

化工部上海化工研究院
科研报告论文选

(1984年)

化工部上海化工研究院

前 言

化工部上海化工研究院是我国最早从事研究化学肥料为主的综合性科研单位，设置的研究专业有氮肥、磷肥、钾肥、肥效、化学工程、化工机械、化工仪表及自动化、有机合成和高分子材料、稳定性同位素、辐射化学、低温技术、工程开发、设计、情报、物化测试和环保等。自建院以来，我院已取得了许多重大科技成果，並有多项成果已得到推广应用，为我国的化学工业，特别是化肥工业的生产、发展和技术进步作出了应有的贡献。

党的十二届三中全会明确了经济体制改革的方向、性质、任务和各项基本方针政策，今年三月中共中央又公布了关于科学技术体制改革的决定。科研体制改革是城市经济体制改革的一个组成部分。1984年是上海化工研究院实行改革试点的第一年，通过改革促进了科研，已取得可喜的成绩。1984年我院共获得科研成果奖、新产品试制奖22项，其中，获得上海市重大科技成果二等奖一项、三等奖一项，新产品二等奖两项、三等奖三项，科技情报成果二等奖一项。还有十四个项目获得国家经委颁发的优秀新产品证书，即“金龙奖”。最近“青海盐湖冷结晶”获得化工部科技成果一等奖，“中压联尿”获得化工部科技成果二等奖，“磁力驱动泵”和“DU3A分子筛”两项获三等奖。配合通讯卫星上天的新型材料F30也一再受到上级部门表扬和奖励。此外经院评定的科技成果(三等和四等)共七十项(包括科研项目和成果奖)。为了更好地贯彻执行赵紫阳总理提出的“经济建设必须依靠科学技术，科学技术必须面向经济建设”的方针，促进科学技术转化为生产力，面向社会，面向生产，加快科研成果推广和加强技术信息交流，我们在收集整理1984年我院的科研报告、研究生论文的基础上，经过筛选，编辑出版《化工部上海化工研究院科研报告论文选》(1984年)。本文选收录有化学肥料、有机及新型材料、化工设备、化工仪表及自动化、技术经济、三废治理、工程开发等方面的有一定质量和参考价值的研究报告和学术论文共70篇。

这本《化工部上海化工研究院科研报告论文选》(1984年)是由我院科研处、成果推广科组织和编写稿件，并由总工程师室负责主编，情报室编辑出版。《化工部上海化工研究院科研报告论文选》(1983年)版本已于去年出版，这本是第二次出版的1984年《化工部上海化工研究院科研报告论文选》，今后拟将我院的有关科研报告、优秀论文等每年都汇编出版，以飨读者。

化工部上海化工研究院

1985年4月

目 录

一、化学肥料

H ₂ -CO ₂ -H ₂ S-CH ₃ OH体系气液平衡研究	1
H ₂ -H ₂ S体系气液平衡研究总结报告	16
NH ₃ -CO ₂ -H ₂ O体系气液平衡研究	28
毛细管流变计及微处理机多路数据采集系统的研制	39
水煤浆流变测定方法的研究及Bayer添加剂评价	51
煤焦油部份氧化制中热值煤气	63
合成氨低变气中CO的选择氧化	82
耐硫变换催化剂	95
黄县褐煤纯氧造气制合成氨原料气工业性试验	109
A. D. A. 在脱硫副反应产物溶液中的溶解度	122
帘幕涂布法转鼓尿素造粒的研究	126
加压鼓泡水吸收氨过程机理的研究	132
60表压下氮气汽提溶液特征组成沿管长的变化	141
昆阳商品磷矿选矿富集研究——湿筛、擦洗分级、脱泥浮选流程的探讨	154
气、液槽式反应器搅拌功率与通气量的关系	161
硝酸钙四水物在MSMPR结晶器中的结晶动力学	170
瓮福高白云石质磷矿(大塘矿段b层矿)的选矿	179
二段强制循环真空蒸发湿法磷酸浓缩	187
粉粒磷酸—铵开发研究中间试验	202
尿素—磷酸铵系粒状复合肥料的造粒和干燥	210
碳酸氢铵和过磷酸钙配制氮磷混合肥料可能性的探讨	221
尿素—磷酸—铵系复肥中缩二脲的测定	227
D. T. B. 结晶器在正磷酸钠盐及其它无机盐结晶中的试验和生产上的应用情况	230
氯化钾结晶动力学研究(三): 高悬浮密度下氯化钾结晶动力学及放大效应的 研究	236
氯化钾结晶动力学研究(四): 温度及高悬浮密度下搅拌的影响	250
察尔汗盐湖光卤石冷结晶浮选联合流程制氯化钾	260
细晶溶解结晶器数学模型探讨	268
松江县洞泾公社单季稻和冬小麦的化肥施用技术研究	273
碳酸氢铵与过磷酸钙混合肥料的性质及其肥效	283

