

郑德馨 刘芙蓉 编

多组分气体分离

西安交通大学出版社

0642

237

338524

多组分气体分离

郑德馨 刘芙蓉 编

西安交通大学出版社

内 容 提 要

本书是根据“制冷及低温技术”专业教学计划及课程大纲编写的。主要内容是讨论多组分混合气体分离的原理和方法。包括多组分相平衡的基本理论和计算；精馏、吸收、吸附、薄膜渗透等分离方法；传质动力学的基本理论和典型分离装置的流程组织。

本书可作为高等学校制冷和低温技术专业、化学工程专业本科生和研究生的选修课教材，也可供从事气体分离工程和天然气分离工程的技术人员参考。

DZ46/05

多组分气体分离

吴德馨、刘芙蓉 编

吴德馨、刘芙蓉 编

西安交通大学出版社出版

(西安市咸宁路28号)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

*

开本787×1092 1/32 印张 11 字数: 231 千字

1988年11月第1版 1988年11月第1次印刷

印数: 1—2500册

ISBN 7-5605-0129-X/TK·18 定价: 2.20元

前 言

本书是在两届学生使用的讲义基础上总结编写的。内容主要针对石油气、合成氨弛放气等多组分混合气的分离，阐明多组分相平衡的基本理论和计算方法；介绍精馏、吸收、吸附、薄膜渗透等分离方法及其计算；并阐述了传质动力学的基本理论以及传质过程的强化；最后概述了油田气、天然气的分离装置及流程组织。书中涉及到的计算多采用电算技术并附有基本物性数据和计算框图。

全书共分四章，由西安交通大学低温教研室郑德馨（第二章中的§2-2至§2-4、第三章、第四章中的§4-1）和化学工程教研室刘芙蓉（第一章、第二章中§2-1、第四章中§4-2）合编。郑德馨进行了最后统稿工作。

本书由韦俊玲教授审稿。在编写过程中还得到刘衍烈教授、张祉祐教授的热情帮助，在此一并感谢。

由于编写人员水平有限，错误和缺点在所难免，恳切欢迎读者批评指正。

编 者

1987.1

符 号 表

A	吸收因子, 功函	q	热扩散通量
a	比表面积	R	气体常数
b	气体分子的不可压缩体积	r	孔半径
C	比热	S	熵、蒸出因子
c	浓度、吸收率	T	绝对温度
D	扩散系数	t	摄氏温度
e	气化率	U	内能, 喷淋密度
f	逸度	V	气体流量、容积
G	自由能、质量流量	W	速度
H	焓、高度	x	液体摩尔分数
h	焓	Y	厚度
K	吸收系数	y	气体摩尔分数
	气液平衡常数	Z	压缩性系数
k	吸收分系数, 波尔茨曼常数		多组分气体组成
L	长度, 液体流量, 吸收剂用量	α	活度
M	分子量	ν	活度系数
N	质量扩散通量	δ	空隙率
P	压力, 气体通过薄膜渗透系数	e_m	填料最小润湿率
		η	效率
		θ	时间
		λ	分子运动平均自由程

μ 化学位
 ρ 密度
 τ 时间 曲折因数
 ϕ 逸度系数
 ψ 缩合参数

下角标:

b 塔底的
 c 临界的
 d 塔顶的
 m 平均的

$\max$ 最大的
 $\min$ 最小的
 P_r 实际的
 r 对比的
 V 气相的
 L 液相的

上角标:

V 气相的
 L 液相的

目 录

前 言

符号表

第一章 相平衡热力学.....(1)

§ 1-1 相平衡的意义.....(1)

一、相和相数.....(1)

二、组分和组分数.....(1)

三、研究相平衡的意义.....(2)

§ 1-2 相平衡热力学基础.....(3)

一、容量性质与强度性质.....(3)

二、热力学第零定律.....(3)

三、状态函数的热力学特性.....(4)

四、理想溶液与非理想溶液.....(10)

五、逸度和逸度系数、活度和活度系数.....(11)

六、平衡常数.....(12)

§ 1-3 多组分混合物的热力学性质.....(13)

