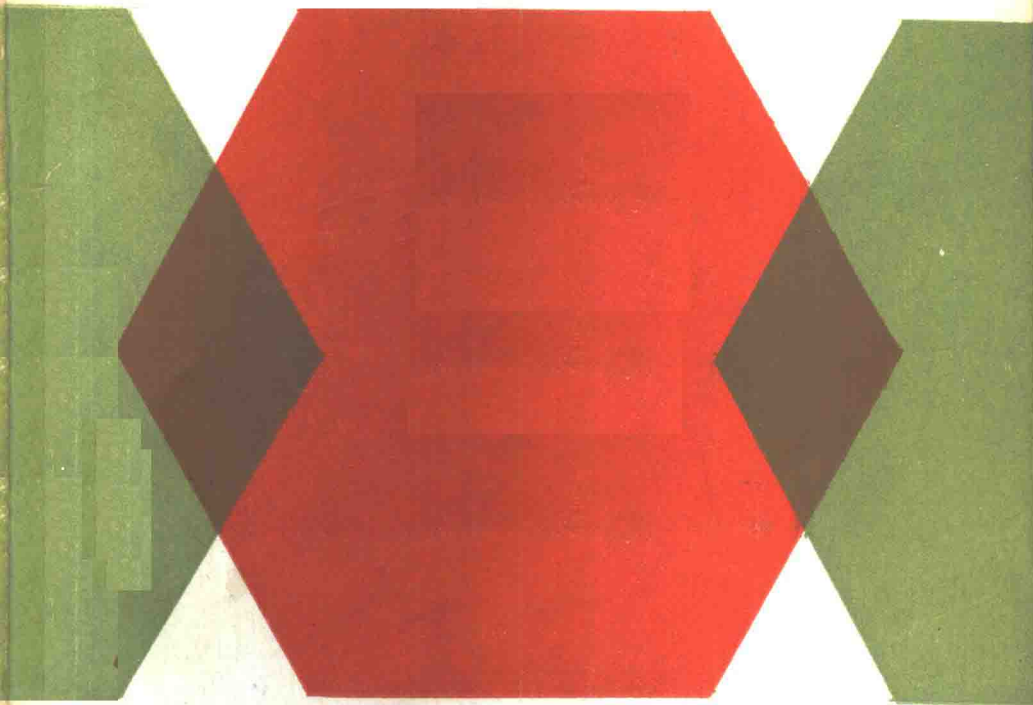


● 高等学校教学参考书

# 精馏计算的 现状与发展

高为辉 编



高等教育出版社

高等学校教学参考书

# 精馏计算的现状与发展

高为辉 编

高等教育出版社

本书首先介绍了气液相平衡数据的计算，在此基础上重点介绍了多元精馏的操作型计算。本书的特点在于不仅介绍了常用的逐板计算法，而且介绍了矩阵法、松弛法这两种多元精馏计算方法。这对读者进一步熟悉精馏计算的各种方法及其特点，将有较大的帮助。

本书可供高等院校化学系学生作参考书用，亦可供化工教师及化学应用科研工作者参考。

高等学校教学参考书  
**精馏计算的现状与发展**

高为辉 编

\*

高等教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
国防工业出版社印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 4.75 字数 110,000

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 00,001—1,320

ISBN 7-04-001949-3/O·708

定价 1.35 元

## 前 言

精馏是化工、石油、医药、冶金以及环保等广泛应用的分离与提纯技术。用于精馏的设备投资和能耗都是很可观的。据美国联碳公司报道<sup>[1]</sup>，他们的一个典型装置约 70% 的投资和约 90% 的能量费用是用于产物的分离。要降低这些费用，或要分离一种新的液体混合物，必须不断地研究和开发新的精馏过程，设计新的精馏设备。为了对新开发过程的效果进行预测，就要进行各种准确的计算，这些计算包括气液平衡数据的计算、精馏过程的计算及各种能耗的计算。在化学工程基础教材中，有关这方面的内容仅限于理想的二元体系。但在生产实践中所遇到的精馏过程，更多的是非理想的多元物系。因此，研究与解决非理想溶液的气液平衡及多元物系的精馏计算更有实际意义。

本书拟对气液相平衡数据的计算和精馏塔的设计计算方法予以概括性的介绍。由于篇幅限制不拟对各种计算方法进行详尽的讨论。但我们希望读者通过对计算方法的掌握和开展情况的了解，能进一步熟悉精馏计算中各种方法的特点与适用性，从而提高其探讨和解决实际问题的能力。