二、有机及新型材料

气体净化脱氧剂的研制	294
正辛醇催化氧化脱氢制正辛醛的热力学行为	301
乙烯二聚制丁烯-1	309
探讨低温引发剂在管式反应器中的浓度分布及复合引发剂的应用	315
复合引发剂在乙烯-醋酸乙烯高压共聚上的应用	321
高压本体法EVA科研与技术开发	327
发射光谱法测定 ¹⁵ N同位素中微量样品制备的研究	333
热导色谱法测定 ¹³ CO ₂	340
NO-HNO ₃ 化学交换法富集 ¹⁴ N的研究	350
电力电子器件电子辐照工艺的研究	357

三、化工设备、仪表及自动化

三乙基铝磁力釜的研制	366
孔板波纹填料基本性能研究及应用	370
新型高效ET型旋风分离器性能及比较	376
真空自动平衡排液器的优化设计和应用	382
磷酸循环泵的设计和应用	390
GSD ₁ 型2.5米 ² 连续水平真空带式过滤机在色酚AS的应用研究	395
加压流化床反应器的研究	400
五种静态混合器强化传质性能的研究和比较	408
GQH-T-200型CO、CO ₂ 微量双组份红外分析仪	420
WKL-II型微库仑定硫仪的研制和应用	425
GQY-I型光纤粉尘浓度测定仪的研制	431

四、技术经济

技术经济评价方法在12万吨/年磷酸一铵工程中的应用	437
---------------------------------	-----

五、三废治理

氟硅酸返回过磷酸钙生产系统实验室试验总结	448
高炉钙镁磷肥生产中污染物治理研究	456
硝酸尾气中氮氧化物氧化度的库仑滴定	465

六、工程开发

氧化锆氧化还原检测器气相色谱法分析高纯氮气中氢、氧、甲烷、一氧化碳的研究	473
国产KSN型与法国布朗克13X分子筛质量评价及在大型空分装置中工业试用比较	478
以APPLE— I 微型计算机为主体构成的数据采集与处理系统及其在胶鞋厂中的应用	488
最佳母本选择方案——鸡的经济性状指标测定择优程序	492
微机在“饲料配方”方面的应用	497
化工物性数据软件包	503
B107中温变换催化剂动力学测试	506
科研与管理计算机信息系统	515
固定床反应器的二维模型及径向温差	522
760毫米汞柱下(C ₂ H ₆) ₂ NH—H ₂ O体系的汽液平衡数据测定和关联	529

七、研究生论文

铂催化剂上一氧化碳选择氧化过程的反应机理和本征动力学研究	536
液相纯极性物质导热系统普遍化关联式	547
稀薄气体粘度系数“对应态”关联	555
带加强肋的薄壁矩形容器强度计算的精确方法	561
Ca ⁺⁺ 离子过剩条件下, 半水物硫酸钙在磷酸溶液中的结晶动力学研究	569
过饱和度测定法的研究	583

***** 一、化学肥料 *****

H₂—CO₂—H₂S—CH₃OH体系气液平衡研究

执笔 翁孟炎

(氮肥室)

摘要 本文开发了H₂—CO₂—H₂S—CH₃OH四元系的气、液平衡热力学模型。以SRK状态方程处理气相的非理想性,以Wilson方程处理液相的非理想性。引用文献发表的六个二元对的气液平衡数据,应用最优化的方法进行参数估计,以求取各二元系的Wilson常数和Henry常数。二元系关联精度优于DAVIS、Ferrell、唐宏青等所建的数学模型。进一步在热力学的基础上建立了能确切地描述该四元系气液平衡状态的数学模型。再以H₂—CO₂—CH₃OH、CO₂—H₂S—CH₃OH、H₂—CO₂—H₂S—CH₃OH等多元系气液平衡数据和实际设计数据对其进行验证,结果表明:模型计算值与实测值有良好的一致性。该模型的建立为工艺的判断、为最佳条件的选择提供了热力学依据,能满足甲醇洗工艺设计的实际需要。

一、研究目的

对于该体系,在已发表的文献中,有关多元系的报道不太多,但有关的二元对研究尚不少。同时也有不少学者为开发该体系的热力学模型而进行了努力。

DAVIS、Ferrell、唐宏青等研究测定了H₂、CO₂、H₂S、CH₃OH二元系的气液平衡数据,以热力学理论为基础,关联并推算的多元气液平衡,都不能令人满意^[9,10,21]。

本文的目的在于以文献发表的实测气、液平衡数据为依据,以热力学理论为基础,关联并推算气液平衡,以建立能满足低温甲醇洗工艺设计需要的H₂—CO₂—H₂S—CH₃OH体系气液平衡数学模型。

二、模型开发的热力学基础

由热力学可知:当体系达到平衡时,必须满足下述三个条件:

$$\begin{aligned} T^V &= T^L && \text{体系的热平衡} \\ P^V &= P^L && \text{体系的力平衡} \\ f_i^V &= f_i^L && \text{体系的相平衡} \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

