温吸收。见表 1-2,常用的醇胺类溶剂(如 MEA、DEA、DIPA 和 MDEA)与 H_2S 和 CO_2 的反应均是反应热较高的放热反应,故出吸收塔的富液温度明显高于进塔的贫液温度。

表 1-2 常用醇胺的物理和化学性质

项目	MEA	DEA	DIPA	MDEA
相对分子质量	61.09	105.14	133.19	119.17
相对密度	1.0179(20/20℃)	1.0919(30/20℃)	0.9890(45/20℃)	1.0418(20/20℃)
沸点,℃ 101.325kPa 6.67kPa	170.4 100.0	268.4 ^① 187.2	248.7 167.0	230.6 164.0
蒸气压(20℃)Pa	28	<1.33	<1.33	<1.33
凝固点,℃	10.2	28.0	42.2	-14.6
闪点(开杯),℃	93.3	137.8	—	126.7
水中溶解度(20℃)	完全互溶	96.4%	87.0%	完全互溶
黏度,mPa·s	21.4(20℃)	380.0(30℃)	198.0(45℃)	101.0(20℃)
反应热,kJ/kg H ₂ S CO ₂	1905 1920	1190 1510	1140 2180	1050 1420

①在此温度下 DEA 分解。

此外,气体吸收还可以分为单组分吸收和多组分吸收两大类。混合气体中只有一个组分进入液相称为单组分吸收,而混合气体中有两个以上组分进入液相则称为多组分吸收。在多数情况下,原料天然气中往往同时存在 H_2S 和 CO_2 两个酸性气体组分,两者在吸收(脱除)过程中相互影响,导致其吸收速率随着达到平衡程度的增加而不断变化(图 1-1),由此推动了

MDEA 选择性脱硫工艺的技术开发。图 1-1 表明,在大多数要求选择性脱硫的工业装置上,原料气中 CO_2 分压往往要比 H_2S 高 1 个数量级;在吸收塔中随着 H_2S 大量被吸收,其分压下降速率远高于 CO_2 ,故随着液相 CO_2 平衡程度增加, H_2S 的吸收速率迅速下降^[1]。

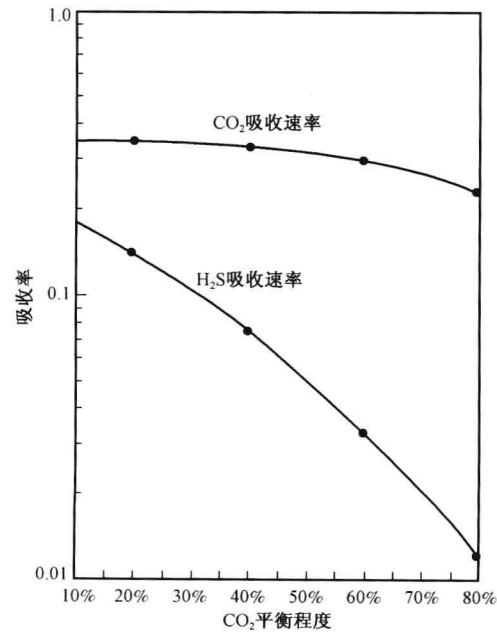


图 1-1 H_2S 吸收速率与 CO_2 吸收平衡程度的关系

二、吸收操作及其工艺流程

图 1-2 所示的标准型醇胺法工艺流程可以视为一种典型的气液吸收(传质)操作流程。酸性烃类气体混合物(原料气)和醇胺吸收剂分别从塔底和塔顶进入吸收塔,气液两相在塔内实现逆流接触,使原料气中的 H_2S 和 CO_2 等溶质组分较完全(或部分地)溶解于醇胺溶液中,从吸收塔顶得到经处理过的烃类气称为净化气;从塔底排出的含有溶质的醇胺溶液则称为富(胺)液。

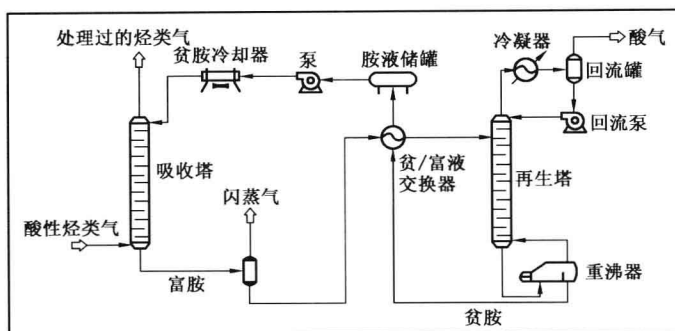


图 1-2 标准型醇胺法工艺流程

富液经闪蒸罐闪蒸出其中溶解的少量烃类气体并换热后进入再生塔进行解吸操作,再生得到的溶质组分(如 H_2S 、 CO_2) 作为硫黄回收装置的原料酸气从塔顶排出;再生好的溶液(贫液)返回吸收塔循环使用。

