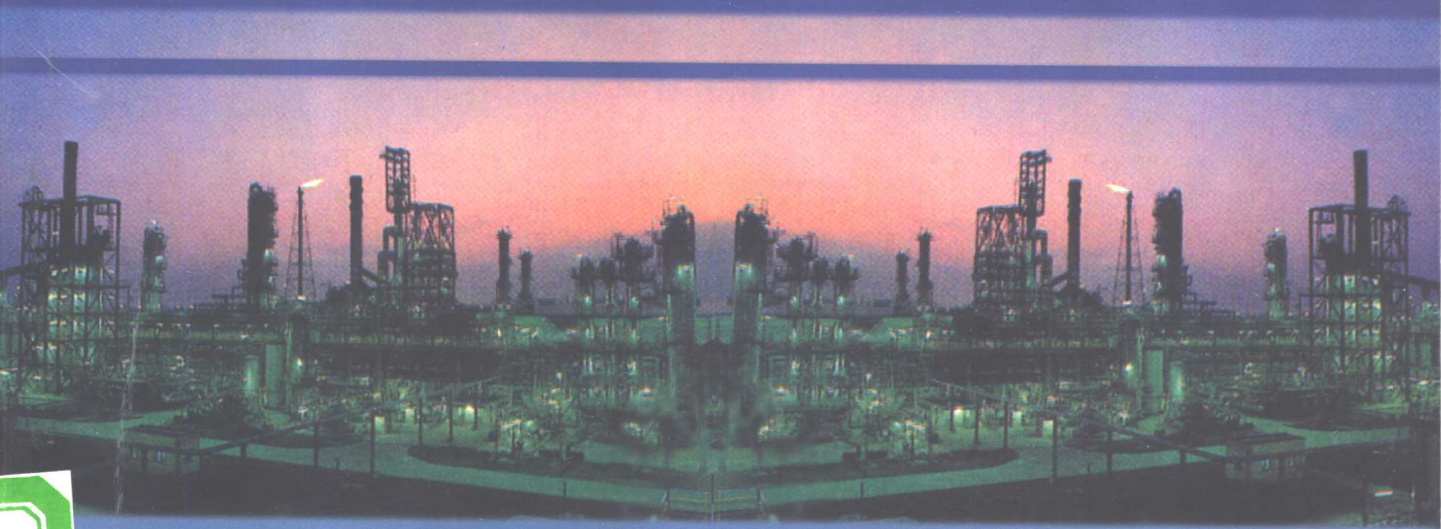


现代石油化工丛书

石油化工 分离工程

SHIYOUHUAGONG FENLIGONGCHENG

张一安 徐心茹 编著



SHIYOUHUAGONG

华东理工大学出版社

石油化工分离工程

张一安 徐心茹 编著

华东理工大学出版社

内 容 提 要

“石油化工分离工程”是用于化学工程与工艺专业从事石油化工方向学习的本科生的教科书。同时也可供有关石油化工工程技术人员学习及应用时作为参考。“石油化工分离工程”是在学习了“化工原理”、“物理化学”、“化工热力学”等前继课程基础上,侧重于介绍解决石油化工分离过程中常见的基本化工单元过程的设计计算方法。其主要内容包括多组分精馏、石油蒸馏、恒沸蒸馏及萃取精馏、多组分吸收及吸收蒸出塔。本书中除编写了相关过程的设计方法之外,为便于读者学习掌握本书的基本内容,还简要地列举了有关汽液相平衡计算的部分方法和图表,并在每章都列举了有关的例题,供学习及应用时参考。

(沪)新登字 208 号

石 油 化 工 分 离 工 程

张一安 徐心茹 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237 电话 021-64253429

新华书店上海发行所发行经销

上海展望印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 14 插页 4 字数 341 千字

1998 年 10 月第 1 版 1998 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—3000 册