(1)式表明在体系达到平衡时,任一组份气、液相逸度必定相等。(1)式亦把t、p、x、y间的关系联系起来:

$$f_i^V = P \cdot y_i \quad \hat{\varphi}_i = r_i \quad x_i \quad f_i^{ref} = f_i^L \dots \dots \dots (2)$$

在 $H_2(1)-CO_2(2)-H_2S(3)-CH_3OH(4)$ 体系中,在所研究的温度范围内存在着超临界组份 H_2 和可凝性组份 CO_2 、 H_2S 、 CH_3OH 。按惯例选择非对称转换,选择亨利常数为 H_2 (1)组份的标准态逸度。即得:

$$P \cdot y_1 \hat{\varphi}_1 = r_1^{*(p_0)} X_1 H_{1r}^{(p_0)} \cdot \exp \int_0^P \bar{V}_1^L / RT dp \dots\dots\dots(3)$$

当 $x_1 \rightarrow 0$ 时, $r_1^* \rightarrow 1$ 。

对于(2),(3),(4)组份,选择系统温度、参数压力下(p_r)纯组份逸度为标准态逸度。即得:

$$P \cdot y_j \hat{\varphi}_j = r_j^{(p_0)} X_j P_j^s \varphi_j^s \cdot \exp \int_{p_j^s}^P \bar{V}_j^L / RT dP \dots\dots\dots(4)$$

若在远离临界条件下,压力又不太高,则令 $\bar{V}_j^L \approx V_j^L$,则

$$P \cdot y_j \hat{\varphi}_j = r_j^{(p_0)} X_j p_j \varphi_j^s \cdot \exp \frac{(p-p_j^s) \bar{V}_j^L}{RT} \dots\dots\dots(5)$$

($j = 2, 3, 4$)

$$\bar{V}_{1j}^\infty \approx \bar{V}_j^L$$

$$P y_1 \hat{\varphi}_1 = r_1^{*(p_0)} X_1 H_{1r}^{(p_0)} \cdot \exp \frac{\bar{V}_{1j}^\infty p}{RT} \dots\dots\dots(6)$$

在实际计算中,对于该四元系其变量数为 $2 \times$ 组份数 $+ 2$, t 、 p 、 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 y_1 、 y_2 、 y_3 、 y_4 。共十个。

体系的自由度: $F =$ 组份数 $+ 相数 - 2 = 4$

即按照相律,若已知四个独立变量,则其它六个变量是不独立的。结合体系的物料平衡:

$$\sum_{i=1}^4 x_i = 1 \dots\dots\dots(7)$$

$$\sum_{i=1}^4 Y_i = 1 \dots\dots\dots(8)$$

则由式(5)一式(8)即可求解六个应变变量。

综上所述,以热力学为基础,一个建立气、液平衡的问题已转化为一组非线性方程的求解。

三、热力学关联

热力学关联的任务即在于求出式(5)一(8)中各参数值,以达到推算 $H_2-CO_2-H_2S-CH_3OH$ 体系气、液平衡的目的。

1. 可凝性组份的液体克分子体积 \bar{V}_j^L 的求取

为使用方便,已将文献^[9,12]提供的 CO_2 、 H_2S 、 CH_3OH 克分子体积在 $0-60^\circ C$ 的范围内回归成对温度的二次式。

$$\bar{V}_j^L = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 \dots\dots\dots(9) \quad (\text{毫升/克分子})$$

表1

 a_0, a_1, a_2 常数值

组份 \ 常数	a_0	a_1	a_2
CO ₂	47.4216	2.5963×10^{-1}	1.4635×10^{-3}
H ₂ S	39.1601	8.3783×10^{-2}	5.9010×10^{-4}
CH ₃ OH	39.5656	4.6416×10^{-2}	4.7900×10^{-5}

2. H₂在溶剂中无限稀释体积 \bar{V}_{1j}^∞ 的求取

本文采用Lyckman^[11]所提出的方法计算H₂在各溶剂中的无限稀释体积。为简明起见，在0—60℃的范围内回归成对温度的二次式。

$$\bar{V}_{1j}^\infty = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 \dots \dots \dots (10)$$

而H₂在混合溶剂中的无限稀释体积以二元无限稀释体积的溶剂体积分数平均求得^[11]；即

$$\bar{V}_{1m}^\infty = \frac{\sum_{j=2}^n X_j \bar{V}_{1j}^\infty}{\sum_{j=2}^n X_j} \quad (j=2,3,4)$$

表2

 b_0, b_1, b_2 常数值

溶剂 \ 常数	b_0	b_1	b_2
CO ₂	51.5900	3.5900×10^{-1}	1.7620×10^{-3}
H ₂ S	35.9900	1.5063×10^{-1}	5.4600×10^{-4}
CH ₃ OH	25.7200	3.8305×10^{-2}	2.0950×10^{-4}