综上所述可以看出,用吸收操作从天然气中分离酸性气体组分时,必须解决几方面的问题:即选择合适的溶剂、提供效率高的气液传质设备和溶剂的再生。

三、醇胺溶剂

气液吸收过程是通过气体溶质在吸收剂中的溶解来实现的。因此,吸收剂的性能直接影响吸收操作的效果。选择吸收剂一般应考虑下列诸因素。

(1) 溶解度:吸收剂对(需脱除的)溶质的溶解度应尽可能大,而对其他组分的溶解度应尽可能小。

(2) 挥发性:吸收剂应具有较低的蒸气压,从而减少在操作过程中溶剂的损失和对环境的污染。

(3) 黏度:吸收剂的黏度要小,以利于溶质的传递及液体的输送。

(4) 腐蚀性:吸收剂的腐蚀性要小,以降低设备的制造和维修费用。

(5) 其他性能:吸收剂的毒性应尽可能小,且不易燃易爆。此外,还应考虑价廉易得、容易再生、不发泡、化学稳定好等因素。

在工业生产中很难找到一种溶剂能完全符合上述所有要求。通常都是根据吸收操作的实际条件以满足工艺要求为原则,侧重考虑上述因素中的某些方面,使之在技术上可靠与经济上可行。

对脱硫、脱碳等天然气处理工艺而言,醇胺类化合物是比较理想的吸收剂。此类化合物的分子结构中至少包含有 1 个羟基和 1 个氨基。前者的作用是降低化合物蒸气压,并增加其水溶性;而後者的作用则为水溶液提供必要的碱度,促进对酸性气体组分的吸收。根据连接在氨基的氮原子上的活泼氢原子数,醇胺可分为伯醇胺(如 MEA)、仲醇胺(如 DEA)和叔醇胺(如 MDEA)3 大类。

醇胺法处理工艺自 20 世纪 30 年代问世以来,已有 70 余年的发展历史。综观其发展过程,实质上就是各种醇胺溶剂及与之复配的溶剂和添加剂的选择、改进的过程^[2]。

1. MEA 法

早期的天然气处理装置都以一乙醇胺(MEA)为溶剂,其特点是化学反应活性好,很容易

将原料气中的 H_2S 含量降至中国国家标准 GB 17820—1999《天然气》规定的 $6\text{mg}/\text{m}^3$ 以下(一类商品天然气)。同时也大量脱除原料气中的 CO_2 , 故该溶剂几乎没有选择性。在表 1-2 所示的 4 种醇胺溶剂中 MEA 的相对分子质量最小(61.09), 故在醇胺溶液的质量浓度相同时 MEA 的物质的量浓度最高。

MEA 的缺点是容易发泡及降解变质。在处理过程中 MEA 与原料气中的 CO_2 会发生副反应而生成难以再生的噁唑烷酮等降解产物, 导致部分溶剂丧失脱硫能力; MEA 与羰基硫(COS)、二硫化碳(CS_2)的反应是不可逆的, 因而会造成溶剂损失和降解产物在溶液中积累。同时, MEA 的再生温度较高, 再生塔底温度一般在 121°C 以上, 导致再生系统腐蚀较严重, 在高酸气负荷下则更甚。因此, MEA 溶液浓度一般采用 15% (质量分数), 最高也不超过 20%; 且酸气负荷也仅取 $0.3\text{mol}(\text{酸气})/\text{mol}(\text{醇胺})$ 左右。

2. DEA 法

DEA 是仲醇胺。与 MEA 相比, DEA 与 COS 和 CS_2 的反应速率较低, 故与有机硫化物发生副反应而造成的溶剂损失量相对较少。适用于原料气中有机硫化物含量较高的原料气, 如炼制含硫原油炼厂中产生的炼厂气。DEA 对原料气中的 H_2S 与 CO_2 基本上也无选择性。