一、纯流体的热力学性质.....(13)

二、混合物的热力学性质.....(26)

§ 1-4 气、液相平衡的分类及计算.....(33)

一、气、液相平衡的分类.....(34)

二、气、液相平衡计算.....(35)

第二章 多组分气体混合物分离原理及方法	(94)
§ 2-1 气、液相平衡分离	(94)
一、多组分混合物泡点、露点的确定	(94)
二、单级平衡分离过程计算	(100)
三、多组分多级精馏计算	(110)
四、精馏过程的节能问题	(159)
§ 2-2 吸收分离	(172)
一、吸收过程的特点及分类	(172)
二、吸收过程的基本原理	(173)
三、单组分吸收过程的计算	(176)
四、多组分吸收过程的计算	(181)
五、解吸过程	(192)
§ 2-3 吸附分离	(195)
一、吸附的基本概念	(195)
二、吸附平衡与吸附速率	(203)
三、固定床吸附分离	(215)
§ 2-4 薄膜渗透分离	(233)
一、薄膜渗透的基本原理	(233)
二、薄膜的性能	(239)
三、渗透器的结构	(242)
四、薄膜渗透法的应用	(245)
第三章 传质过程及其动力学	(249)
§ 3-1 传质的基本方式	(249)
一、分子扩散	(250)
二、湍流扩散	(256)
§ 3-2 相际传质	(258)

一、滞流膜模型.....	(259)
二、双膜模型.....	(260)
三、溶质渗透模型.....	(263)
四、表面更新模型.....	(266)
§ 3-3 多孔介质中的扩散传质.....	(266)
一、分子扩散.....	(267)
二、努森扩散.....	(268)
三、表面扩散.....	(268)
四、限制扩散.....	(269)
§ 3-4 传质过程推动力和动力因素的表示方 法.....	(270)
一、过程推动力的浓度差表示法及动力因素 的传质系数表示法.....	(270)
二、过程推动力的传质单元数间接表示法和 动力因素的传质单元高度表示法.....	(272)
三、过程推动力的理论板数间接表示法和动 力因素的效率表示法.....	(273)
四、传质过程的强化.....	(275)
§ 3-5 传质过程的实例.....	(276)
一、填料塔中两相流的传质.....	(276)
二、球内、滴内、泡内的传质.....	(281)
第四章 多组分气体分离装置	(284)
§ 4-1 多组分气体分离装置简介.....	(284)
一、天然气提氮装置.....	(284)
二、油田气分离装置.....	(293)
§ 4-2 多组分气体分离流程及计算.....	(299)

一、精馏系统的组织.....	(299)
二、分离流程的模拟计算.....	(302)
附 录.....	(319)
参考文献.....	(340)

第一章 相平衡热力学

§ 1-1 相平衡的意义

一、相和相数

从宏观角度看，相是系统中具有相同物理性质和化学性质的均匀部分。一个相就是一个均匀系统。如，同一个相的各点温度、压力及组成等性质均相同。

若一均匀系统与环境仅有能量交换而无质量交换，则称该系统为均匀封闭系统；若均匀系统与环境既有能量交换也有质量交换，则称该系统为均匀敞开系统。

由两个相或两个以上的相组成的系统称为非均匀系统。相应地，非均匀系统也有“封闭”和“敞开”之分。但对组成系统的各个相来说，均属敞开系统。

组成非均匀系统的均匀部分的数目称为相数。通常相与相之间有分界面。

二、组分和组分数

形成系统（如某气体混合物）的各纯物质称为该系统的组分，而含纯物质的种类数称该系统的组分数，以符号 c 表示。

在多组分系统中，以 x_i 表示 i 组分在混合物中具有 的摩尔分数，在平衡状态下应满足以下关系：

$$\sum x_i = 1$$

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_c = 1$$

或

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad (1-1)$$

三、研究相平衡的意义

在许多的工业生产过程中，需要把多组分气体混合物分离为其各组成组分。如分离空气、焦炉气、天然气和石油气等都是分离多组分混合物。在多组分气体混合物的分离装置中，广泛用到的精馏与分凝方法都是建立在相平衡基础上的。

