

“十一五”国家重点图书



高等院校化工类专业规划教材

# 化工过程分离工程

徐心茹 杨敬一 李少萍 / 编著

Chemical Process Separation Engineering



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”国家重点图书

高等院校化工类专业规划教材



# 化工过程分离工程

徐心茹 杨敬一 李少萍 / 编著

Chemical Process Separation Engineering



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

## 内容提要

《化工过程分离工程》是从事石油与天然气化工方向学习的本科生的教科书,同时也可供有关石油与天然气化工生产和科学研究的工程技术人员学习及应用时参考。本书侧重于介绍石油与天然气化工过程分离过程中常见的基本化工单元过程。其主要内容包括多组分精馏、石油蒸馏、萃取精馏及恒沸精馏、多组分吸收及吸收蒸出塔、天然气吸收等。本书的特色为各章均有化工分离工程案例分析以及详尽的例题,可供读者在学习及应用时参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工过程分离工程/徐心茹等编著. —上海:华东理工大学出版社,2012.4

(高等学校化工类专业规则教材)

ISBN 978-7-5628-3023-8

I. ①化… II. ①徐… III. ①分离—化工过程—高等学校—教材 IV. ①TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 058013 号

“十一五”国家重点图书

高等学校化工类专业规划教材

## 化工过程分离工程

编 著 / 徐心茹 杨敬一 李少萍

责任编辑 / 徐知今

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海崇明裕安印刷厂

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 14

字 数 / 342 千字

版 次 / 2012 年 4 月第 1 版

印 次 / 2012 年 4 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3023-8/TQ·158

定 价 / 39.80 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

# 前 言

石油与天然气作为重要的能源在世界经济和我国国民经济发展中起着重要的作用。石油与天然气工业在近 20 年中已取得了长足的发展,目前我国炼油能力已跃居世界第二位,标志石油化工水平的乙烯装置加工能力也有巨大的增长。面临着国际石油企业的竞争,提高我国石油化工的技术水平,尤其是提高我国从事石油化工科技人员和管理人员的水平将是一项具有战略意义的长远任务。

石油炼制和石油化工产品种类十分繁多,生产过程方法各异,但都可以归属于原料预处理、化学反应和产品精馏这几方面的内容。在原料预处理和产品精制方面则大量运用各式各样的分离过程及设备,因而化工过程分离工程对于从事石油与天然气化工生产和科学研究的工程技术人员是必须掌握的知识领域。“分离工程”作为一门专业课程,它的先修课程是化工原理、物理化学和化工热力学,在化工原理课程中已系统地讲授过各种化工单元过程的基本原理、计算方法,物理化学和化工热力学课程则对与分离过程有关的热力学性质、气液平衡及其计算方法进行了基本的讲授。分离工程则侧重于利用化工原理、物理化学和化工热力学讲授过的基本原理,具体地解决不同分离工程的设计计算方法,以提高学生解决工程问题的能力。考虑到在分离过程计算中各种气液平衡的计算方法和模型,在本书编写过程中列举了比较简单的方法及数学模型供教学练习之用,当进行工程设计需要准确的结果时,尚需要查阅有关化工热力学的专门资料和文献。

为适应化工过程分离工程设计的需要,选择了多组分精馏、石油蒸馏、特殊精馏(萃取精馏和恒沸精馏),以及多组分吸收与吸收蒸出塔为本书的主要内容,并分别设章进行阐述。本书主要侧重于将化工原理的基本理论知识与化工过程的具体计算设计方法和过程相结合,从而对学生提高能力,尤其是化工分离过程分析、计算及设计能力方面能有所助益。作为分离工程的设计计算,不同的分离过程方法有所不用,即使相同的分离过程也可以有着不同的计算方法。不同的分离过程的工艺计算的基本方法为:物料衡算、相平衡计算、能量衡算,它可以不同的形式被应用。了解三种平衡计算在不同计算过程中的表达形式有利于了解和掌握这些计算方法,从而提高自己工程设计的能力。

本书的特色为各章均有分离工程案例分析及详尽的例题,可供读者在学习及工程计算中参考。考虑到近年来国内外各大石油公司主要设计院及研究院均采用了大型化工过程工艺计算软件包,计算机计算已成为目前工程设计计算的主要工具,本书在编著过程中主要章节均列入了部分工艺计算的电算框图以及计算例题,有助于读者了解及应用这些大型软件包用于工程设计。本书是在张一安、徐心茹编写的《石油化工分离工程》教材基础上,作者根据近年来石油与天然气分离过程新技术、新知识,增加内容编著而成的。赵晓军参加了第 2 章的编写,谢书圣参加了第 4 章的部分编写。在编著过程中得到了中国石油化工集团公司、中国石油天然气集团公司及中国海洋石油总公司许多专家的指导和帮助,得到了华东理工大学化工学院及石油加工系老师们的关心和支持,作者在此表示感谢!

