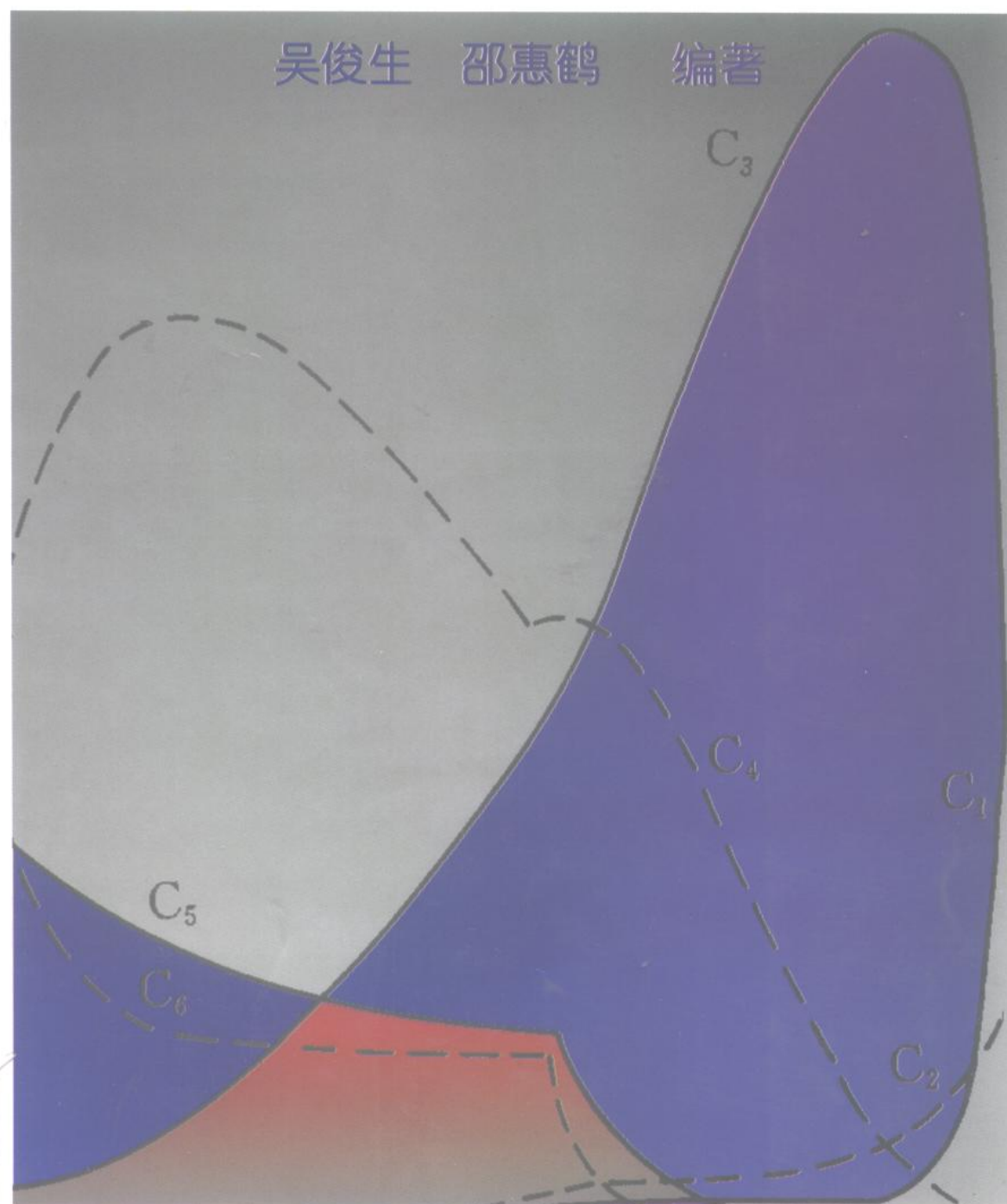


精馏设计、操作和控制

吴俊生 邵惠鹤 编著



中国石化出版社

76028.3
W 82

412463

精馏设计、操作和控制

吴俊生 邵惠鹤 编著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统地论述了精馏的设计、操作和控制部分的问题。本书理论联系实际,从基本理论出发,重点突出了精馏技术的最新进展。

本书可供石油化工、炼油和化学工业等相关部门的设计、生产和科研方面的工程技术人员应用,也可供高校化工类专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

精馏设计、操作和控制/吴俊生,邵惠鹤编著,一北京:中国石化出版社,1997

ISBN 7-80043-670-5

I. 精… II. ①吴… ②邵… III. ①精馏-设计②精馏-操作③精馏-控制 IV. TQ028. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 00390 号

2437/34-10

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)64241850

金剑照排厂排版

机械工业出版社京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 24.5 印张 627 千字 印 1—2200

1997 年 12 月第 1 版 1997 年 12 月第 1 次印刷

定价:32.00 元

前 言

精馏是过程工业中应用最广的分离操作，据估计，90%~95%的产品提纯和回收由精馏实现。因其广泛的工业实践和研究，技术已经相当成熟，但是新的研究成果仍不断涌现。本书作者根据长期从事精馏的教学和研究工作的体会，希望能将这些新的研究成果加以总结提高，使之用于设计、生产和研究中，以期进一步提高技术水平，取得显著的效益，这就是编写本书的主要目的。

本书分为三大部分共十五章，除第一章概述外，第二至第七章论述精馏的设计；第八至第十一章论述精馏操作中的一些问题；第十二至十五章论述精馏的控制。设计和操作两部分由吴俊生编写，控制部分由邵惠鹤编写。

限于作者的水平，书中定有不妥之处，衷心期望读者批评指正。

作者 1996.1

目 录

前言

第一章 概述 (1)

第一节 精馏基本原理 (1)

第二节 精馏应用场合 (3)

第三节 精馏技术进展 (3)

参考文献 (6)

第二章 汽液相平衡 (7)

第一节 相平衡准则 (7)

第二节 相平衡关系的表示方法 (7)

1. 相平衡常数 K_i (7)