1950 年后, 针对法国、加拿大净化大量高含 H_2S 与 CO_2 天然气的要求, 开发成功了以二乙醇胺(DEA)为溶剂的新工艺, 即 SNPA-DEA 工艺。在合理选择材质并使用缓蚀剂的情况下, DEA 水溶液的浓度可提高至 55% (质量分数), 酸气负荷也可达到 $0.7\text{mol}(\text{酸气})/\text{mol}(\text{醇胺})$ 以上, 从而大幅度地降低了溶液循环量, 且净化度也有所改善。

3. DIPA 法(Adip 法)

20 世纪 50 年代后期, 二异丙醇胺(DIPA)开始应用于天然气和炼厂气净化, 国外称此工艺为 Adip 法。其特点是在原料气中同时存在 H_2S 与 CO_2 时, 可以完全脱除 H_2S 而部分地脱除 CO_2 , 即溶剂具有一定选择性。早期的 SCOT 法尾气处理工艺中的选吸脱硫装置也采用 DIPA 溶剂, 80 年代后才逐步改用选吸性能更好的甲基二乙醇胺。

DIPA 的化学稳定性优于 MEA 和 DEA, 且溶剂的腐蚀较小。DIPA 水溶液的浓度一般为 30%~40% (质量分数)。由于 DIPA 能较有效地脱除硫氧碳(COS), 故在欧洲的炼厂中该溶剂广泛应用于干气及液态烃的脱硫。

4. 砵胺法(Sulfinol)

1964 年壳牌公司开发成功的 Sulfinol 溶剂是醇胺法工艺的一项重大进展, 国内通常称为砵胺法。早期的砵胺法工艺的溶剂由物理溶剂环丁砵与 DIPA 混合而成(Sulfinol-D), 通常在脱硫脱碳溶液中环丁砵的含量为 40%~45% (质量分数), 水含量约 15% (质量分数), 其余为 DIPA。溶液配方中的水含量应保持在 10% 以上, 否则再生非常困难。

砵胺混合溶剂的特点是酸气负荷相当高(包括物理溶解和化学吸收两部分), 特别在原料气中 H_2S 与 CO_2 分压高的情况下, 物理溶解的酸气可以通过闪蒸而释出, 从而减少了再生过程的能耗; 且环丁砵的比热容远低于水, 这样又进一步降低了能耗。同时, 砵胺溶剂对有机硫化物有极强的溶解能力, 对于有机硫化物含量甚高的原料气, 迄今砵胺法仍是最有效的净化工艺。但砵胺溶剂对 C_2 以上的烃类也有很强的溶解能力, 且不易通过闪蒸而释出, 故重质烃类含量较高的原料气不宜采用砵胺法。

5. MDEA 法

1980 年后甲基二乙醇胺 (MDEA) 溶剂广泛应用于气体净化。此溶剂的特点是在原料气中同时含有 H_2S 、 CO_2 时,能选择性地脱除 H_2S ,而将相当大量的 CO_2 保留在净化气中,故不仅节能效果明显,也大大改善了克劳斯装置原料酸气的质量。由于 MDEA 是叔醇胺,分子中不存在活泼 H 原子,因而化学稳定性好,溶剂不易降解变质;且溶液的发泡倾向和腐蚀性也均低于 MEA 和 DEA。MDEA 溶液的浓度可达 50% (质量分数) 以上,酸气负荷也可取 0.5 ~ 0.6,甚至更高。同时,砒胺混合溶剂中 DIPA,很多也为 MDEA 所取代,此即为 Sulfinol - M 溶剂。

由于 MDEA 溶剂一系列的优越性,问世以来发展势头迅猛。目前我国的天然气和炼厂气净化装置绝大多数已采用此溶剂;或者采用以 MDEA 为主要组分,再复配物理溶剂或化学添加剂的所谓配方型溶剂 (formulated solvent)。

应该指出,美国的情况则有所不同。虽然使用 MDEA 和配方型溶剂的装置数量增加很快,但 MEA 和 DEA 也仍在大量使用,估计目前在天然气净化装置上 MDEA 的用量约占醇胺总量的 50% 左右。

6. 配方型溶剂^[2]

配方型溶剂是指在 MDEA 基础上发展起来的一系列新型脱硫脱碳溶剂,就其功能而言是分别解决加强选择性吸收 (I 型)、大规模且深度脱碳 (II 型) 和脱有机硫化物 (III 型) 等不同的技术要求,因而大致可分为这 3 种类型 (表 1-3)。近期文献中,报道了在醇胺溶剂中加入室温离子液体 (RTIL) 以改善其脱硫脱碳性能的研究,这是配方型溶剂一个值得关注的发展动向^[3]。