作 者

2012. 2

# 目 录

<b>1 多组分精馏过程</b> .....	1
1.1 多组分精馏流程方案及选择 .....	1
1.2 多组分物系的气液平衡 .....	4
1.3 绝热闪蒸过程及其计算 .....	17
1.4 塔顶、塔底产品的数量和组成 .....	20
1.5 多元精馏过程的简捷算法 .....	29
1.6 恒分子回流简化假定下的逐板算法 .....	41
1.7 多元精馏塔的计算机数学模型 .....	44
<b>2 石油蒸馏过程</b> .....	60
2.1 石油蒸馏过程及其物性特征 .....	60
2.2 石油蒸馏塔的计算 .....	69
2.3 石油蒸馏过程模拟计算 .....	90
<b>3 萃取精馏与恒沸精馏</b> .....	111
3.1 非理想溶液活度系数的计算方法 .....	111
3.2 恒沸精馏 .....	118
3.3 萃取精馏 .....	130
3.4 萃取精馏与恒沸精馏的比较 .....	153
<b>4 多组分吸收及吸收蒸出塔</b> .....	154
4.1 概述 .....	154
4.2 吸收的气液相平衡原理——气体在液体中的溶解度 .....	157
4.3 多组分物系吸收过程的计算 .....	163
4.4 吸收塔操作主要因素的分析 .....	173
4.5 吸收塔的热量衡算 .....	174
4.6 解吸的方法及解吸过程的计算 .....	177
4.7 吸收蒸出塔 .....	182
4.8 吸收法在天然气及炼厂气脱硫中的应用 .....	197
4.9 吸收法在天然气脱水中的应用 .....	211
参考文献 .....	219

# 1 多组分精馏过程

在石油加工工业中,催化重整过程中得到的混合芳烃通过精馏的方法生产苯、甲苯、混合二甲苯等产品;催化裂化过程中得到的液化石油气通过精馏的方法生产丙烯和各种丁烯产品;石脑油或煤、柴油馏分热裂解的气体混合物通过精馏的方法生产乙烯、丙烯、 $C_4$  馏分等均属于典型的多组分精馏过程。由于处理的原料中组分数量很多,得到产品种类也很多,因此设计计算的方法也要比二元物系精馏复杂得多。学习和掌握多组分精馏不仅可直接进行多组分物系分离过程的计算,而且还可以把它应用到石油精馏中用电子计算机进行石油精馏过程的设计和生控制。

## 1.1 多组分精馏流程方案及选择

多组分精馏的流程方案是多样的。以三组分混合物的分离为例,便可提出如图 1-1 所示的 8 个流程方案。其中前两个为简单塔流程,其余 6 个流程是由具有侧线的复杂塔构成的。曾对复杂塔流程的经济特性作过详细考察,一般情况下并不比简单塔流程有突出的优越性,大多数工业流程都在可能情况下尽量采用简单塔,因此寻找最优精馏流程的研究工作,首先是针对简单塔流程进行的。

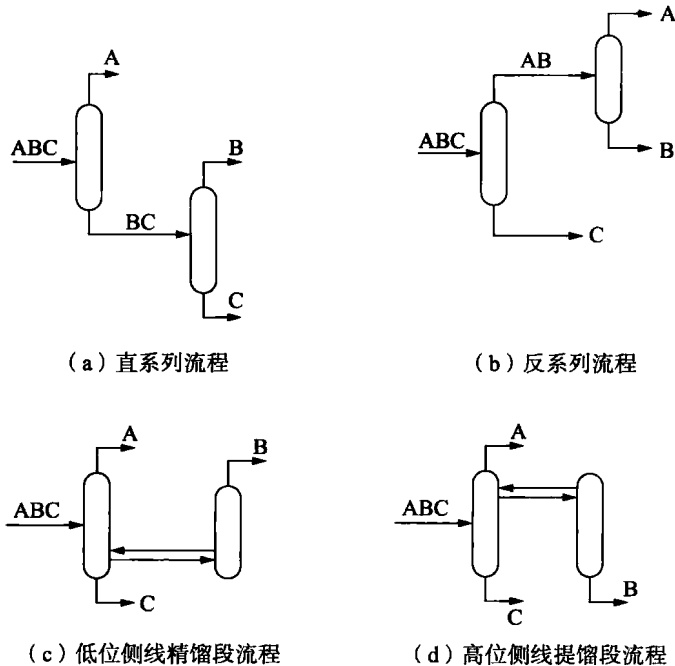


图 1-1 三元混合物精馏分离流程

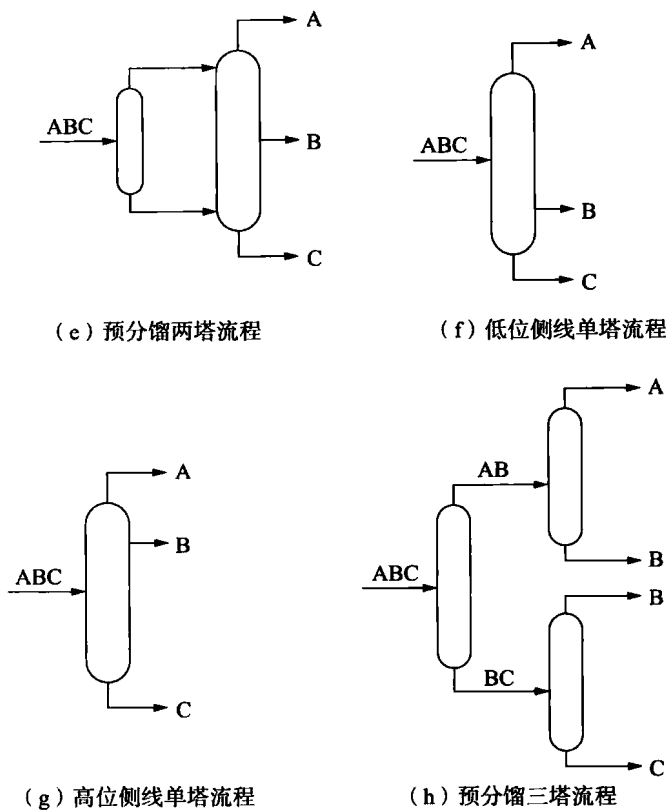


图 1-1 三元混合物精馏分离流程(续)

如果要求将组分为  $N$  的进料分离为  $N$  个产品时,则需要  $(N-1)$  个简单塔。具有简单塔的流程称为分离顺序(separation sequence);在一个塔中完成的一步分离称为分离子问题(a sub-problem);在所有的分离子问题中出现的进料、中间产品和最终产品称为分离子团(subgroups)。