2. 相对挥发度 α_{ij} (8)

3. 相图 (8)

第三节 汽液相平衡系统分类 (9)

1. 理想气体 (9)

2. 实际气体的理想溶液 (9)

3. 实际气体 (9)

第四节 逸度、逸度系数和焓的计算 (10)

1. 基本方程 (10)

2. 实际气体理想溶液的逸度 (11)

3. 由维里状态方程计算气相逸度和逸度系数 (11)

4. 由 SRK 和 PR 状态方程计算逸度、逸度系数和焓 (12)

5. 纯液体逸度 f_i^0 的计算 (13)

第五节 活度系数的计算 (14)

1. 活度系数与过剩自由焓的关系 (14)

2. 范拉尔方程和马古斯方程 (15)

3. 以局部组成概念为基础的活度系数方程 (16)

4. 由纯组分性质推算活度系数 (17)

第六节 相平衡常数计算方法的选择 (18)

第七节 相对挥发度的影响因素 (19)

1. 温度和压力 (19)

2. 组成 (19)

第八节 泡点和露点计算 (20)

1. 泡点温度计算 (20)

2. 泡点压力计算 (22)

3. 露点温度和压力计算 (23)

第九节 闪蒸计算 (23)

符号说明 (27)

参考文献 (28)

第三章 精馏设计计算 (30)

第一节 两元精馏 (30)

1. 逐板计算基本原理 (30)

2. 麦凯勃-蒂利图解法 (33)

3. 回流比 (37)

4. 简捷算法估算理论板数 (39)

第二节 多元精馏 (40)

1. 简捷计算 (40)

2. 精馏定态操作数学模型 (46)

3. 精馏定态模拟计算 (47)

4. 三对角线矩阵算法 (49)

5. 2N 牛顿法 (54)

6. 纳夫塔列-山德荷姆全变量迭代算法 (55)

7. 吴-别希诺伊分块三对角矩阵算法 (59)

8. 松弛法 (62)

9. 非平衡级算法 (63)

10. 定态模拟中的几个问题 (65)

符号说明 (69)

参考文献 (71)

第四章 精馏设计优化和节能 (72)

第一节 精馏设计优化 (72)

1. 关键组分回收率优化 (72)

2. 最适宜回流比 (74)

3. 操作压力的确定 (75)

4. 最佳加料位置 (76)

5. 最佳进料热状态 (77)

第二节 精馏过程节能 (78)

1. 精馏塔节能 (79)

2. 精馏序列合成 (81)

第三节 精馏序列与总过程热集成

(夹点分析法)	(92)	1. 板间距 S	(130)
1. 基本流程	(92)	2. 筛孔直径 d_o 和筛板开孔率 A_f	(131)
2. 夹点位置的确定	(94)	3. 浮阀板上的浮阀数和浮阀重量	(131)
3. 夹点特性	(95)	4. 液流程数 N_p	(132)
4. 合理布置原理	(96)	5. 溢流堰形式和尺寸	(132)
5. 增减原理	(97)	6. 降液管形式和底隙 h_o	(134)
6. 总复合曲线	(97)	第六节 筛板初步设计举例	(135)
7. 公用工程夹点	(100)	第七节 塔板效率	(142)
8. 已热平衡的复合曲线	(100)	1. 效率的四种表示方法	(142)
9. 从全流程热集成角度评价 精馏节能措施	(100)	2. 点效率与传质的关系	(143)
10. 夹点分析法在过程开发和 设计中的应用	(102)	3. 塔板上液体混合对板效率影响	(144)
符号说明	(104)	4. 汽体在板间的不完全混合 和通过塔板的不均匀分布	(145)
参考文献	(105)	5. 雾沫夹带、漏液和汽体夹带的 影响	(146)
第五章 板式塔	(107)	6. 塔效率与板效率的关系	(147)
第一节 板式塔类型	(107)	7. 系统物性对板效率的影响	(148)
1. 筛板塔	(107)	8. 塔设备变量对板效率的影响	(149)
2. 浮阀塔	(108)	9. 塔操作参数对板效率的影响	(149)
3. 泡罩塔	(109)	10. 相平衡数据误差对效率的影响	(150)
4. 导向浮阀塔	(109)	11. 板效率获取的途径和放大	(151)
5. 林德筛板塔	(109)	12. 多组分系统的效率	(154)
6. 网孔板塔	(109)	13. 板效率的其它表示法	(155)
第二节 塔板上的汽液两相接触状况	(110)	符号说明	(157)
1. 五种接触状态	(110)	参考文献	(160)
2. 影响接触状态转变的因素	(111)	第六章 填料塔设计	(162)
3. 预测转相的关联式	(112)	第一节 填料的基本要求和分类	(162)
第三节 塔板处理能力	(113)	1. 散装填料	(163)
1. 塔板压降与操作状况的关系	(113)	2. 规整填料	(165)
2. 塔板操作负荷性能图	(114)	3. 格栅填料	(167)
3. 液泛	(114)	4. 各种填料比较	(167)
4. 夹带液泛汽速估算	(115)	第二节 填料塔的流体力学	(169)
5. 降液管满溢液泛估算	(118)	1. 汽液两相接触状况	(170)
6. 降液管阻塞液泛	(119)	2. 填料床层压降估算	(171)
7. 折扣系数	(120)	3. 液泛汽速估算	(188)
8. 雾沫夹带估算	(121)	4. 持液量和最小汽体负荷	(191)
9. 漏液点汽速估算	(124)	第三节 填料塔的传质效率	(192)
第四节 塔板流体力学参数	(127)	1. $HETP$ 和 HTU 定义	(192)
1. 干板压降 h_d	(127)	2. HTU 和 $HETP$ 的估算	(193)
2. 穿过塔板上液层压降 h_l	(129)	3. 液体在填料层中的分布及其 对传质效率的影响	(199)
3. 塔板上清液层高度 h_c	(129)	4. 最小喷淋密度 Q_{min}	(204)
4. 降液管阻力损失 h_{fl}	(130)	第四节 填料塔的放大	(205)
第五节 设计参数选择	(130)		

