

石油化学工业出版社

第二册

多组分精馏的计算和分析

中国石化出版社

SSS

中国石化集团公司职工培训系列教材
技-SBI/123-P-0006

石油化工工艺工程师必读

第二册

多组分精馏的计算和分析

臧福录 应金良 主编



中国石化出版社

ISBN 7-122-0123-2

624.2

16

登录号	127829
分类号	TE624.2
种次号	006

中国石化集团公司职工培训系列教材

石油化工工艺工程师必读

第二册

多组分精馏的计算和分析

臧福录 应金良 主编



中国石化出版社

5.4533T
200

内 容 提 要

《石油化工工艺工程师必读》共分三册，第一册物性、数据处理和优化（带软盘一张），第二册多组分精馏的计算和分析，第三册化学反应器的计算和分析。

本书是第二册，共有六章，介绍汽-液平衡及其计算，多组分精馏的简捷计算和严格计算，精馏设备及精馏过程的节能。重点介绍精馏过程的计算及配套软件的使用。

本书可使用第一册所附化工过程计算软件包（BAPTICHEM）进行泡点、露点和闪蒸的计算，精馏的简捷计算和严格计算，冷凝器和再沸器的计算，浮阀塔和筛板塔的计算。

本书适合于石油化工技术人员使用，也可供大专院校在校师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

石油化工工艺工程师必读第2册：多组分精馏的计算和分析/臧福录主编.
—北京：中国石化出版社，1998.12
中国石油化工集团公司职工培训系列教材
ISBN 7-80043-759-0

I. 多… II. 臧… III. ①原油—多组分体系—精馏—化工过程—化工计算②原油—多组分体系—精馏—化工过程—化学分析 IV. TE624.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 36882 号

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

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10.25 印张 256 千字 印 1—2000

1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月第 1 次印刷

定价：15.00 元

序

由臧福录教授和应金良副教授主编的《石油化工工艺工程师必读》正式出版发行，为从事石油化工及相近专业工作的技术人员接受继续工程教育提供了一本难得的好教材，为他们的分析和解决生产中的技术问题提供了一套极有参考价值的工具书，也为同类专业的高校师生提供了一套很好的教学参考书。

世界科学技术飞速进步，科技知识几乎以几何级数迅速增加，自然科学、社会科学各学科之间互相渗透交融，一系列边缘学科、综合学科、横断学科相继出现，科技成果的“物化周转”不断缩短，必将把对在职工程技术人员进行继续工程教育的课题客观地、严肃地摆到我们面前。80年代中期，大家对继续工程教育的必要性、重要性的认识开始转化成具体行动。1984年8月茅以升主编的《现代工程师手册》一书是我国工程技术人员接受继续工程教育的第一部通用教科书。但工程技术专业门类众多，不仅需要通用教材解决技术人员普遍需要的知识更新问题，还必须配有各类专业教材，使继续工程教育能体现专业特点，适合专业需求，更具有针对性。臧福录教授敏锐地觉察到了这一问题。他搞过教学，对石油化工专业方面有很深的理论功底；做过科研，组织指导过许多研究课题；多年在燕山石化公司工作，熟悉石油化工生产。他利用这些优势，通过认真调查，针对石油化工工艺工程师的知识水平及需求，组织编写了这套供石油化工工艺工程师继续教育使用的教材。近十年来，在燕山石化公司、大庆石化总厂及扬子石化公司等单位领导的支持下，开办了20余期石油化工工艺工程师继续教育进修班，进行教学实践。由于教材与教学有很强的针对性、实用性，知识有相当的新颖性，使学员受益匪浅，反映良好。编者虚心听取学员的意见，做到教学相长，不断对教材进行修改、补充，在大量的教学实践中提炼升华，现在交付正式出版。因此，本书是编者从事石油化工继续教育实践经验的结晶，汇集了学员们的建议，更凝结了编者的心血和智慧。

本书内容包括了流体的物性估算，实验数据处理，石油化工最优化技术和应用，多组分精馏的计算和分析，典型化学反应器的设计计算和操作分析。实验数据处理部分包含逐步回归和非线性回归；流体物性估算部分包含有624种物质的基础数据库，纯组分和混合物气、液相物性的计算，石油馏分物性的计算；石油化工优化部分包括统计调优法的应用实例；多组分精馏的计算部分包括了单级平衡的计算，多组分精馏的简捷计算和严格计算，冷凝器和再沸器计算，板式塔的计算；典型化学反应器的计算部分包括间歇和连续操作釜式反应器，管式反应器，多段绝热固定床反应器，列管式固定床反应器等各种类型的反应器计算。本书把建立数学模型、用计算机软件计算和解决工程实际问题作为重点，并且附有便于自学的源程序和可用于工程实际计算的应用软件。书中各篇既有利用软件计算，又有结合实际的例题和习题。这种应用软件与书本有机结合的读物，在国内外石油化工专业读物中尚属少见，十分适合石油化工类专业技术人员的自学和提高，这不仅包括没有接受过计算机应用技术教育的老工程技术人员，还包括接受过计算机应用技术教育、刚从大学毕业的技术人员，因为他们并不了解在实际的技术工作中如何应用计算机技术，本书恰恰在这方面可以给予具体的指

导和帮助。在燕山石化公司，目前能应用计算机及相应软件对生产过程进行流程模拟、优化计算，提出改进操作和进行脱瓶颈改造建议并取得明显技术成果的科技人才几乎都曾接受过本教材的培训和学习。

我相信本书一定会受到广大石油化工类专业技术人员的欢迎，成为大家经常会去翻阅和研读的最喜爱的读物。我认为，作为一名石油化工专业的技术人员，拥有这本书定会终生受益。

曹湘洪

1997年10月于北京燕山石化公司

作 者 前 言

在市场经济深入发展和改革力度不断加大的新形势下，石油化工行业面临着严峻的挑战。为迎接这一挑战，面向市场经济，必须加强对企业人员的继续工程教育，提高科技生产力。《石油化工工艺工程师必读》正是为适应这一要求而编写的。

《石油化工工艺工程师必读》是编者在从事近十年石油化工继续工程教育实践经验的基础上编写的，重点介绍数学模型的建立及使用计算机软件计算和解决工程实际问题。为强化计算机的应用，强调定量地分析石油化工生产中的典型问题，本书还有与之配套使用的计算机软件。读者通过本书的学习及所附软件的使用，可分析和解决石油化工工程中常见的许多问题。

全书共分三册：第一册介绍流体物性的估算、实验数据处理及化工最优化技术和应用；第二册为多组分精馏的计算和分析；第三册为典型化学反应器的设计计算和操作分析。本书由臧福录、应金良主编；第一册由王琴、曹长兴、程宏远、应金良和李红文编写，第二册由应金良和李翠清编写，第三册由臧福录和盖旭东编写；全书由郭天民教授主审。与本书配套使用的 BIPTCHEM 软件包由应金良主编。

本册由郭天民教授和郁浩然教授审稿。他们对本书提出了许多宝贵的意见和建议，我们对此表示衷心的感谢。

本书在编写和出版过程中，得到了中国石化集团公司人教部培训处、北京石油化工学院及中国石化出版社等许多单位领导和有关同志的关心、鼓励和支持。北京燕山石化（集团）有限公司的曹湘洪总经理还在百忙中抽出时间为本书作序。此外，我们还要特别感谢李秋燕同志，她为我们做了许多协调工作。在此，我们向所有关心和支持本书工作的同志表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中不妥或错误之处在所难免，恳请同行及广大读者批评指正。

绪 论

化工生产中，原料、反应物通常都是混合物。为了使反应按希望的方向及速度进行，对原料必须有一定的纯度要求，有时甚至是很苛刻的要求。产品的纯度更是直接关系到产品的质量，一向有严格的要求。在反应排出的物料中也往往含有未转化的反应物，这些物质必须回收，以循环使用，同时也减少对环境的污染。因此，当今的时代离不开混合物的分离，而蒸馏是分离混合物的一种主要方法，被广泛地应用于化学、石油化工、医药、食品等企业和部门中。

工业生产中，蒸馏占着极其重要的地位，其重要性十分明显。从作用来看，在某些装置中，蒸馏起着主要的作用。如炼油厂的常、减压装置，依靠蒸馏将石油分离成汽油、煤油、柴油等；在空气分离装置中，同样依靠蒸馏将空气分成氧气和氮气；人们甚至利用带热泵的蒸馏，从海水中分离出淡水。从经济性看，在大型的石油及石油化工企业中，蒸馏装置不仅其设备费点总投资的 50% 以上，而且能耗也占相当大的比值。

在当前的社会主义市场经济中，我们石油化工企业面临着激烈的竞争和巨大考验。如何对现有的装置进行挖潜改造和优化操作，以提高装置的生产能力、产品质量和收率，降低原材料消耗及能耗，提高经济效益，是我们的艰巨任务。精馏塔是石油化工企业生产过程中最主要的装置之一，由于原料组分的变化、操作的不稳定性及装置的老化等原因，都可能引起产品质量下降、能耗增大。工艺工程师必须时刻了解和掌握精馏塔操作情况，这就必须经常进行分析和计算，以解决并尽量避免生产中可能出现的问题，在激烈的市场竞争中立于不败之地。由上可以看出，对蒸馏的研究有着重要的意义。

目 录

绪论

第 1 章 汽 - 液相平衡	1
1.1 汽 - 液相平衡常数的计算	1
1.1.1 状态方程法计算汽 - 液相平衡常数	2
1.1.2 多方程法计算汽 - 液相平衡常数	2
1.2 逸度	2
1.2.1 纯组分逸度系数的计算	3
1.2.2 混合物中组分逸度系数的计算	4
1.3 活度与活度系数	5
1.3.1 温度和压力对活度系数的影响	6
1.3.2 活度系数的计算	7
1.4 标准态逸度的计算	10
1.4.1 液相纯组分的逸度	10
1.4.2 虚拟态逸度的计算	11
1.4.3 估算烃类熔液标准态逸度系数的关联式	11
1.4.4 平衡数据的来源	12
1.5 单级平衡	12
1.5.1 泡点、露点的计算	12
1.5.2 闪蒸过程的计算	16
1.5.3 单级平衡的一般式	19
附录 几个源程序	24
P 1.1 SRK 方程计算混合物中组分的逸度系数	24
P 1.2 Wilson 法计算活度系数	26
P 1.3 计算液相纯组分逸度	29
P 1.4 计算泡点温度的程序 (用 SRK 方程计算平衡常数)	33
P 1.5 等温闪蒸的计算 (用 SRK 方程计算平衡常数)	36
P 1.6 单级平衡的计算 (用 SRK 方程计算平衡常数和焓)	39
参考文献	47
第 2 章 多组分精馏的简捷计算	48
2.1 物料衡算	48
2.1.1 清晰分割时的物料衡算	48
2.1.2 非清晰分割时的物料衡算	51
2.2 多组分精馏的简捷计算	52
2.2.1 全回流和最少平衡级数	52
2.2.2 最小回流比	54

2.2.3	回流比和平衡级数的关系	57
2.2.4	进料位置	57
2.2.5	塔顶冷凝器及塔底再沸器热负荷	58
2.3	多组分精馏简捷计算步骤	61
2.3.1	多组分精馏简捷计算步骤	61
2.3.2	分离序列(塔序)的选择	61
2.3.3	侧线采出	62
	参考文献	63
第3章	多组分精馏的严格计算	64
3.1	多级平衡分离的工作方程	64
3.1.1	模型塔	64
3.1.2	工作方程	64
3.1.3	多级平衡分离的计算方法简介	65
3.2	泡点、露点法求解精馏问题	67
3.2.1	设计变量	67
3.2.2	托马斯(Thomas)法解三对角矩阵方程求组成断面	68
3.2.3	泡点(露点)法求温度断面	69
3.2.4	热量衡算方程求流率断面	70
3.2.5	BP法的计算步骤和流程图	70
3.3	Kb法计算泡点温度	71
3.3.1	Kb法求温度	71
3.3.2	基准组分的选择及常数 a_j 和 b_j 的计算	73
3.4	θ 法加速收敛	73
3.4.1	普通精馏塔的 θ 法收敛	74
3.4.2	复杂精馏塔的 θ 法收敛	76
3.5	多组分精馏的分析	84
3.5.1	压力对精馏过程的影响及选择	84
3.5.2	回流比的影响	85
3.5.3	进料位置的影响	86
	参考文献	89
第4章	精馏设备及操作	90
4.1	塔设备	90
4.1.1	塔设备的分类和评价	90
4.1.2	常用塔板的类型	90
4.1.3	板式塔的汽液流动和操作	90
4.1.4	板式塔的流程力学性能及负荷性能图	92
4.1.5	板式塔的设计要点	95
4.1.6	板式塔的脱瓶颈问题	97
4.1.7	填料塔	101
4.2	传热设备	104

4.2.1 再沸器	104
4.2.2 冷凝器	106
4.2.3 进料预热器和产品冷却器	107
4.2.4 换热器(包括再沸器和冷凝器)的选型	107
参考文献	111
第5章 精馏过程的节能	113
5.1 有效能	113
5.1.1 热力学第一定律	113
5.1.2 热力学第二定律	114
5.1.3 有效能	115
5.2 熵变的计算	117
5.2.1 等温过程	118
5.2.2 等压过程	119
5.3 有效能衡算方程	120
5.3.1 有效能衡算方程	120
5.3.2 实际过程的有效能损失	121
5.4 分离过程的最小功率及热力学效率	123
5.4.1 恒温、恒压下分离成纯组分所需的最小功	123
5.4.2 混合物的有效能	125
5.4.3 最小分离功	125
5.5 热力学效率与节能	125
5.5.1 热力学效率	125
5.5.2 精馏过程的节能	128
参考文献	131
第6章 化工过程计算软件包	133
6.1 软件包的安装、运行和主菜单的打开	133
6.1.1 安装	133
6.1.2 运行	133
6.1.3 主菜单的打开	134
6.2 物性计算	134
6.2.1 基础数据库	135
6.2.2 估算纯物质的性质	136
6.2.3 估算混合物的性质	136
6.2.4 估算石油馏分的性质	137
6.3 多组分精馏	137
6.3.1 泡点、露点和闪蒸的计算	138
6.3.2 多组分精馏的简捷计算	138
6.3.3 多组分精馏的严格计算	139
6.4 换热器的计算	140
6.4.1 卧式冷凝器的计算	141

6.4.2 卧式再沸器的计算	141
6.4.3 立式热虹吸再沸器的计算	142
6.4.4 无相变管壳式换热器的计算	142
6.5 板式塔的计算	142
6.5.1 浮阀塔的计算	142
6.5.2 筛板塔设计	143
附录 化工过程计算机软件中的 624 个组分	144

第 1 章 汽 - 液相平衡

1.1 汽 - 液相平衡常数的计算

在一定的温度、压力下, 若系统中各相的组成不随时间而变, 则称系统处于相平衡状态, 简称相平衡。系统处于相平衡状态时, 系统中各相的温度相等、压力相等, 任一组分在各相的化学位相等。即

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T \\ P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} = \dots = P \\ \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i \end{cases} \quad (1-1)$$

式中 T ——温度;

P ——压力;