当组分数目增多时,分离子问题和分离顺序急速增长,见表 1-1。不同分离顺序的分离成本一般是不一样的。把每一个可能的分离顺序都计算为穷举法。分离子问题的数目就是穷举法必须计算的塔数。一般情况下穷举法是不适宜的,计算工作量相当大,应该寻找最优分离顺序的适当方法。Rothore 等人首次提出了最优能量集成,流程中各塔的冷凝器与再沸器之间建立换热网络。只有给定了分离顺序,才有可能确定塔之间的换热方案,而换热产生的经济效果,又影响最优顺序的寻找。由于在最优流程的合成过程中常需列举有关的分离顺序、分离子问题和子团,故下面介绍一下 Hendry 和 Hughes 提出的名单分割法和子团三角矩阵。

表 1-1 多组分精馏流程的组合特征

组分数	分离顺序	分离子问题	分离子团
$N$	$S_N$	$U_N$	$G_N$
3	2	4	6

续表

组分数	分离顺序	分离子问题	分离子团
4	5	10	10
5	14	20	15
$N$	$S_N$	$U_N$	$G_N$
6	42	35	21
7	132	56	28
8	429	84	36
9	1430	120	45
$N$	$\frac{[2(N-1)]!}{N!(N-1)!}$	$\frac{N(N-1)(N+1)}{6}$	$\frac{N(N+1)}{2}$

若用字母表示混合物中的组分,并按组分挥发性递减的次序排列字母,便得到组分有序名单(Ordered component list or ranged list)。例如四组分混合物可以表示为 ABCD,其中 A 是最易挥发的组分,D 是最难挥发的组分。用斜线“/”隔开在一个简单塔中被分开的关键组分对,那么“/”即表示一个分离子问题(或一个简单塔),两旁的子团分别是塔顶和塔底产物。见图 1-2。

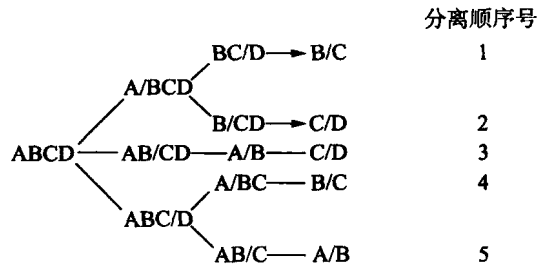


图 1-2 四组分混合物的分离顺序

分离子团为①ABCD,②A,③BCD,④AB,⑤CD,⑥ABC,⑦D,⑧BC,⑨B,⑩C;

分离顺序为 5 个:分离子问题(或简单塔)为①A/BCD,②BC/D,③B/C,④B/CD,⑤C/D,⑥AB/CD,⑦A/B,⑧ABC/D,⑨A/BC,⑩AB/C。

若将各子团按下述规则排列,便得到子团三角矩阵。将原料混合物(如 ABCD)作为第一行第一列元素,然后在同一行中依次去掉名单中最后一个组分。第二行从第二列开始,名单中的第二组分成为最易挥发组分,其他各列的元素仍然是依次去掉最后一个组分得到的。这样矩阵中每一行都有一个共同的最易挥发组分,每一列的子团组分数相同。四组分混合物的子团矩阵如图 1-3 所示。

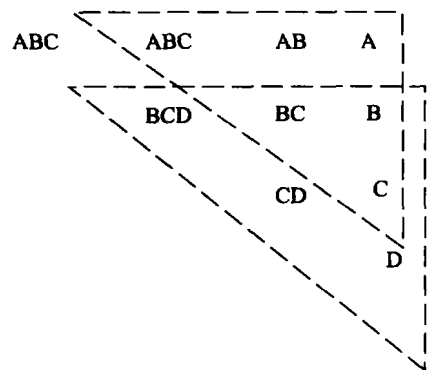


图 1-3 四组分混合物的子团三角矩阵

若将子团三角矩阵划分为两个子阵,上面一个不包含最难挥发组分 D,其中的子团都可成为塔顶产品;下面一个不包含最易挥发组分 A,其中



的子团都可以为塔底产品；两子阵的公共子团既可成为塔顶产物，也可成为塔底产物。

寻找最优分离顺序的方法分为三种：启发式方法、调优式方法与数学规划法。

启发式方法是根据某些经验规则决定组分分离顺序的方法。

调优式方法是首先按一定的启发式规则得出一个初始顺序，然后按另一些规则对初始顺序的结构做局部调整，直到得出总成本最低的顺序。

数学规划法分为动态规划法和分枝定界搜索法。此处主要介绍启发式方法。其规则如下：

(1) 在各组分含量相差不大时，依次分离轻组分。而对混合物中含量特别大的组分要优先考虑分离出去。

(2) 采用低温冷冻的塔数尽可能少，先考虑加压，加压不行再采用冷冻技术。

(3) 优先除去腐蚀性或危险性组分。

(4) 在其他条件相同时，最后进行最困难的分离，特别是当相对挥发度接近于 1 时，应当在不含非关键组分的情况下分离。

## 1.2 多组合物系的气液平衡

气液平衡计算是精馏过程传质计算的基础，二元物系气液平衡关系一般可以用气液平衡相图，如恒压下的温度与平衡气液相轻组分摩尔分数关系的  $t-x-y$  图来直观地表达出来，而且还可以用单纯表达气、液相组成对应关系的  $x-y$  曲线配合表达物料平衡关系的操作线进行二元精馏过程的图解计算。在多组合物系中，一般情况下难以用相图来表达各组分气、液相组成的关系，而需要进行比较复杂的计算来提供需要的基础数据。