1. 实验室实验注意事项	(205)	2. 防止堵塞	(250)
2. 实验结果放大	(206)	3. 塔的加热和冷却	(250)
第五节 填料塔尺寸设计计算	(207)	4. 料液的过冷或过热	(251)
1. 基本对策	(207)	5. 板式塔中的液封	(252)
2. 填料塔尺寸初估	(208)	6. 物料的逆向流动	(253)
3. 填料塔性能核算	(211)	第四节 全回流操作	(254)
4. 应用第三代新型填料修改 初步设计	(213)	第五节 塔中液体的排放	(254)
第六节 液体分布器设计	(213)	参考文献	(255)
1. 液体分布器的类型	(214)	第十章 现场测试	(256)
2. 液体分布器设计的共性问题	(216)	第一节 液泛的现场测试	(256)
3. 液体分布器特性检验	(219)	1. 液泛现象的判断	(256)
4. 液体再分布器	(220)	2. 液泛试验中的问题	(259)
第七节 板式塔与填料塔比较	(221)	3. 液泛现场治理	(260)
符号说明	(224)	第二节 塔中泡沫	(261)
参考文献	(226)	1. 泡沫破裂和稳定	(261)
第七章 老装置改造	(229)	2. 泡沫液泛征兆和实验鉴别	(262)
第一节 提高老设备处理能力	(229)	3. 塔中泡沫治理	(264)
1. 改造塔设备内件	(230)	第三节 塔性能现场测试	(265)
2. 改造流程	(232)	1. 塔性能测试对策	(265)
3. 提高塔的操作压力	(232)	2. 测试前的准备工作	(266)
第二节 提高产品质量	(232)	3. 效率和“夹紧”测试	(268)
1. 增加理论板数	(232)	4. 其它塔性能测试	(271)
2. 采用侧线出产品方案	(233)	参考文献	(271)
第三节 降低装置能耗	(233)	第十一章 故障处理	(272)
参考文献	(234)	第一节 精馏塔故障原因	(272)
第八章 投运准备	(236)	第二节 故障处理对策	(272)
第一节 开车前检查	(236)	第三节 精馏操作中常见故障原因	(275)
第二节 管线清扫	(239)	第四节 故障处理实例	(278)
第三节 塔的清扫	(240)	第五节 放射技术在故障处理中的 应用	(280)
第四节 装拆盲板	(241)	1. γ 射线吸收技术	(281)
第五节 渗漏试验	(242)	2. 中子反向散射技术	(282)
第六节 塔的冲洗	(242)	3. 放射性示踪技术	(282)
第七节 脱水操作	(243)	参考文献	(283)
第八节 液体循环	(244)	第十二章 精馏塔的基本控制	(284)
参考文献	(245)	第一节 精馏塔控制系统设计的 基本思想	(284)
第九章 开停车	(246)	1. 精馏塔控制的基本目标	(284)
第一节 开停车一般步骤	(246)	2. 精馏塔控制变量分析	(284)
第二节 开停车用的管线	(247)	3. 精馏塔控制系统设计的基本原则	(285)
第三节 开停车应考虑的问题	(248)	4. 操纵变量(D 、 B 、 L 、 V)对 x_D	
1. 加压和减压	(248)		

和 x_E 的影响	(286)	第四节 关联分析与解耦控制	(317)
第二节 物料平衡控制	(288)	1. 控制系统的关联分析	(317)
1. 物料平衡控制概念	(288)	2. 减少和消除耦合的途径	(319)
2. 物料平衡控制变量的配对	(289)	3. 解耦控制系统的设计	(323)
3. 直接和间接 MB 控制	(289)	第五节 双重控制系统	(324)
4. 精馏段和提馏段控制的典型方案 和适用场合	(292)	1. 基本原理与结构	(324)
5. 对成分变化的响应速度的比较	(293)	2. 特点	(324)
6. 精馏塔具有逆响应时的控制方案	(293)	3. 应用	(326)
7. 回流比大时的控制方案	(294)	第六节 推断估计与推断控制	(326)
8. 回流比很小时控制方案	(294)	1. 基本原理与适用场合	(326)
第三节 能量平衡控制	(294)	2. 推断控制系统的设计	(327)
1. 能量平衡控制的主要缺点	(294)	3. 精馏塔推断控制	(331)
2. 能量平衡控制的使用场合	(295)	4. 推断控制中辅助变量的选取	(332)
第四节 成分和温度控制	(295)	5. 脱丁烷塔塔顶丁烷浓度的推断 控制	(336)
1. 温度控制	(295)	6. 脱丁烷塔塔底丙烷浓度推断控制	(338)
2. 温差控制	(298)	7. 丙烯精馏塔的推断估计	(339)
3. 双温差控制	(300)	第七节 内模控制和预测控制	(345)
4. 成分分析仪闭环控制	(302)	1. 内模控制系统的基本原理	(345)
5. 分析仪和温度串级控制	(304)	2. 内模控制系统的特性	(346)
第五节 塔的压力和冷凝器的控制	(304)	3. 预测控制的基本原理	(347)
1. 概述	(304)	4. 预测控制设计中的注意事项	(351)
2. 通过调节冷凝器取热量的塔压 控制方案	(305)	第八节 基于人工神经网络(ANN)的 估计和控制	(353)
3. 调节气相出料的比例控制塔压	(306)	1. 概述	(353)
4. 具有汽液两相产品时塔压的控制	(306)	2. 神经网络的结构和基本算法	(353)
5. 浮动压力控制	(308)	3. 神经网络在控制系统中的 应用类型	(355)
第六节 再沸器的控制	(308)	4. 基于人工神经网络的系统辨识	(355)
1. 水蒸气加热再沸器的控制	(308)	5. 几种典型的基于(ANN)的 控制器结构	(356)
2. 显热加热的再沸器的控制	(309)	6. 精密精馏塔产品浓度的 ANN 在线估计	(357)
3. 直接火加热再沸器(再沸炉)的 控制	(311)	参考文献	(357)
参考文献	(311)	第十四章 精馏塔的优化和控制	(359)
第十三章 精馏塔的高级控制	(312)	第一节 概述	(359)
第一节 串级控制系统	(312)	1. 引言	(359)
1. 特点	(312)	2. 工业过程计算机控制与优化 集成系统的结构	(359)
2. 应用	(312)	3. 在线优化的四大要素	(360)
第二节 前馈控制系统	(312)	4. 在线优化的一般步骤	(361)
1. 基本原理	(312)	5. 精馏塔的最优化	(362)
2. 在精馏过程中的应用	(312)	第二节 精馏塔优化目标函数的建立	(365)
第三节 采用计算指标的控制系统	(315)		
1. 内回流控制	(315)		
2. 焓控制	(316)		