表 1-3 配方型溶剂的特点

美国联碳公司 Ucarsol 系列	美国 Dow 化学公司 Gas/Spec 系列	中国石油西南油气田公司 天然气研究院 CT 系列	主要技术特点 ^①
HS - 101	SS	8 - 5	典型的加强选吸型溶剂,可将 CO_2 共吸收率降低到 10% 以下
HS - 115	CS - 3	8 - 9	中等程度脱除 CO_2
CR - 301, GR - 302, CR - 303	CS - 1	8 - 9	深度脱除 CO_2
AP - 814	CS - Plus, CS - 2000	8 - 9	完全脱除 CO_2
LE - 703 HS104	SR - 2	8 - 11, 8 - 20	有效脱除有机硫化物,并保持选吸性能

① 这里主要是指在选择性脱除 H_2S 的前提下,脱除 CO_2 与有机硫化物的特性。

第二节 气液相平衡

一、气体在液体中的溶解度

在一定温度和压力下,气液两相接触时溶质气体将向液相转移,使其在液相中的浓度增加。当气液两相进行长期且充分的接触后,液相中溶质浓度不再增加,气液两相达到平衡。此时,溶质在液相中的浓度称为平衡溶解度 (简称溶解度);溶质在气相中的分压称为平衡分压,

溶质组分在两相中的组成服从相平衡关系。从图 1-3 至图 1-5 所示的溶解度曲线可以看出,在相同温度下,氨在水中的溶解度很大,而氧在水中的溶解度极小,SO₂ 则居中。对于同样浓度的溶液,易溶气体在溶液上方的气相平衡分压低,难溶气体在溶液上方的分压高。因此,要得到一定浓度的溶液,易溶气体所需的分压较低,而难溶气体所需的分压则很高^[4]。