# 目 录

## 前言

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第一章 气液相平衡数据的计算 .....    | 1   |
| § 1 气液相平衡的条件 .....      | 1   |
| § 2 理想溶液的气液相平衡 .....    | 5   |
| § 3 非理想溶液的气液相平衡 .....   | 14  |
| § 4 气液相平衡数据的热力学检验 ..... | 49  |
| 参考文献 .....              | 82  |
| 第二章 精馏过程的计算 .....       | 84  |
| § 1 多元精馏的操作型计算 .....    | 84  |
| 1-1 逐板计算法 .....         | 85  |
| 1-2 矩阵法 .....           | 115 |
| 1-3 松弛法 .....           | 130 |
| § 2 多元精馏的设计型计算 .....    | 135 |
| 2-1 计算方法 .....          | 136 |
| 2-2 全塔总物料衡算 .....       | 139 |
| 参考文献 .....              | 143 |

# 第一章 气液相平衡数据的计算

根据精馏原理, 精馏过程的推动力, 由相平衡状态与系统状态之差来确定。所以, 相平衡数据是精馏过程开发与设计的重要依据。

获得气液相平衡数据的可靠方法是实验测定。但是, 由于实际物系的种类繁多, 单靠实验测定无法满足精馏设计的要求; 而且, 往往实验测定工作量很大, 费时又耗资。加之气相取样的误差, 难以得到精确的结果。因此, 长期以来, 国内外的研究旨在用尽量少的实验数据, 由经验或理论的公式来内插、外推或估算相平衡数据。目前, 相平衡的数学模拟已成为当代化工过程设计中最重要的一项技术之一。

本章将对目前一些有效的相平衡数据计算方法进行扼要地介绍。

## § 1 气液相平衡的条件

相平衡热力学可作为对相平衡提供定量数据的理论基础。

设有一  $C$  个组分的两相混合物, 并假定两相处于平衡状态。为了合理设计这一混合物的精馏分离过程, 必须解决下列问题: 若已知液相(II)中各组分的摩尔分率( $x_1, x_2, \dots, x_C$ )和温度  $T$ , 则气相(I)中各组分的摩尔分率( $y_1, y_2, \dots, y_C$ )和压力( $p$ )应为多少?

因为精馏过程包括许多串联的平衡段, 计算时要用迭代方法, 且使用的方法要快速而简便。回答上述问题, 需要应用相平衡条件。对一个封闭体系来说, 可以设想, 为使体系达到热和力的平衡, 整个体系的温度和压力必须是均一的。为了保证不发生相间的物质传递, 能控制物质传递的化学位也必须是均一的。这一设

想已被 Gibbs 于 1875 年证明了<sup>[2]</sup>。对于一个具有  $O$  组分 的两相体系, 其气液相平衡条件可表示为:

$$\text{且} \quad \left. \begin{aligned} \mu_i^I &= \mu_i^{II} \\ T_i^I &= T_i^{II} \\ p_i^I &= p_i^{II} \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

由逸度  $f$  的定义:

$$\mu_i = RT \ln f_i + \mu_i^\circ$$

由此, 当两相的标准态  $\mu_i^\circ$  选用相同值时, 气液平衡条件也可表示为两相的逸度相等, 即

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (1-2)$$

气相逸度与气相组成  $y_i$  及压强  $p$  的关系为:

$$f_i^I = \phi_i p y_i \quad (1-2a)$$

式中:  $\phi_i$ ——组分  $i$  的逸度系数。在一定压强和温度下, 液相逸度与液相组成  $x_i$  的关系为:

$$f_i^{II} = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (1-2b)$$

式中:  $\gamma_i$ ——组分  $i$  的活度系数。由此, 得到气液平衡的基本关系式:

$$\phi_i p y_i = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (1-3)$$

式(1-3)在实际应用时, 由于物系的复杂性, 有时可以简化, 有时又需要进一步完善。美国联碳公司最近的报告<sup>[3]</sup>指出, 他们在模拟提纯乙醇的过程中, 通过一系列乙醇-水数据的拟合, 说明式(1-3)从一个非常简单的形式逐步演变到完整的方程式, 得到的结果明显不同。如表 1-1 所示。