1. 成本和利润目标函数	(365)	2. 两级计算机优化控制系统的特点 和功能	(373)
2. 成本函数	(366)	3. 计算机优化控制的经济效益	(374)
3. 单位进料量的利润函数	(366)	第二节 在线实时稳态优化软件	(375)
4. 综合收益函数	(366)	1. 引言	(375)
第三节 精馏塔稳态最优控制算法	(366)	2. 基本原理	(376)
1. 以成本函数为目标函数的 最优控制算法	(366)	3. 过程模型库	(376)
2. 以单位进料量的利润函数为 目标函数的最优控制算法	(367)	4. 微分方程求解系统	(376)
3. 以综合收益函数为目标函数的 最优控制算法	(368)	5. 在线闭环实时优化策略	(377)
4. 精馏塔稳态优化控制的实现	(368)	第三节 炼油厂气体分离装置的 优化控制	(377)
5. β 值的计算和实验测量	(368)	1. 目标	(377)
第四节 精馏塔的节能控制	(369)	2. 丙烯塔提馏段物料平衡控制	(377)
1. 概述	(369)	3. 双温差控制和产品质量闭环控制 ...	(378)
2. 不合理的控制方案造成能量浪费 ...	(369)	4. 质量控制的软测量和直接质量 闭环控制	(379)
3. 控制系统误差造成能量浪费	(370)	5. 节能优化控制	(379)
4. 精馏塔典型控制方案与节能的 关系	(370)	第四节 乙烯生产装置的高级 控制与优化	(379)
参考文献	(372)	1. 结构	(379)
第十五章 精馏装置计算机优化控制		2. 各层子系统功能	(380)
示例	(373)	3. 乙烯装置分离塔系的高级控制 和优化系统	(381)
第一节 概述	(373)	参考文献	(382)
1. 计算机优化控制系统的构成	(373)		

第一章 概 述

第一节 精馏基本原理

蒸馏是分离液体混合物的一种单元操作，分离的基本依据是各组分挥发性的差异。工业上实施蒸馏操作的方法有多种，包括平衡蒸馏(闪蒸)、简单蒸馏、分子蒸馏和精馏等。精馏是应用最广的蒸馏操作，借助回流的工程手段，可以得到高纯度的产品。

精馏在精馏装置中进行，它由精馏塔、冷凝器和再沸器等构成，图 1-1 示明了其中的物流。由于再沸器供热，塔底存液部分汽化，蒸汽沿塔逐板上升，使全塔处于沸腾状态。蒸汽在塔顶冷凝器中冷凝得到馏出液，部分作为回流液回入塔中，逐板下流，使塔中各板上保持一定液层。假设料液中仅含有二个组分，于中部适当位置处加入精馏塔，其液相部分也逐板下流进入再沸器，汽相部分上升流经各板至塔顶冷凝器。精馏塔中料液加入板称为加料板，加料板以上部分称为精馏段，加料板以下部分称为提馏段。

在塔的精馏段，料液中的蒸汽和提馏段来的汽相一起与塔顶回流液造成的液相发生逆流接触和传质，液相中的易挥发组分向汽相传递，而汽相中的难挥发组分则向液相传递。总的结果是，随着汽相的上升，其中易挥发组分的含量越来越高，只要两相在塔中能得到充分的接触和传质，塔顶所得的汽相可以是相当纯净的易挥发物；而液相在其下降的过程中，难挥发组分的含量则越来越高。精馏段流下来的液体与料液中的液体合并一起流入塔的提馏段，在其中与来源于再沸器的蒸汽产生逆流接触和传质。只要其中汽液两相接触传质充分，流入塔底的液相可以是相当纯净的难挥发物。由于塔底部几乎是纯高沸点组分，其温度最高；顶部回流几乎是纯低沸点液体，塔顶温度最低，整个塔温由下向上逐步降低，低沸点组分的浓度则逐步升高。

为进一步说明塔中的传递过程，取塔中任意一块板 j 为对象，结合 $t-x$ 图(图 1-2)对其中发生的传递过程作进一步讨论：进入该塔板的汽流为 V_{j+1} ，其浓度和温度分别为 y_{j+1} 和 t_{j+1} ；液流为 L_{j-1} ，浓度和温度分别为 x_{j-1} 和 t_{j-1} 。这两股物流不成平衡，汽流的温度高于液流($t_{j+1} > t_{j-1}$)，液流中易挥发组分浓度 x_{j-1}