3. 可凝性组份的蒸汽压 P_j^S 求取

按Prausnitz推荐^{[11][8]}，CO₂、H₂S、CH₃OH的蒸汽压由下式求取：

$$\ln P_j^S = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \dots \dots \dots (11)$$

式中：T为绝对温度°K， P_j^S 单位为大气压。但对甲醇单位是巴。

表 3

C₁—C₆常数值

组份 常数值	CO ₂	H ₂ S	CH ₃ OH	CH ₃ OH
C ₁	111.8988495	1901.611842	-56.137716	-56.137716
C ₂	-4341.5081	-44140.047518	-781.1588	-7053.27
C ₃	/	/	-93.39204	141.6024
C ₄	0.034886196	0.7036594	4.249923 × 10 ⁻⁸	4.249923 × 10 ⁻⁸
C ₅	/	/	-1.490418 × 10 ⁻⁸	-5.202764 × 10 ⁻⁸
C ₆	-18.18100	-344	10.00979	12.94271
温度范围	0—-60	0—-60	175.55—239.4°K	239.4—343.15°K

4. 逸度系数的求取

逸度系数是衡量气体非理想性的一个参数,尤其在高压下是至关重要的。1978年 Graboske 等肯定了 Soave 修正的 RK 状态方程对含 H₂、N₂、CO、CO₂、H₂S、CH₃OH 的体系良好的适应性。同时考虑 SRK 为立方型方程。形式较为简单,又有足够的精度,故本文选用 SRK 方程处理该体系气相的非理想性。

SRK 状态方程的形式^[15]为:

$$P = \frac{RT}{(\bar{V}_i - b)} - \frac{\alpha_i a_i}{V_i(V_i + b_i)} \quad (12)$$

对于纯组份*i*, 常数*a_i*、*b_i*分别为该组份临界常数的函数。

$$a_i = 0.42747 R^2 T_{ci}^2 / P_{ci} \quad (13)$$

$$b_i = 0.08664 RT_{ci} / P_{ci} \quad (14)$$

而*α_i*则为温度和偏心因子*W_i*的函数。

$$\alpha_i = [1 + S_i(1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad (15)$$

$$S_i = 0.48508 + 1.55171 W_i - 0.15613 W_i^2 \quad (16)$$

式(15)中*T_{ri}*为*i*组份的对比温度。

式(12)亦可改写为如下形式:

$$PV_i^3 - RTV_i^2 + (\alpha_i a_i - RTb_i - Pb_i^2)V_i - \alpha_i a_i b_i = 0 \quad (17)$$

调用解高次方程程序(NM)即可解出式(17)的三个根,其中最大实根为气相克分子体积。纯组份*i*在系统温度蒸气压下的逸度系数 φ_i^s 即为:

$$\ln \varphi_i^s = Z_i - \ln(Z_i - B_i) - \frac{A_i}{B_i} \ln \left(1 + \frac{B_i}{Z_i} - 1 \right) \quad (18)$$

式(18)中压缩因子 $Z_i = PV_i / RT$

$$A_i = \alpha_i a_i P_i^s / R^2 T^2, \quad B_i = b_i P_i^s / RT$$

将SRK方程用于气体混合物则有如下形式:

$$P = RT/(\bar{V}_m - b) - \alpha a / \bar{V}_m \cdot (\bar{V}_m + b) \dots \dots \dots (19)$$

上式中 对气体混合物的 αa , b 常以如下混合规则计算:

$$\alpha a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \alpha_{ij} a_{ij} \dots \dots \dots (20)$$

$$b = \sum_{i=1}^n y_i b_i \dots \dots \dots (21)$$

其中交叉系数 $\alpha_{ij} a_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j a_i a_j} (1 - k_{ij}) \dots \dots \dots (22)$

k_{ij} 为二元互相作用常数。

式(19)亦能改写为如下形式:

$$PV_m^3 - RT\bar{V}_m^2 + (a - RTb - Pb^2)\bar{V}_m - ab = 0 \dots \dots \dots (23)$$

其最大实根为气体混合物的克分子体积。以下式可求得混合物中任一组份的逸度系数

$\hat{\Phi}_i$:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z_m - 1) - \ln(Z_m - B) - \frac{A}{B} \left[\frac{2 \sum_j y_j \alpha_{ij} a_{ij}}{2a} - \frac{b_i}{b} \right] \cdot \ln \left(1 + \frac{B}{Z_m} \right) \dots \dots \dots (24)$$

式中 气体混合物压缩因子 $Z_m = P\bar{V}_m/RT$

$A = \alpha a P/R^2 T^2$, $B = bP/RT$

本文所采用的各组份临界常数及二元互相作用常数如下: 对于 H_2 , 采用 J.M.Prausnitz 推荐的有效临界常数^[16]:

$$T_{c1} = 43.6 / (1 + 10.81/T) \quad (^\circ K) \dots \dots \dots (25)$$

$$P_{c1} = 20.47 / (1 + 21.92/T) \quad (ata) \dots \dots \dots (26)$$

$$\alpha_1 = 1.61 \cdot \exp(-0.31368 Tr_1) \dots \dots \dots (27)$$

此时 $k_{ij} = 0$ 。

其它三个组份各临界常数如表(4)所示:

表4 CO_2, H_2S, CH_3OH 的临界常数值

组份 \ 常数	T_c ($^\circ K$)	P_c (ata)	W
CO_2	304.2	72.9	0.225
H_2S	313.6	88.9	0.1
CH_3OH	513.2	78.5	0.556

对于 CO_2-CH_3OH, H_2S-CH_3OH 体系取 $k_{ij} = 0$ 。因为在研究的温度范围内 CO_2, H_2S 在气相中的浓度几乎为 1。

对于 CO_2-H_2S 体系, 根据 Prausnitz 推荐^[17], 取 $k_{ij} = 0.098$ 。

5. 活度系数 r_i, r_i^* 及亨利常数的求取

活度系数是衡量液相非理想性的一个参数，对本研究所涉及的含有甲醇、CO₂、H₂S等非理想系是至关重要的。目前已有多种模型来描述液相的非理想性，但本文是用Wilson方程，因为Wilson方程的最大优点是只要具有二元 Wilson 常数即可方便地推算多元体系，而不需要任何其它假定，同时它对醇类有良好的适应性^[11]。

Wilson 方程是1964年 Wilson 根据局部组成理论提出的，其形式为：

$$G^E/RT = - \sum_{i=1}^N X_i \ln \left[\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} X_{ij} \right] \dots\dots\dots(28)$$

式中 Wilson 常数 $\Lambda_{ij} = \bar{V}^L / \bar{V}_i^L \cdot \exp \left[\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \dots\dots\dots(29)$

($\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$)被称为 Wilson 参数。但本文为了更符合体系的特性，直接将 Λ_{ij} 的估计值对温度进行回归。

根据活度系数和过量自由焐G^E的关系，可得活度系数

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^N \left[\frac{X_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{kj}} \right] \dots\dots(30)$$

式(30)中 Λ_{ii} ， Λ_{kk} ， Λ_{jj} 都等于1， Λ_{ik} 和 Λ_{kj} 可由二元系气液平衡数据求得。当式(30)应用于二元系时，即如下二式：

$$\ln \gamma_1 = - \ln(X_1 + \Lambda_{12} X_2) + X_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} X_1 + X_2} \right] \dots\dots(31)$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln(X_2 + \Lambda_{21} X_1) - X_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} X_1 + X_2} \right] \dots\dots(32)$$

当有超临界组份存在的二元系，Prausnitz建议^[11]使用单参数的Wilson 方程，即 $\Lambda_{ji} = 0$ (在此i为超临界组份，H₂、j为溶剂)。这样的简化是合理的，因为 $\Lambda_{ji} \ll \Lambda_{ij}$ 。在参数估计的实践中也证实了这一点。

同时，O'connell^[18]根据热力学原理，证明了在选择不同标准态时活度系数间的关系为：

$$\ln \gamma_j^* = \ln \gamma_i - \lim_{x_i \rightarrow 0} \ln \gamma_i \dots\dots\dots(33)$$

故按式(30)(33)可得：
$$\ln \gamma_j^* = \ln \left(\frac{\sum_{j \neq i}^N X_j \Lambda_{ij}}{\sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} X_j} \right) - X_i \left/ \frac{\sum_{K=1}^N \Lambda_{iK} X_K} \right. \dots\dots\dots(34)$$

综上所述，计算活度系数所必须的二元 Wilson 常数和零压下的亨利系数都不能由纯组份性质求得，而必须由二元气液平衡数据求得。对于本文所涉及的 CO₂-CH₃OH，H₂S-CH₃OH，CO₂-H₂S，H₂-H₂S，H₂-CO₂五个二元系，都引用表(1)所列各作者的实测气液平衡数据，以最优化的方法求 Wilson 常数和亨利常数。H₂在混合溶液中的亨利常数以Кличевский 式求得：

$$\ln H^{\circ}, m = \sum X_j \ln H^{\circ}, j$$

对于H₂-CH₃OH体系, 由于 шендерей 未发表实测H₂溶解度数据, 故本文直接引用 шендерей 发表的亨利常数。同时以 H₂-CO₂ 体系作为参照系, 以下式求得 Wilson 常数^[10]:

$$\Lambda_{14} = \Lambda_{12} \cdot H_{12}^{\circ} / H_{14}^{\circ} \dots\dots\dots(35)$$

上述可见: 二元参数的估计仍是热力学关联及多元气液平衡推算的关键所在。

四、二元系参数估计程序框图及结果

1. 二元系参数估计、气液平衡计算程序框图

本文所设计的参数估计程序采用气液平衡计算和参数估计同时完成。所采用的最优化程序为单纯形法MNS65。该法似乎具有对初值要求不太高的特点。

根据热力学, 本文选择目标函数的个数等于体系的自由度。但对含有 CH₃OH 的二元系, 文献的作者均未发表气相组成。因此, 对 CO₂-CH₃OH, H₂S-CH₃OH 体系选用总压为目标函数:

$$F = \sum_{j=1}^N \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \dots\dots\dots(36)$$