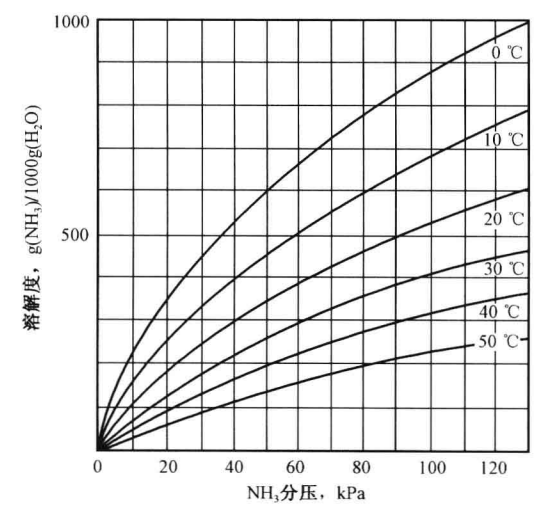


图 1-3 氨在水中的溶解度

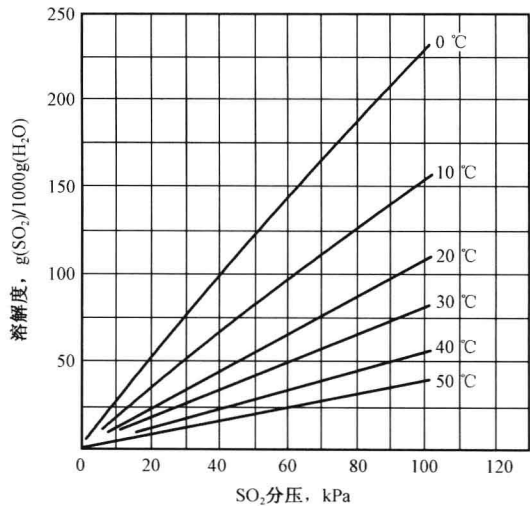


图 1-4 SO₂ 在水中的溶解度

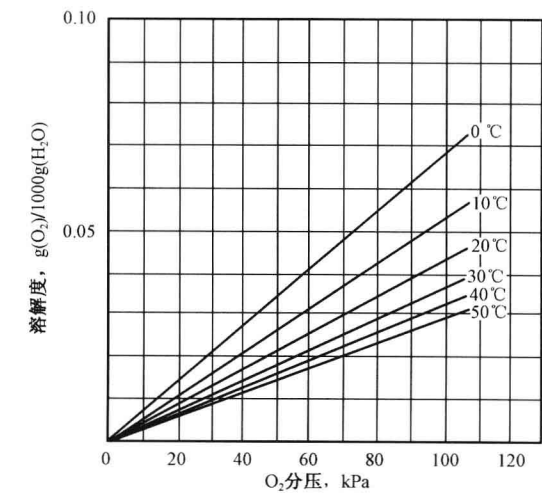


图 1-5 氧在水中的溶解度

一般情况下气体的溶解度随温度升高而减小,随压力升高而增大。加压和降温可以提高气体的溶解度,故加压和降温有利于吸收操作。反之,升温 and 减压有利于解吸操作。因此,醇胺法工艺的吸收塔一般均在压力较高而温度较低条件下操作;但再生塔则在压力较低而温度较高的条件下操作。

二、亨利定律

当总压不高(不大于 500kPa)时,在一定温度下,稀溶液上方溶质气体的平衡分压与其在液相中的摩尔分数成正比,此即为亨利(Henry)定律,其比例系数则称为亨利系数。亨利定律的数学表达式为:

$$p_A^* = E \cdot x_A \tag{1-1}$$

式中 p_A^* ——溶质 A 在气相中的平衡分压,kPa;
 x_A ——溶质 A 在液相中的摩尔分数;
 E ——亨利系数,kPa。

从式(1-1)可以看出,亨利系数(E)值愈大,则气体的溶解度愈小。 E 值可以通过实验测定;常见气体溶解于水的 E 值见表 1-4。

表 1-4 常见气体溶解于水的 E 值单位: 10^{-5} kPa

温度,℃ 气体	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
氮	81.5	105	122	128	128
氧	40.6	54.2	63.7	69.6	71.0
甲烷	38.1	52.7	63.4	69.1	71.0
乙烷	26.6	42.9	57.2	67.0	70.1
二氧化碳	1.44	2.36	3.46	—	—
硫化氢	0.489	0.775	1.04	1.37	1.50
二氧化硫	0.036	0.066	0.111	0.17	—

理想溶液在压力不高且温度恒定的条件下, p_A^* 与 x_A 的关系在整个组成范围内均符合亨利定律, 而亨利系数即为该温度下纯溶质的饱和蒸气压, 此时亨利定律与拉乌尔(Raoult)定律是一致的。但工业上实际吸收操作中涉及的都是非理想溶液, 此时亨利系数不等于纯溶质的饱和蒸气压, 且只有在液相中溶质组分的含量很低时, 亨利系数才是一个常数。

亨利系数在建立 H_2S 、 CO_2 溶解于各种醇胺溶液的数学模型过程中是一个关联气液两相传质的重要参数。在建立溶解度数学模型的过程中假定: 气相中的 H_2S 和 CO_2 首先是在气液界面上溶解于水(物理溶剂), 然后才能与液相中醇胺溶剂发生化学反应。从表 1-4 可以看出, 在 40℃ 的温度及相同的分压下, H_2S 的亨利系数仅为 CO_2 的 1/3 左右, 故其在水中的溶解度约为 CO_2 的 3 倍, 两者溶解度的巨大差别为选择性脱硫奠定了基础。

三、气液平衡关系的应用

在吸收过程中, 气液两相的平衡关系将决定传质过程能否进行、进行的方向是吸收还是解吸, 以及其最终的极限。

1. 溶解度系数(H)

气液两相中的溶质组成可以有不同的表示方法, 因而亨利系数也有不同的表达式。当液相组成用物质的量的浓度表示时, 亨利定律的表达式为:

$$p_A^* = c_A H \quad (1-2)$$

式中 p_A^* ——溶质 A 在气相中的平衡分压, kPa;

c_A ——液相中溶质 A 的物质的量的浓度, kmol/m³;

H ——溶解度系数, kmol/(kPa · m³)。

从式(1-2)可以看出, 亨利系数(E)与溶解度系数(H)互为倒数关系, 即在其他条件不变时, 溶质组分 A 的液相浓度将随 H 值的增大而增加。

2. 传质过程进行的方向与极限

当未达到平衡状态的气液两相接触时, 溶质组分被吸收还是被解吸需由相平衡来决定。若溶质组分的气相分压大于其液相平衡分压, 如图 1-6(b) 中 A 点所示时, 就会发生吸收过程, 直至达到气液平衡为止。反之, 如图 1-6(c) 中 B 点所示, 溶液中的溶质组分就会解吸而返回气相, 直至达到平衡状态。因此, 在一定条件下, 无论进行吸收还是解吸, 当其气液两相达到平衡时即达到过程的极限。