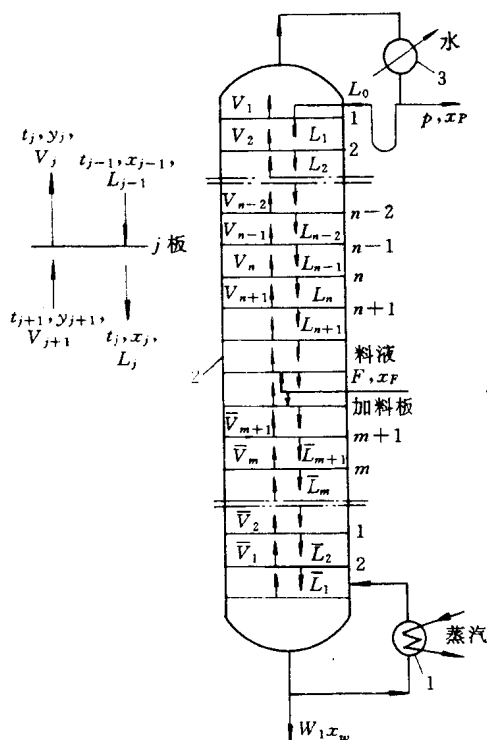


图 1-1 精馏装置中的物流示意图
1—再沸器；2—精馏塔；3—冷凝器

大于与 y_{j+1} 成平衡的浓度 x_{j+1}^* , 当它们进入 j 板紧密接触时, 汽相 V_{j+1} 将产生部分冷凝, 使其

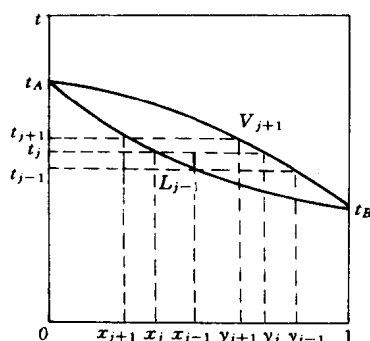


图 1-2 第 j 块板上发生的传递过程

中的部分难挥发组分转入液相, 冷凝放出的热量传给液相 L_{j-1} , 造成液相部分汽化, 其中所含的部分易挥发组分转入汽相。这样接触的结果必使易挥发组分在汽相中愈益增浓, 而在液相中愈益减少。如果板上汽液两相的接触十分充分, 以致于最终离开 j 板的汽相 V_j 和液相 L_j 在同一温度 t_j 下达到了相平衡, 这时 $y_j > y_{j+1}$, $x_j < x_{j-1}$, j 板则称为理论板。在 j 板上发生的是 V_{j+1} 的部分冷凝和 L_{j-1} 部分汽化的过程, 热量由汽相 V_{j+1} 传给液相 L_{j-1} , 同时易挥发组分由液相传递到汽相, 而难挥发组分则按相反方向由汽相传递到液相。在许多工业精馏操作中, 在 j 板上发生的由液相转移到汽相的易挥发组分

摩尔数与由汽相转移到液相的难挥发组分的摩尔数接近相等, 所以 j 板上发生的过程是一种热量和质量传递同时发生, 且是等摩尔的反方向的传质过程。 j 板上发生的传递过程的总结是, 蒸汽中易挥发组分含量得到了增浓, 液体中难挥发组分含量也得到了增浓。由于蒸汽和液体的密度差, 蒸汽上升进入 $j-1$ 板, 在 $j-1$ 板上又与上面降下来的液体 L_{j-2} 接触, 产生热量和质量的传递, 汽相中易挥发组分又得到一次增浓。蒸汽逐板上升, 逐次得到增浓, 经过足够多的板数, 在塔顶就可以得到纯度较高的易挥发组分。离开 j 板的液相降落到 $j+1$ 板, 与 $j+2$ 板上升的不平衡汽相接触, 产生热量和质量的传递, 其中难挥发组分又一次得到增浓。如此逐板下降, 逐次得到增浓, 经过足够多塔板后, 塔底就可以得到比较纯净的难挥发组分。

根据相平衡原理, 塔顶要得到易挥发组分纯度很高的产品, 就应该有易挥发组分纯度很高的液体引入顶部塔板使之与汽相接触。显然, 此液体最方便的来源是将塔顶馏出液的一部分引回塔顶, 称为回流。回流液不仅提供了塔中各板必需的液流, 而且是建立各板正常的浓度分布和维持全塔正常操作所必须的。看起来是失掉了一些产品, 但正由于此才能源源不断生产出高纯度的产品。

同样, 塔底要得到较纯的难挥发组分产品, 就应该有难挥发组分纯度很高的蒸汽进入最低一块板。显然, 此蒸汽最方便的来源是将最低一块板下降的液体部分汽化得到。此汽化所需的热量经再沸器供给, 汽化的蒸汽为保持全塔各板在沸点状态, 并提供必须的汽流创造了条件。

塔顶是纯度很高的易挥发产品, 塔底是较纯的难挥发组分, 塔中各板易挥发组分的浓度由上至下逐渐降低, 当某块板上物流的浓度与料液的浓度相等或接近时, 料液就从该板引入。料液中的蒸汽与提馏段上升而来的蒸汽汇合, 一起经精馏段各板的增浓, 最后于塔顶得到很纯的易挥发产品; 料液中的液体则与精馏段降下来的液流汇合, 经提馏段各板对其中所含易挥发组分进行提馏作用, 最后于塔底得到很纯的难挥发产品。

综上所述, 精馏是采用回流的工程手段, 使由挥发度不同的组分组成的混合液反复地进行部分汽化和部分冷凝, 实现多次的易挥发组分和难挥发组分等摩尔反向扩散传质过程, 从而使料液分离为高纯度产品。精馏塔是提供汽液两相接触传质的场合, 是精馏装置的核心, 塔底再沸器为提供塔底回流蒸汽所必须, 而塔顶冷凝器则为提供回流液(和得到液体产品)而设置。

第二节 精馏应用场合

蒸馏是有着悠久历史的单元操作。早在公元初,人们已应用蒸馏来提浓酒精饮料。19世纪初,随工业生产发展的需要,相继出现了泡罩塔、填料塔和筛板塔。19世纪末第一本有关蒸馏的专著出版。本世纪初,蒸馏(主要是精馏)已从酒精的提浓扩展成为化学工业中的主要分离方法,广泛应用于原油分离制取各种油品。随着石油工业、化学工业的发展,特别是石油化工的发展,无论在精馏装置的规模上,还是在分离的难度上,都提出了更高的要求。在生产发展的推动下,分离效率高、处理能力大、阻力小的新型分离设备不断涌现,各种节能的、特殊精馏的分离流程得到发展,精馏的设计方法逐步实现了规范化,精馏的先进、优化控制方案不断开发并获得成功应用,精馏技术的发展已达到了相当成熟的程度。