情况 1 是拉乌尔定律, 液相参考逸度被假设为蒸气压  $p_i^*$ , 用于预测太不准确; 情况 2 中增加一个活度系数, 明显地改进了数据的拟合; 情况 3 中, 在方程的左边加了一个逸度系数, 由于气相的压

表 1-1 乙醇-水拟合结果

| 气液平衡方程式                                                                                                        | 压力偏差平均百分率 | 气相摩尔分率平均偏差 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| 1. $y_i p = x_i p_i^*$                                                                                         | 22.24     | 0.1353     |
| 2. $y_i p = \gamma_i x_i p_i^*$                                                                                | 1.62      | 0.0148     |
| 3. $\phi_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^*$                                                                         | 10.23     | 0.0344     |
| 4. $\phi_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^* \phi_i(p_i)$                                                             | 1.50      | 0.0081     |
| 5. $\phi_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^* \phi_i(p_i) \exp\left[\frac{V_i}{RT}(p - p_i^*)\right]$<br>( $V_i$ = 定值) | 1.50      | 0.0077     |
| 6. $\phi_i y_i p = \gamma_i x_i p_i^* \phi_i(p_i) \exp\left[\frac{V_i}{RT}(p - p_i^*)\right]$<br>$V_i = f(T)$  | 1.49      | 0.0076     |

力效应校正已包括在逸度系数中,而对液相的参考逸度来讲,并没有包括在内。所以拟合情况比情况 2 还差;后三种情况中,液相参考逸度已得到表述。情况 4 中的蒸气压乘以一个纯组分逸度系数来表述;其余情况再用 Poynting 校正因子来调正。情况 5 中液体的摩尔体积取定值,情况 6 中液体的摩尔体积则当作温度的函数。后几种情况的参考压力是系统压力,即假定活度系数不随压力而改变。用后三种方程式得到的数据大致相等,且明显地优于前三种。可见较精确的气液平衡方程式能有效地改进系统模型的适应能力。图 1-1 绘出了用表 1-1 中的 1、3、6 方程式分别预测的曲线。由此可见,用情况 6 的方程式预测的数据最好。

联碳公司的例子说明,在应用相平衡方程式时,要根据具体情况对相平衡的基本方程式进行某些简化或补充。

精馏设计计算中,也常用平衡常数  $K_i$  关联平衡时的组成关系:

$$K_i = y_i / x_i \quad (1-4)$$

由式(1-3)得

$$K_i = \gamma_i f_i^o / \phi_i p \quad (1-5)$$



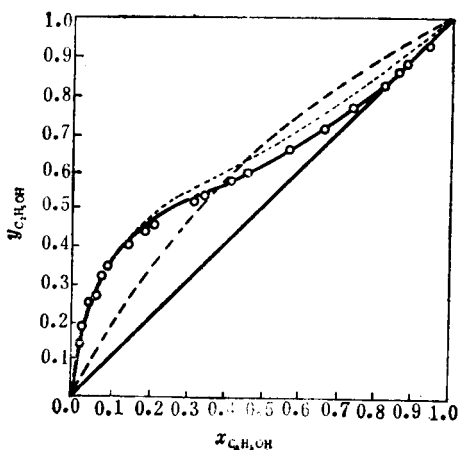


图 1-1 乙醇-水在 13.79 巴<sup>①</sup>压力下的气液平衡

○ 来自 Otsuki and Williams 的数据    --- 用情况 1 的方程计算  
 ..... 用情况 3 的方程计算    — 用情况 6 的方程计算

考虑气液两相的非理想性,用相平衡常数  $K_i$  表示的更为完整的气液平衡方程为<sup>[2]</sup>:

$$K_i = \frac{\gamma_{i,L} \phi_i^* p_i^*}{\gamma_{i,V} \phi_i p} \exp \left[ \frac{V_{i,L} (p - p_i^*)}{RT} \right] \quad (1-6)$$

式中:  $\gamma_{i,L}$ ,  $\gamma_{i,V}$ ——分别表示组分  $i$  在液相、气相中的活度系数;

$p_i^*$ ——纯组分  $i$  在系统温度  $T$  时的饱和蒸气压;

$\phi_i^*$ ——纯组分  $i$  在系统温度  $T$ , 压力  $p_i^*$  时的逸度系数;

$V_{i,L}$ ——纯组分  $i$  的液相摩尔体积;