对于H₂-CO₂, H₂-H₂S, CO₂-H₂S 体系选用目标函数:

$$F = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_{e1} - y_{c1}}{y_{e1}} \right)^2 \right]_j \dots\dots\dots(37)$$

$$\text{或 } F = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{x_{e1} - x_{c1}}{x_{e1}} \right)^2 + \left(\frac{y_{e1} - y_{c1}}{y_{e1}} \right)^2 \right]_j$$

程序计算框图: 含H₂体系见图 1。

不含H₂体系见图 2。

各二元系的关联结果由于篇幅所限, 综述于表 5 所示。

表 5 各二元系的关联结果

体 系	温度范围(℃)	压力范围(大气压)	实验数据点数	误差* %
H ₂ S-CH ₃ OH	0--25	2-10.2	22	E _P 2.59
CO ₂ -CH ₃ OH	0--60	1-32.9	46	3.89
CO ₂ -H ₂ S	0--52	1.8-35.5	16	E _P E _Y 1.98 3.01
H ₂ -H ₂ S	0--30	20-50	9	E _X E _Y 8.78 3.22
H ₂ -CO ₂	1.7--53.3	10.7-120	23	2.84 3.20

* E_P、E_X、E_Y分别为以总压、液相组成、气相组成表示的实测值与模型计算值的绝对平均误差。

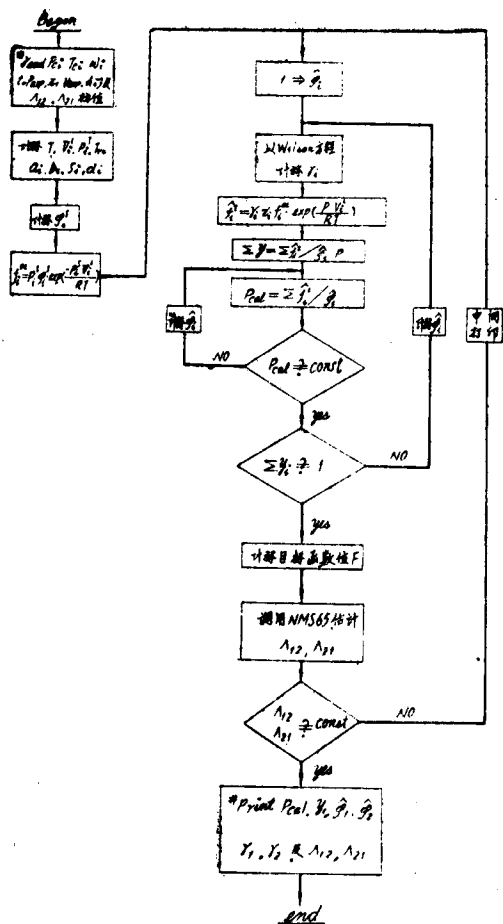
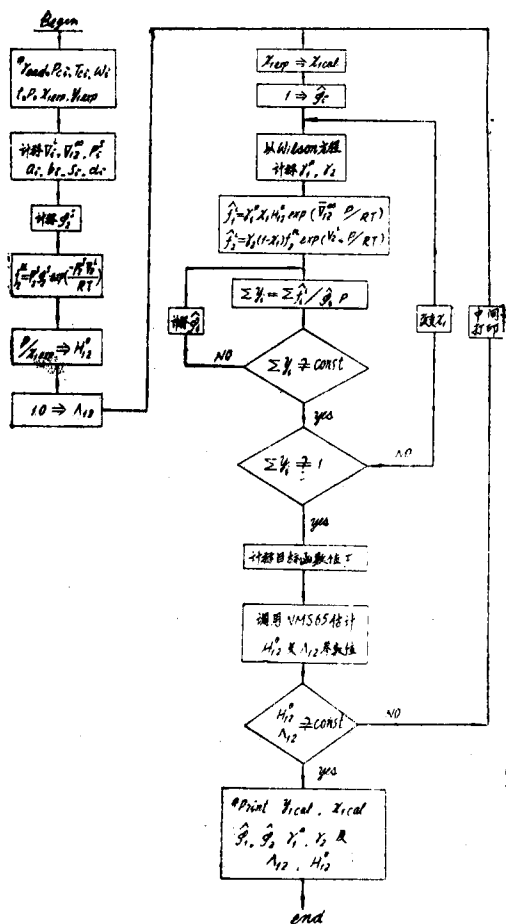