精馏是工业上应用最广的传质分离操作,这除了由于其技术比较成熟的原因外,最主要的是因其通常只需要提供能量和冷却剂,就能得到高纯度产品,操作简单,一般比较经济。而且它适用于各种浓度混合液的分离(而吸收、吸附和萃取的操作用于低浓度物料分离时才比较经济),只需改变操作压力,可以将气体混合物或固体物料液化后分离提纯,可使热敏物料在低温下操作而避免变质。当然,这需要增加设备投资和能量消耗,但终究是一个扩大其应用范围的有效手段。正因为精馏具有这些内在的特性,才使它获得广泛应用,并因此得到不断研究和发展,技术日趋成熟。

根据精馏原理,可以预料普通精馏对以下物料的分离不合适:

(1) 待分离组分间的相对挥发度很小,即它们之间的相对挥发度很接近于1。此时,它们的分离需要很多理论板数和很大的回流比,因此设备投资和操作费很大,不经济。弗尔^[1]在1987年举行的国际精馏会议的开幕式中指出,当所需理论板数大于100时,精馏已不合适。

(2) 待分离组分形成恒沸物,此时相对挥发度为1,普通精馏无法实现分离。

(3) 待分离物料是热敏性的,或是在高温下很易发生聚合、结垢等不良反应的。研究合适的阻聚剂,开发效率高、压降低的新型填料等,能使真空精馏的适用范围拓宽。

(4) 待回收的有价值组分在混合液中的浓度很低,又是难挥发组分。此时能量消耗太大,不经济。

即使是上述四类物料,有时应用萃取精馏、恒沸精馏和加盐精馏等特殊精馏,以及水蒸气精馏,也能经济合理也完成任务。

第三节 精馏技术进展

限于作者水平难以对精馏技术的进展进行全面论述,在此仅就作者掌握的信息作些讨论,供读者参考。参考文献大多在以后各章节中列出。

精馏是应用最广的传质分离操作,其广泛应用促使技术已相当成熟,但是技术的成熟并不意味着之后不再需要发展而停滞不前。成熟技术的发展往往要化费更大的精力,但由于其应用的广泛,每一个进步,那怕是微小的,也会带来巨大的经济效益。正因为如此,蒸馏的研究仍受到广泛的重视,不断取得进展。

近些年来最热门的研究课题可算是填料塔,也是取得硕果累累的领域。规整填料和第三代新型高效填料在六七十年代相继开发成功,随后在工业上得到成功应用,应用范围逐步扩大。填料塔只能用于小塔的概念已经打破,而且在减压和常压精馏场合中呈现出了取代板式塔的趋势,尤其在老塔的扩产改造中^[2]。填料塔的成功应用固然是新型填料开发成功的结果,但与塔中汽液相分布的研究成果和高性能液体分布器的成功开发有重大关系,这些研究成果对大型填料塔能具有优良性能至关重要。规整填料因其床层中汽液相流道规则有序,床层压降、泛点汽速和传质效率等性能预测已取得了可喜成果,仅用填料的几何尺寸,在载点以下区域已能作出较可靠的性能预测。载点以上区域的正确性还较差,有待进一步研究。随着更多实测数据的积累,可靠的预测方法有望得到。散装填料则因其床层中流道复杂,性能的预测更加困难。基于对床层中液膜的力分析建立的模型,并结合广泛的实测数据导出经验系数,对压降、液泛和持液量等已建立起较好的关联式,对载点以下区域精度较好。基于实测数据整理归纳得到的经验估算办法,在一定变量范围内已能估计出比较可靠的压降和泛点汽速。但是对于每种新型填料的开发,均需进行大量实验测定,据以分析得出填料因子等特性参数和系数。对于传质效率,虽然已有一些预测关联,但要能用来进行可靠设计,还有不小距离,还需进行大量研究工作。建立起合理可靠的实测数据的数据库,并不断加以补充,这是建立可靠预测方法的基础。建立填料塔中汽液相分布及其对传质效率影响的预测模型,已经取得了较大进展,有待进一步考核和完善,这对于大直径填料塔成功地工业应用,对于分布器的设计、制作和安装均有指导意义。

填料塔成功地用于高压精馏的实例已有不少报道,例如压力达 3.0MPa 的脱甲烷塔,用麦勒派克规整填料取代原浮阀板后,取得了提高处理量 15% 的效果^[3],但是未达到预期分离效果甚至失败的事例也时有报道。文献中一再提醒,高压塔采用填料塔,尤其是用规整填料塔,一定要十分谨慎,真正的原因是什么,关键在那里,至今还无定论。高压填料塔的研究是个薄弱环节,有待进一步开展。

板式塔是目前最主要的精馏塔塔型,对它的研究一直长盛不衰。筛板塔和浮阀塔成功地取代泡罩塔是效益巨大的成果。板式塔的设计已达较高水平,(尽管包含不少经验关联),设计结果比较可靠。马伦戈尼效应造成的界面湍动现象和汽液两相间的不同接触工况的研究,使认识得到了深化,对传质效率的研究有所促进。具有各种特点的新型塔板开发研究不断取得成果。对于塔板上汽液两相流动和混合状况、雾沫夹带及它们对效率的影响研究不断深入,但离得到一个通用而可靠的效率估算模型尚有较大距离,特别是多元系统的效率。所幸的是,经广泛实验研究发现,利用实验室的奥德肖小筛板塔可以比较可靠地测得工业塔中的点效率,可以弥合一些上述的差距。进一步深入进行塔中汽液两相流动状况的研究,对于预测压降、传质效率和塔板的可操作区域,对于认识至今了解甚少的降液管中状况都十分有意义。

与计算机发展同步,精馏过程的稳态模拟计算研究取得了巨大进展,基于理论板(或包括板效率的实际板)的物料衡算、热量衡算和相平衡关系模型的模拟算法可以说已经相当完善,对绝大部分复杂的精馏过程均能完成严格的模拟计算^[4],这些计算程序已成为工程师进行设计的不可缺少的常用工具。包括传质速率方程的非平衡级算法、三相精馏、非均相恒沸精馏和反应精馏的模拟计算也取得了较大进展,但在模型方程更切合工程实际,以及提高模拟算法的通用性、收敛稳定性等方面还有待进一步研究和完善。