$p$ ——系统的压力。

由气液平衡方程式 (1-3) — (1-6) 可知, 欲得到平衡时的  $y-x$  数据, 必须先计算  $f_i^\circ$ ,  $\phi_i$  及  $\gamma_i$ 。  $f_i^\circ$  的选择, 原则上可以是任意的, 可以用一个实际存在的状态, 也可以用一个虚拟状态。但实际应

<sup>①</sup> 1 巴 =  $10^5$  Pa。

用时,为了简化计算,往往选择实际系统的温度与压力下纯组分的逸度。逸度系数和活度系数的计算将在以后的章节中讨论。

## § 2 理想溶液的气液相平衡

理想溶液的相平衡是最简单的模型。虽然在化工与石油工业中遇到的物系都很复杂,真正的理想体系不多。但对某些情况下的物系,可以按理想体系考虑。一般,常压下由化学结构近似的组分组成的物系,如常压及  $150^{\circ}\text{C}$  以下的各种轻烃的混合物,均可按理想体系处理。

### 2-1 理想二组分体系的相平衡计算

相平衡计算的根据是体系处于平衡时的压力、温度与组成之间的关系,对于二组分体系来说,常用的是:恒温或恒压下的  $y-x$  关系;恒温下的  $p-x$  或  $p-y$  关系,恒压下的  $T-x$  或  $T-y$  关系。

#### 1. 由相对挥发度计算 $y-x$

根据相对挥发度的定义:  $\alpha_{AB} = \frac{y_A}{x_A} \frac{x_B}{y_B}$

对理想溶液:  $\alpha_{AB} = p_A^*/p_B^*$  (假定 A 为易挥发组分)对理想溶液,  $\alpha$  仅依赖于各纯组分的性质。纯组分的饱和蒸气压  $p_A^*$ ,  $p_B^*$  均系温度的函数,且随温度的升高而加大,因此,原则上  $\alpha$  随温度和组成而变化。但因  $p_A^*/p_B^*$  随温度的变化比  $p_A^*$  和  $p_B^*$  随温度的变化小得多。当系统的温度变化不大时,按纯组分的沸点计算的  $\alpha_A$  与  $\alpha_B$  相差不大,可取其平均值并作为常数。由此,可由  $\alpha$  定义导出气液平衡方程为:

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) x_A} \quad (1-7)$$

#### 2. 由泡点和液相组成的关系计算 $y-x$

当系统的温度变化较大时,  $\alpha$  不再是常数。  $p_A^*$  和  $p_B^*$  系温度的

函数, 分别表示为:

$$p_A^* = f_A(t) \quad p_B^* = f_B(t)$$

混合液沸腾的条件是:  $p_A + p_B = p$

或  $p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = p$

由此得

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \quad (1-8a)$$

$p_i^*$  与温度的关系常用安托因 (Antoine) 方程表示为:

$$\lg p_A^* = A_A - \frac{B_A}{t + C_A}$$

$$\lg p_B^* = A_B - \frac{B_B}{t + C_B}$$

式中:  $A_A, B_A, C_A, A_B, B_B, C_B$  称为安托因常数, 可由化工数据手册中查出, 或由实验直接测定。

将安托因方程代入式(1-8a), 得

$$p = x_A \times 10^{A_A} \times 10^{-\frac{B_A}{t+C_A}} + (1 - x_A) \times 10^{A_B} \times 10^{-\frac{B_B}{t+C_B}} \quad (1-8b)$$

### 3. 由露点和气相组成计算 $y-x$

气相冷凝的条件是:

$$p = p_A + p_B$$

气相组成服从拉乌尔定律:

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p}$$

因为

$$p = p_A + p_B$$

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

所以

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*}$$

代入上式:

$$y_A = \frac{p_A^*}{p} \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{f_A(t)}{p} \frac{p - f_B(t)}{f_A(t) - f_B(t)} \quad (1-9a)$$

将安托因方程代入上式, 得

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{x_A \times 10^{A_A} \times 10^{-\frac{B_A}{t+C_A}} + (1-x_A) \times 10^{A_B} \times 10^{-\frac{B_B}{t+C_B}}} \quad (1-9b)$$