图1 含H₂二元系气液平衡计算程序框图

图2 不含H₂二元系气液平衡计算框图

2. 各温度下的最佳 Wilson 常数、亨利常数值

表 6 各温度下的亨利常数值

t(°C)	参数	H ₁₂ ⁰	H ₁₃ ⁰	H ₁₄ ⁰
-8.0		1474	2163	7128
-28.0		2074	4498	8395

表 7 各温度下的 Wilson 常数值

t(°C)	参数	Λ ₁₂	Λ ₁₃	Λ ₁₄	Λ ₂₃	Λ ₃₂	Λ ₂₄	Λ ₃₄
-8.0		1.796	1.4686	0.3715	1.0974	0.2013	0.7227	1.1822
-28.0		1.19	0.8446	0.2940	0.8717	0.2770	0.7764	0.9753

$\Lambda_{21} = \Lambda_{31} = \Lambda_{41} = \Lambda_{42} = \Lambda_{43} = 0$

五、本模型应用于多元系气液平衡计算

为考核模型的可靠性，本文选择有实际工程意义的 $H_2-CO_2-CH_3OH$ 、 $CO_2-H_2S-CH_3OH$ 、 $H_2-CO_2-H_2S-CH_3OH$ 体系的气液平衡数据和实际设计数据对本模型进行验证。

1. 多元推算程序框图设计：

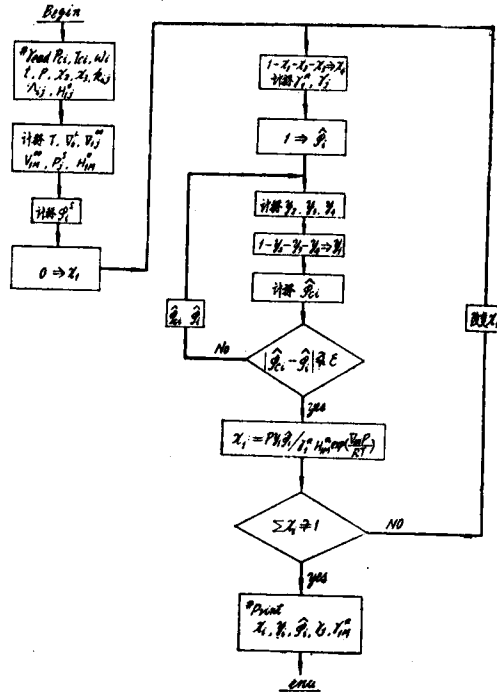


图3 多元系气液平衡计算程序框图

表8 $H_2(1)-CO_2(2)-CH_3OH(3)$ 体系模型计算值和实测值比较(按 Шендерей 实测值)

t (°C)	P (大气压)	x_2 (分子分率)	y_2	
			(exp)	(Cal)
-26	20.0	0.142	0.290	0.3097
-26	25.0	0.180	0.290	0.3074
-26	35.0	0.253	0.290	0.2968
-26	45.0	0.351	0.290	0.2999
-26	50.0	0.402	0.290	0.2986
-26	54.0	0.450	0.290	0.2985

(续表8)

t (°C)	P (大气压)	x ₂ (分子分率)	y ₂	
			(exp)	(Cal)
-26	20.0	0.193	0.380	0.3983
-26	25.0	0.245	0.380	0.3903
-26	35.0	0.375	0.380	0.3863
-26	40.0	0.520	0.380	0.4090
-26	45.0	0.580	0.380	0.388
-26	50.0	0.840	0.380	0.3904
-26	5.0	0.073	0.60	0.6444
-26	10.0	0.151	0.60	0.6229
-26	15.0	0.23	0.60	0.5917
-26	20.0	0.332	0.60	0.5844
-26	25.0	0.50	0.60	0.5973
-45	10.0	0.142	0.30	0.3083
-45	15.0	0.220	0.30	0.2990
-45	20.0	0.302	0.30	0.2878
-45	25.0	0.425	0.30	0.2898
-45	30.0	0.575	0.30	0.2840
-45	5.0	0.115	0.50	0.5017
-45	10.0	0.260	0.50	0.4939
-45	12.0	0.335	0.50	0.4925
-45	15.0	0.480	0.50	0.4881
-45	17.0	0.632	0.50	0.4855
	气相CO ₂	绝对平均误差 = 3.18%		