在精馏过程的气液平衡计算时，首先确定可供选择变量的数目。根据相律，平衡物系的自由度

$$F = c - \phi + 2$$

式中  $F$ ——自由度；

$c$ ——组分数；

$\phi$ ——相数。

在气液平衡的物系中，如果液相是完全互溶的，那么相数  $\phi = 2$ 。因此自由度  $F$  与组分数  $c$  在数值上相等。例如：对于二元物系自由度  $F$  为 2，如果任意选定两个变量以后，物系的状态、表达状态的各参数也就被确定了。当系统总压和任一组分液相组成确定以后，那么与该液相平衡的气相组成以及系统的温度均被确定。对于有  $c$  个组分的物系进行气液平衡计算时，如果总压  $p$  确定之后尚需要确定物系的  $(c-1)$  个变量如液相各组分的含量，才能确定物系的状态，通过计算可以确定其他参数。

### 1.2.1 多组合物系的气液平衡关系

按照物理化学的基本概念，当气液两相处于平衡状态时，任一组分  $i$  在气液两相的化学位应当相等，即

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2}$$

式中  $\mu_{iL}$ ——组分  $i$  在液相中的化学位；  
 $\mu_{iV}$ ——组分  $i$  在气相中的化学位。

当使用逸度来表示气液相平衡关系时，当物系处于平衡状态，任一组分  $i$  在气相的逸度与其在液相的逸度应当相等，即

$$f_{iV} = f_{iL}$$

式中  $f_{iV}$ ——组分  $i$  在气相中的逸度；  
 $f_{iL}$ ——组分  $i$  在液相中的逸度。

按照逸度、活度的关系可分别写出

$$\begin{aligned} f_{iV} &= \gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0 \cdot y_i = p \phi_{iV}^0 \gamma_{iV} y_i = p \hat{\phi}_{iV} y_i \\ f_{iL} &= \gamma_{iL} \cdot f_{iL}^0 \cdot x_i = p \phi_{iL}^0 \gamma_{iL} x_i = p \hat{\phi}_{iL} x_i \end{aligned}$$

式中  $y_i, x_i$ ——组分  $i$  在气相和液相中的摩尔分数；  
 $\gamma_{iV}, \gamma_{iL}$ ——组分  $i$  在气相和液相中的活度系数；  
 $f_{iV}^0$ ——在系统温度和压力下，纯  $i$  组分呈气态时的逸度；  
 $f_{iL}^0$ ——在系统温度和压力下，纯  $i$  组分呈液态时的逸度；  
 $\phi_{iV}^0, \phi_{iL}^0$ ——在系统的温度和压力下，纯组分  $i$  气相与液相的逸度系数；  
 $\hat{\phi}_{iV}, \hat{\phi}_{iL}$ ——在系统的温度和压力下，组分  $i$  的气相与液相的逸度系数；  
 $p$ ——体系总压。

显然，当系统处于平衡状态时

$$\begin{aligned} \gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0 \cdot y_i &= \gamma_{iL} \cdot f_{iL}^0 \cdot x_i \\ p \hat{\phi}_{iV} y_i &= p \hat{\phi}_{iL} x_i \end{aligned}$$

当应用气液相平衡常数  $K$  来表达相平衡关系时：

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1-1)$$

式中， $K_i$  为  $i$  组分的相平衡常数。

显然 
$$K_i = \frac{\gamma_{iL} \cdot f_{iL}^0}{\gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0} = \frac{\hat{\phi}_{iV}}{\hat{\phi}_{iL}} \quad (1-2)$$

从式(1-2)可以清楚地看出：相平衡常数与平衡系统的温度、压力和组成有关。

按照气相是否是理想气体、理想溶液，液相是否是理想溶液，气液相平衡的关系可以分成五种情况来处理。

(1) 气相是理想气体组成的理想溶液，液相也是理想溶液

这种体系的压力一般不高于 202kPa，混合物由化学结构相近、相对分子质量差别不大的化合物组成，在这种情况下，液相可以近似看作理想溶液。对于这一类的系统一般称为理想体系，气相可以看成理想气体组成的理想溶液，可以联合应用拉乌尔-道尔顿定律

$$p y_i = p_i^0 x_i$$

式中， $p_i^0$  为组分  $i$  在系统温度下的饱和蒸气压。

相平衡常数亦可相应表示成为

$$K_i = \frac{p_i^0}{p} \quad (1-3)$$

在石油加工过程中,催化重整所得的芳烃混合物主要是由苯、甲苯、二甲苯所组成,操作压力一般低于 202kPa,可以由式(1-3)确定各组分的相平衡常数  $K_i$ ,并用以进行精馏过程的气液平衡计算。