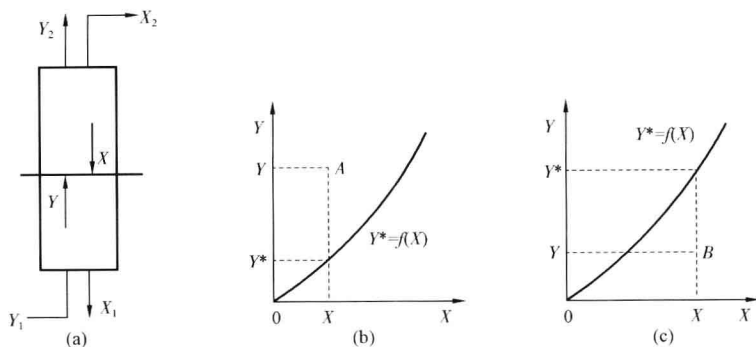


图 1-6 气液平衡与传质方向的关系

如图 1-7 所示,若气液两相所处的状态点为 \$A\$,即表明是进行吸收过程;随着吸收过程的进行,液相组成 \$X\$ 逐渐增大而气相组成 \$Y\$ 不断减小,当进行至 \$M\$ 点时,气液两相达到平衡,即 $Y_i = f(X_i)$ 。

3. 计算传质过程的推动力

综上所述可知,相平衡状态是气液吸收过程的极限。实际组成与平衡程度的偏离程度可以表示吸收过程的推动力,实际组成偏离平衡组成愈远,过程的推动力愈大,气液吸收过程进行得愈快。如图 1-8 所示,若 \$A\$ 点表示在吸收塔某一截面上相互接触的气液两相组成,则 $(Y - Y^*)$ 或 $(p_A - p_A^*)$ 为以气相浓度差或分压差表示的吸收过程的推动力。 $(X^* - X)$ 或 $(c_A^* - c_A)$ 为以液相浓度差表示的吸收过程的推动力。

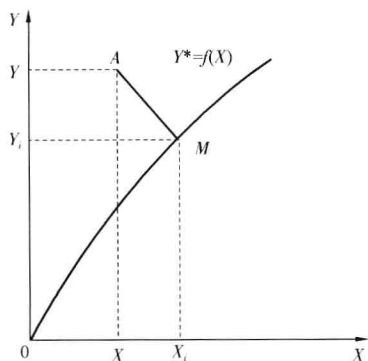


图 1-7 吸收过程的极限

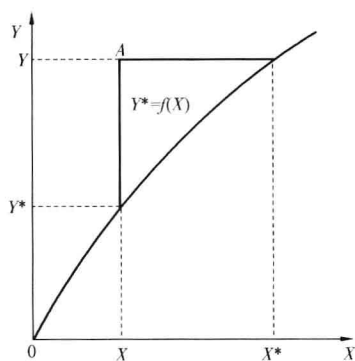


图 1-8 吸收过程的推动力

第三节 传质机理与传质速率

气体吸收操作是溶质从气相转移至液相的过程。该过程分为三个步骤:(1)溶质组分从气相主体扩散至气液两相界面,此为气相内的物质传递;(2)溶质组分在相界面溶解并转移入液相,此为发生于两相界面的溶解过程;(3)溶质从界面上扩散至液相主体,此为液相内的物质传递。在这三个传质过程中,(1)和(3)属于单相内的传质过程,而(2)则属于相际传质过程。因此,研究传质机理首先应研究物质在单一相(气相或液相)中的传递规律。

物质在气相或液相内的传质有两种基本方式:分子扩散和湍流扩散。当流体内部某一组分存在浓度差时,就会因微观的分子热运动使组分从浓度高处传递至浓度较低处,此现象称为分子扩散。当流体流动或搅拌时,凭借流体质点的湍动和旋涡,使组分从浓度高处向低处移动,此现象称为湍流扩散。在湍流状态下,流体内部会产生旋涡,故又称为涡流扩散。