ISBN 7-5628-0887-2/TQ·64 定价 24.00 元

绪 论

石油化工工业是我国国民经济建设的六大支柱产业之一,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四位,催化裂化、延迟焦化装置加工能力居世界第二位,润滑油加工能力居世界第三位,标志石油化工水平的乙烯装置加工能力也有巨大的增长。我国是一个拥有 13 亿人口的大国,在改革开放以后国民经济高速增长,预计到 2010 年我国对于油品及合成纤维、塑料及橡胶等石油化工产品的需求都将有成倍的增长,尤其是我国即将加入世界经贸组织,面临着国际石油化工企业的更大竞争,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、化学反应和产品精制这几方面的内容。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,因而石油化工分离工程对于从事石油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。“石油化工分离工程”作为一门专业课程来讲,它的前学课程是化工原理和化工热力学,在化工原理课程中已系统的讲授过各种化工单元过程的基本原理、计算方法,化工热力学课程则对与分离过程有关的热性质、汽液平衡及其计算方法进行过基本的介绍。基于以上情况石油化工分离工程则侧重于利用化工原理讲授过的基本原理,具体地解决不同分离过程的设计计算方法,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汽液平衡的计算方法和模型,在本书编写过程中仅列举了少量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。

为适应石油化工分离过程设计的需要,选择了多组分精馏、石油蒸馏、特殊精馏(萃取精馏及恒沸精馏)、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。这些内容的基本原理在化工原理中已进行过介绍,本书主要侧重于将化工原理的基本理论知识与石油化工的具体设计方法和过程相结合,从而对学生提高工程能力,尤其是石油化工分离过程设计能力方面能有所助益。

作为分离过程的设计计算、不同的分离过程方法有所不同,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工具为:物料衡算、相平衡计算、能量衡算。它可以不同形式被应用,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 and 掌握这些计算方法,从而提高自己工程设计的能力。

为方便自学起见,本书各章均编有详尽的例题,可供读者在学习及工程计算中参考。考虑对近年来中国石化总公司主要设计院、研究院以及下属各大石化企业的设计院、所均引进了大型化工过程工艺计算软件包,电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,有助于读者了解及应用这些大型软件包用于工程设计。

目 录

绪 论

1 多组分精馏过程	(1)
1.1 多组分物系的汽液平衡	(1)
1.1.1 多组分物系的汽液平衡关系	(1)
1.1.2 泡点方程及其应用	(6)
1.1.3 露点方程及其应用	(9)
1.1.4 多元物系的相对挥发度及其在相平衡计算中的应用	(11)
1.1.5 平衡汽化与平衡冷凝方程	(12)
1.2 塔顶、塔底产品的数量和组成	(15)
1.2.1 关键组分的概念	(15)
1.2.2 塔顶、塔底的产品数量和组成	(16)
1.3 绝热闪蒸过程及其计算	(24)
1.4 多元精馏过程的简捷算法	(27)
1.4.1 最少理论塔板数的概念及其计算方法	(27)
1.4.2 最小回流比	(31)
1.4.3 操作回流比及理论板数	(34)
1.4.4 进料位置与实际塔板数	(36)
1.4.5 多元精馏塔的简捷算法步骤	(40)
1.5 恒分子回流简化假定下的逐板算法	(40)
1.5.1 相平衡方程	(40)
1.5.2 物料平衡方程	(41)
1.5.3 逐板计算的过程	(42)
1.6 多元精馏塔的电算数学模型	(43)
1.6.1 比流量法(Thiele-Geddes 法)	(43)
1.6.2 复杂精馏塔电子计算机计算	(50)
1.7 多组分精馏流程方案及选择	(57)
2 石油蒸馏	(61)
2.1 石油物系的特点及其蒸馏过程	(61)
2.1.1 石油物系的特点及物性计算	(61)
2.1.2 石油物系的蒸馏过程	(81)
2.1.3 石油蒸馏塔	(83)
2.2 石油蒸馏塔的回流及取热	(88)
2.2.1 石油蒸馏塔中段循环回流取热方式及取热量	(88)