相平衡理论就是研究不同的相达到相平衡时各相热力参数变化的相互关系，以解决相平衡问题。

相平衡在分离过程中具有特别重要的意义，其重要性和用途可归纳如下：

1. 相平衡数据是分离过程所能达到的极限数值，它可衡量各个分离过程进行的程度；
2. 实际分离过程系统状态与平衡状态的差别大小代表传质推动力的大小；
3. 已知系统的温度、压力和一相组成，根据相平衡数据，可以计算出平衡相的组成；
4. 为了得到一定的平衡组成，根据相平衡理论和数据，可确定分离设备工作的压力和温度；
5. 开展相平衡理论的研究，可以利用少量的实验数据，通过热力学分析，达到全面定量地描述更多的相平衡关系。这对于那些缺乏相平衡数据的组分或混合物尤为重要；
6. 利用相平衡理论，看实测相平衡数据与热力学关系之间有无矛盾，可校验实测数据的可靠性及准确程度；精度不够的数据，可借助热力学关系式使之“平滑化”。

§ 1-2 相平衡热力学基础

一、容量性质与强度性质

对一切均相系统的描述有两种不同性质的变量：一种为容量性质变量，如体积、内能等，它与该相的质量成正比；另一种为强度性质，如密度、温度和压力等，它与该相的质量无关。

将容量性质的热力学变量用 E 表示，强度性质的热力学变量用 I 表示，则 E 是各组分质量 n 的一次齐次函数

$$E(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots) = \lambda E(n_1, n_2, \dots) \quad (1-2)$$

式中 λ ——为任意实数；

$n_1, n_2, \dots$ ——系统中各组分的摩尔数；

I 是 n 的零阶齐次函数

$$I(T, P, \rho, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots) = I(T, P, \rho, n_1, n_2, \dots) \quad (1-3)$$

相的状态是由它的组成和有关强度性质所决定的。对于纯物质均相封闭系统，只要确定两个强度性质（如温度、压力），其它所有的性质都随之确定了。

二、热力学第零定律

热力学第零定律讨论的是温度。设有若干个物体，按它们的“冷”、“热”情况依次排列，并且用一系列的数来表示，这一系列数就代表温度。当两个或两个以上的物体互相接触时，它们之间必然产生热的传递，直到它们彼此有相同的温度达到热平衡为止。这就是热力学第零定律的基本含义，它的理论叙述为：若两个物体同时与第三个物体达到热平衡，即它们互为热平衡，则这两个物体便具有一个共同性质，那

就是它们有相同的温度。

三、状态函数的热力学特性

1. 状态函数的热力学特性

在热力学上还可以这样来区分两类变量，即看它是否与路径有关。与路径无关的变量（如压力、温度和密度等）称为状态性质或状态函数，在数学上可以用全微分来表示，因此称它们为“全微分”、“势函数”或“点函数”；与路径有关的量（如热量和功）不是状态性质，它们与从一个状态到另一个状态所经过的路径有关，不能表示成全微分的形式。

设函数 $F(x, y)$ 为一状态函数，并设

$$\frac{\partial F(x, y)}{\partial x} = M(x, y)$$

$$\frac{\partial F(x, y)}{\partial y} = N(x, y)$$

若 $\frac{\partial M(x, y)}{\partial y}$, $\frac{\partial N(x, y)}{\partial x}$ 存在且连续，并有

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \quad (1-4)$$

成立，则函数 $F(x, y)$ 必有全微分形式

$$dF(x, y) = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (1-5)$$

成立。反之，若

$$\begin{aligned} \frac{\partial M(x, y)}{\partial y} &= \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \partial y} \\ &= \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \end{aligned} \quad (1-6)$$

则函数 $F(x, y)$ 必为状态函数，且数值变化只与始态，终态有关，而与经过的路径无关。

已知 $M(x, y)$, $N(x, y)$ 的具体形式, 由下式积分可求出原状态函数

$$F(x, y) = \int M dx + \int \left[N - \frac{\partial}{\partial y} \int M dx \right] dy \quad (1-7)$$