一、费克定律

单位时间内通过单位面积扩散的物质的量称为扩散速率,以 J 表示,其单位为 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。根据费克定律,在恒定的温度和压力下,双组分气体混合物中,A 在 B 中沿 Z 方向(扩散方向)的分子扩散速率为:

$$J_A = -D_{AB}(dc_A/dZ) \tag{1-3}$$

式中 J_A ——组分 A 在 Z 方向上的扩散速率, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;
 dc_A/dZ ——组分 A 沿扩散方向 Z 向上的浓度梯度, kmol/m^4 ;
 D_{AB} ——组分 A 在组分 B 中的扩散系数, m^2/s 。

式(1-3)中的“负号”表示扩散是沿着组分 A 浓度降低的方向进行的,与浓度梯度的方向相反。费克定律表明:只要混合物中存在浓度梯度,就必然会发生分子扩散。由于此定律是在食盐溶解实验中发现的经验定律,因而只适用于双组分的混合物。对于理想气体,混合物组分 A 的浓度 c_A 与其分压 p_A 的关系为 $c_A = p_A/(RT)$,代入式(1-3)就得到如式(1-4)所示的费克定律的另一种表达式:

$$J_A = -[D_{AB}/(RT)](dp_A/dZ) \tag{1-4}$$

二、单方向扩散及其扩散方程

分子扩散传质过程一般有等物质的量反方向扩散和单方向扩散两种情况。在天然气处理工艺中只涉及酸性气体组分的单方向扩散。假设有 A、B 两种气体组成的混合物与溶剂相接触;其中 A 为溶质组分,可溶解于液体中,为扩散组分,而 B 不溶于液体,为不扩散组分。由于 A 分子不断通过相界面进入液相,气相中的浓度逐渐降低,分压下降,故气相主体与相界面之间产生分压差,从而导致组分 A 从气相主体不断向界面扩散。同时,界面附近的气相总压力比气相主体的总压力也要低一些,故 A、B 混合气体不断从主体向界面移动,后者称为总体移动或总体流动(图1-9)。

由于组分 B 不能通过相边界,当其总体移动至相边界后,又以分子扩散的形式返回气相主体中,且总体移动所携带的 B 组分的传递速率 N_{BM} 与气相主体 B 组分的扩散速率 J_B 的大小相等,方向相反。因此,表观上并没有发生 B 组分

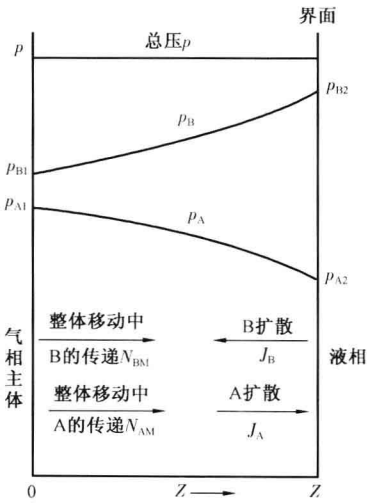


图1-9 单方向扩散示意图

的传递,故也可以称为停滞组分。将一个组分通过另一个停滞组分的扩散过程称为单方向扩散。

三、单方向扩散速度方程

以上分析表明,通过气液相界面的 A 组分的速率,应等于由于分子扩散所形成的扩散速率 J_A 与由于整体移动所形成的 A 组分的传递速率 N_{AB} 之和。

$$N_A = J_A + N_{AM}$$

(1-5)

由于 $N_{AM}/N_{BM} = p_A/p_B, N_{AM} = (p_A/p_B) N_{BM}, N_{BM} = -J_B = J_A$

所以

$$N_A = J_A(1 + p_A/p_B)$$

(1-6)

将式(1-4)代入式(1-6)得到

$$N_A = - (D/RT) [p/(p - p_A)] (dp_A/dZ) \quad (p \text{ 表示总压})$$

(1-7)

将式(1-7)在 $Z=0, p_A = p_{A1}$ 与 $Z = Z, p_A = p_{A2}$ 之间积分,对操作条件一定的稳定态吸收, $D、p、T、N_A$ 均为常数,积分得

$$N_A = (Dp/RTZ) \ln [(p - p_{A2})/(p - p_{A1})]$$

(1-8)

由于 $p = p_{A1} + p_{B1} = p_{A2} + p_{B2}$,故可以将式(1-8)改写为

$$N_A = \left(\frac{Dp}{RtZ} \right) \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}$$

(1-9)

或者

$$N_A = (D/RTZ) \cdot p/p_{BM} (p_{A1} - p_{A2})$$

(1-10)