提高精馏过程的热力学效率、节省能耗是一贯受到重视的研究领域,分离序列的合成,应用热集成概念和夹点分析方法开发节能的分离流程和优化换热网络,在具体分离过程中合理

地应用热泵、多效精馏、中间再沸器和中间冷凝器等实现节能，一直是得到广泛重视的活跃的研究领域。

对于普通精馏难以(或不能)分离的物料，开发萃取精馏和恒沸精馏的分离工艺，将精馏与反应结合开发反应精馏过程也是个值得重视的研究领域，这对于拓宽精馏的应用范围，提高经济效益有较大意义。

随着精细化工的发展，间歇精馏应用更加广泛，其研究也得到了应有的重视。开发各种新的操作模式^[4]，对于节省能耗和缩短操作时间有明显的效果。计及塔中持液量的间歇精馏模拟计算研究有一定进展，对于设计和指导操作有较大意义。

为开发更可靠的效率和压降等的模型，当前应强调实验研究，积累可靠的实测数据，尤其是工业规模的测试数据，这是建立和验证模型的基础。六七十年代起，美国精馏研究公司等进行了一系列工业规模试验，取得了十分有价值的实测数据，为各种模型的建立和现象认识的深化奠定了重要基础。

在当今各种分离方法的竞争中，一方面要通过工业实践和研究进一步完善精馏技术，提高其竞争能力；另一方面必须充分了解其它分离技术。这样不仅在进行分离方法选择时有充分把握，同时还能将精馏与其它分离方法(例如膜分离、吸附)有机结合起来，开发出新的分离流程。精馏与其它分离方法的结合是今后值得重视的发展方向，已进行了一些有意义的探索，例如将精馏与膜技术结合，用来分离酒精水溶液，制取高纯度酒精^[5,6]；从空气中分离氮和氩。将精馏与吸附结合，同时在一个塔中进行的连续精馏吸附试验，证明是一个有意义的尝试^[4]。

精馏装置的故障处理在近一二十年来取得了重要成果。这些工作原都依靠一些头发已灰白的、经验十分丰富的工程师们进行，近来这些实际工作者不断总结他们的珍贵经验，发表了不少高质量的论文和专著，专门讨论精馏装置操作的第一本专著也已出版^[7]，所有这些为经验较缺乏的人员进行故障处理提供了十分宝贵的指导。放射技术的发展使得它在故障处理中得到了较广泛的应用，成为十分有效的工具。

精馏过程的控制与其它工业过程控制一样，自 50 年代计算机开始用于过程工业的控制以来，经历了下述的几个阶段：

70 年代以前，主要是常规仪表和计算机直接数字控制(DDC)，控制算法以各种 PID、串级、比值、分程和前馈控制等为主。

70 至 80 年代，大型生产装置则采用集散型控制系统(DCS)。在硬件上将控制回路分散化，数据显示、监督等功能仍集中化，硬件可靠性大大提高，效果甚好，但在控制算法上无显著改进。

80 年代以后，开始出现在 DCS 的基础上实现优化操作和高级过程控制。在硬件上采用上位计算机和下位 DCS 相结合。在控制算法上，将控制理论研究的新成果，如多变量解耦控制、多变量约束控制、各种预测控制、推断控制和估计、人工神经网络(ANN)控制和估计，以及各种基于模型的控制等，应用于工业生产过程现场取得成功。装置级优化也开始实现，例如乙烯分离装置的优化、炼厂气分离装置的优化等，从而使计算机控制更上一层楼，取得明显的经济效益。国外，特别是美国，开始出现如 Setpoint、DMC、Speedup、Simcon 等专门从事控制与优化的软件公司，并大量推向市场，在几百家大型石化、炼油、化工等工厂应用获得成功，取得巨额利润，目前仍在竞争发展之中。它将有可能改变当前精馏过程控制的实质，即用受约束的多变量控制与优化取代当前的单变量孤立的设计原则与思想方法，将使精馏过程控制出现新的面貌。

另外, 基于模型的推断估计和非模型的人工神经网络在线估计等软测量技术, 将在精馏过程产品成分的估计上大量采用, 并可实现产品成分的闭环控制, 从而可代替价格昂贵的在线色谱分析仪, 达到成本低、维护方便和信息及时的目的, 并可提高产品的质量、减少能耗、增加回收率, 具有显著的经济效益。

综上所述, 精馏的研究工作一直十分活跃, 而且不断取得成果。在各种新分离方法得到不断开发和取得工业应用之际, 在石油、天然气、石油化工、医药和农产品化学等工业中所起的重要作用不会改变, 作为主要分离方法的地位不会动摇^[2]。正如费尔^[1]在 1987 年国际精馏会议上指出的: “如果混合物可以应用精馏分离, 那么经济上可能有吸引力的方法是精馏。”在 1992 年国际精馏和吸收会议上, 达顿^[8]在闭幕词中认为, 这条规则虽然会有例外, 但其正确性已被精馏得到广泛应用的事实所证明。随着科学技术和工业生产水平的提高, 精馏的应用天地十分广阔, 重要的是通过不断努力, 使其技术水平得到进一步提高, 使其日趋完善。

参 考 文 献

1. Fair J R. I Chem Symp, 1987, 104 : A613
2. Kunesh J G, et al. CEP, 1995, 10 : 43
3. Ghelli L, et al. I Chem E Symp, 1992, 128 : 103
4. 余国琮. 石油化工设计, 1993, 10(1): 1
5. Fell C J D, et al. I Chem E Symp, 1987, 104 : A371
6. Humphrey J L. CEP, 1995, 10 : 31
7. Kister H Z. Distillation Operations. McGraw-Hill, 1990
8. Darton R C. I Chem E Symp, 1992, 128 : A385

第二章 汽液相平衡

精馏是平衡级分离过程中最重要的一类分离操作。汽液相平衡关系是精馏过程分析和设计计算的基础,是精馏数学模型中的一个基本方程,是确定传质推动力必须的基本关系,因此十分重要。汽液相平衡涉及的内容十分丰富,本章仅讨论与精馏分析和设计计算密切相关的基础知识,并解决下列三类相平衡计算的基本问题。