μ_i ——组分 i 的化学位。

上标 [1]、[2] 和 [3] 分别表示 [1] 相、[2] 相和 [3] 相。

汽 - 液两相平衡时, 组分 i 在汽相中的摩尔分率与液相中的摩尔分率之比称为汽 - 液平衡常数。即

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1-2)$$

式中 K_i ——组分 i 的汽 - 液相平衡常数;

y_i ——组分 i 在汽相中的摩尔分率;

x_i ——组分 i 在液相中的摩尔分率。

相平衡时, 任一组分在各相的化学位相等, 由此可以导得任一组分在各相的逸度相等。对于汽 - 液相平衡, 有

$$f_{mi}^V = f_{mi}^L \quad (1-3)$$

式中 f_{mi}^V ——组分 i 在汽相中的逸度;

f_{mi}^L ——组分 i 在液相中的逸度。

根据逸度系数的定义

$$\phi_{mi}^V = \frac{f_{mi}^V}{Py_i} \quad (1-4)$$

$$\phi_{mi}^L = \frac{f_{mi}^L}{Px_i} \quad (1-5)$$

由式 (1-3)、(1-4) 和 (1-5), 可得

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_{mi}^L}{\phi_{mi}^V} \quad (1-6)$$

式中 ϕ_{mi}^L ——组分 i 在液相中的逸度系数;

ϕ_{mi}^V ——组分 i 在汽相中的逸度系数。

1.1.1 状态方程法计算汽-液相平衡常数

若有一个能同时适用于气相混合物和液相混合物的状态方程，则可由该方程导出的逸度系数计算式计算汽、液两相中组分的逸度系数，然后由式 (1-6) 求得平衡常数。这种计算汽-液相平衡常数的方法称为状态方程法。状态方程法用同一状态方程计算汽、液两相的组分逸度系数，因而又称为单方程法。对于烃类溶液，SRK 方程、P-R 方程和 L-K 方程都在状态方程法中得到满意的应用，但 SRK 方程和 P-R 方程不能用于含氢气的体系。

1.1.2 多方程法计算汽-液相平衡常数

对于非理想性较大的物系，尤其是极性溶液，用状态方程计算液相逸度系数将产生很大的偏差，因此不能用单方程法计算平衡常数。

根据活度及活度系数定义，液相中组分逸度可写为

$$f_{mi}^L = a_i f_i^0 = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (1-7)$$

由式 (1-3)、(1-4) 及 (1-7)，可导出

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^0}{P \phi_{mi}^V} \quad (1-8)$$

或写为

$$K_i = \frac{\gamma_i \phi_i^0}{\phi_{mi}^V} \quad (1-9)$$

式中 γ_i ——液相中组分 i 的活度系数，可选适当模型计算；

ϕ_{mi}^V ——汽相中组分 i 的逸度系数，可用状态方程计算；

f_i^0 ——组分 i 的标准态逸度，通常选纯组分的液体为标准态；

ϕ_i^0 ——组分 i 的标准态逸度系数。

与单方程法不同，用式 (1-8) 或式 (1-9) 计算汽-液平衡常数时，需通过多个方程求得组分 i 的液相活度系数、汽相逸度系数和标准态的逸度后才能计算汽-液相平衡常数，于是称为多方程法。

单方程法避免了标准态的选择，对于超临界组分规定液体为标准态出现困难时，单方程法更有吸引力。但目前还没有一个对各类物系都普遍适用的状态方程。虽然 SRK 方程、P-R 方程及 L-K 方程对烃类溶液都有较好的适用性，但对非理想性较大的溶液存在着较大的偏差。对于这类溶液，通常采用多方程法计算汽-液相平衡常数。

1.2 逸度

混合物中组分的逸度定义为：

$$\begin{cases} d\mu_i = RT d\ln f_{mi} \\ \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_{mi}}{P x_i} = \lim_{P \rightarrow 0} \phi_{mi} = 1 \end{cases} \quad (1-10)$$

式中 f_{mi} ——混合物中组分 i 的逸度；

x_i ——混合物中组分 i 的摩尔分数；

$\phi_{m,i}$ ——混合物中组分 i 的逸度系数。

式 (1-10) 为逸度的普遍定义式，可适用于气体、液体，甚至于固体；既可用于混合物，也可用于纯组分。对于纯组分 i ， $x_i = 1$ ，式 (1-10) 可写为

$$\begin{cases} d\mu_i = RT \ln f_i \\ \lim_{P \rightarrow 0} \phi_i = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1 \end{cases} \quad (1-11)$$

式中 f_i ——纯组分 i 的逸度；

ϕ_i ——纯组分 i 的逸度系数， $\phi_i = f_i/P$ 。

显然，对于理想气体， $f_i = P$ ， $\phi_i = 1$ 。对于实际流体， $f_i = \phi_i P$ ， $\phi_i \neq 1$ 。因此，可把逸度理解为校正的压力。

1.2.1 纯组分逸度系数的计算

由式 $d\mu_i = V_i dP$ 及 $du_i = RT \ln f_i$ ，可得

$$RT \ln f_i = \int_{P_0}^P V_i dP \quad (1-12)$$

由式 (1-12) 可求得

$$RT \ln \frac{f_i}{P} = \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (1-13)$$

对式 (1-13) 积分，可得

$$RT \ln \frac{f_i}{P} = \int_{P_0}^P \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (1-14)$$

即

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{P} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (1-15a)$$

或

$$\ln \phi_i = \int_{P_0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (1-15b)$$

式中 V_i ——纯组分 i 的摩尔体积；

Z ——纯组分 i 的压缩因子；

R ——气体常数；

$P_0 \rightarrow 0$ 。

如果有反映流体 P 、 V 、 T 性质的关系式（状态方程），即可由式 (1-15) 求得逸度系数的计算式。下面给出由几个常用的状态方程（状态方程及有关常数的计算式请见本书第一册）导出的纯组分逸度系数计算式。

1. $R-K$ 方程

由 $R-K$ 方程导出的逸度系数计算式如下：

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (1-16)$$

若将气相压缩因子代入式 (1-16)，可求得气相的逸度系数；将液相压缩因子代入式 (1-16)，可求得液相的逸度系数。

R-K 方程对气相有较好的精度, 但对液相误差较大。因此, R-K 方程导出的逸度系数计算式只能用于气相逸度系数的计算。

2. SRK 方程

由 SRK 方程导出的纯组分逸度系数计算式和式 (1-16) 相同, 但式中的压缩因子 Z 应由 SRK 方程计算, 常数 A 及 B 也应由相应的关系式计算。

SRK 方程导出的计算式 (1-16) 不仅可用于气相逸度系数, 而且也可用于液相逸度系数的计算。

3. P-R 方程

P-R 方程导出的逸度系数计算式为

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2.4142B}{Z - 0.4142B} \right) \quad (1-17)$$

式 (1-17) 不仅可用于气相, 而且也可用于液相逸度系数的计算。

4. L-K 方程

Lee-Kesler 方程 (简称 L-K 方程) 的逸度系数计算式为

$$\ln \phi_i = \ln \phi_i^{(0)} + \frac{\omega_i}{\omega_r} (\ln \phi_i^{(r)} - \ln \phi_i^{(0)}) \quad (1-18)$$

式中 $\ln \phi_i^{(0)}$ 及 $\ln \phi_i^{(r)}$ 均由式 (1-19) 计算, 但所用的常数值不同 (见第一册)。

$$\begin{aligned} \ln \phi_i^{(0)} = & Z^{(0)} - 1 + \frac{B}{V_r^{(0)}} + \frac{C}{2(V_r^{(0)})^2} + \frac{D}{5(V_r^{(0)})^5} \\ & + \frac{c_4}{2T_r^3\gamma} \left\{ \beta + 1 - \left[\beta + 1 + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1-19)$$

1.2.2 混合物中组分逸度系数的计算

与纯组分逸度系数的计算式 (1-15) 类似, 混合物中组分的逸度系数为:

$$\ln \phi_{m,i} = \ln \frac{f_{m,i}}{P x_i} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \left(V_{m,i} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (1-20a)$$

或

$$\ln \phi_{m,i} = \ln \frac{f_{m,i}}{P x_i} = \int_{P_0}^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (1-20b)$$

式中 $V_{m,i}$ ——混合物中组分 i 的偏摩尔体积。

将混合物的 $P-V-T$ 关系代入式 (1-20), 即可求得混合物中组分逸度系数的计算式。

1. R-K 方程和 SRK 方程

对于烃类溶液, R-K 方程和 SRK 方程采用式 (1-21) 和式 (1-22) 所示的混合规则

$$A = \left(\sum x_i A_i^{0.5} \right)^2 \quad (1-21)$$

$$B = \sum x_i B_i \quad (1-22)$$

由式 (1-20) 求得 R-K 方程和 SRK 方程计算混合物中组分逸度系数的计算式如下:

$$\ln \phi_{m,i} = (Z - 1) \frac{B_i}{B_m} - \ln(Z - B_m) - \frac{A_m}{B_m} \left\{ \frac{2A_i^{0.5}}{A_m^{0.5}} - \frac{B_i}{B_m} \right\} \ln \left(1 + \frac{B_m}{Z} \right) \quad (1-23)$$

式中 $\phi_{m,i}$ 为混合物中组分 i 的逸度系数, A_i 、 B_i 、 A_m 、 B_m 为 R-K 方程或 SRK 方程的常

数, Z 为压缩因子。

SRK 方程计算混合物中组分逸度系数的流程图见图 1-

1. 计算步骤如下:

- ① 输入各组分临界参数、摩尔分散及体系的温度和压力: T_c, P_c, ω, x_i, T 及 P ;
- ② 计算各组分对比温度 T_{ri} 、对比压力 P_{ri} ;
- ③ 计算各组分常数 A_i, B_i ;
- ④ 计算混合物常数 A_m, B_m ;
- ⑤ 解三次方程求得压缩因子;
- ⑥ 按式 (1-23) 计算各组分的逸度系数 ϕ_{mi} 。

SRK 方程计算混合物中组分逸度系数的源程序见附录中的 P 1.1 程序。

例 1 用 P1.1 程序计算温度为 313K, 压力为 1500kPa 时含丙烯 60% 的丙烯-丙烷混合物中组分的逸度系数。(1. 假定为气相混合物; 2. 假定为液相混合物)。

解: (1) 假定为气相混合物

在 Quick BASIC 中运行程序 P1.1, 根据屏幕提示, 输入组分数及各组分的临界温度、临界压力、偏心因子 (有关数据可由本书配套的软件查得) 及组成、温度和压力后, 选择气相计算, 屏幕显示气相混合物中丙烯和丙烷的逸度系数分别为 0.8257 及 0.8032。

(2) 假定为液相混合物

重新运行程序输入组分数及各组分的临界温度、临界压力、偏心因子及组成、温度和压力, 选择液相计算, 屏幕显示液相混合物中丙烯和丙烷的逸度系数分别为 0.8875 和 0.7576。

2. P-R 方程

对于烃类溶液, 混合规则中的校正系数 k_{ij} 取为 0 时, 由 P-R 方程导出的混合物中组分 i 的逸度系数计算式为

$$\ln \phi_{mi} = (Z - 1) \frac{B_i}{B_m} - \ln(Z - B_m) - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2A_i^{0.5}}{A_m^{0.5}} - \frac{B_i}{B_m} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.4142B_m}{Z - 0.4142B_m} \right) \quad (1-24)$$

R-K 方程导出的逸度系数计算式只能用于气相, 如用于液相则偏差太大; SRK 方程和 P-R 方程导得的逸度系数计算式既可用于气相, 也可用于非极性溶液的液相逸度系数计算。

1.3 活度与活度系数

比较纯组分的逸度系数计算式 (1-15a) 及混合物中组分的逸度系数计算式 (1-20a) 可知, 若混合物为理想溶液时, 因 $V_{mi} = V_i$, 因而有 $\phi_{mi} = \phi_i$ 。由逸度系数的定义, 可得:

$$\frac{f_{mi}}{x_i P} = \frac{f_i}{P} \quad (1-25a)$$

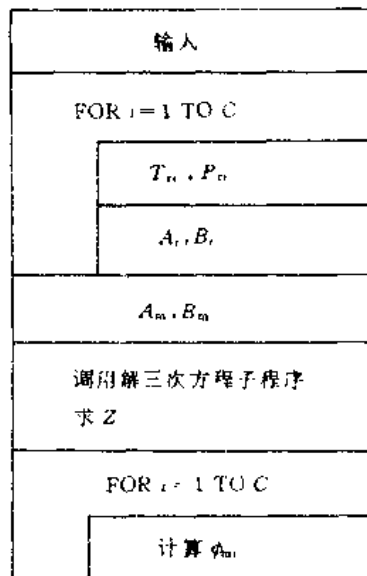


图 1-1 SRK 方程计算组分逸度系数流程图

将式 (1-25a) 改写, 有

$$f_{mi} = x_i f_i \quad (1-25b)$$

式 (1-25b) 只适用于理想溶液, 称为 Lewis-Randall 规则。

对于非理想溶液, 式 (1-25) 不适用, 为计算方便引起了活度的概念, 并定义如下:

$$a_i = \frac{f_{mi}}{f_i^0} \quad (1-26)$$

式中 a_i ——溶液中组分 i 的活度;

f_i^0 ——组分 i 在标准态 (或称参照态) 的逸度。

活度定义为溶液中组分的逸度与标准态的逸度之比, 故活度又可称为相对逸度。若取液相纯物质为标准态, 则式 (1-26) 可写为

$$a_i = \frac{f_{mi}}{f_i} \quad (1-27)$$

比较式 (1-25) 与 (1-27) 可见, 活度又可称为有效浓度。显然, 对于理想溶液, 活度和浓度相等。

活度系数定义为活度和浓度之比, 即

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (1-28)$$

式中 γ_i 为组分 i 的活度系数。对于理想溶液, 各组分的活度系数都等于 1, 对实际溶液, 通常不等于 1。

1.3.1 温度和压力对活度系数的影响

由逸度的定义式

$$d\mu_i = RT d\ln f_{mi} \quad (1-29)$$

可求得

$$\ln \frac{f_{mi}}{f_i^0} = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} \quad (1-30)$$

式中 μ_i ——溶液中组分 i 的化学位;

μ_i^0 ——组分 i 在标准态时的化学位。

当选与溶液同温、同压下的液相纯物质为标准态时, 因 $\mu_i^0 = G_i$, 于是有

$$\ln(\gamma_i x_i) = \frac{\mu_i - G_i}{RT} \quad (1-31)$$

式中 G_i 为纯组分 i 的摩尔自由能。

1. 温度对活度系数的影响

将式 (1-31) 对温度偏微分, 可得

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x} = - \frac{H_{mi} - H_i}{RT^2} \quad (1-32)$$

式中 H_{mi} ——溶液中组分 i 的偏摩尔焓;

H_i ——组分 i 的摩尔焓。

2. 压力对活度系数的影响

将式 (1-31) 对压力偏微分, 可得

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{V_{mi} - V_i}{RT} \quad (1-33)$$

式中 V_{mi} ——溶液中组分 i 的偏摩尔体积；

V_i ——纯组分 i 的摩尔体积。

1.3.2 活度系数的计算

二组分混合物的活度系数可以根据该混合物的汽-液平衡实验数据计算得到，多组分混合物的活度系数则是通过二组分混合物的数据而得到。下面讨论计算活度系数最常用的几种方法。

1. 溶度参数模型

由纯组分混合形成溶液时，若体积变化为零，熵的变化和形成理想溶液相同，则称该溶液为正规溶液。对于由非极性，或极性很小的不含 OH 基的有机物所组成的溶液都符合或接近于正规溶液的性质。

由正规溶液理论可以导出⁽¹⁾

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i^L}{RT} (\delta_i - \delta)^2 \quad (1-34)$$