(2) 气相为理想气体组成的理想溶液,液相为非理想溶液

由于在低压下气相接近理想气体和理想溶液,即

$$\gamma_{iV} = 1; \quad f_{iV}^0 = p$$

液相为非理想溶液

$$\gamma_{iL} \neq 1; \quad f_{iL}^0 = p_i^0$$

即

$$p y_i = \gamma_{iL} p_i^0 x_i$$

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} p_i^0}{p} \quad (1-4)$$

在石油加工过程中,润滑油溶剂回收过程中所形成的有机溶剂和水的混合物的分离基本上属于此类型,可按式(1-4)进行处理。

(3) 气相是非理想气体组成的理想溶液,液相也是理想溶液

由于气、液相均为理想溶液,即

$$\gamma_{iV} = \gamma_{iL} = 1$$

由此可得气液平衡关系式

$$f_{iV}^0 y_i = f_{iL}^0 x_i$$

进一步可以确定

$$K_i = \frac{f_{iL}^0}{f_{iV}^0} \quad (1-5)$$

以上计算式常用来进行石油裂解气、液化石油气分离过程的气液平衡计算。

(4) 气相是非理想气体组成的非理想溶液,液相是理想溶液

按上述条件

$$\gamma_{iL} = 1, \quad \gamma_{iV} \neq 1$$

气液平衡关系式为

$$\gamma_{iV} f_{iV}^0 y_i = f_{iL}^0 x_i$$

$$K_i = \frac{f_{iL}^0}{\gamma_{iV} f_{iV}^0} \quad (1-6)$$

(5) 气相是非理想气体组成的非理想溶液,液相也是非理想溶液

此时,

$$\gamma_{iV} \neq 1, \gamma_{iL} \neq 1$$

所以其气液平衡关系式为

$$\gamma_{iV} f_{iV}^0 y_i = \gamma_{iL} f_{iL}^0 x_i$$

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} f_{iL}^0}{\gamma_{iV} f_{iV}^0} \quad (1-7)$$

将以上五种情况下气液平衡常数  $K_i$  的计算式列于表 1-2 中。

表 1-2 各种条件下的气液平衡常数  $K_i$

类型	压力	气相		液相		$K_i$
		条件	$f_{iV}$	条件	$f_{iL}$	
1	低压	理想气体混合物	$p \cdot y_i$	理想溶液	$p_i^0 \cdot x_i$	$\frac{p_i^0}{p}$
2	低压	理想气体混合物	$p \cdot y_i$	非理想溶液	$\gamma_{iL} \cdot p_i^0 \cdot x_i$	$\frac{\gamma_{iL} p_i^0}{p}$
3	中压	真实气体理想溶液	$f_{iV}^0 \cdot y_i$	理想溶液	$f_{iL}^0 \cdot x_i$	$\frac{f_{iL}^0}{f_{iV}^0}$
4	高压	真实气体非理想溶液	$\gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0 \cdot y_i$	理想溶液	$f_{iL}^0 \cdot x_i$	$\frac{f_{iL}^0}{\gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0}$
5	高压	真实气体非理想溶液	$\gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0 \cdot y_i$	非理想溶液	$\gamma_{iL} \cdot f_{iL}^0 \cdot x_i$	$\frac{\gamma_{iL} \cdot f_{iL}^0}{\gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0}$

对于低压物系  $i$  组分的饱和蒸气压可由安托因 (Antoine) 方案求得:

$$\ln p_i^0 = A - \frac{B}{T+C} \quad (1-8)$$

式中,  $A, B, C$  均为常数, 可在有关手册中查得。

对于中、低压液相活度系数计算的方法很多, 如 Van Laar 方程、Margules 方程、Wilson 方程等, 在化工热力学中已作了详细介绍, 因此不再重述。

对于中、高压下气相和液相逸度计算的方法也很多, 如 Chao-Seader 法、Soave 法、SHBWR 法、Lee-Kesler 法等, 用于进行轻质碳氢化合物气、液相逸度计算也取得了较好的效果。这些方法一般均比较复杂, 需应用计算机来进行计算。

Depriester 以 BWR 方程为基础制备两张简化计算使用的图以求取气液相平衡常数  $K_i$ , 见图 1-4。该图分别应用于不同的温度范围。兰州化学工业公司设计院为了适应石油裂解深冷分离气液平衡计算的需要, 用 BWR 方程, 通过计算, 编制了低温下 ( $-150^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$ ) 甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷的  $K_i$  值的算图。这些图表可供学习多元精馏进行简化计算时使用。

由于 Depriester 的算图误差较大, 平均误差在  $8\% \sim 15\%$ 。Hadden 通过以会聚压来反映物系的组成编制了一系列图表用于计算  $K_i$  值, 使平均误差下降到  $6.8\%$ 。兰化公司设计院在此基础上提出了  $K'_{\text{atm}}$  法, 平均误差对烷烃和烯烃为  $4.6\%$ 。但是用这些方法来计算  $K_i$  时, 求取每一个组分的  $K_i$  值都要花费较多的时间, 因此在我国未得到广泛的应用。

1982 年以来, 为了提高我国石油化工设计水平, 中国石化总公司直属的设计院、研究院以及下属各大型石化企业的设计院所, 先后从国外引进了用于化工过程设计计算用的大型化工计算软件包, 如 Aspen、Pro-II 等, 其中包括有各种化工单元过程的计算模型及软件之外, 还有各种热力学性质的计算模型, 其中气液平衡常见的各种计算方法均收集在该软件包中, 供设计人员选择使用。