(1) 泡点计算 一定压力 p (或温度 T) 下,已知液相组成 x ,确定泡点温度 T_b (或压力 p_b) 和平衡的汽相组成 y 。

(2) 露点计算 一定压力 p (或温度 T) 下,已知汽相组成 y ,确定露点温度 T_d (或压力 p_d) 和平衡的液相组成 x 。

(3) 等温闪蒸 给定料液的量 F 和组成 z_F ,计算在一定压力 p 和温度 T 下闪蒸得到的汽液两相量 (V, L) 和组成 (y, x) 。

读者如需要了解更进一步的内容,可参阅有关书籍^[1,2]。

第一节 相平衡准则

建立相平衡关系的出发点是由热力学导出的平衡准则,

$$T^L = T^V \quad p^L = p^V \quad \hat{f}^L = \hat{f}^V \quad (2-1)$$

式中 $\hat{f}$ 为某相中各组分的逸度构成的向量,上角标 L 和 V 分别表示液相和汽相。

为解决上述三类问题,必须建立起逸度与 p 、 T 和组成间的关系。汽相和液相的逸度常通过其它一些辅助函数来表示,通常气体混合物中组分 i 的逸度表示为:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i p \quad (2-2)$$

式中 $\hat{\phi}_i^V$ 为组分 i 的逸度系数, p 为总压。

液体混合物中组分 i 的逸度则以下列两式表示:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i p \quad (2-3)$$

或

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2-4)$$

式中 γ_i 为组分 i 的活度系数, f_i^0 为组分 i 的标准态逸度,通常取纯组分 i 的液体在系统温度和压力下的逸度,对于不凝性组分,则取另一种标准态逸度^[1]。

相平衡关系的建立关键在于逸度系数和活度系数的求取,而标准态逸度的计算也是个逸度系数求取问题(后面将讨论)。逸度系数可以从该物质的 p - V - T 关系(即状态方程)或实测数据来求取,活度系数通常由适合的活度系数方程计算;下面将摘要介绍。

第二节 相平衡关系的表示方法

在精馏的分析计算中,采用下述三种方法表示相平衡关系。

1. 相平衡常数 K_i 组分 i 的相平衡常数定律如下:

$$K_i = y_i / x_i \quad (2-5)$$

式中 y_i 和 x_i 分别为组分 i 在平衡的汽液相中的摩尔分率。相平衡常数在精馏计算中应用最广，是讨论的重点。

根据相平衡准则，结合式(2-2)和(2-3)可得：

$$K_i = y_i / x_i = \hat{\phi}_i^V / \hat{\phi}_i^L \quad (2-6)$$

应用汽液两相的 p - V - T 关系求得 $\hat{\phi}_i^L$ 和 $\hat{\phi}_i^V$ 后，就得到了 K_i ，这是工程计算中求取相平衡常数的一条重要途径。

结合式(2-2)和(2-4)可得：

$$K_i = y_i / x_i = \frac{\gamma_i f_i^0}{\hat{\phi}_i^V p} \quad (2-7)$$

式中 $\hat{\phi}_i^V$ 由汽相的 p - V - T 关系求得， γ_i 则由适当的活度系数关联式求取，这是工程计算中求取相平衡常数的另一条重要途径。

式(2-6)和(2-7)都是 K_i 计算的一般式。由于目前能同时描述汽液两相 p - V - T 关系的状态方程仅适用轻烃类等非理想性不强的物系。故式(2-6)的实际应用范围有限，而式(2-7)则可普遍应用。

2. 相对挥发度 α_{ij} 组分 i 对组分 j 的相对挥发度定义如下：

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j \quad (2-8)$$

由此定义式可见，当 $\alpha_{ij} = 1$ 时，组分 i 和 j 不能用蒸馏方法分离； α_{ij} 与 1 的差距越大， i 和 j 的分离越容易。对于比较接近于理想溶液的系统， α_{ij} 受温度和组成的影响很弱，可以近似当作常数，使计算得到较大简化。此时对于二元系，则

$$y_1 = \frac{\alpha_{12} x_1}{1 + (\alpha_{12} - 1) x_1} \quad (2-9)$$

3. 相图 主要用来表示二元系的相平衡关系，包括恒压下的 t - $x(y)$ 图和 y - x 图，恒温下的 p - x 图等。

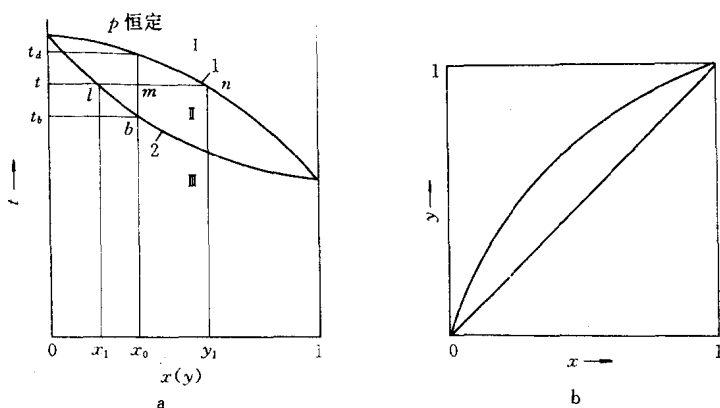


图 2-1 恒压下的二元相图

a— t - $x(y)$ 图；b— y - x 图；1—饱和汽相线；2—饱和液相线

图 2-1 所示为恒压下的 t - $x(y)$ 图和 y - x 图，在分析精馏原理和两元精馏的计算中广泛应用。在 t - $x(y)$ 图中，饱和汽相线 1 和饱和液相线 2 将图分为三个区域：I 为过热蒸汽区，III 为过冷液体区，II 则为汽液两相区。当组成为 x_0 (摩尔分率，易挥发组分 1 的下标略去) 的液体被加热时，温度达 t_b 时开始沸腾， t_b 称为泡点，故线 2 又称为泡点线。进一步升高温度进