式中 V_i^L ——组分 i 的液相摩尔体积；

δ_i ——组分 i 的溶度参数；

δ ——溶液的溶度参数，由式 (1-35) 计算。

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^c x_i V_i^L \delta_i}{\sum_{i=1}^c x_i V_i^L} \quad (1-35)$$

V_i^L 和 δ_i 与温度有关，然而对于正规溶液， $RT \ln \gamma_i$ 为常数，因此式 (1-34) 中的 V_i^L 和 δ_i 可取任意温度下的值，通常取 25℃ 下的值。

2. Wilson 模型

Wilson 模型⁽²⁾对多元溶液活度系数的计算式为

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^c \Lambda_{ij} x_j - \sum_{k=1}^c \frac{\Lambda_{ki} x_k}{\sum_{j=1}^c \Lambda_{kj} x_j} \quad (1-36)$$

对于二元溶液，有

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right) \quad (1-37)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right) \quad (1-38)$$

式中 Λ_{12} 与 Λ_{21} 为 Wilson 参数，可通过二元相互作用能量参数求得，其计算式为

$$\begin{cases} \Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right) \\ \Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right) \end{cases} \quad (1-39)$$

式中 $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ 和 $(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$ 为 Wilson 二元相互作用能量参数。其值随温度变化不大，可

视为常数。

附录中程序 P1.2 为用 Wilson 模型计算活度系数的源程序，供参考。该程序中的 Wilson 二元相互作用能量参数取自 BIPTCHEM 软件包的数据库，若数据库中无二元相互作用能量参数则需用户自行输入。

例 1.2 试用程序 P1.2 计算含乙醇 70%（摩尔分数）的乙醇-水溶液在 350K 时各组分的活度系数。

解：运行 P1.2 程序，根据屏幕提示分别输入乙醇和水的标号（各组分的标号可由表 6-1 查得，对于乙醇和水，分别为 171 和 77）、摩尔分数，输入温度（350K），屏幕显示乙醇和水的活度系数分别为 1.075 和 1.834。

3. NRTL 模型 (The Non-Random Two Liquids mole)

对于多元溶液，计算活度系数的 NRTL 模型为^[4]

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{k=1}^C \tau_{ki} G_{ki} x_k}{\sum_{k=1}^C G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^C \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \right] \quad (1-40)$$

其中：

$$\begin{cases} \tau_{ij} = \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \\ \tau_{ji} = \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \end{cases} \quad (1-41)$$

$$\begin{cases} G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \\ G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \end{cases} \quad (1-42)$$

式中 $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ 和 $(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$ 是 NRTL 方程的相互作用能量参数， α_{ij} ($\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$) 是溶液的特征参数，它们的数值由二元汽-液平衡数据确定。

4. UNIFAC 模型

UNIFAC 模型^{[4][5]}将活度系数 γ 表示成由两部分组成：一部分是由分子的大小和形状所做出的贡献，即所谓的组合活度系数 γ^C ；另一部分是由分子之间的相互作用所做的贡献，即所谓的剩余活度系数 γ^R 。即

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1-43)$$

组合活度系数 γ_i^C 由式 (1-44) 计算

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^C x_j l_j \quad (1-44)$$

其中：

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (1-45)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{i=1}^C r_i x_i} \quad (1-46)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{i=1}^C q_i x_i} \quad (1-47)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^m n_{i,k} R_k \quad (1-48)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^m n_{i,k} Q_k \quad (1-49)$$

以上各式中:

φ_i ——组分 i 的平均体积分数;

θ_i ——组分 i 的平均表面积分数;

r_i ——组分 i 的体积参数;

q_i ——组分 i 的表面积参数;

Z ——配位数, $Z=10$;

R_k ——基团 k 的体积参数;

Q_k ——基团 k 的表面积参数;

C ——体系中的组分数;

m ——体系中的基团种类数;

$n_{i,k}$ ——组分 i 中基团 k 的数目。

基团的体积参数 R 和表面积参数 Q 均为无量纲数, 可从文献^[5]查到。

剩余活度系数 γ_i^R 由式 (1-50) 计算

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^m n_{i,k} (\ln \Gamma_{mk} - \ln \Gamma_{i,k}) \quad (1-50)$$

式中 Γ_{mk} ——基团 k 在溶液中的剩余活度系数;

$\Gamma_{i,k}$ ——基团 k 在纯组分 i 中的剩余活度系数。

基团 k 在溶液中的剩余活度系数和在纯组分 i 中的剩余活度系数均由式 (1-51) 计算, 只是计算纯组分 i 中的剩余活度系数时系统中只有一个组分 i 。

$$\ln \Gamma_{mk} = Q_k \left(1 - \ln \sum_{j=1}^m \vartheta_j \varphi_{j,k} - \sum_{i=1}^m \frac{\vartheta_i \varphi_{k,i}}{\sum_{j=1}^m \theta_j \varphi_{i,j}} \right) \quad (1-51)$$

式中 ϑ_j ——基团 j 的表面积分数, 由式 (1-52) 计算;

$\varphi_{j,k}$ ——由式 (1-53) 定义的参数。

$$\vartheta_j = \frac{Q_j X_j}{\sum_{k=1}^m Q_k X_k} \quad (1-52)$$

$$\varphi_{j,k} = \exp \left\{ - \frac{a_{j,k}}{T} \right\} \quad (1-53)$$

式中 X_j ——系统中基团 j 的基团分数, 由式 (1-54) 计算;

$a_{j,k}$ ——基团 j 对基团 k 的相互作用参数, 可查文献^[5]。

$$X_j = \frac{\sum_{i=1}^C n_{i,j} r_i}{\sum_{i=1}^C \sum_{k=1}^m n_{i,k} r_k} \quad (1-54)$$

UNIFAC 模型认为, 各组分的性质可通过构成该组分的各基团的有关性质叠加而得到。

尽管物质的种数很多，但构成物质的基团的种数却为数不多（目前给出的 UNIFAC 基团有 89 种，而主基团的种数只有 46 种），这使 UNIFAC 模型预测物质的性质大为简化。用 UNIFAC 模型预测活度系数时只需知道各组分的结构，而无需二元溶液的汽-液平衡数据。这就是 UNIFAC 模型的突出优点。

5. 有关方法的简单评价

溶度参数模型计算简单，它只需要组分的溶度参数及液相摩尔体积即可计算活度系数，但只适用于非极性溶液。

Wilson 模型对于非理想性较大的溶液，甚至极性溶液，其计算结果与实验数据相当符合。但 Wilson 模型只能用于互溶溶液，而不能用于存在分层现象的部分互溶体系。

NRTL 模型克服了 Wilson 模型的缺点，可以用于部分互溶体系，而且可将液-液平衡数据与汽-液平衡数据统一关联。然而对于互溶体系，Wilson 模型的精度高于 NRTL 模型⁽⁶⁾。

UNIFAC 模型不需要二元汽-液平衡数据，且对大多数系统都能作出较好的预测。该模型也可用于部分互溶溶液，但其精度不如 NRTL 模型⁽⁷⁾。

就其计算方法来说，溶度参数模型最为简单，UNIFAC 模型最为复杂，Wilson 模型好于 NRTL 模型。此外，Wilson 模型和 NRTL 模型需要二元相互作用参数。对于多组分溶液，这些参数很难收集齐全。

对于非理想性不大的烃类溶液活度系数的计算，建议采用溶度参数模型。对于非理想性较大的物系，若是互溶溶液，推荐 Wilson 模型；若是出现分层现象的部分互溶溶液，推荐 NRTL 模型；若缺乏二元相互作用参数而又没有实验条件时，可采用 UNIFAC 模型。

1.4 标准态逸度的计算

由活度及活度系数的定义式 (1-26) 及 (1-28) 可得

$$f_{mi} = \gamma_{mi} f_i^0 \quad (1-55)$$

式中 f_i^0 是组分 i 在标准态下的逸度。标准态可以是任意的，但通常取系统温度和压力下的纯液体为标准态。在系统温度和压力下纯组分不能以液态存在时（该组分溶于液相中），标准态为虚拟态。

1.4.1 液相纯组分的逸度

当标准态为液相纯组分时，标准态的逸度计算也就是液相纯组分逸度的计算。

由逸度和压力的关系式

$$\left(\frac{\partial \ln f_{mi}}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{V_{mi}}{RT} \quad (1-56)$$

对纯组分，有

$$\ln f_i^{(2)} - \ln f_i^{(1)} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (1-57)$$

式中 $f_i^{(1)}$ 和 $f_i^{(2)}$ 分别为压力为 P_1 和 P_2 时的逸度，式 (1-57) 可写为：

$$\ln \frac{f_i^L}{f_i^S} = \int_{P_S}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (1-58)$$

式中 f_i^L ——纯组分在温度为 T 、压力为 P 时的液相逸度；

f_i^S ——纯组分在温度为 T 、压力为 P_S 时的液相逸度；

V_i^L ——组分 i 的液相摩尔体积；

P_S ——温度为 T 时组分 i 的饱和蒸气压。

液体可视为不可压缩流体，其摩尔体积随压力变化不大， V_i^L 可视为常数。因而，式 (1-58) 可改写为：

$$f_i^L = f_i^S \exp \left[\frac{V_i^L}{RT} (P - P_S) \right] \quad (1-59)$$

式中 f_i^S 是组分 i 在温度为 T 、压力为饱和蒸气压时的液相逸度，即汽-液两相平衡时的逸度； $\exp \left[\frac{V_i^L}{RT} (P - P_S) \right]$ 称为 Poynting 因子。由于平衡时组分 i 在两相的逸度相等，于是 f_i^S 可通过计算汽相逸度求得，而汽相逸度可用任一状态方程进行计算。

计算液相纯组分逸度的源程序参见程序 P1.3。该程序所需的基础数据取自 BIPTCHEM 软件包。

例 1.3 试用 P1.3 程序计算 350K、100kPa 时乙醇液相的逸度。

解：运行 P1.3 程序，根据屏幕提示输入组分标号、温度及压力，屏幕显示乙醇在 350K、100kPa 时的液相逸度为 94.45kPa。

1.4.2 虚拟态逸度的计算

当温度超出组分的临界温度时，该组分不能以液相形态存在，此时的标准态是虚拟的。虚拟态逸度的计算请参阅文献^[7,8]。

1.4.3 估算烃类溶液标准态逸度系数的关联式

标准态逸度系数定义为

$$\phi_i^0 = \frac{f_i^0}{P} \quad (1-60)$$

式中 ϕ_i^0 为标准态逸度系数， f_i^0 为标准态逸度， P 为系统压力。

对于烃类溶液，Chao 和 Seader^[1] 提出以下经验关联式用以估算标准态逸度系数：

$$\ln \phi_i^0 = \ln \phi_i^{(0)} + \omega_i \ln \phi_i^{(1)} \quad (1-61)$$

其中

$$\begin{aligned} \ln \phi_i^{(0)} = & \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{T_{ri}} + \alpha_2 T_{ri} + \alpha_3 T_{ri}^2 + \alpha_4 T_{ri}^3 \\ & + (\alpha_5 + \alpha_6 T_{ri} + \alpha_7 T_{ri}^2) P_{ri} + (\alpha_8 + \alpha_9 T_{ri}) P_{ri}^2 - \ln P_{ri} \end{aligned} \quad (1-62)$$

$$\ln \phi_i^{(1)} = b_0 + \frac{b_1}{T_{ri}} + b_2 T_{ri} + b_3 T_{ri}^3 - 0.25(P_{ri} - 0.6) \quad (1-63)$$

式中 α_0 至 α_9 ， b_0 至 b_3 的值均为常数。 α_0 至 α_9 的值参见表 1-1， b_0 至 b_3 的值参见表 1-2。

表 1-1 式 (1-62) 中常数 α 的值

	简单流体	甲 烷	氢 气		简单流体	甲 烷	氢 气
α_0	5.75748	2.43840	1.96718	α_5	0.08427	0.10486	0.008585
α_1	-3.01761	-2.2455	1.02972	α_6	0.26667	-0.03691	0
α_2	-4.98500	0.34084	-0.054009	α_7	-0.31138	0	0
α_3	2.02299	0.00212	0.0005288	α_8	-0.02655	0	0
α_4	0	-0.00223	0	α_9	0.02833	0	0

表 1-2 式 (1-63) 中常数 b 的值

b_0	b_1	b_2	b_3
0.23893	1.2206	8.65808	3.15224

1.4.4 平衡数据的来源

平衡关系的直接来源是实验数据,通常由实验得到的平衡关系是最为可靠的。但在很多情况下,尤其是多组分体系的平衡关系,很难通过实验获得,而是通过适当的关联式计算得到。计算中所用到的二元相互作用参数由实验数据回归得到,文献^[9,10,11]给出了大量的二元平衡数据和二元相互作用参数,可供读者查阅。

1.5 单级平衡

当离开某一级的两相成平衡时,该级称为平衡级。所谓平衡级的计算就是确定平衡时两相组成、温度和压力之间关系的计算,这是平衡分离中最为基本的计算。单级平衡的计算包括泡、露点计算和闪蒸计算,计算中由于有高度的非线性方程,通常需用迭代法求解。

1.5.1 泡点、露点的计算

对于含有 C 个组分的汽-液平衡体系,体系温度为 T 、压力为 P ,组分 i 在汽相中的摩尔分数为 y_i 、液相中的摩尔分数为 x_i 。根据相律,含有 C 个组分的两相平衡体系的自由度为

$$F = C + 2 - 2 = C$$

因此,在温度、压力、 $(C-1)$ 个汽相组成及 $(C-1)$ 个液相组成(共 $2C$ 个变量)中,只要给定 C 个变量,体系就唯一确定了。即在泡点或露点计算中指定 C 个变量,就可计算出其它变量。这 C 个变量的指定通常采用以下几种方式:

- ① 给定平衡温度及 $(C-1)$ 个液相组成;
- ② 给定平衡压力及 $(C-1)$ 个液相组成;
- ③ 给定平衡温度及 $(C-1)$ 个汽相组成;
- ④ 给定平衡压力及 $(C-1)$ 个汽相组成。

通常称饱和汽相的状态为露点,饱和液相的状态为泡点。无论是处于露点的汽相,或是泡点的液相,都处于汽-液平衡之中。因此在汽-液平衡计算中,把给定了平衡液相组成的计算称为泡点计算,给定了平衡汽相组成的计算称为露点计算。

1. 泡点计算

汽、液两相成平衡时，两相组成满足

$$y_i = K_i x_i \quad (1-64)$$

式中 y_i 和 x_i 分别为汽相和液相中组分 i 的摩尔分数， K_i 为平衡常数。显然汽相中各组分的摩尔分数之和应等于 1，即

$$\sum y_i = 1$$

由式 (1-64) 和上式有

$$\sum K_i x_i - 1 = 0 \quad (1-65a)$$

式 (1-65a) 称为泡点方程。

液相组成给定之后，若给定温度可以计算平衡压力（泡点压力的计算），给定压力可以计算平衡温度（泡点温度的计算），在两种情况下都可以计算出平衡汽相组成。

(1) 手工计算

在简化的手工计算中，常把烃类溶液视为理想溶液。理想溶液的平衡常数 K_i 仅为温度和压力的函数，因而可根据温度和压力由 $P-T-K$ 列线图查得。手工计算计算泡点温度步骤如下：