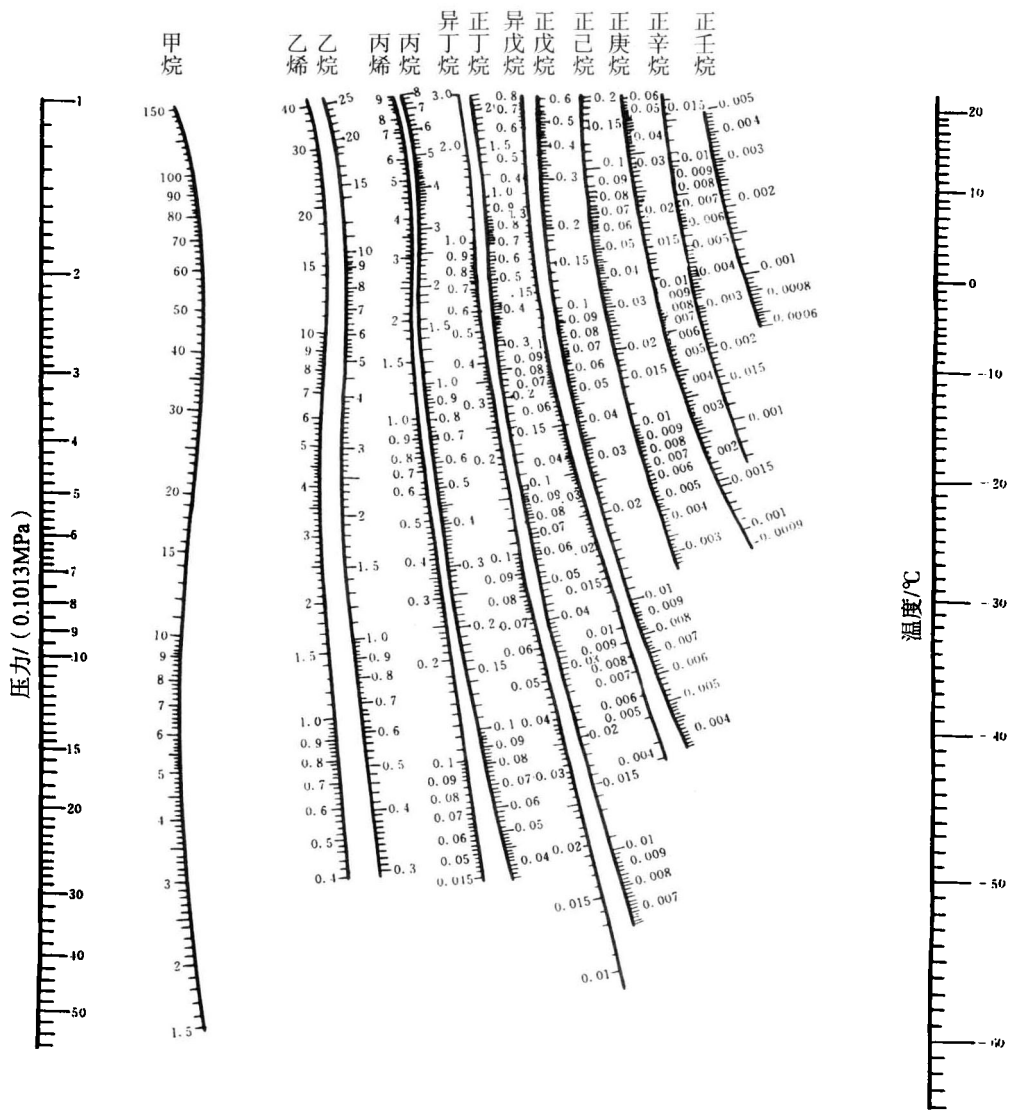


图 1-4(a) 烃类相平衡常数示意图(-70~20°C)