式(1-9)和式(1-10)都可以称为单方向扩散过程的传质速率方程。在这两个方程式中, $p_{BM} = (p_{B2} - p_{B1}) / [\ln(p_{B2}/p_{B1})]$ 表示组分 B 分压的对数平均值。

四、分子扩散系数

分子扩散系数是物质的物性常数之一,它表示物质在介质中的扩散能力。对同一种物质而言,扩散系数随介质种类、温度、压力、混合物中组分浓度不同而变化。扩散系数一般由实验测定,在缺乏实验数据时,可以用有关的半经验公式进行估计(可查阅有关手册)。表 1-5 和表 1-6 分别示出了某些组分在空气和水中的扩散系数。

表 1-5 组分在空气中的扩散系数(25℃,101.325kPa)

组分	$D, \text{cm}^2/\text{s}$	组分	$D, \text{cm}^2/\text{s}$
H ₂	0.410	CH ₃ OH	0.159
H ₂ O	0.256	CH ₃ COOH	0.133
NH ₃	0.236	C ₂ H ₅ OH	0.119
O ₂	0.206	C ₆ H ₆	0.088
CO ₂	0.164	C ₆ H ₅ CH ₃	0.084

表 1-6 组分在水中的扩散系数(20℃,稀溶液)

组分	$D, \text{cm}^2/\text{s}$	组分	$D, \text{cm}^2/\text{s}$
H_2	5.13×10^{-5}	H_2S	1.41×10^{-5}
O_2	1.80×10^{-5}	CH_3OH	1.28×10^{-5}
NH_3	1.76×10^{-5}	Cl_2	1.22×10^{-5}
N_2	1.64×10^{-5}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.00×10^{-5}
CO_2	1.74×10^{-5}	CH_3COOH	0.88×10^{-5}

由表 1-5 和表 1-6 可以看出,组分在液相中的扩散系数(D)比在气相中的小得多,这是由于液体中分子比气体中密集得多,故扩散阻力要大得多。

五、对流传质

1. 湍流(涡流)扩散

上述分子扩散现象主要在静止流体或层流流体中存在。在实际生产中,例如在天然气脱硫装置的吸收塔中,最常见的是物质在湍流流体中的对流传质现象。与对流传热现象类似,对流传质通常是指流体与某一界面(如气液吸收过程的气液两相界面)之间的传质,其中分子扩散和湍流扩散两者同时存在。此时湍流流体中总的扩散速率用式(1-11)表达:

$$J_A = -(D + D_e)dc_A/dZ \quad (1-11)$$

式中 D ——分子扩散系数, m^2/s ;

D_e ——涡流扩散系数, m^2/s 。

应特别注意:涡流扩散系数(D_e)并非物性常数,其值大小与流体的湍动程度及流体质点所在位置有关。因涡流扩散系数难以测定及计算,故常将它与分子扩散系数两者结合起来考虑。

2. 单向内对流传质的有效层流膜模型

单向内对流传质的有效层流膜模型与对流传热的有效层流膜模型类似。

现以湿壁塔的气液吸收过程为例,阐明单向内的对流传质现象、传质速率方程和传质系数。

假设有一直立圆管,吸收剂由上方注入,呈液膜状沿管内壁流下,混合气体由直立圆管下方进入,气液两相逆流接触而进行传质,此类设备即称为湿壁塔。图 1-10(a)上示出了湿壁塔的一小段,用以分析任意截面上气相浓度的变化。在图 1-10(b)中横轴表示离开相界面时的扩散距离(Z),纵轴则表示此截面上的分压(p_A)。虽然气体呈湍流状流动,但靠近两相界面处仍有一层层流膜存在,膜的厚度以 Z_c' 表示,湍流程度愈强烈,则膜厚度(Z_c')愈小;在层流膜以内为分子扩散,层流膜以外为涡流扩散。

溶质 A 从气相主体向界面处转移时,由于气体作湍流流动,大量旋涡所起的混合作用使气相主体内溶质的分压趋于一致,分压线几乎为水平线,靠近层流膜层时才略向下弯曲。在层流膜层内,溶质只能靠分子扩散而转移,在没有涡流帮助的条件下,需要较大的分压差才能克服扩散阻力,故分压迅速下降。

图 1-10(b)所示的分压变化曲线与对流传热中的温度变化曲线相似,仿照对流传热的处理方法,可以将层流膜以外的涡流扩散折合为通过一定厚度的静止气体的分子扩散。气相主