①假定一个温度初值 T_0 ；

②根据温度 T_0 和压力 P ，由 $P-T-K$ 列线图查得各组分的平衡常数 K_i ；

③计算各组分的汽相组成 $y_i = K_i x_i$ ；

④对汽相组成 y_i 加和；

⑤判断 $\sum y_i$ 是否接近于 1。若接近于 1（在允许的精度之内），则所设温度正确，所求得的 y_i 即为平衡汽相组成；若 $\sum y_i$ 离 1 相差较大，则重设温度，重复步骤①至④，直至 $\sum y_i$ 接近于 1 为止。

(2) 实际溶液的严格计算

对于实际溶液，平衡常数 K_i 不仅是温度、压力的函数，而且也是汽、液相组成的函数。然而，在液相组成给定之后，平衡汽相组成本身则是温度和压力的函数。因此，在泡点计算中，液相组成给定之后，真正的独立变量也只有温度或压力。但在泡点温度的严格计算中，不仅需假设温度，还需假设汽相组成（或平衡常数）。由于严格计算方程众多，计算复杂，工作量很大，通常需用计算机进行计算。计算机计算的步骤和手工计算大致相同，若汽-液平衡常数用单方程法计算时，计算流程图见图 1-2，计算步骤如下：

①输入各组分的临界性质、液相组成及系统压力；

②假设汽相组成（或平衡常数）及温度初值；

③计算各组分的汽相逸度系数及液相逸度系数，计算平衡常数；

④计算汽相组成 y_i ，并进行加和；

⑤判断是否收敛，即 $\sum y_i - 1$ 的绝对值是否小于某一

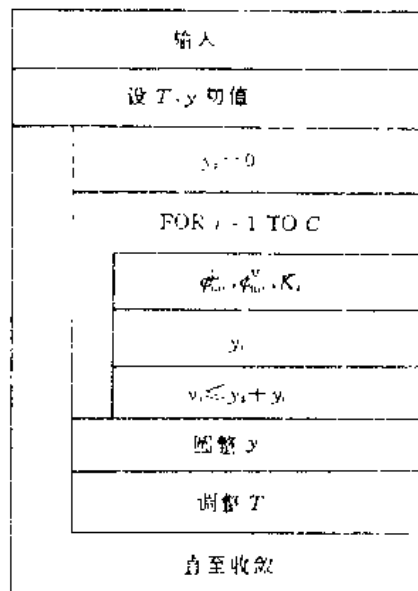


图 1-2 泡点温度计算流程图

给定的正小数（如 10^{-4} ），如不收敛则调整温度（可用弦截法），重复步骤③至⑤，直至收敛。

程序 P1.4 为计算泡点温度的源程序，供参考。程序中的平衡常数用状态方程（SRK 方程）法计算，有关基础数据取自 BIPTCHEM 软件包。

例 1.4 试计算含丙烯 15%（摩尔分数）的丙烯-丙烷溶液在压力为 1700kPa 时的泡点温度。

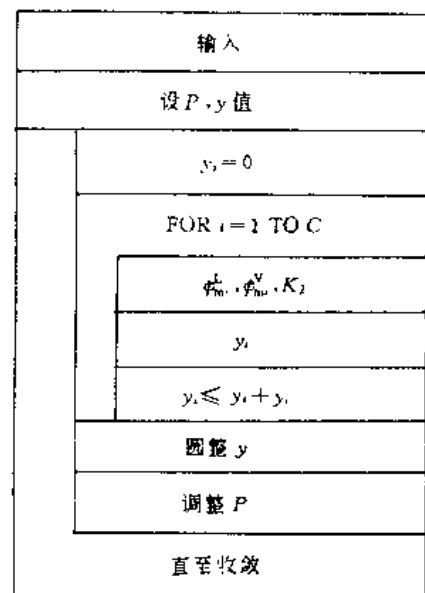


图 1-3 泡点压力计算流程图

解：丙烯和丙烷溶液为烃类溶液，可用 SRK 方程计算平衡常数，因此选用程序 P1.4。在 Quick BASIC 环境下启动程序 P1.4，根据屏幕提示，输入组分数（2）及各组分（丙烯和丙烷）的标号、摩尔分数。输入压力及温度初值（可取 300K），屏幕显示该溶液的泡点温度为 320.9K，汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别为 0.16604 和 0.83396。

泡点压力的计算和泡点温度的计算基本相同（图 1-3），只是计算泡点压力时事先给定温度，压力是变量。在它们的计算程序中，子程序完全相同，仅仅是主程序略有不同。

例 1.5 改编 P1.4 程序，并计算含丙烯 99.6%（摩尔分数）的丙烯-丙烷溶液在温度为 313K 时的泡点压力。

解：泡点压力的计算和泡点温度的计算程序的子程序完全相同，它们之间的差别仅仅在子主程序，泡点压力计算主程序的流程见图 1-3，根据图 1-3 所编制的主程序如下：

```

TYPE Z
  n AS INTEGER
  f AS STRING * 10
  na AS STRING * 35
END TYPE

TYPE y1
  m AS SINGLE
  Tc AS SINGLE
  Pc AS SINGLE
  Vc AS SINGLE
  Zc AS SINGLE
  w AS SINGLE
END TYPE

CLS
INPUT "组分数:", c
DIM id(c), jz ASZ, jy1 AS y1
DIM SHARED Tc(c), Vc(c), Pc(c), w(c), na$(c), x(c), y(c)

```

```

x(c) = 1
FOR i = 1 TO c:
    PRINT "输入组分"; i; : INPUT "的标号", id(i)
NEXT
FOR i = 1 TO c - 1:
    PRINT "输入组分"; i; : INPUT "的摩尔分数", x(i)
    x(c) = x(c) - x(i); y(i) = x(i)
NEXT
y(c) = x(c)
OPEN " \ dat \ Y1. dat" FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jy1)
FOR i = 1 TO c
    GET #1, id(i), jy1
    Tc(i) = jy1. Tc; Pc(i) = jy1. Pc
    w(i) = jy1. w
NEXT i
CLOSE
OPEN " \ dat \ z. dat" FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jz)
FOR i = 1 TO c
    GET #1, id(i), jz
    na$(i) = RTRIM$(jz. na): IF i > 1 THEN na$ = na$ + " - "
    na$ = na$ + RTRIM$(jz. na)
NEXT i
CLOSE
INPUT "输入温度 [K] = ", T
INPUT "输入压力初值 [kPa]", P0
P0 = P0 / 100
CLS
f0 = fys(T, P0)
P1 = P0 + .5
DO
    f1 = fys(T, P1)
    P = (f1 * P0 - f0 * P1) / (f1 - f0)
    IF ABS(f1) < .00001 THEN EXIT DO
    P0 = P1; f0 = f1; P1 = P
LOOP
LOCATE 5, 10
PRINT na$, "溶液"; T; "K 时的泡点压力为: "; P * 100; "kPa"
PRINT TAB(10); "组分序"; TAB(21); "液相组成"; TAB(41); "汽相组成"
FOR i = 1 TO c: PRINT TAB(10); i; TAB(30); x(i), TAB(50); y(i); NEXT
END

```

启动以上经过改变的程序, 依次输入组分数 (2)、各组分 (丙烯和丙烷) 标号及液相摩尔分数, 输入温度 (313K) 及压力初值 (2000kPa), 经迭代计算得该溶液的泡点压力为 1658kPa, 汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别为 0.99648 和 0.00352。

2. 露点计算

将式 (1-64) 改写,

$$x_i = y_i / K_i$$

显然液相中各组分的摩尔分数之和也应等于 1, 即 $\sum x_i = 1$, 于是有

$$\sum y_i / K_i = 1 \quad (1-65a)$$

式 (1-65a) 称为露点方程。

露点计算和泡点计算的步骤大体相同, 用单方程法计算汽-液相平衡常数时, 露点温度的计算步骤如下:

- ①输入各组分的临界性质、汽相组成及系统压力;
- ②假设液相组成 (或平衡常数) 及温度初值;
- ③计算各组分的汽相逸度系数及液相逸度系数, 计算平衡常数;
- ④计算液相组成 x_i , 并进行加和;
- ⑤判断是否收敛, 即 $\sum x_i - 1$ 是否小于某一给定的小数 (可取 10^{-4}), 如不收敛则调整温度 (可用弦截法), 重复步骤③至⑤, 直至收敛。

请读者参考泡点计算的源程序 P1.4, 自行编制露点计算程序。

1.5.2 闪蒸过程的计算

1. 等温闪蒸 (平衡汽化)

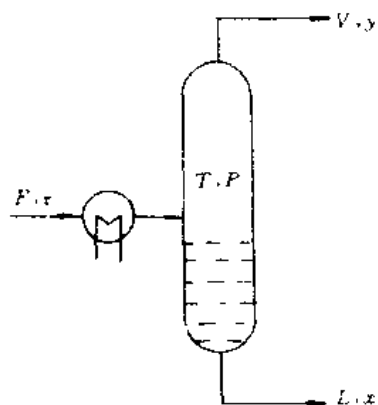


图 1-4 等温闪蒸

等温闪蒸过程如图 1-4 所示, 流量 (摩尔流量, 下同) 为 F 、组成为 z_i (摩尔分数, 下同) 的混合物经换热器加热后进入汽-液分离罐, 在罐中经闪蒸分离出互成平衡的汽、液两相。汽相流量为 V , 组成为 y_i ; 液相流量为 L , 组成为 x_i 。分离罐压力为 P 、温度为 T 。该分离罐设计和结构保证汽、液两相互成平衡, 因此也称为平衡罐。等温闪蒸过程设法使闪蒸过程温度保持不变。闪蒸的过程也就是汽化的过程, 而在整个汽化过程中, 汽、液两相始终保持平衡, 故又称为平衡汽化。

等温闪蒸的问题是: 已知混合物的总组成 z_i , 闪蒸温度 T 和压力 P , 要求计算闪蒸后汽相所占的分率 e , 及平衡的汽、液相组成 y_i 和 x_i 。

等温闪蒸过程的工作方程包括物料衡算方程和相平衡方程, 即

$$\begin{cases} F = V + L \\ Fz_i = Vy_i = Lx_i \\ y_i = K_ix_i \end{cases} \quad (1-66)$$

式中 F ——混合物的摩尔流量;

V ——闪蒸后汽相的摩尔流量;

L ——闪蒸后液相的摩尔流量;
 z_i ——混合物的总组成 (摩尔分数);
 y_i ——闪蒸后汽相的摩尔组成;
 x_i ——闪蒸后液相的组成 (摩尔分数);
 K_i ——平衡常数。

令汽化分率 e 为

$$e = V/F \quad (1-67)$$

由式 (1-66) 可求得

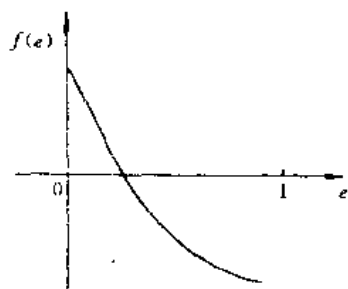
$$x_i = \frac{z_i}{1 + e(K_i - 1)} \quad (1-68)$$

由 $\sum x_i = 1$ 及 $\sum y_i = 1$ 可写出

$$\sum_{i=1}^C \frac{(K_i - 1) z_i}{1 + e(K_i - 1)} = 0 \quad (1-69)$$

当温度、压力及混合物组成给定之后, 方程 (1-69) 中只有一个未知量 e , 可通过迭代法求解。若 K_i 为常数, 常用 Newton 迭代法求解。令

$$f(e) = \sum_{i=1}^C \frac{(K_i - 1) z_i}{1 + e(K_i - 1)} \quad (1-70)$$



式 (1-70) 所表达的函数图形如图 1-5 所示。由图 1-5 可见, 式 (1-70) 所表达的函数接近于线性函数。用迭代法求解时对 e 的初值无特殊要求, 在 0 和 1 之间无论选择何值均能迅速收敛。一般初值可选为 0.5。

平衡常数用方程法计算时, 等温闪蒸计算的流程图见图

图 1-5 $f(e)$ 函数图

- 1-6, 计算步骤如下:
- (1) 输入数据 (计算平衡常数所需的基础数据和混合物的温度、压力及总组成);
 - (2) 设 e 的初值为 0.5, 设 x 、 y 初值;
 - (3) 计算 k_i ;
 - (4) 按式 (1-68) 计算 x_i , 计算 y_i ($y_i = k_i x_i$), 并对 x_i 、 y_i 进行加和;
 - (5) 计算 $f(e) = \sum y_i - \sum x_i$, 并判断是否收敛, 如收敛至步骤 (7);
 - (6) 调整汽化分率 e (可用牛顿迭代法或弦截法调整汽化分率), 重复步骤 (3) 至步骤 (5), 直至收敛;
 - (7) 输出计算结果。

收敛判据为:

$$|f(e)| \leq 10^{-4} \sim 10^{-5} \quad (1-71)$$

程序 P1.5 为等温闪蒸计算的源程序, 供参考。

混合蒸气在冷却至一定的温度、压力下, 经冷凝分离出互成平衡的汽、液两相, 这种部分冷凝过程的计算和上述的闪蒸过程的计算相同。

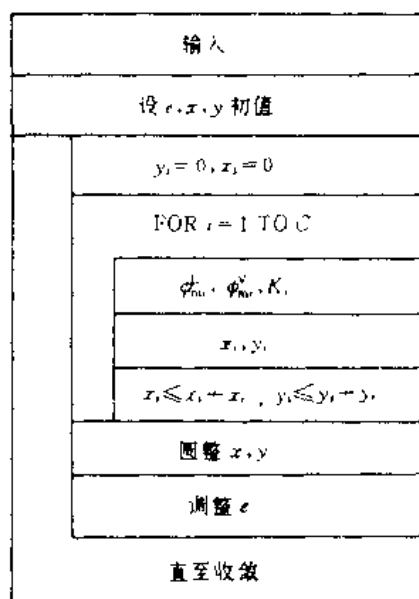


图 1-6 等温闪蒸计算流程图

例 1.6 试计算含丙烯 85% (摩尔分数) 的丙烯-丙烷溶液在温度为 315K, 压力为 1690kPa 时的气化分率及平衡的汽、液相组成。

解: 该题是在给定的温度和压力下闪蒸, 故属等温闪蒸问题。

运行等温闪蒸计算程序 P1.5, 根据屏幕提示, 输入组分数 (2)、各组分的标号 (分别为 195 和 207)、混合物的组成 (0.85)、温度 (315) 和压力, 屏幕显示气化分离为 38.84%, 液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别为 0.8438 和 0.1562, 汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别为 0.8596 和 0.1404。

2. 绝热闪蒸 (等焓节流)

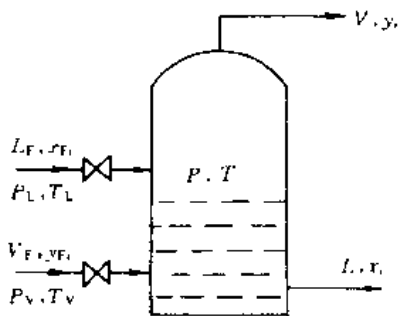


图 1-7 绝热闪蒸

绝热闪蒸过程如图 1-7 所示。摩尔流量为 F 、组成为 z_i (摩尔分数)、压力为 P_F 、温度为 T_F 的液相混合物经节流阀在绝热情况下减压至 P , 由于压力降低, 部分液体汽化, 使系统温度降低至 T 。因过程在绝热下进行, 节流前后混合物的焓相等, 故绝热闪蒸又称为等焓节流。