例1-1 按下列给定路线计算线积分 I 并求出状态函数 F 。

$$I = \int_{(1,1)}^{(2,4)} [(2x^2 + 4xy)dx + (\partial x^2 - y^2)dy]$$

- 1) 沿着路径 $y=x^2$ 作计算;
- 2) 沿着一直线作计算;
- 3) 由式(1-7)求状态函数 F 。

解: $\because M = 2x^2 + 4xy, \quad \frac{\partial M}{\partial y} = 4x$

$$N = 2x^2 - y^2, \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 4x$$

$$\therefore \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = 4x, \text{ 即沿连接(1,1)和(2,4)点}$$

的任意路径积分值应均相等。

- 1) 沿 $y=x^2$ 积分:

用 $y=x^2$ 代入被积函数, 消去 y 得

$$\begin{aligned} I &= \int_1^2 (2x^2 + 4x^3) dx + \int_1^2 (2x^2 - x^4)(2x) dx \\ &= \left(\frac{2}{3}x^3 + x^4 \right) \Big|_1^2 + \left(x^4 - \frac{x^6}{3} \right) \Big|_1^2 \\ &= \frac{41}{3} \end{aligned}$$

- 2) 沿连接(1,1)与(2,4)的直线积分:

连接点(1,1)与(2,4)的直线方程为

$$\frac{y-1}{y-4} = \frac{x-1}{x-2}$$

整理得 $y=3x-2$

代入被积函数得

$$\begin{aligned} I &= \int_1^2 [2x^2 + 4x(3x-2)]dx + \int_1^2 [2x^2 - (3x-2)^2](3 \cdot dx) \\ &= \left(\frac{14}{3}x^3 - 4x^2 \right) \Big|_1^2 + (-7x^3 + 18x^2 - 12x) \Big|_1^2 = \frac{41}{3} \end{aligned}$$

由此可见, 沿不同路径线积分 I 值相等。

3) 由式(1-7)求状态函数 F

$$\begin{aligned} F(x, y) &= \int (2x^2 + 4xy)dx \\ &\quad + \iint \left[2x^2 - y^2 - \frac{\partial}{\partial y} \int (2x^2 + 4xy)dx \right] dy \\ &= \frac{2}{3}x^3 + 2x^2y - \frac{1}{3}y^3 \end{aligned}$$

2. 热力学第一定律和第二定律

由热力学第一定律(即能量守恒定律)可知, 内能 u 是状态函数其变化值与路径无关; 由热力学第二定律可知, 熵 S 也是状态函数, 其变化值亦与路径无关。于是, 对一个纯物质或一定组成的混合物, 热力学第一定律和第二定律可表示为

$$dU = TdS - PdV \quad (1-8)$$

该式说明 U 是 S 和 V 的函数, $U=U(S, V)$, 而且是关于 S 和 V 的全微分, 因此

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (1-9)$$

比较式(1-8)和(1-9)得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (1-10)$$

及

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -P \quad (1-11)$$

除内能和焓外，在相平衡计算中还常遇到其它一些能量函数，如焓 H ，功函 A 和自由能 G 等，它们的定义分别为

$$H = U + PV \quad (1-12)$$

$$A = U - TS \quad (1-13)$$

$$G = H - TS \quad (1-14)$$

U 、 H 、 A 和 G 是热力学计算中四个重要的能量函数，它们都是状态函数，因此

$$dH = TdS + VdP \quad (1-15)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1-16)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1-17)$$

式(1-8)、(1-15)、(1-16)和(1-17)均为描述封闭系统的纯物质或固定组成混合物能量函数间关系的表达式。

在相平衡热力学中，自由能 G 特别重要。由于 G 是压力和温度的函数，根据全微分的概念有

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{及} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1-18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1-19)$$

对于组成有变化的多组分混合物，自由能 G 不仅是 P 、 T 的函数，而且也是混合物中各组分摩尔数 n_i 的函数，($i = 1, 2, \dots, c$)，所以

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP$$