2.2.2	塔顶回流方式及取热	(92)
2.3	石油蒸馏过程的主要工艺参数的选择	(93)
2.3.1	塔板数的选择	(94)
2.3.2	汽提蒸汽量的选择	(95)
2.3.3	石油蒸馏塔的分馏精确度	(95)
2.3.4	原油切割方案及相应的计算方法	(98)
2.4	石油蒸馏塔的设计计算方法	(99)
2.4.1	主要参数的选择	(100)
2.4.2	主要操作温度及循环回流取热量的确定	(101)
2.4.3	塔内汽液相负荷的计算	(105)
2.4.4	石油精馏塔的操作弹性	(106)
2.5	石油精馏塔及其塔内件	(117)
2.5.1	石油精馏塔的构成	(117)
2.5.2	板式塔在石油精馏中的应用	(128)
2.5.3	填料塔在石油精馏中的应用	(133)
3	萃取精馏与恒沸精馏	(138)
3.1	非理想溶液活度系数的计算方法	(138)
3.1.1	二元系统的活度系数	(139)
3.1.2	多组分系统的活度系数	(143)
3.2	萃取精馏	(144)
3.2.1	萃取蒸馏的工艺流程分析	(144)
3.2.2	萃取精馏塔的工艺计算	(146)
3.2.3	萃取剂的选择及萃取精馏塔的操作特点	(162)
3.3	恒沸精馏	(165)
3.3.1	恒沸蒸馏的工业生产装置	(165)
3.3.2	恒沸蒸馏的原理	(166)
3.3.3	恒沸精馏的计算	(168)
3.3.4	夹带剂的选择	(175)
3.3.5	萃取精馏与恒沸精馏的比较	(176)
4	多组分吸收及吸收蒸出塔	(178)
4.1	概述	(178)
4.2	吸收的汽液相平衡原理——气体在液体中的溶解度	(181)
4.3	多组分物系吸收过程的计算	(187)
4.3.1	吸收过程工艺计算的基本概念	(187)
4.3.2	用吸收因数法确定吸收塔的理想塔板数	(188)
4.3.3	吸收因数法的应用	(190)
4.3.4	吸收塔的板效率及等板高度	(194)

4.4	吸收塔操作主要因素的分析	(196)
4.4.1	操作压力的影响	(196)
4.4.2	操作温度的影响	(196)
4.4.3	液气比的影响	(196)
4.4.4	吸收因数 A_i 和板数 N 的影响	(197)
4.5	吸收塔的热量衡算	(197)
4.6	解吸的方法及解吸过程的计算	(200)
4.6.1	解吸的方法	(200)
4.6.2	解吸过程的计算	(202)
4.7	吸收蒸出塔	(205)
4.7.1	吸收蒸出塔的操作特点	(205)
4.7.2	吸收蒸出塔的物料平衡	(206)
4.7.3	吸收蒸出塔的简化算法	(208)
4.7.4	吸收蒸出塔电算教学模型	(213)

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,而且还可以把它移植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产控制。

1.1 多组分物系的汽液平衡

汽液平衡计算是精馏过程传质计算的基础,二元物系汽液平衡关系一般可以用汽液平衡相图,如恒压下的温度与平衡汽液相轻组分摩尔分数关系的 $t-x-y$ 图来直观的表达出来,而且还可以用单纯表达汽、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。在多组分物系中,一般情况下难以用相图来表达各组分汽、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。

在精馏过程的汽液平衡计算时,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;
 ϕ —— 相数。

在汽液平衡的物系中,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汽相组成以及系统的温度均被确定。对于有 c 个组分的物系进行汽液平衡计算时,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。

1.1.1 多组分物系的汽液平衡关系

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

$$\mu_{iL} = \mu_{iV}$$

式中 μ_{il} ——组分 i 在液相中的化学位;

μ_{iv} ——组分 i 在汽相中的化学位。

当使用逸度来表示汽液相平衡关系时,当物系处于平衡状态,任一组分 i 在汽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 在汽相中的逸度;

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

$$f_{iv} = \gamma_{iv} \cdot f_{iv}^0 \cdot y_i = p \phi_{iv}^0 \gamma_{iv} y_i = p \hat{\phi}_{iv} y_i$$

$$f_{il} = \gamma_{il} \cdot f_{il}^0 \cdot x_i = p \phi_{il}^0 \gamma_{il} x_i = p \hat{\phi}_{il} x_i$$