绝热闪蒸问题是在给定混合物组成、温度、压力及闪蒸压力的条件下, 计算绝热闪蒸后的温度、气化分率及平衡的气、液相组成。

对绝热闪蒸过程列物料衡算方程、相平衡方程和焓衡算方程有

$$\begin{cases} F = V + L \\ Fz_i = Lx_i + Vy_i \\ y_i = K_i x_i \\ Fh_F = Lh + VH \end{cases} \quad (1-72)$$

式中 h_F ——混合物在压力为 P_F 、温度为 T_F 时的摩尔焓;

H, h ——分别闪蒸后汽相和液相的摩尔焓。

令 $e = V/F$, 由式 (1-72) 可导得

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{h_F - h}{H - h}(K_i - 1)} \quad (1-73)$$

因 $\sum_{i=1}^C (y_i - x_i) = 0$, 因此可得

$$\sum_{i=1}^C \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + \frac{h_F - h}{H - h}(K_i - 1)} = 0 \quad (1-74)$$

式 (1-74) 为温度的非线性方程, 可用弦截法求解。绝热闪蒸计算流程图见图 1-8, 计算步骤如下:

- (1) 输入;
- (2) 计算 h_F ;
- (3) 设温度 T 及 x, y 初值;
- (4) 计算 K_i 及 H, h ;
- (5) 由式 (1-73) 计算 x , 然后计算 y , 计算 Σx 和 Σy ;
- (6) 判断是否收敛, 如不收敛调整温度重复步骤 (4) 至 (6) 直至收敛;

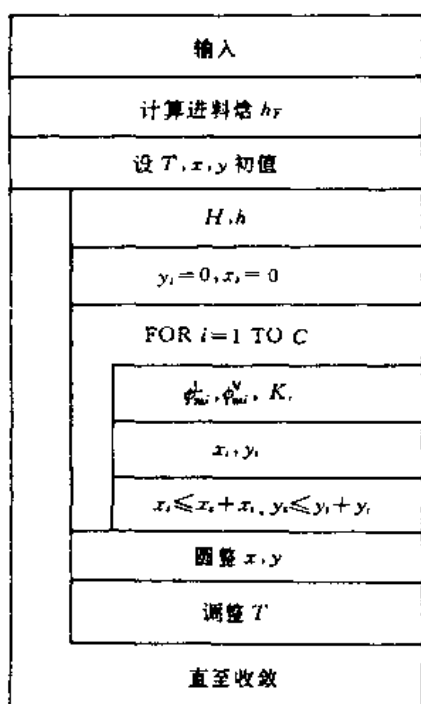


图 1-8 绝热闪蒸计算流程图

(7) 输出计算结果。

1.5.3 单级平衡的一般式

考虑如图 1-9 所示的平衡级，进入平衡级有：液相 L_F （其温度、压力和组成分别用 T_L 、 P_L 和 x_F 表示），气相 V_F （其温度、压力和组成分别用 T_V 、 P_V 和 y_F 表示），加入热量 Q 。离开平衡级的有液相 L （组成为 x ）和气相 V （组成为 y ）。平衡级的温度 T ，压力为 P 。对于该平衡级可列出的物料衡算方程、相平衡方程及热衡算方程为

$$\begin{cases} L_F + V_F = L + V \\ L_F x_{Fi} + V_F y_{Fi} = L x_i + V y_i \\ y_i = K_i x_i \\ L_F h_F + V_F H_F + Q = L h + V H \end{cases} \quad (1-75)$$

令：

$$\begin{cases} F_m = L_F x_{Fi} + V_F y_{Fi} \\ Z_{mi} = \frac{L_F x_{Fi} + V_F y_{Fi}}{F_m} \\ h_{F_m} = \frac{L_F h_F + V_F H_F}{F_m} \end{cases} \quad (1-76)$$

则式 (1-75) 可写成

$$\begin{cases} F_m = L + V \\ F_m Z_{mi} = L x_i + V y_i \\ y_i = K_i x_i \\ F_m h_{F_m} = L h + V H - Q \end{cases} \quad (1-77)$$

令 $e = V/F_m$ ，则由式 (1-77) 的前三式可得

$$x_i = \frac{Z_{mi}}{1 + e(K_i - 1)} \quad (1-78)$$

因而可求得

$$\sum_{i=1}^C \frac{(K_i - 1) Z_{mi}}{1 + e(K_i - 1)} = 0 \quad (1-79)$$

由式 (1-77) 的第四式可得

$$e = \frac{h_{F_m} - (h - Q/F_m)}{H - h} \quad (1-80a)$$

或

$$Q = (Lh + VH) - F_m h_{F_m} \quad (1-80b)$$

式中 H 和 h 分别为离开平衡级的汽相焓和液相焓。

由式 (1-76)、(1-79) 及 (1-80) 可进行各种单级平衡的计算，包括平衡温度的计算、平衡压力的计算、平衡汽化分率的计算及所需热量 Q 的计算，因此可称为普遍化的单

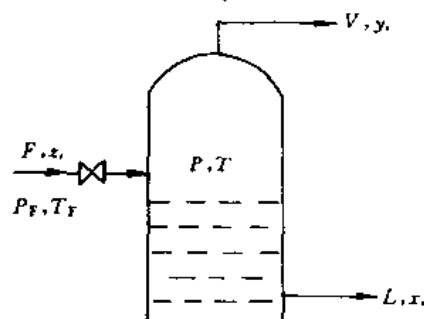


图 1-9 单级平衡

级平衡计算。计算时需输入进料的流量及组成，若实际问题中进入平衡级的物料只有一股，则可取另一股物料的流量为0；若只需计算温度、压力和汽化分率，而不需计算加热量及离开的汽、液相流量，则进入的物料量可任意给定。

(1) 平衡温度的计算：给定平衡压力及汽化分率（计算泡点温度时 $e = 0$ ，计算露点温度时 $e = 1$ ），即可计算平衡温度；

(2) 平衡压力的计算：给定平衡温度和汽化分率（计算泡点压力时 $e = 0$ ，计算露点压力时 $e = 1$ ），即可计算平衡压力；

(3) 平衡汽化分率的计算：给定闪蒸的温度和压力，可计算等温闪蒸的汽化分率；

(4) 平衡温度及汽化分率的计算：给定各股进料的温度、压力，加热量 Q （绝热闪蒸时 $Q = 0$ ）及闪蒸压力，可计算平衡温度及汽化分率；

(5) 平衡压力及汽化分离的计算：给定各股进料的温度、压力，加热量 Q （绝热闪蒸时 $Q = 0$ ）及闪蒸温度，可计算平衡压力及汽化分率；

(6) 汽化分率及所需热量的计算：给定各股进料的温度、压力，及平衡温度和压力，可计算汽化分率及所需的热量；

普遍化的单级平衡计算程序见 P1.6，该程序可用于烃类物系单级平衡的计算。以下几个例题均采用程序 P1.6 计算。

例 1.7 试计算含丙烯 60%（摩尔分数）的丙烯-丙烷溶液在压力为 1700kPa 时露点温度及平衡的汽-液相组成。

解：此题为烃类溶液单级平衡的计算问题，可用附录中的 P1.6 程序计算。露点温度是汽化分率为 1 时的温度，因此，本题是计算给定压力和汽化率下的平衡温度。

在 Quick BASIC 环境下启动程序 P1.6，根据屏幕提示输入组分数及各组分的标号，输入进入的气相量（此题没有，可按回车键），输入进入的液相量（由于计算平衡温度和组成时不需流量，因此本题可输入任意一个不等于 0 的数，例如 1）、液相中各组分的摩尔分数（丙烯 0.6）后，屏幕显示：

计算：

1. 给定压力和汽化率下的平衡温度
2. 给定温度和汽化率下的平衡压力
3. 给定温度和压力下的汽化分率
4. 给定压力和汽化率下的平衡温度及所需热量
5. 给定温度和汽化率下的平衡压力及所需热量
6. 给定温度和压力下的汽化分率及所需热量
7. 给定压力和加热量下的平衡温度及汽化率
8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率

选择 1（给定压力和汽化率下的平衡温度），然后根据屏幕提示输入平衡汽化率（等于 1），平衡罐压力（1700kPa）及温度初值 T_0 （可取 310K）后，屏幕显示：该溶液的平衡温度为 317.4K，平衡液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别为 0.5701 和 0.4299。

例 1.8 试求含丙烯 85%（摩尔分数）的丙烯-丙烷混合物在压力为 1700kPa 和平衡汽化率为 0.75 时的平衡温度。

解：此题为烃类溶液单级平衡的计算问题，可用附录中的 P1.6 程序计算。根据题意，

本题是计算给定压力和汽化率下的平衡温度。

在 Quick BASIC 环境下启动程序 P1.6, 根据屏幕提示输入组分数及各组分的标号, 输入进入的气相量 (此题没有, 可按回车键), 输入进入的液相量 (此题可输入任意一个不等于 0 的数, 例如 1)、液相中各组分的摩尔分数 x ($x_1=0.85$) 后, 屏幕显示:

计算:

1. 给定压力和汽化率下的平衡温度
2. 给定温度和汽化率下的平衡压力
-
8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率

选择 1 (给定压力和汽化率下的平衡温度), 然后根据屏幕提示输入平衡汽化率 e (0.75), 平衡罐压力 P (1700kPa) 及温度初值 $T0$ (取 310K) 后, 屏幕显示: 该溶液的平衡温度为 315.31K, 液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.8378 和 0.1622, 汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.8541 和 0.1459。

例 1.9 试计算含丙烯 60% (摩尔分数) 的丙烯-丙烷混合物在温度为 313K 时的露点压力。

解: 露点压力是汽化分率为 1 时的平衡压力。因此, 露点压力的计算是给定温度和汽化率下的平衡压力的计算。

运行程序 P1.6, 根据屏幕提示, 输入组分数及各组分的标号, 输入进入的气相量 (此处可为任意的非零数, 如 100)、汽相中各组分的摩尔分数 (丙烯为 0.60), 输入进入的液相量 (此处没有, 可按回车键) 后, 屏幕显示:

计算:

1. 给定压力和汽化率下的平衡温度
2. 给定温度和汽化率下的平衡压力
-
8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率

选择 2 (给定温度和汽化率下的平衡压力), 输入平衡汽化率 (1), 平衡罐温度 T (313K) 及平衡罐压力初值 $P0$ (1600kPa), 屏幕显示: 露点压力为 1538kPa, 其平衡液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别为 0.5686 和 0.4314。

例 1.10 计算含丙烯 85% (摩尔分数) 的丙烯-丙烷混合物在温度为 300K、汽化分率为 0.75 时的平衡压力。

解: 此题可用附录中的 P1.6 程序计算。根据题意, 本题是计算给定温度和汽化率下的平衡压力。

运行程序 P1.6, 根据屏幕提示, 输入组分数及各组分的标号, 输入进入的气相量 (没有, 可按回车键), 输入进入的液相量 (此处可为任意的非零数, 如 100)、液相中各组分的摩尔分数 x ($x_1=0.85$) 后, 屏幕显示:

计算:

1. 给定压力和汽化率下的平衡温度
2. 给定温度和汽化率下的平衡压力
-
8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率

选择 2 (给定温度和汽化率下的平衡压力), 输入平衡汽化率 e (0.75), 平衡罐温度 T (300K) 及平衡罐压力初值 P_0 (1600kPa), 屏幕显示: 该溶液的平衡压力为 1182.75kPa, 液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.8358 和 0.1642, 汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.8547 和 0.1453。

例 1.11 试求含丙烯 50% (摩尔分数) 的丙烯 - 丙烷溶液在 318K、1700kPa 时的汽化分率。

解: 根据题意, 本题是计算给定温度和压力下的汽化率。

运行程序 P1.6, 根据屏幕提示, 输入组分数及各组分的标号, 输入进入的气相量 (没有, 按回车键), 输入进入的液相量 (100)、液相中各组分的摩尔分数 x ($x_1 = 0.50$)。屏幕出现以下提示:

计算:

1. 给定压力和汽化率下的平衡温度
2. 给定温度和汽化率下的平衡压力
3. 给定温度和压力下的汽化分率
-
8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率

选择 3 (计算给定温度和压力下的汽化分率); 输入压力 P (1700kPa) 及温度 T (318K), 屏幕显示: 该溶液的液化分率为 8.08%, 平衡的液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.4975 和 0.5025, 平衡的汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.5282 和 0.4718。

例 1.12 试求温度为 300K、压力为 1600kPa、流量 100kmol/h 含丙烯 60% 的丙烯 - 丙烷混合液, 在压力为 1550kPa、平衡汽化率 80% 时的平衡温度及所需热量。

解: 根据题意, 本题同样为单级平衡的计算问题, 计算给定压力和汽化分率下的平衡温度及所需热量。可用程序 P1.6 计算。

运行程序 P1.6, 输入组分数及各组分的标号, 输入进入的气相量 (没有, 按回车键), 输入进入的液相量 (kmol/h) (100)、液相中各组分的摩尔分数 x ($x_1 = 0.60$) 后, 屏幕提示:

计算:

1. 给定压力和汽化率下的平衡温度
-
4. 给定压力和汽化率下的平衡温度及所需热量
-
8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率

选择 4 (给定压力和汽化率下的平衡温度及所需热量), 然后输入进料液温度 T_i (300K), 进料液压力 (1600kPa), 平衡汽化率 e (0.80), 平衡罐压力 (1550kPa) 及温度初值 T_0 (取 310K), 屏幕显示: 平衡温度 T 为 313.29K, 平衡的液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.5751 和 0.4249, 平衡的汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.6062 和 0.3938, 加热量为 1.1357kJ/h。

例 1.13 求温度为 300K、压力为 1500kPa、流量 100kmol/h 的含丙烯 45% 的丙烯 - 丙烷混合液在温度为 320K, 平衡汽化 80% 时的压力及所需热量。

解: 运行程序 P1.6, 输入组分数及各组分的标号, 输入进入的气相量 (没有, 按回车键), 输入进入的液相量 (100)、液相中各组分的摩尔分数 (丙烯为 0.45), 屏幕显示:

计算:

1. 给定压力和汽化率下的平衡温度

.....

5. 给定温度和汽化率下的平衡压力及所需热量

.....