$$\text{平衡常数 } K = \frac{y}{x}$$

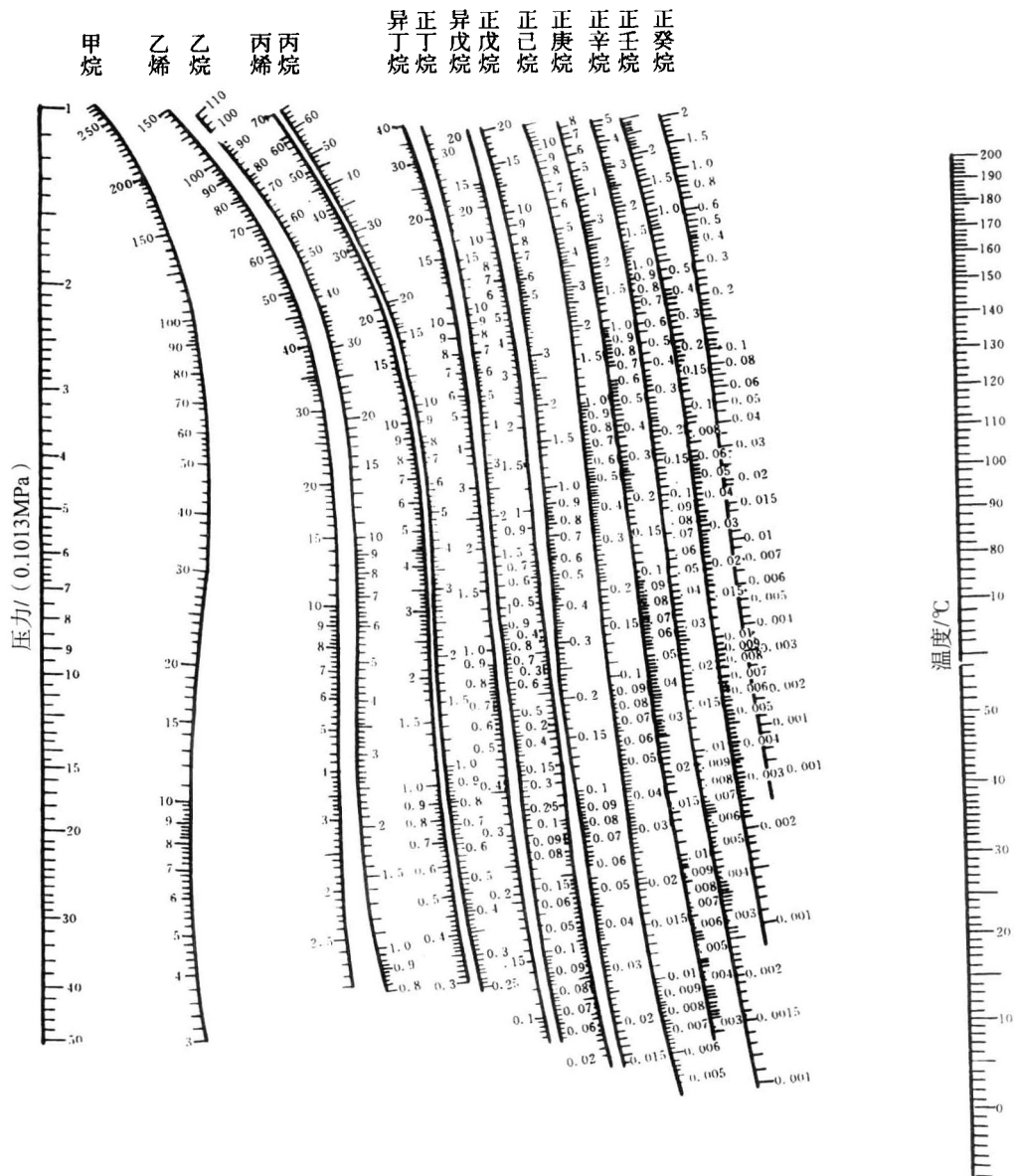


图 1-4(b) 烃类相平衡常数示意图(0~200°C)

$$\text{平衡常数 } K = \frac{y}{x}$$

精馏过程一般是在接近恒定压力的条件下进行的,对于轻质碳氢化合物的分离操作压力较高,在 606~3535kPa 范围内,尽管由于塔板阻力降、塔顶塔底压力不同,但变化不太大。为了使用方便常将物系在某恒压条件下计算或查图得到不同温度下的  $K_i$  值,然后通过数据处理回归得到以下数学关系式

$$K_i = a_{0i} + a_{1i}t + a_{2i}t^2 + a_{3i}t^3 \quad (1-9)$$

式中,  $a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}, a_{3i}$  分别是上述多项式的系数,对于预定的物系中的每个组分,则有不同的数值。

这种计算式只需要根据物系的温度  $t$  便可算出该物系的相平衡常数  $K_i$ ,它对确定物系的平衡气液相组成很方便,特别适用于计算机进行气液平衡的计算。

### 1.2.2 泡点方程及其应用

泡点温度是在恒压下加热液体混合物,当液体混合物开始汽化出现第一个气泡时的温度。

泡点压力是在恒温下逐步降低系统的压力,当液体混合物开始汽化出现第一个气泡时的压力。

当已知塔顶产品组成和精馏塔的操作压力时,如果塔顶产品全部冷凝成为液相出料,回流罐内液体的最高温度则应当是操作压力下塔顶产品的泡点温度。分离石油气的精馏塔当塔顶产品液相出料时,回流罐罐内液体温度一般都处在泡点温度条件下。当已知塔底产品组成时,塔底或重沸器出口温度则应当是操作压力下塔底产品的泡点温度。在一些石油气精馏塔设计时由于装置内冷却介质已经选定,回流液体的冷却温度相应也被确定,如果塔顶产品处于泡点状态,那么回流罐内的压力也就是在回流罐温度条件下塔顶产品的泡点压力。由此可知,在多元精馏塔设计时,确定精馏塔的操作压力、回流罐和塔底温度都离不开泡点温度和泡点压力的概念。

泡点方程是表达液相组成与系统温度、系统压力关系的数学式,如式(1-10)所示

$$\sum_{i=1}^c y_i = \sum_{i=1}^c K_i x_i = 1 \quad (1-10)$$

式中  $c$ ——系统中组分的数目;

$x_i$ —— $i$  组分在液相的摩尔分数;

$y_i$ —— $i$  组分在气相的摩尔分数;

$K_i$ —— $i$  组分在系统温度、压力条件下的气液相平衡常数。

可以应用式(1-10)由已知的液相组成  $x_i$  和系统压力  $p$  求系统的温度(泡点温度)。在计算过程中需用试差方法进行,首先假设系统温度  $t$ ,再由  $K-p-t$  图上查得各组分的  $K_i$  值,然后代入式(1-10)中看各组分  $K_i x_i$  之和是否等于 1。当然,如果要求严格等于 1 是很困难的,如果能够达到和的数值大于 0.99、小于 1.01,则认为所设温度正确,不必再算。否则应当重新假设  $t$ ,查  $K_i$  再进行计算。

为了缩短试差的次数、减少计算的时间,首先要注意到第一次假设  $t$  的数值使液相中有较多数量的较轻组分的  $K$  值大于 1,同时又要使有较多数量的较重组分的  $K$  值小于 1。在第一次计算后往往难以做到  $\sum K_i x_i$  之值与 1 的误差的绝对值小于 0.01。当  $\sum K_i x_i > 1$

时,说明原假设之  $t$  值偏高,相应各组分的  $K_i$  值也偏高,应调低  $K_i$  亦即调低  $t$  值重新计算。如果以  $j$  代表第一次试差计算中  $y$  值最大的组分,  $N$  代表试差的次数,下一次计算时  $j$  组分的  $K$  值可由下式算得

$$K_{j,(N+1)} = \frac{K_{j,N}}{\left(\sum_{i=1}^c K_i \cdot x_i\right)_N} \quad (1-11)$$

然后由  $p, K_{j,(N+1)}$  在  $K-p-t$  图上求得  $t_{(N+1)}$  以及相应各组分的  $K_{i(N+1)}$  值,按照这样方法进行计算通常经过 2~3 次试差便可得到正确的结果。

同样也可以利用式(1-10)在已知的系统温度  $t$  和液相组成  $x_i$  去求系统的压力。计算时可先设  $p$ , 利用  $p, t$  求得各组分的  $K_i$  值,再代入式(1-10)中看其是否符合要求。