式中 y_i, x_i ——组分 i 在汽相和液相中的摩尔分率;

γ_{iv}, γ_{il} ——组分 i 在汽相和液相中的活度系数;

f_{iv}^0 ——在系统温度和压力下,纯 i 组分呈汽态时的逸度;

f_{il}^0 ——在系统温度和压力下,纯 i 组分呈液态时的逸度;

ϕ_{iv}^0, ϕ_{il}^0 ——在系统的温度和压力下,纯组分 i 汽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 的汽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

$$\gamma_{iv} \cdot f_{iv}^0 \cdot y_i = \gamma_{il} \cdot f_{il}^0 \cdot x_i \quad p \hat{\phi}_{iv} y_i = p \hat{\phi}_{il} x_i$$

当应用汽液相平衡常数 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。

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

从上式可以清楚地看出:相平衡常数与平衡系统的温度、压力和组成有关。

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

(1) 汽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、分子量差别不大的化合物形成,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,汽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-道尔顿定律处理之:

$$p y_i = p_i^0 x_i$$

式中 p_i^0 为组分 i 在系统温度下的饱和蒸汽压。

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汽液平衡计算。

(2) 汽相为理想气体组成的理想溶液, 液相为非理想溶液:

由于在低压下汽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

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

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

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) 汽相是非理想气体组成的理想溶液, 液相也是理想溶液:

由于汽、液相均为理想溶液, 即

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

由此可得汽液平衡关系式

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

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汽液平衡计算。

(4) 汽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

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

汽液平衡关系式为

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

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

(5) 汽相是非理想气体组成的非理想溶液, 液相也是非理想溶液, 即

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

所以其汽液平衡关系式为

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

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

将以上五种情况下汽液平衡常数 K_i 的计算式列于表 1-1 中。

对于低压物系 i 组分的饱和蒸汽压可由安托因(Antoine)方程求得:

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

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, 如范拉尔(Van Laar)方程、马古勒斯(Margules)方程、威尔逊(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、高压下汽相和液相逸度计算的方法也很多, 如赵-席德尔(Chao-Seader)法、索

阿弗(Soave)法。SHBWR 法、李-开斯勒(Lee - Kesler)法等,用于进行轻质碳氢化合物汽、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,需应用电子计算机来进行计算。

道泼勒斯脱(Depriester)以 BWR 方程为基础制备两张简化计算使用的图以求取汽液相平衡常数 K_i , 见图 1-1。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汽液平衡计算的需要,用 BWR 方程;通过计算,编制了低温下($-40\text{C} \sim -155\text{C}$)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。