8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率

选择 5, 输入进料液温度 (300K)、压力 (1500kPa), 平衡汽化率 e (0.80), 平衡罐温度 T (320K) 及压力初值 P_0 (取 1700kPa), 屏幕显示计算结果: 平衡压力 P 为 1754kPa, 平衡的液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.4263 和 0.5735, 平衡的汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.4559 和 0.5441, 加热量为 1.1294kJ/h。

例 1.14 求温度 300K、压力 1800kPa, 流量 100kmol/h, 含丙烯 50% 的丙烯 - 丙烷混合液在温度 318K、压力 1700kPa 时的平衡汽化分率及所需热量。

解: 运行程序 P1.6, 输入组分数、各组分的标号, 输入进入的气相量 (没有, 按回车键), 输入进入的液相量 (100)、液相中各组分的摩尔分数 (丙烯为 0.50)。屏幕出现提示菜单时选择 6 (给定温度和压力下的平衡汽化分率及所需热量), 然后输入进料液温度 (300K), 进料液压力 (1800kPa), 平衡罐压力 (1700kPa), 平衡温度 (318K) 后, 屏幕显示计算结果: 汽化率为 8.08%, 平衡的液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.4975 和 0.5025, 平衡的汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.5282 和 0.4718, 加热量为 2.1339kJ/h。

例 1.15 将温度 320K、压力 1700kPa, 含丙烯 60% 的丙烯 - 丙烷混合液在压力 1600kPa 下绝热闪蒸, 试求绝热闪蒸后的平衡温度及汽化分率。

解: 绝热过程加热量为零, 本题为计算给定压力和加热量下的平衡温度及汽化分率。

运行程序 P1.6, 输入组分数、各组分的标号, 输入进入的气相量 (没有, 按回车键), 输入进入的液相量 (可任意给, 如 100)、液相中各组分的摩尔分数 (丙烯为 0.60)。屏幕出现提示菜单时选择 7 (给定压力和加热量下的平衡温度及汽化分率), 然后输入进料液温度 (320K)、进料液压力 (1700kPa)、加热量 Q (0, 绝热过程)、平衡压力 P (1600kPa)、平衡温度初值 (可取 310K), 屏幕显示计算结果: 平衡温度 T 为 314.49K, 汽化率为 2.86%, 平衡的液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.5991 和 0.4009, 平衡的汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.6293 和 0.3707。

例 1.16 将温度为 320K、压力为 1700kPa, 流量为 100kmol/h, 含丙烯 60% 的丙烯 -

丙烷混合液，绝热闪蒸至 314.49K，试求绝热闪蒸压力及汽化分率。

解：运行程序 P1.6，输入组分数、各组分的标号，输入进入的气相量（没有，按回车键），输入进入的液相量（100）、液相中各组分的摩尔分数（丙烯为 0.50）。屏幕出现选择菜单时，选择菜单 8。输入进料液温度（320K），进料压力（1700kPa），加热量（0），平衡温度（314.49K）及压力初值 P_0 （1500kPa），屏幕显示计算结果；平衡温度 T 为 314.49K，平衡压力 1600kPa，汽化分率 e 为 2.86%，平衡液相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.5991 和 0.4009，平衡的汽相中丙烯和丙烷的摩尔分数分别是 0.6293 和 0.3707。

附录 几个源程序

P1.1 SRK 方程计算混合物中组分的逸度系数

```
DECLARE FUNCTION fSRK! (t!, p!, y$, x! (), fi! ())
DECLARE FUNCTION fz! (A!, B!, c!, y$)

CLS
INPUT "输入组分数:", c
DIM SHARED Tc(c), Pc(c), W(c), x(c)
DIM fi(c)
x(c) = 1
FOR i = 1 TO c
    PRINT "输入组分"; IF c < 1 THEN PRINT i; "的:" ELSE PRINT "的:"
    INPUT "临界温度[K] = ", Tc(i)
    INPUT "临界压力[kPa]", Pc(i)
    INPUT "偏心因子    ", W(i)
    IF i < c THEN INPUT "摩尔分数    ", x(i): x(c) = x(c) - x(i)
NEXT
INPUT "输入温度[K] = ", t: INPUT "输入压力[kPa] = ", P
PRINT "计算气相或是液相? (V/L)";
DO: y$ = UCASE$(INPUT$(1)): LOOP WHILE INSTR("VL", y$) = 0
Z = fSRK(t, P, y$, x(), fi())
IF y$ = "V" THEN PRINT "气"; ELSE PRINT "液";
PRINT "相:"
PRINT "    压缩因子为"; Z
FOR i = 1 TO c
    PRINT "组分"; i; "的逸度系数为"; fi(i)
NEXT

FUNCTION fSRK(t, P, y$, x(), fi())
    SHARED c
    DIM Tr(c), Pr(c), A(c), B(c)
```

```

FOR i=1 TO c
  Tr(i)=t/Tc(i):Pr(i)=P/Pc(i)
  mi=.48505+W(i)*(1.55171-.15613*W(i))
  IF Tr(i)<1.8 THEN
    at=(1+mi*(1-Tr(i)^.5))^2
  ELSE
    at=EXP(2*mi*(1-Tr(i)^.5))
  END IF
  A(i)=.42748*at*Pr(i)/Tr(i)^2
  B(i)=.08664*Pr(i)/Tr(i)
  A(0)=A(0)+SQR(A(i))*x(i):B(0)=B(0)+B(i)*x(i)
NEXT i:A(0)=A(0)^2
Z=fz(-1,A(0)-B(0)-B(0)^2,-A(0)*B(0),y$)
FOR i=1 TO c
  yd=A(0)/B(0)*(2*SQR(A(i)/A(0))-B(i)/B(0))
  yd=yd*LOG(1+B(0)/Z)
  fi(i)=EXP((Z-1)*B(i)/B(0)-LOG(Z-B(0))-yd)
NEXT i
fSRK=Z
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fz(A,B,c,y$)
  CONST pi2=2*3.14159
  m=B-A^2/3
  n=c+2*A^3/27-A*B/3
  a0=n^2/4:a1=m^3/27:a2=a0+a1
  IF a2>0 THEN
    x1=-n/2+SQR(a2):x2=-n/2-SQR(a2)
    x=SGN(x1)*ABS(x1)^(1/3)+SGN(x2)*ABS(x2)^(1/3)
  ELSE
    a3=SQR(-a0/a1)
    IF n>0 THEN a3=-a3
    fi=ATN(SQR(1-a3*a3)/a3)
    IF y$="V" THEN x=-10 ELSE x=100
    FOR k=0 TO 2
      zz=2*SQR(-m/3)*COS((fi+pi2*k)/3)
      IF y$="V" THEN
        IF zz>x THEN x=zz
      ELSE
        IF zz<x THEN x=zz
      END IF
    NEXT k
  END IF
END FUNCTION

```

```

        END IF
    NEXT
END IF
fz = x - A/3
END FUNCTION

```

P1.2 Wilson 法计算活度系数

```

DECLARE SUB svl(T!, vs! ())
DECLARE SUB wilson(T!, ga! ())
TYPE z
    n AS INTEGER
    f AS STRING * 10
    na AS STRING * 35
END TYPE
TYPE v1
    m AS SINGLE
    tc AS SINGLE
    Pc AS SINGLE
    Vc AS SINGLE
    Zc AS SINGLE
    w AS SINGLE
END TYPE
TYPE y9
    R AS SINGLE
    T AS SINGLE
    w AS SINGLE
    v AS SINGLE
    z AS SINGLE
END TYPE
TYPE w
    a AS SINGLE
    b AS SINGLE
END TYPE
DEFINT I
CLS
INPUT"请输入系统的组分数:", c%
DIM id(c%)
FOR i = 1 TO c%
    PRINT"输入组分"; i; "的标号"; : INPUT "", id(i)
NEXT i

```

```

CLS
DIM SHARED b1 AS vl, jz AS z, x(c%), jw AS w
DIM SHARED jy9 AS y9, R9(c%), T9(c%), ws(c%), z9(c%)
DIM SHARED m(c%), Pc(c%), tc(c%), Vc(c%), Zc(c%), w(c%)
DIM na$(c%), ga(c%)
x(c%) = 1
FOR i = 1 TO c% - 1
    PRINT"    输入组分"; i; "的摩尔分数"; : INPUT"    ", x(i)
    x(c%) = x(c%) - x(i)
NEXT i
a% = FREEFILE
OPEN" \ dat \ Y1.dat"FOR RANDOM AS #a% LEN = LEN(b1)
FOR i = 1 TO c%
    GET #a%, id(i), b1
    m(i) = b1.m; tc(i) = b1.tc; Pc(i) = b1.Pc; Zc(i) = b1.Zc; w(i) = b1.w
    m(0) = m(0) + m(i) * x(i)
    Vc(i) = (.2905 - .085 * w(i)) * 83.144 * tc(i) / Pc(i)
NEXT i
CLOSE #a%
OPEN " \ dat \ z.dat"FOR RANDOM AS #a% LEN = LEN(jz)
FOR i = 1 TO c%
    GET #a%, id(i), jz
    na$(i) = RTRIM$(jz.na); na$ = na$ + RTRIM$(jz.na)
    IF i < c% THEN na$ = na$ + " - "
NEXT i; CLOSE #a%
OPEN" \ dat \ y9.dat"FOR RANDOM AS #a% LEN = LEN(jy9)
FOR i = 1 TO c%
    GET #a%, id(i), jy9
    ws(i) = jy9.w; IF jy9.w = 0 THEN ws(i) = w(i)
    z9(i) = jy9.z; IF jy9.z = 0 THEN z9(i) = .29056 - .08775 * ws(i)
    T9(i) = jy9.T; R9(i) = jy9.R
NEXT i
CLOSE #a%
INPUT"    输入温度:[K]", T
CLS
CALL wilson(T, ga())
PRINT"    液相中各组分的活度系数"
PRINT TAB(10); "组分"; TAB(31); "摩尔分数"; TAB(51); "活度系数(Wilson 法)"
FOR i = 1 TO c%
    PRINT TAB(10); na$(i); TAB(31); x(i); TAB(51); ga(i)

```

NEXT i

END

SUB svl(T, vs())

 SHARED c%

 FOR i=1 TO c%

 Tr=T/tc(i)

 IF R9(i)=0 THEN

 vs(i)=.08314*tc(i)/Pc(i)*z9(i)^(1+(1-Tr)^(2/7))

 ELSE

 al=(1-Tr)^(2/7)-(1-T9(i)/tc(i))^(2/7)

 vs(i)=m(i)/R9(i)*z9(i)^al

 END IF

 NEXT

END SUB

DEFINT C,J,N

SUB wilson(T, ga())

 SHARED c%, id()

 CONST R=1.987

 DIM aw(c%, c%), R(c%, c%), V1(c%)

 OPEN "\ dat \ wilson.g12"FOR RANDOM AS#2 LEN=LEN(jw)

 FOR i=1 TO c

 FOR j=1 TO c

 IF id(i)<id(j) THEN

 c!=(id(i)-1!)*624-id(i)*(id(i)+1!)/2+id(j)

 GET #2, c!, jw

 R(j, i)=jw. a:R(i, j)=jw. b

 IF R(i, j)=0 AND R(j, i)=0 THEN

 PRINT"数据库中无";i;"和组分";j;"间的二元相互作用能量参数, 请输入"

 PRINT"("λ";i;j;"-λ";i;i;:INPUT")=", R(i, j)

 PRINT"("λ";j;i;"-λ";j;j;:INPUT")=", R(j, i)

 PRINT"是否存盘? (Y/N)"

 DO:o\$=UCASE\$(INPUT\$(1)):LOOP UNTIL o\$="Y"OR o\$="N"

 IF o\$="Y" THEN

 jw. a=R(j, i):jw. b=R(i, j):PUT #2, c!, jw

 END IF

 END IF

 END IF

 NEXT j

```

NEXT i; CLOSE
CALL svl(T, V1())
FOR i=1 TO c-1; FOR j=i+1 TO c
    aw(i,j) = V1(j)/V1(i) * EXP( - R(i,j)/R/T)
    aw(j,i) = V1(i)/V1(j) * EXP( - R(j,i)/R/T)
NEXT j; NEXT i
FOR i=1 TO c; aw(i,i) = 1; NEXT i
FOR i=1 TO c; a1=0; a2=0
    FOR j=1 TO c; a1 = a1 + aw(i,j) * x(j); NEXT j
    FOR k=1 TO c; b=0
        FOR j=1 TO c; b = b + aw(k,j) * x(j); NEXT j
        a2 = a2 + aw(k,i) * x(k)/b
    NEXT k
    ga(i) = EXP(1 - LOG(a1) - a2)
NEXT i
END SUB

```

P1.3 计算液相纯组分逸度

```

DECLARE FUNCTION Pst! (T!)
DECLARE FUNCTION fz! (pp!, q!, rr!, y $)
DECLARE FUNCTION ffi! (T!, P!)
DECLARE FUNCTION Ffio! (T!, P!)
DECLARE FUNCTION fvl! (T!)
TYPE z
    n AS INTEGER
    M AS STRING * 10
    na AS STRING * 35
END TYPE
TYPE y1
    M AS SINGLE
    tc AS SINGLE
    Pc AS SINGLE
    Vc AS SINGLE
    Zc AS SINGLE
    w AS SINGLE
END TYPE
TYPE y2
    Tf AS SINGLE
    Tb AS SINGLE
    Hv AS SINGLE

```


END TYPE

TYPE y6

n AS INTEGER

A AS SINGLE

b AS SINGLE

c AS SINGLE

d AS SINGLE

t1 AS SINGLE

t2 AS SINGLE

END TYPE

TYPE y9

r AS SINGLE

T AS SINGLE

w AS SINGLE

V AS SINGLE

z AS SINGLE

END TYPE

DIM jz AS z, jy1 AS y1, jy2 AS y2, jy6 AS y6, jy9 AS y9, Ps(4)

CLS

INPUT“输入组分的标号:”, id

COLOR 10, 1:CLS

OPEN“\ dat \ y1. dat”FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jy1)

GET #1, id, jy1

tc = jy1. tc: Pc = jy1. Pc: w = jy1. w: M = jy1. M

CLOSE

OPEN“\ dat \ y2. dat”FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jy2)

GET #1, id, jy2: Tb = jy2. Tb

CLOSE

OPEN“\ dat \ y6. dat”FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jy6)

GET #1, id, jy6

n% = jy6. n: Ps(1) = jy6. A: Ps(2) = jy6. b: Ps(3) = jy6. c: Ps(4) = jy6. d

CLOSE

OPEN“\ dat \ Z. dat”FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jz)

GET #1, id, jz: M\$ = RTRIM\$(jz. M): na\$ = UCASE\$(RTRIM\$(jz. na))

CLOSE

OPEN“\ dat \ y9. dat”FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jy9)

GET #1, id, jy9: R9 = jy9. r: T9 = jy9. T: Z9 = jy9. z

CLOSE

IF tc = 0 OR Pc = 0 THEN PRINT“数据库中无”; na\$; “的数据”:END

IF Tb = 0 THEN Tb = EXP(1.929 * LOG(10) ^ (1 - .4134) * LOG(M) ^ .4134)

```

INPUT"输入温度[K]:", T
INPUT"输入压力[kPa]:", P: P = P/100
CLS
LOCATE 10, 4
PRINT na$;"在温度为";T;"K, 压力为";P*100;"kPa 时的液相逸度为";
PRINT Ffio(T, P);"kPa"

FUNCTION ffi(T, P)
    SHARED tc, Pc
    Tr = T/tc; Pr = P/Pc
    A = .42748 * Pr/Tr ^ 2.5; b = .08664 * Pr/Tr
    z = fz(-1, A - b - b ^ 2, -A * b, "V")
    ffi = EXP(z - 1 - LOG(z - b) - A/b * LOG(1 + b/z))
END FUNCTION

FUNCTION Ffio(T, P)
    v1 = fv1(T)
    Ps = Pst(T)
    fis = ffi(T, Ps)
    Ffio = Ps * fis * EXP(v1 * (P - Ps) / .08314 / T) * 100
END FUNCTION

FUNCTION fv1(T)
    SHARED tc, Pc, R9, Z9, M
    Tr = T/tc
    IF R9 = 0 THEN
        v1 = .08314 * tc/Pc * Z9 ^ (1 + (1 - Tr) ^ (2/7))
    ELSE
        a1 = (1 - Tr) ^ (2/7) - (1 - T9/tc) ^ (2/7)
        v1 = M/R9 * Z9 ^ a1
    END IF
    fv1 = v1
END FUNCTION

FUNCTION fz(pp, q, rr, y$)
    CONST pi2 = 2 * 3.1415926 #
    M = q - pp ^ 2/3
    n = rr + 2 * pp ^ 3/27 - pp * q/3
    a0 = n ^ 2/4: a1 = M ^ 3/27: a2 = a0 + a1
    IF a2 > 0 THEN