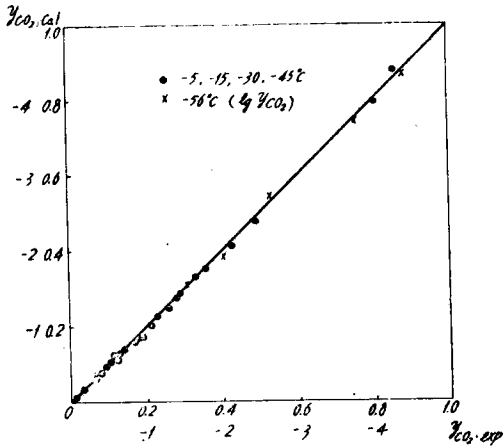


图4 H₂-CO₂-CH₃OH体系模型
计算值和实测值的比较

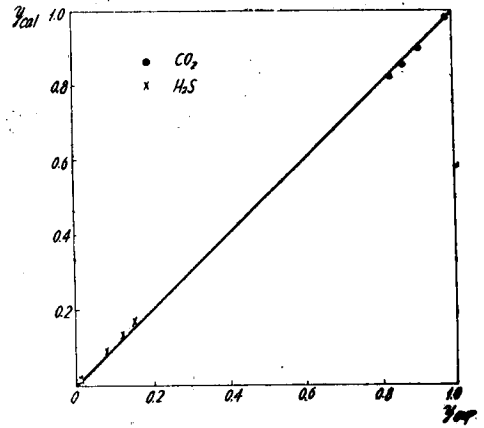


图5 CO₂-H₂S-CH₃OH体系模型计
算值和实测值的比较

2. H₂-CO₂-CH₃OH三元系计算

本室在1982年对该体系进行了较完整的气、液平衡测定($t = -5 \sim -56^\circ\text{C}$, $P = 23.0$, 80.0 公斤/厘米², $Y_{\text{CO}_2} = 39\text{ppm} \sim 81\%$)。图4中比较了模型计算值和实测值。对于所关注的酸性组份CO₂, 无论是大量、常量甚至微量范围模型计算值与实测值均有良好的一致性。Y_{CO₂}的绝对平均偏差(包括微量范围)仅为4.34%(表略)。

模型设计值与 *шендерей* 实测值比较, 同样具有良好的一致性。可见表8。Y_{CO₂}的绝对平均偏差(AAD)仅为3.18%。

3. CO₂-H₂S-CH₃OH三元系计算

该三元系的推算结果可见表9和图5。

表9是引用了 Я. Д. Зельвенский 的实测气液平衡数据。无论CO₂还是H₂S, 计算值和实测值均较吻合。

表9 CO₂-H₂S-CH₃OH体系模型计算值与 Зельвенский 实测值比较

t(°C)	P(大气压)	X _{CO₂}	X _{H₂S}	Y _{CO₂}		Y _{H₂S}	
				文献	计算	文献	计算
-25.6	0.8132	0.01674	0.01452	0.8382	0.8255	0.1618	0.1680
-25.6	1.0	0.02032	0.01355	0.8684	0.8595	0.1316	0.1349
-25.6	1.0	0.02169	0.00893	0.9118	0.9064	0.0882	0.0881

气相CO₂的AAD = 1.05%

气相H₂S的AAD = 2.16%

4. H₂-CO₂-H₂S-CH₃OH四元系气液平衡计算

对于该四元系尚未找到气液平衡实测数据, 本文引用实际生产数据对模型进行验证。计

算采用了 DAVIS 所建议的归并法—超临界组份并入 Y_{H_2} ，少量水并入 CH_3OH ， COS 并入 H_2S 。其结果如表10所示。其工艺条件对应于甲醇洗涤底部及其出口液在闪蒸槽的条件。可见模型计算值和生产数据保持着较好的一致性。

表10 $H_2-CO_2-H_2S-CH_3OH$ 体系模型计算值与实际生产数据比较

组份	液相组成 (分子分率)		气相组成 (分子分率)		
	生产数据	模型计算值	生产数据	模型计算值	
$t = -28\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 23\text{ 公斤/厘米}^2$ (对应于闪蒸槽条件)					
H_2	0.0018	0.0026	0.0025	0.4689	0.5148
CO	0.0006			0.0364	
CH_4	0.0001			0.0035	
Ar	0.0001			0.0060	
CO_2	0.3338	0.3338	0.4900	0.4809	
H_2S	0.0047	0.0048	0.0048	0.0017	0.0026
COS	0.0001				
CH_3OH	0.6565	0.6588	0.6589	0.0009	0.0003
H_2O	0.0023				

多元系气液平衡模型开发成功,为流程设计、工艺判断提供了有力的依据。本文略举数例。

六、应用实例

利用冷甲醇洗涤合成气中的 CO_2 ，首要的问题是能否使进口气中34%左右的 CO_2 降低至 $<20\text{ ppm}$ ，经计算机模拟试验，结果如表11所示。当 $X_{CO_2} = 20 \times 10^{-6} / 0.255 = 78.43 \times 10^{-6}$ 时，即能达到洗涤要求。

表11 相应于甲醇洗涤塔顶条件模拟计算

$t(^\circ\text{C})$	$P(\text{大气压})$	X_{CO_2}	Y_{CO_2}	K_{CO_2}
-57.0	78.42	0.1	0.0232	0.232
		0.01	0.00253	0.253
		0.001	0.000255	0.255
		0.0001	0.0000255	0.255
		0.00001	0.00000255	0.255

那么利用富含 CO_2 的甲醇液洗涤 H_2S ，能否使气体中的 H_2S 含量达到 $<1\text{ ppm}$ 的要求。如表12所示。在该条件下，当 $X_{H_2S} \leq 1 \times 10^{-6} / 0.283 \leq 3.53 \times 10^{-6}$ 时，就可能达到工艺要求。