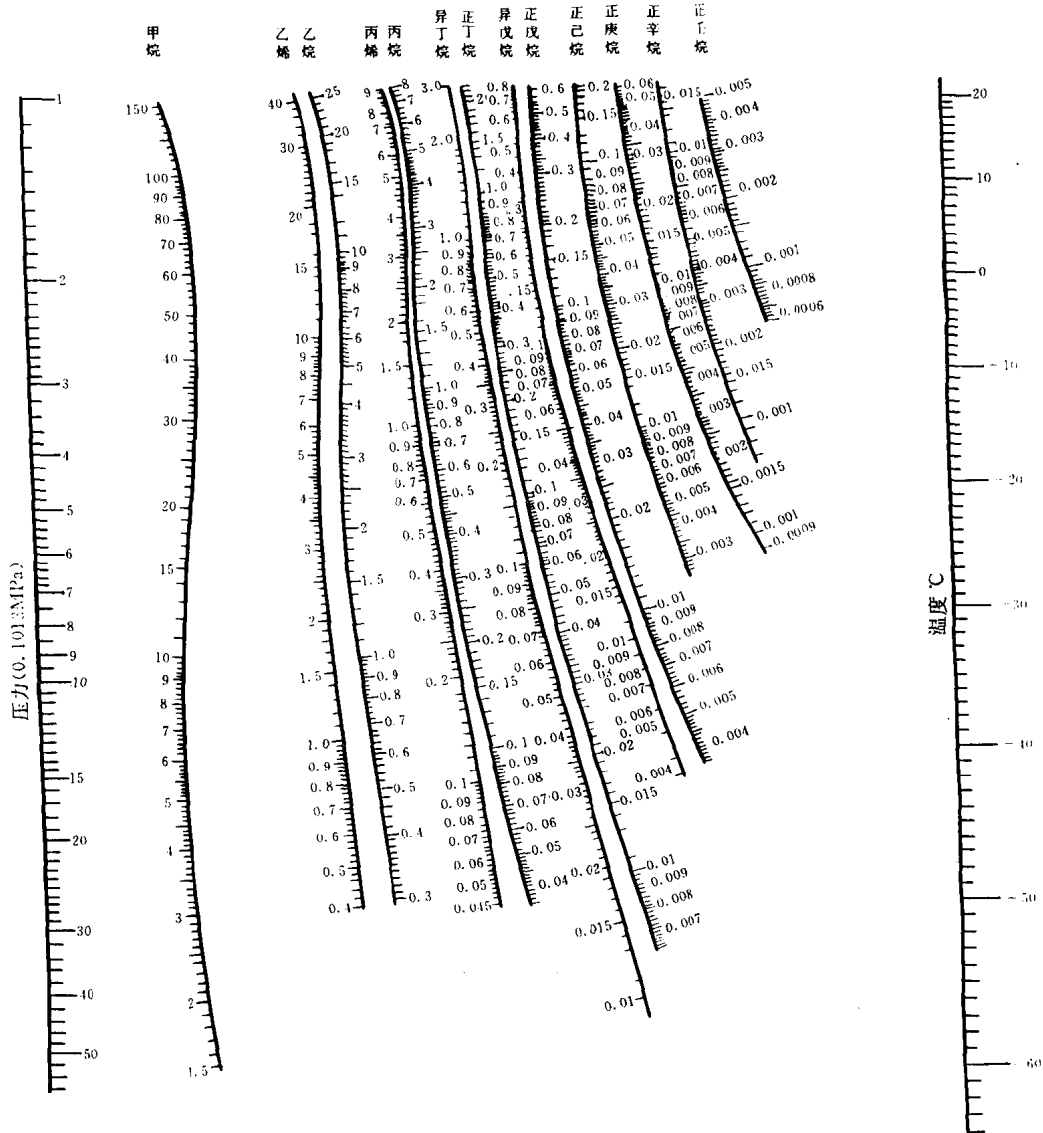


图 1-1(a) 烃类相平衡常数示意图($-70 \sim 20\text{C}$)