```

```

a3 = SQR(a2): ya = - n/2 + a3: yb = - n/2 - a3
x = SGN(ya) * ABS(ya) ^ (1/3) + SGN(yb) * ABS(yb) ^ (1/3)
ELSE
a3 = SQR( - a0/a1)
IF n > 0 THEN a3 = - a3
Fi = ATN(SQR(1 - a3 * a3)/a3)
IF y$ = "V" THEN x = - 10 ELSE x = 100
FOR k = 0 TO 2
zz = 2 * SQR( - M/3) * COS((Fi + pi2 * k)/3)
IF y$ = "V" THEN
IF zz > x THEN x = zz
ELSE
IF zz < x THEN x = zz
END IF
NEXT k
END IF
fz = x - pp/3
END FUNCTION

```

```

FUNCTION Pst(T)
SHARED n%, tc, Pc, Ps()
IF T >= tc THEN Ps = Pc: EXIT FUNCTION
SELECT CASE n%
CASE 1
Tr = T/tc: t1 = 1 - Tr
Ps = Ps(1) * t1 + Ps(2) * t1 ^ 1.5 + Ps(3) * t1 ^ 3 + Ps(4) * t1 ^ 6
Ps = EXP(Ps/Tr) * Pc
CASE 2
A = Ps(1) - Ps(2)/T + Ps(3) * LOG(T)
x = EXP(A): c = Ps(4)/T ^ 2
DO
dx = (A + c * x - LOG(x))/(c - 1/x)
x = x - dx
LOOP UNTIL ABS(dx/x) < .001
Ps = x
CASE 3
Ps = Ps(1) - Ps(2)/(T + Ps(3))
Ps = EXP(Ps(0))
CASE 0
PRINT "数据库中无蒸气压数据": END

```

```

END SELECT
Pst = Ps
END FUNCTION

```

P1.4 计算泡点温度的程序(用 SRK 方程计算平衡常数)

```

DECLARE FUNCTION fys! (T!, P!)
DECLARE FUNCTION fSRK! (T!, P!, y$, x! (), fi! ())
DECLARE FUNCTION fz! (A!, b!, c!, y$)
TYPE Z
  n AS INTEGER
  f AS STRING * 10
  na AS STRING * 35
END TYPE
YTYPE y1
  m AS SINGLE
  Tc AS SINGLE
  Pc AS SINGLE
  Vc AS SINGLE
  Zc AS SINGLE
  w AS SINGLE
END TYPE
CLS
INPUT"组分数", c
DIM id(c), jz AS Z, jy1 AS y1
DIM SHARED Tc(c), Vc(c), Pc(c), w(c), na$(c), x(c), y(c)
x(c) = 1
FOR i = 1 TO c
  PRINT"输入组分"; i; : INPUT"的标号", id(i)
NEXT
FOR i = 1 TO c - 1:
  PRINT"输入组分"; i; : INPUT"的摩尔分数", x(i)
  x(c) = x(c) - x(i) : y(i) = x(i)
NEXT
y(c) = x(c)
OPEN" \ dat \ Y1. dat" FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN (jy1)
FOR i = 1 TO c
  GET #1, id(i), jy1
  Tc(i) = jy1. Tc : Pc(i) = jy1. Pc
  w(i) = jy1. w
NEXT i

```

```

CLOSE
OPEN" \ dat \ z. dat"FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN (jz)
FOR i=1 TO c
    GET #1,id(i),jz
    na $ (i) = RTRIM $ (jz. na);IF i>1 THEN na $ = na $ + " - "
    na $ = na $ + RTRIM $ (jz. na)
NEXT i
CLOSE
INPUT"输入压力[kPa]",P:P=P/100
INPUT"温度初值[K]=",t0
CLS
f0=fys(t0,P)
T1=t0+1
DO
    f1=fys(T1,P)
    T=(f1*t0-f0*T1)/(f1-f0)
    IF ABS(f1)<.00001 THEN EXIT DO
    t0=T1:f0=f1:T1=T
LOOP
LOCATE 5,10
PRINT na $"溶液";P*100;"kPa 时的泡点温度为";T;"K"
PRINT TAB(10);"组分序";TAB(21);"液相组成";TAB(41);"汽相组成"
FOR i=1 TO c:PRINT TAB(10);i;TAB(30);x(i);TAB(50);y(i);NEXT
END

```

```

FUNCTION fSRK(T,P,y $ ,x(),fi())
    SHARED c
    DIM Tr(c),Pr(c),A(c),b(c)
    FOR i=1 TO c
        Tr(i)=T/Tc(i):Pr(i)=P/Pc(i)
        mi=.48505+w(i)*(1.55171-.15613*w(i))
        IF Tr(i)<1.8 THEN
            at=(1+mi*(1-Tr(i)^.5))^2
        ELSE
            at=EXP(2*mi*(1-Tr(i)^.5))
        END IF
        A(i)=.42748*at*Pr(i)/Tr(i)^2
        b(i)=.08664*Pr(i)/Tr(i)
        A(0)=A(0)+SQR(A(i))*x(i):b(0)=b(0)+b(i)*x(i)
    NEXT i:A(0)=A(0)^2

```

```

Z = fz( - 1, A(0) - b(0) - b(0) ^ 2, - A(0) * b(0), y $ )
FOR i = 1 TO c
    yd = A(0)/b(0) * (2 * SQR(A(i)/A(0)) - b(i)/b(0))
    yd = yd * LOG(1 + b(0)/Z)
    fi(i) = EXP((Z - 1) * b(i)/b(0) - LOG(Z - b(0)) - yd)
NEXT i
fSRK = Z
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fys(T, P)
    SHARED c
    DIM fil(c), fiv(c)
    FOR i = 1 TO c
        Zv = fSRK(T, P, "V", y(), fiv())
        zl = fSRK(T, P, "L", x(), fil())
        k(i) = fil(i)/fiv(i)
    NEXT
    y(0) = 0
    FOR i = 1 TO c: y(i) = k(i) * x(i): y(0) = y(0) + y(i): NEXT
    FOR i = 1 TO c: y(i) = y(i)/y(0): NEXT
    fys = y(0) - 1
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fz(A, b, c, y $ )
    CONST pi2 = 2 * 3.14159
    m = b - A ^ 2/3
    n = c + 2 * A ^ 3/27 - A * b/3
    a0 = n ^ 2/4: a1 = m ^ 3/27: a2 = a0 + a1
    IF a2 > 0 THEN
        x1 = - n/2 + SQR(a2): x2 = - n/2 - SQR(a2)
        x = SGN(x1) * ABS(x1) ^ (1/3) + SGN(x2) * ABS(x2) ^ (1/3)
    ELSE
        a3 = SQR( - a0/a1)
        IF n > 0 THEN a3 = - a3
        fi = ATN(SQR(1 - a3 * a3)/a3)
        IF y $ = "V" THEN x = - 10 ELSE x = 100
        FOR k = 0 TO 2
            zz = 2 * SQR( - m/3) * COS(( fi + pi2 * k)/3)
            IF y $ = "V" THEN
                IF zz > x THEN x = zz
            END IF
        NEXT k
    END IF
END FUNCTION

```

```

ELSE
  IF  $zz < x$  THEN  $x = zz$ 
END IF
NEXT k
END IF
 $fz = x - A/3$ 
END FUNCTION

```

P1.5 等温闪蒸的计算(用 SRK 方程计算平衡常数)

```

DECLARE FUNCTION fyxsl (T!, P!, e!)
DECLARE FUNCTION fSRK! (T!, p!, y$, x!(), fi!())
DECLARE FUNCTION fz! (A!, b!, c!, y$)
TYPE z
  n AS INTEGER
  f AS STRING * 10
  na AS STRING * 35
END TYPE
TYPE y1
  m AS SINGLE
  Tc AS SINGLE
  Pc AS SINGLE
  Vc AS SINGLE
  Zc AS SINGLE
  w AS SINGLE
END TYPE
CLS
INPUT "组分数:", c
DIM id(c), jz AS z, jy1 AS y1, x(c), y(c), z(c)
DIM SHARED Tc(c), Vc(c), Pc(c), w(c), na$(c)
z(c) = 1
FOR i = 1 TO c:
  PRINT "输入组分"; i; : INPUT "的标号", id(i)
NEXT
FOR i = 1 TO c - 1:
  PRINT "输入组分"; i; : INPUT "的摩尔分数", z(i)
  z(c) = z(c) - z(i)
NEXT
FOR i = 1 TO c: y(i) = z(i): x(i) = z(i): NEXT
OPEN "\dat\Y1.dat" FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jy1)
FOR i = 1 TO c

```

```

    GET #1, id(i), jy1
    Tc(i) = jy1, Tc; Pc(i) = jy1, Pc
    w(i) = jy1, w
NEXT i
CLOSE
OPEN " \ dat \ z. dat" FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(jz)
FOR i = 1 TO c
    GET #1, id(i), jz
    na$(i) = RTRIM$(jz, na); IF i > 1 THEN na$ = na$ + "-"
    na$ = na$ + RTRIM$(jz, na)
NEXT i
CLOSE
INPUT "输入压力[kPa]:", P; P = P/100
INPUT "输入温度[K]:", T
CLS; e0 = .5
f0 = fyxs(T, P, e0)
e1 = e0 + .1
DO
    f1 = fyxs(T, P, e1)
    e = (f1 * e0 - f0 * e1) / (f1 - f0)
    IF ABS(f1) < .00001 THEN EXIT DO
    e0 = e1; f0 = f1; e1 = e
LOOP
LOCATE 5, 10
IF e > 1 THEN
    PRINT "该混合物为过热蒸气!"
ELSE IF e < 0 THEN
    PRINT "该混合物为过冷液体!"
ELSE
    PRINT na$; "溶液在"; P * 100; "kPa"; T; "K 时汽化化率为"; INT(e * 10000 + .5) /
100, "%"
    PRINT TAB(10); "组分序"; TAB(21); "液相组成"; TAB(41); "汽相组成"
    FOR i = 1 TO c: PRINT TAB(10); i; TAB(21); x(i); TAB(41); y(i); NEXT
END IF
END

FUNCTION fSRK(T, P, y$, x(), fi())
    SHARED c
    DIM Tr(c), Pr(c), A(c), b(c)
    FOR i = 1 TO c

```



```

Tr(i) = T/Tc(i) : Pr(i) = P/Pc(i)
mi = .48505 + w(i) * (1.55171 - .15613 * w(i))
IF Tr(i) < 1.8 THEN
    at = (1 + mi * (1 - Tr(i) ^ .5)) ^ 2
ELSE
    at = EXP(2 * mi * (1 - Tr(i) ^ .5))
END IF
A(i) = .42748 * at * Pr(i) / Tr(i) ^ 2
b(i) = .08664 * Pr(i) / Tr(i)
A(0) = A(0) + SQR(A(i)) * x(i) : b(0) = b(0) + b(i) * x(i)
NEXT i : A(0) = A(0) ^ 2
z = fz(-1, A(0) - b(0) - b(0) ^ 2, -A(0) * b(0), y$)
FOR i = 1 TO c
    yd = A(0) / b(0) * (2 * SQR(A(i) / A(0)) - b(i) / b(0))
    yd = yd * LOG(1 + b(0) / z)
    fi(i) = EXP((z - 1) * b(i) / b(0) - LOG(z - b(0)) - yd)
NEXT i
fSRK = z
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fyxs(T, P, e)
    SHARED c, x(), y(), z()
    DIM fil(c), fiv(c)
    FOR i = 1 TO c
        Zv = fSRK(T, P, "V", y(), fiv())
        zl = fSRK(T, P, "L", x(), fil())
        K(i) = fil(i) / fiv(i)
    NEXT
    x(0) = 0 : y(0) = 0
    FOR i = 1 TO c
        x(i) = z(i) / (1 + e * (K(i) - 1)) : x(0) = x(0) + x(i)
        y(i) = K(i) * x(i) : y(0) = y(0) + y(i)
    NEXT
    FOR i = 1 TO c : x(i) = x(i) / x(0) : y(i) = y(i) / y(0) : NEXT
    fyxs = y(0) - x(0)
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fz(A, b, c, y$)
    CONST pi2 = 2 * 3.14159
    m = b - A^2/3

```

```

n=c+2*A^3*/27-A*b/3
a0=n^2/4:a1=m^3/27:a2=a0+a1
IF a2>0 THEN
  x1=-n/2+SQR(a2):x2=-n/2-SQR(a2)
  x=SGN(x1)*ABS(x1)^(1/3)+SGN(x2)*ABS(x2)^(1/3)
ELSE
  a3=SQR(-a0/a1)
  IF n>0 THEN a3=-a3
  fi=ATN(SQR(1-a3*a3)/a3)
  IF y$="V" THEN x=-10 ELSE x=100
  FOR K=0 TO 2
    zz=2*SQR(-m/3)*COS(fi+pi2*K)/3
    IF y$="V" THEN
      IF zz>x THEN x=zz
    ELSE
      IF zz<x THEN x=zz
    END IF
  NEXT K
END IF
fz=x-A/3
END FUNCTION

```

P1.6 单级平衡的计算(用 SRK 方程计算平衡常数和焓)

```

DECLARE FUNCTION itpe! (T!,P!,e!)
DECLARE FUNCTION fexp! (x!,n%)
DECLARE FUNCTION fet! (T!,P!,e!)
DECLARE FUNCTION fe! (T!,P!)
DECLARE FUNCTION fp! (T!,P0!,e!)
DECLARE FUNCTION ft! (T0!,P!,e!)
DECLARE FUNCTION fint! (x!,n%)
DECLARE FUNCTION FH! (T!,P!,y$,z!())
DECLARE SUB SRK(T!,P!,y$,x!(),fi!(),dh!)
DECLARE FUNCTION fyx! (T!,P!,e!)
DECLARE FUNCTION fSRK! (T!,P!,y$,x!(),fi!(),dh!)
DECLARE FUNCTION fz! (a!,b!,c!,y$)
TYPE z
  n AS INTEGER
  f AS STRING*10
  na AS STRING*35
END TYPE

```

```

TYPE y1
  m AS SINGLE
  Tc AS SINGLE
  Pc AS SINGLE
  Vc AS SINGLE
  Zc AS SINGLE
  w AS SINGLE
END TYPE
TYPE y4
  a AS SINGLE
  b AS SINGLE
  c AS SINGLE
  d AS SINGLE
  e AS SINGLE
  f AS SINGLE
  g AS SINGLE
END TYPE
CLS
INPUT"组分数:", c
DIM id(c), jz AS z, jy1 AS y1, jy4 AS y4, x(c), y(c), z(c), h(c, 5)
DIM xf(c), yf(c)
DIM SHARED Tc(c), Vc(c), Pc(c), w(c), na$(c)
FOR i=1 TO c:
  PRINT"输入组分";i;:INPUT"的标号", id(i)
NEXT
OPEN" \ dat \ Y1. dat"FOR RANDOM AS #1 LEN=LEN(jy1)
FOR i=1 TO c
  GET #1, id(i), jy1
  Tc(i) = jy1. Tc: Pc(i) = jy1. Pc
  w(i) = jy1. w
NEXT i
CLOSE
OPEN" \ dat \ z. dat"FOR RANDOM AS #1 LEN=LEN(jz)
FOR i=1 TO c
  GET #1, id(i), jz
  na$(i) = RTRIM$(jz. na): IF i>1 THEN na$ = na$ + " - "
  na$ = na$ + RTRIM$(jz. na)
NEXT i
CLOSE
OPEN" \ dat \ y4. dat"FOR RANDOM AS #1 LEN=LEN(jy4)