对于低压理想溶液物系、泡点方程可以式(1-12)表示

$$p = \sum_{i=1}^c p_i^0 x_i \quad (1-12)$$

对于低压非理想溶液物系,泡点方程可用式(1-13)来表示

$$p = \sum_{i=1}^c \gamma_i p_i^0 x_i \quad (1-13)$$

用以上两式求泡点压力  $p$  时不必试差,而求泡点温度  $t$  时则同样需要用试差的方法进行计算。

**[例 1-1]** 某脱乙烷塔操作压力为 2.626MPa,塔底产品组成如下表所示,求该塔塔底温度。

组分 $i$	$C_2^-$	$C_2^0$	$C_3^-$	$C_3^0$	$iC_1^0$	$C_3^0$
$x_{wi}$	0.002	0.002	0.680	0.033	0.196	0.087

**[解]** 初设  $t_w = 83^\circ\text{C}$ , 由图 1-4 查得各组分  $K_i$  值,计算得  $(\sum K_i x_i) = 1.0954 > 1$ , 表明原设温度偏高,按表中计算结果可知气相量最大的是  $C_3^-$ , 由式(1-11)求得

$$K_{C_{3,2}^-} = \frac{K_{C_{3,1}^-}}{\left(\sum_{i=1}^c K_i x_i\right)} = \frac{1.32}{1.0954} = 1.205$$

由  $K-p-t$  图按  $p = 2.626\text{MPa}, K_{C_3^-} = 1.206$  查得  $t = 76^\circ\text{C}$ , 再求得各组分  $K_i$  值,计算结果列表如下:

组分 $i$	$C_2^-$	$C_2^0$	$C_3^-$	$C_3^0$	$iC_1^0$	$C_3^0$	$\Sigma$	
$x_{wi}$	0.002	0.002	0.680	0.033	0.196	0.087	1.000	
83°C	$K_i$	3.9	2.8	1.32	1.21	0.64	0.22	
	$K_i x_{wi}$	0.007 8	0.005 6	0.897 6	0.039 9	0.125 4	0.019 1	1.095
76°C	$K_i$	3.7	2.6	1.206	1.1	0.575	0.185	
	$K_i x_{wi}$	0.007 4	0.005 2	0.820 1	0.036 3	0.112 7	0.016 1	0.997 8



在所设 76℃ 条件下,  $\sum K_i x_{wi}$  符合  $1.01 > \sum > 0.99$  条件, 故塔底温度应为 76℃。

### 1.2.3 露点方程及其应用

露点温度是在恒压下冷却气体混合物, 当气体混合物开始冷凝出现第一个液滴时的温度。

露点压力是在恒温条件下压缩气体混合物, 当气体混合物开始冷凝出现第一个液滴时的压力。

精馏塔在操作压力一定的条件下, 塔顶馏出物经过部分冷凝器冷凝后得到一部分液体全部作为回流返塔, 另一部分气相则作为塔顶产品引出。此时回流罐的温度则是塔顶产品在操作压力下的露点温度, 塔顶温度是回流液和塔顶产品混合物的露点温度。如果塔顶产品在回流罐内全部冷凝呈液相, 塔顶温度则是塔顶产品的露点温度。在一些石油气精馏塔设计时由于装置内冷却介质已经选定, 经过塔顶冷凝器冷却后的回流和产品的温度相应也被确定, 如果塔顶产品在回流罐以气相出料, 那么回流罐的操作压力也就是塔顶产品在回流罐温度下的露点压力。由此可见露点温度或露点压力的确定, 对于多组分精馏塔的设计同样也是很重要的。

露点方程表达了处于相平衡状态下的气相混合物的组成与系统温度、系统压力间的数学关系, 如式(1-14)所示:

$$\sum_{i=1}^c x_i = \sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} \quad (1-14)$$

可以应用式(1-14)由已知的气相组成  $y_i$  和系统压力  $p$  来求系统温度(露点温度)。在计算时同样也需要采用试差的方法进行, 首先假设系统温度  $t$ , 再由  $K$ - $p$ - $t$  图上查得各组分的  $K_i$  值, 然后代入式(1-14), 看是否满足

$$\left| 1 - \sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} \right| \leq 0.01$$

如符合以上条件, 所设温度正确, 否则应当重新假设  $t$ , 并查出各组分的  $K_i$ , 再进行计算。

在应用露点方程式(1-14)进行试差计算时, 第一次假设的温度同样应注意到使气相中有较多数量的较轻组分的  $K$  值大于 1, 又要使有较多数量的较重组分的  $K$  值小于 1。第一次计算后往往难以做到  $\sum y_i/K_i$  值与 1 的误差的绝对值小于 0.01, 当  $\sum y_i/K_i > 1$  时, 说明原假设的  $t$  值偏低, 各组分的  $K_i$  值也偏小, 应调高  $K_i$  值, 亦即调高  $t$  值重新计算。如果以  $j$  代表第一次计算中  $x$  值最大的组分,  $N$  代表试差的次数, 下一次计算时  $j$  组分的  $K$  值可以式(1-15)算得

$$K_{j,(N+1)} = K_{j,N} \left( \sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} \right)_N \quad (1-15)$$

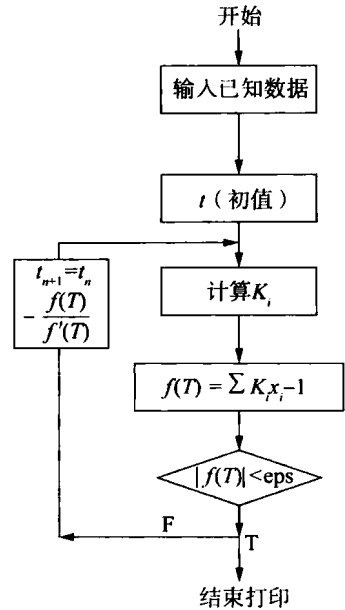


图 1-5 泡点的计算框图