$$\text{平衡常数 } K = \frac{y}{x}$$

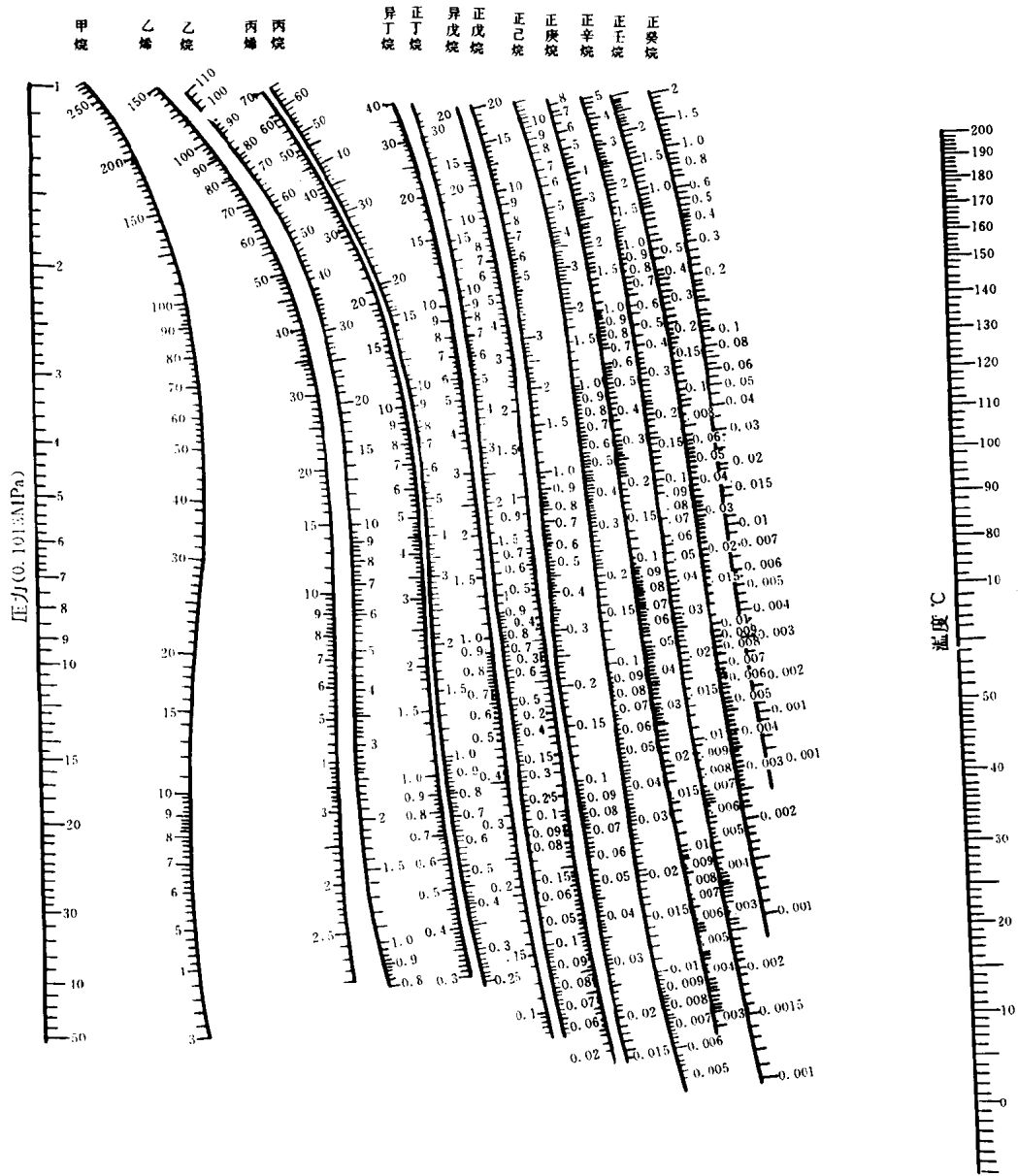


图 1-1(b) 烃类相平衡常数示意图(0-200[$^{\circ}\text{C}$])

$$\text{平衡常数 } K = \frac{y}{x}$$

表 1-1 各种条件下的汽液平衡常数 K_i

类型	压力	汽 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	$\gamma_{iL} \cdot f_{iL}^0 \cdot x_i$	$\frac{\gamma_{iL} \cdot f_{iL}^0}{\gamma_{iV} \cdot f_{iV}^0}$

由于道泼勒斯脱的算图误差较大,平均误差在 8%~15%。海登(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' 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电算软件包,如 Aspon、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,其中汽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。

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汽液相组成很方便,特别适用于电子计算机进行汽液平衡的计算。

1.1.2 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。石油气分离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 代表系统中组分的数目,由 1、2、...到 c ;

x_i —— i 组分在液相的分子分数。

y_i —— i 组分在汽相的分子分数。

K_i —— i 组分在系统温度、压力条件下的汽液相平衡常数。

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_4^0	C_5^0
x_{wi}	0.002	0.002	0.680	0.033	0.196	0.087

初设 $t_w = 83^\circ\text{C}$ ，由图 1-1 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汽相量最大的是 $C_3^=$ ，由式(1-11)求得

$$K_{C_{3.2}^=} = \frac{K_{C_{3.1}^=}}{\left(\sum_{i=1}^c K_i x_i\right)} = \frac{1.32}{1.0954} = 1.206$$