将式(1-8b)与式(1-9b)分别标绘, 得图 1-2 中的泡点线与露点线。

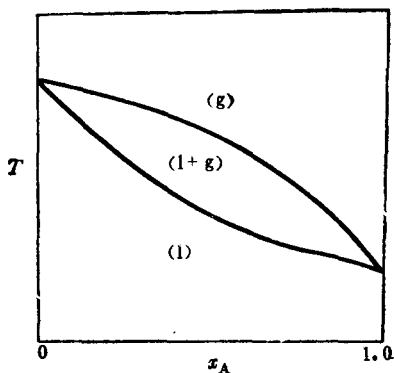


图 1-2 恒压下, 物系泡点和露点与组成的关系

**例 1-1** 某蒸馏釜的操作压强为 800 mmHg<sup>①</sup>, 釜液含苯 20% (mol), 甲苯 80% (mol), 求此溶液的泡点及其平衡气相组成。

解: 苯(A)~甲苯(B)可作为理想体系, 用安托因方程计算纯组分的蒸气压为:

$$\lg p_A^* = 6.906 - \frac{1211}{t + 220.8}$$

$$\lg p_B^* = 6.955 - \frac{1345}{t + 219.5}$$

假设泡点  $t = 103.9^\circ\text{C}$

$$\lg p_A^* = 6.906 - \frac{1211}{103.9 + 220.8} = 3.176$$

$$p_A^* = 1501 \text{ mmHg}$$

$$\lg p_B^* = 6.955 - \frac{1345}{103.9 + 219.5} = 2.796$$

$$p_B^* = 625.3 \text{ mmHg}$$

将  $p_A^*$  与  $p_B^*$  代入式(1-8a), 则

① 过去工程上常用 mmHg, atm 等作压强的单位, 按 SI 制为 Pa (帕)。  
1 mmHg = 133.322 Pa, 1 atm = 101325 Pa。

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} \quad \text{或} \quad 0.2 = \frac{800 - p_B^*}{p_A^* - p_B^*}$$

验算是否正确

$$\frac{800 - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{800 - 625.3}{1501 - 625.3} = 0.2$$

验算结果证明, 所设泡点温度  $103.9^\circ\text{C}$  是正确的。将此泡点温度代入式 (1-9b) 或直接用拉乌尔定律计算气相组成:

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{1501 \times 0.20}{800} = 0.375$$

#### 4. 由相平衡常数 $K$ 计算 $y-x$

对于石油化工中常见的烃类, 常用平衡常数  $K$  计算其平衡组成。为了便于计算, 常将  $K$  与压力和温度的关系绘成诺谟图 ( $p$ - $T$ - $K$  图) 表示。文献中有不少以各种烃类气液平衡模型为基础的  $p$ - $T$ - $K$  图, 常用的是 Depriester 以 BWR 为基础制作的两张简化图, 如图 1-3 和 1-4 所示。当计算要求不高时, 应用此图是很方便的。

**例 1-2** 已知混合液含甲烷 0.05 (摩尔分率), 乙烷 0.10, 丙烷 0.30 和异丁烷 0.55。试计算混合液在  $27^\circ\text{C}$  时的平衡气相组成。

**解:** 用  $p$ - $T$ - $K$  图求  $K$  值时, 必须知道混合物的沸腾压力, 为此, 需用试算法。

先假定  $p=19\text{ atm}$ , 已知  $t=27^\circ\text{C}$  按此  $p, T$  由图 1-6 查出各组分的  $K_i$  值, 并由此  $K_i$  值及已知的液相组成  $x_i$  计算气相组成  $y_i$ , 结果如下:

| 组 分 | $K_i$ | $x_i$ | $y_i = K_i x_i$ |
|-----|-------|-------|-----------------|
| 甲 烷 | 8.9   | 0.05  | 0.445           |
| 乙 烷 | 1.9   | 0.10  | 0.190           |
| 丙 烷 | 0.62  | 0.30  | 0.186           |
| 异丁烷 | 0.277 | 0.55  | 0.152           |

$$\Sigma y_i = 0.973 \neq 1.00$$

由于  $\Sigma y_i$  不等于 1, 说明假定的压力不正确。需要再次重新假定。重新假定时, 应考虑到恒温下的  $K$  值随压力增大而降低。所以, 重新假定的压力应小于原假定值。现假定  $p=18.5\text{ atm}$ , 由图 1-3 查得  $K$  值及计算结果如下:

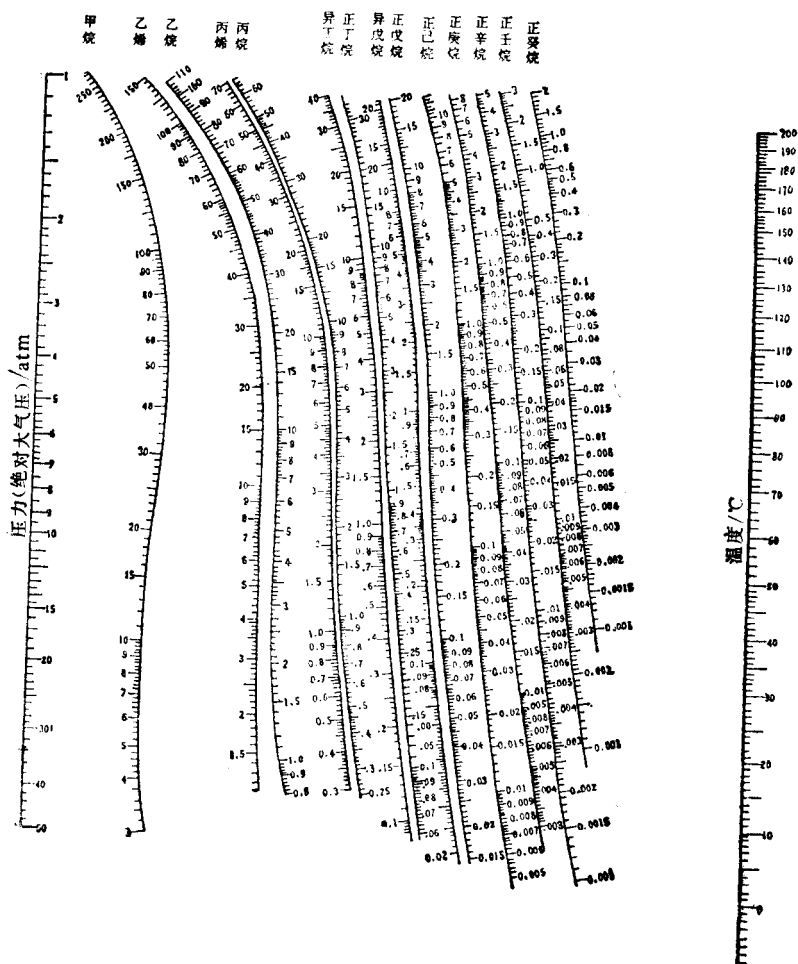


图 1-3 烃类的  $p$ - $T$ - $K$  图  
(高温段)

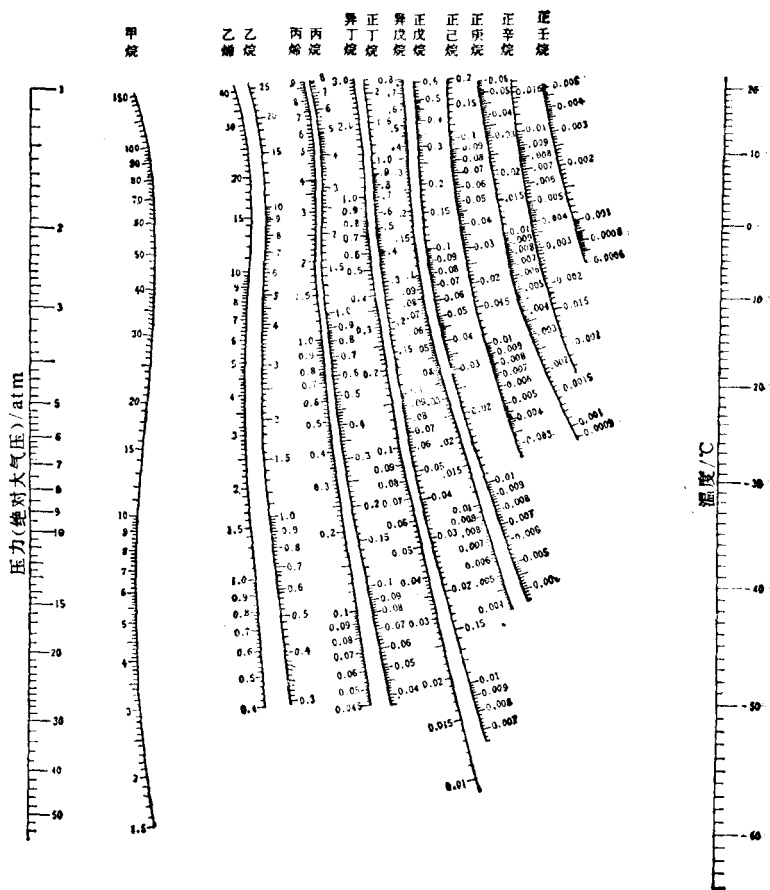


图 1-4 烃类的  $p$ - $T$ - $K$  图  
(低温段)