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_4^0	C_5^0	\sum	
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 C 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 C。

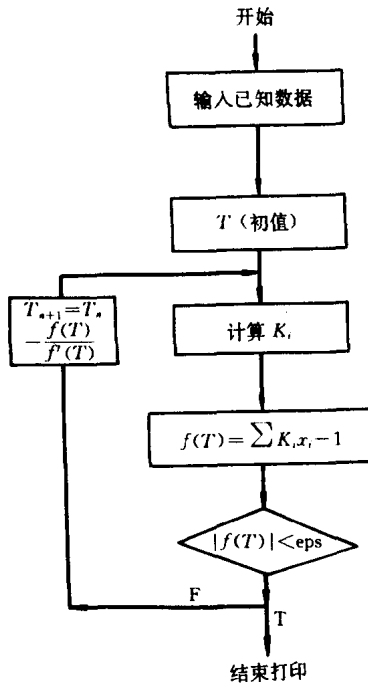


图 1-2 泡点的计算框图

1.1.3 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,另一部分汽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汽相出料,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汽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)由已知的汽相组成 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汽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,说明原假设之 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 值可以下式算得:

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

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 $K_{i,(N+1)}$ 。按照这样方法进行计算、通常经过2~3次试差计算便可以得到正确的结果。

同样也可以利用式(1-14)在已知的系统温度 t ,汽相组成 y_i ,利用试差的方法通过计算求得系统压力 p 。

例1-2 某脱乙烷塔操作压力2.626MPa,塔顶产品经分凝器后汽相出料,其组成如下表所示,求分凝器出口温度?

组分 i	C_1	$C_2^=$	C_2^0	$C_3^=$
y_{D_i}	0.003 9	0.865 1	0.128 4	0.002 6

[解] 初设 $t = -6^\circ\text{C}$, 由 $K-p-T$ 图查得各组分 K_i 值并计算得到 $\sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} = 0.863 2 < 1$, 表明原设温度偏高, 按下表中计算结果可知液相中含量最大的是 $C_2^=$, 再由式(1-15)求得

$$K_{C_2^=} = K_{C_2^=} \left(\sum_{i=1}^c \frac{y_i}{K_i} \right) = 1.24 \times 0.863 2 = 1.07$$

由 $K-p-T$ 图查得 $p = 2.626\text{MPa}$, $K_{C_2^=} = 1.07$ 时, $t = -13^\circ\text{C}$, 再求得各组分 K_i 值, 计算结果如下表所示:

组分 i	C_1	$C_2^=$	C_2^0	$C_3^=$	Σ	
y_{D_i}	0.003 9	0.865 1	0.128 4	0.002 6	1.000 0	
-6°C	K_i	4.8	1.24	0.83	0.26	
	y_{D_i}/K_i	0.000 8	0.697 7	0.154 7	0.010 0	0.863 2
-13°C	K_i	4.7	1.07	0.72	0.21	
	y_{D_i}/K_i	0.000 8	0.808 5	0.178 3	0.012 4	1.000 0

故分凝器出口温度应为 -13°C 。

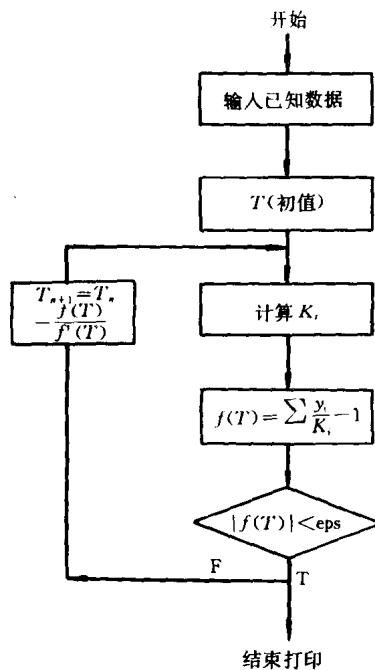


图 1-3 露点的计算框图