| 组 分 | $K_i$ | $x_i$ | $y_i = K_i x_i$ |
|-----|-------|-------|-----------------|
| 甲 烷 | 9.2   | 0.05  | 0.460           |
| 乙 烷 | 1.92  | 0.10  | 0.192           |
| 丙 烷 | 0.63  | 0.30  | 0.189           |
| 异丁烷 | 0.285 | 0.55  | 0.157           |

$$\Sigma y_i = 0.998 \approx 1$$

计算结果说明, 18.5 atm 接近该混合物的沸腾压力。其平衡气相组成为: 甲烷 0.46, 乙烷 0.192, 丙烷 0.189, 异丁烷 0.157。

## 2-2 理想多元物系的相平衡计算

对完全理想的多元物系, 可以导出类似于二元物系的气液平衡关系式。假定混合物有  $k$  个组分, 对其中任一组分  $i$  可写出:

$$p_i = x_i p_i^* \quad (1-10)$$

$$y_i = p_i/p = x_i p_i^* / \sum_{j=1}^k x_j p_j^* \quad (1-11)$$

将式(1-11)的分子分母同除以  $p_i^*$ , 并用  $\alpha_{i,k} = p_i^*/p_k^*$ ,  $\alpha_{A,k} = p_A^*/p_k^* \cdots$  代入, 整理之, 得

$$y_i = \frac{x_i \alpha_{i,k}}{1 + x_A(\alpha_{A,k} - 1) + x_B(\alpha_{B,k} - 1) + \cdots + x_{k-1}(\alpha_{k-1,k} - 1)} \quad (1-12)$$

当  $k=3$  时, 三个组分的气相组成分别为:

$$y_A = \frac{x_A \alpha_{A,C}}{1 + x_A(\alpha_{A,C} - 1) + x_B(\alpha_{B,C} - 1)}$$

$$y_B = \frac{x_B \alpha_{B,C}}{1 + x_A(\alpha_{A,C} - 1) + x_B(\alpha_{B,C} - 1)}$$

$$y_C = 1 - y_A - y_B$$

由此可见, 对理想物系的相平衡计算, 需要相对挥发度或纯组分饱和和蒸气压的数据。对常见物系, 其饱和蒸气压数据可从化学工程或物理化学手册中查到。查不到的组分, 可由实验直接测定, 或用理论的半理论的方程计算。下面介绍两种计算方法。



## 2-3 饱和蒸气压的计算

### 1. 由安托因(Antoine)方程计算

由克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V}$$

对理想气体, 因有  $V = \frac{RT}{p}$

故 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v p}{RT^2} \quad \text{或} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT$$

当温度变化范围不大时,  $\Delta H_v$  可看作常数, 积分上式, 得

$$\lg p^* = -\frac{A}{T} + B$$

或

$$\lg p^* = A - \frac{B}{t+C} \quad (1-13)$$

此式即为安托因方程。式中:  $A$ ,  $B$ ,  $C$  为实验值或经验值, 称为安托因常数。当  $C$  为 273.15 时

$$T = t + C$$

长期以来, 化工设计计算中广泛应用安托因方程。此方程一般在 4000 Pa 压力下的沸腾温度到  $0.75-0.8T_c$  (临界温度) 的范围内都适用。

### 2. 由正常沸点估算

将 Clausius-Clapeyron 方程在两个温度限作定积分, 得

$$\lg p_1^*/p_2^* = -\frac{\Delta H_v}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1-14)$$

当  $p_1^*$  代表一个大气压时,  $T_1$  即相当于纯组分的正常沸点。由此可知, 只要已知某纯组分的正常沸点, 便可使用式(1-14)计算该组分在任意温度下的饱和蒸气压。但用式(1-14)计算时, 必须有组分的汽化热数据, 常用物质的  $\Delta H_v$  值可由物化手册中查到, 如果