```

```

FOR i=1 TO c
  GET #1,id(i),jy4
  ha(i,0)=jy4.a:ha(i,1)=jy4.b:ha(i,2)=jy4.c
  ba(i,3)=jy4.d:ha(i,4)=jy4.e:ha(i,5)=jy4.f
NEXT
CLS:LOCATE 5
INPUT"进入的气相量[kmol/h](若没有则按<Enter>键):",Vf
IF Vf>0 THEN
  yf(c)=1
  FOR i=1 TO c-1:
    PRINT"气相中组分";i;:INPUT"的摩尔分数",yf(i)
    yf(c)=yf(c)-yf(i)
  NEXT
END IF
INPUT"进入的液相量[kmol/h](若没有则按<Enter>键):",Lf
IF Lf>0 THEN
  xf(c)=1
  FOR i=1 TO c-1:
    PRINT"液相中组分";i;:INPUT"的摩尔分数",xf(i)
    xf(c)=xf(c)-xf(i)
  NEXT
END IF
f=Vf+Lf
FOR i=1 TO c:z(i)=(Vf*yf(i)+Lf*xf(i))/f:NEXT i
FOR i=1 TO c:y(i)=z(i):x(i)=z(i):NEXT
CLS:LOCATE 9,20:PRINT"计算:"
LOCATE,20:PRINT"1. 给定压力和汽化率下的平衡温度"
LOCATE,20:PRINT"2. 给定温度和汽化率下的平衡压力"
LOCATE,20:PRINT"3. 给定温度和压力下的汽化分率"
LOCATE,20:PRINT"4. 给定压力和汽化率下的平衡温度及所需热量"
LOCATE,20:PRINT"5. 给定温度和汽化率下的平衡压力及所需热量"
LOCATE,20:PRINT"6. 给定温度和压力下的汽化分率及所需热量"
LOCATE,20:PRINT"7. 给定压力和加热量下的平衡温度及汽化率"
LOCATE,20:PRINT"8. 给定温度和加热量下的平衡压力及汽化率"

LOCATE 20,30:PRINT"请选择 1 至 8"
DO:a$=INPUT$(1):LOOP WHILE INSTR("12345678",a$)=0
CLS:LOCATE 10,20
IF VAL(a$)>3 THEN
  IF Vf>0 THEN

```

```

INPUT"输入进料气温度[K]:", Tv
LOCATE, 20: INPUT"气压力[kPa]:", Pv: Pv = Pv/100
Hfv = FH(Tv, Pv, "V", yf())
END IF
IF Lf > 0 THEN
    INPUT"输入进料液温度[K]:", Tl
    LOCATE, 20: INPUT "    液压力[kPa]:", P1: P1 = P1/100
    hfl = FH(Tl, P1, "L", xf())
END IF
Hf = (Vf * Hfv + Lf * hfl) / f
LOCATE, 20
IF VAL(a$) > 6 THEN INPUT"输入加热量[kJ/h]:", q
END IF
LOCATE, 20
IF a$ <> "3" AND a$ <> "6" AND VAL(a$) < 7 THEN INPUT"输入平衡汽化率:", e
LOCATE, 20
SELECT CASE a$
CASE "1", "4"
    INPUT"输入平衡罐压力[kPa]:", P: P = P/100
    LOCATE, 20: INPUT"输入温度初值[K]:", T0
    T = ft(T0, P, e)
CASE "2", "5"
    INPUT"输入平衡罐温度[K]:", T
    LOCATE, 20: INPUT"输入压力初值[kPa]:", P0: P0 = P0/100
    P = fp(T, P0, e)
CASE "3", "6"
    INPUT"输入平衡罐压力[kPa]:", P: P = P/100
    LOCATE, 20: INPUT"输入平衡罐温度[K]:", T
    e = fe(T, P)
CASE "7"
    INPUT"输入平衡罐压力[kPa]:", P: P = P/100
    LOCATE, 20: INPUT"输入温度初值[K]:", T0
    f0 = ftpe(T0, P, e): t1 = T0 + 1
    DO
        f1 = ftpe(t1, P, e)
        T = (f1 * T0 - f0 * t1) / (f1 - f0)
        T0 = t1: f0 = f1: t1 = T
    LOOP UNTIL ABS(f1) < .00001
CASE "8"
    INPUT"输入平衡罐温度[K]:", T

```

```

LOCATE, 20: INPUT "输入压力初值[kPa]:", P0: P0 = P0/100
f0 = ftp(T, P0, e): p1 = P0 + 1
DO
    f1 = ftp(T, (p1), e)
    P = (f1 * P0 - f0 * p1) / (f1 - f0)
    P0 = p1: f0 = f1: p1 = P
LOOP UNTIL ABS(f1) < .00001
END SELECT
CLS: LOCATE 5, 20: PRINT na$: "溶液": LOCATE, 10
P = P - 1
PRINT "P = "; fint(P * 100, 2); "kPa, T = ", fint(T, 2); "K",
IF VAL(a$) > 3 AND VAL(a$) < 7 THEN
    Hv = FH(T, P, "V", y())
    hl = FH(T, P, "L", x())
    q = (e * Hv + (1 - e) * hl - Hf) * f
END IF
SELECT CASE c
CASE IS > 1
    PRINT "(过热蒸气)"
CASE IS < 0
    PRINT "(过冷液体)"
CASE 0
    PRINT "(泡点)"
CASE 1
    PRINT "(露点)"
CASE ELSE
    PRINT "(汽化率为: "; fint(e, 4) * 100; "%)"
END SELECT
PRINT
IF e <= 1 AND e >= 0 THEN
    PRINT TAB(10); "组分序"; TAB(12); "液相组成"; TAB(41); "汽相组成"
    FOR i = 1 TO c
        PRINT TAB(10); i; TAB(21); fint(x(i), 4); TAB(41); fint(y(i), 4)
    NEXT
END IF
LOCATE, 20
IF VAL(a$) > 3 THEN
    IF q = 0 THEN
        PRINT "本过程为绝热过程!"
    ELSE

```

```

        PRINT“加热量为”;fexp(q,4);“kJ/h”
    END IF
END IF
END

```

```

FUNCTION fe(T,P)
    e0=.5:f0=fyxs(T,P,e0)
    e1=e0+.1
    DO
        f1=fyxs(T,P,e1)
        e=(f1*e0-f0*e1)/(f1-f0)
        e0=e1:f0=f1:e1=e
    LOOP UNTIL ABS(f1)<.00001
    fe=e
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fexp(x,n%)
    a=SGN(x):b%=INT(LOG(ABS(x))/2.303)
    fexp=fint(x/10^b%),n%)
END FUNCTION

```

```

FUNCTION FH(T,P,y$,z())
    SHARED c,h()
    DIM fi(c)
    FOR i=1 TO c
        h0=0
        FOR k=0 TO 5:h0=h0+h(i,k)*T^k:NEXT k
        ho=ho+h0*z(i)
    NEXT i
    CALL SRK(T,P,y$,z(),fi(),dh)
    FH=ho+dh
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fint(x,n%)
    a=10^n%:fint=INT(x*a+.5)/a
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fp(T,P0,e)
    f0=fyxs(T,P0,e):p1=P0+1
    DO

```

```

    f1 = fyxs(T, (p1), e)
    P = (f1 * P0 - f0 * p1) / (f1 - f0)
    P0 = p1 : f0 = f1 : p1 = P
    LOOP UNTIL ABS(f1) < .00001
    fp = P
END FUNCTION

```

```

FUNCTION ft(T0, P, e)
    f0 = fyxs(T0, P, e) : t1 = T0 + 1
    DO
        f1 = fyxs(t1, P, e)
        T = (f1 * T0 - f0 * t1) / (f1 - f0)
        T0 = t1 : f0 = f1 : t1 = T
    LOOP UNTIL ABS(f1) < .00001
    ft = T
END FUNCTION

```

```

FUNCTION ftpe(T, P, e)
    SHARED Hf, q, f
    SHARED c, x(), y(), z()
    Hv = FH(T, P, "V", y()) : h1 = FH(T, P, "L", x())
    e = (Hf - h1 + q / f) (Hv - h1)

```

```

    DIM fil(c), fiv(c)
    FOR i = 1 TO c
        CALL SRK(T, P, "V", y(), fiv(), dHv)
        CALL SRK(T, P, "L", x(), fil(), dh1)
        k(i) = fil(i) / fiv(i)
    NEXT
    x(0) = 0 : y(0) = 0
    FOR i = 1 TO c
        x(i) = z(i) / (1 + e * (k(i) - 1)) : x(0) = x(0) + x(i)
        y(i) = k(i) * x(i) : y(0) = y(0) + y(i)
    NEXT
    FOR i = 1 TO c : x(i) = x(i) / x(0) : y(i) = y(i) / y(0) : NEXT
    ftpe = y(0) - x(0)
END FUNCTION

```

```

FUNCTION fyxs(T, P, e)
    SHARED c, x(), y(), z(), dHv, dh1

```



```

DIM fil(c), fiv(c)
FOR i=1 TO c
  CALL SRK(T, P, "V", y(), fiv(), dHv)
  CALL SRK(T, P, "L", x(), fil(), dhl)
  k(i) = fil(i)/fiv(i)
NEXT
x(0) = 0; y(0) = 0
FOR i=1 TO c
  x(i) = z(i)/(1 + e * (k(i) - 1)); x(0) = x(0) + x(i)
  y(i) = k(i) * x(i); y(0) = y(0) + y(i)
NEXT
FOR i=1 TO c: x(i) = x(i)/x(0); y(i) = y(i)/y(0); NEXT
fyxs = y(0) - x(0)
END FUNCTION

FUNCTION fz(a, b, c, y $ )
  CONST pi2 = 2 * 3.14159
  m = b - a ^ 2 / 3
  n = c + 2 * a ^ 3 / 27 - a * b / 3
  a0 = n ^ 2 / 4; a1 = m ^ 3 / 27; a2 = a0 + a1
  IF a2 > 0 THEN
    x1 = - n / 2 + SQR(a2); x2 = - n / 2 - SQR(a2)
    x = SGN(x1) * ABS(x1) ^ (1/3) + SGN(x2) * ABS(x2) ^ (1/3)
  ELSE
    a3 = SQR(- a0 / a1)
    IF n > 0 THEN a3 = - a3
    fi = ATN(SQR(1 - a3 * a3) / A3)
    IF y $ = "V" THEN x = - 10 ELSE x = 100
    FOR k = 0 TO 2
      zz = 2 * SQR(- m / 3) * COS(fi + pi2 * k) / 3
      IF y $ = "V" THEN
        IF zz > x THEN x = zz
      ELSE
        IF zz < x THEN x = zz
      END IF
    NEXT k
  END IF
  fz = x * a / 3
END FUNCTION

```

```

SUB SRK(T, P, y$, x(), fi(), dh)
  SHARED c
  DIM Tr(c), Pr(c), a(c), b(c)
  FOR i=1 TO c
    Tr(i) = T/Tc(i) : Pr(i) = P/Pc(i)
    mi = .48505 + w(i) * (1.55171 - .15613 * w(i))
    IF Tr(i) < 1.8 THEN
      at = (1 + mi * (1 - Tr(i) ^ .5) ^ 2
    ELSE
      at = EXP(2 * mi * (1 - Tr(i) ^ .5))
    END IF
    a(i) = .42748 * at * Pr(i) / Tr(i) ^ 2
    b(i) = .08664 * Pr(i) / Tr(i)
    a(0) = a(0) + SQR(a(i)) * x(i) : b(0) = b(0) + b(i) * x(i)
    e = e + x(i) * mi * SQR(.42748 * Pr(i) / Tr(i))
  NEXT i : a(0) = a(0) ^ 2
  z = fz(-1, a(0) - b(0) - b(0) ^ 2, -a(0) * b(0), y$)
  FOR i=1 TO c
    yd = a(0) / b(0) * (2 * SQR(a(i) / a(0)) - b(i) / b(0))
    yd = yd * LOG(1 + b(0) / z)
    fi(i) = EXP((z - 1) * b(i) / b(0) - LOG(z - b(0)) - yd)
  NEXT i
  dh = z - 1 - a(0) / b(0) * (1 + e / SQR(a(0))) * LOG(1 + b(0) / z)
  dh = 8.314 * T * dh
END SUB

```

参 考 文 献

1. Chao K C, Seader G D S. AIChE, 1961, 7:598
2. Wilson G M. J. A. C. S, 1964, 86:127
3. Ranon H, Prausnitz J M. Am. Inst. Chem. Engr, 1968, 14:135
4. Fredenslund A, Gmehling J, Michelsen M L, Prausnitz J M. Ind Eng Chem Proc Dev, 1977, 16:451
5. Reid R C, Prausnitz J M, Sherwood T K. The Properties of Gases and Liquids, 4d ed. New York: McGraw Hill, 1987
6. 朱自强. 化工热力学. 化学工业出版社, 1982
7. 郭天民. 多元汽-液平衡和精馏. 化学工业出版社, 1983
8. Raman R. Chemical Process Computation. London and New York, 1985
9. Wichterle I, Linek J, Hala E. Vapor-Liquid Equilibrium Bibliography. New York: Elsevier, 1973
10. Gmehling J, Onken U. Vapor Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. 1 (Parts 1-10). Frankfurt: DECHEMA Chem, Data Ser. 1977
11. 平田光穗等. 电子计算によ為气液平衡データ, 1975

第2章 多组分精馏的简捷计算

简捷计算快速、方便，且有一定精度，它通常应用于：(1) 基础数据不完整或不够准确时做近似计算；(2) 为初步设计选择方案时对多种工况进行快速估算；(3) 为严格计算提供初始条件时进行估算。因此，在计算机广泛应用的今天，简捷法仍然有着很大的应用价值。下面结合计算机的应用，进行简捷法计算的讨论。

2.1 物料衡算

2.1.1 清晰分割时的物料衡算

(1) 关键组分和非关键组分

对于多组分精馏，最多只能对其中的两个组分规定分离要求，规定了分离要求的组分称为关键组分，其它组分称为非关键组分。通常关键组分有两个，其中容易挥发的组分称为轻关键组分，另一个较难挥发的组分称为重关键组分。显然轻关键组分大部分从塔顶采出，而重关键组分大部分从塔底采出。如果只给定一个组分的分离要求，则该组分为两个关键组分之一。在这种情况下，先根据它在塔顶和塔底的含量来判断是轻关键组分还是重关键组分，然后确定另一个关键组分（通常可取与它相邻，而含量又不是很少的组分）。

例 2.1 丙烯精馏塔（含有乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、 C_4 和 C_5 ）的分离要求为：塔顶产品馏出液中丙烯含量不少于 99.6%，塔底产品釜液中丙烯含量不大于 15%。试确定轻、重关键组分。

解：丙烯精馏塔塔顶和塔底都给出了丙烯的分离要求，因此丙烯为关键组分。由于丙烯在塔顶的含量很大，故丙烯为轻关键组分。重关键组分比轻关键组分难挥发，且又和它相邻，于是可取丙烷为重关键组分。

(2) 清晰分割和非清晰分割

若塔顶产品（通常称馏出液）中只有关键组分和比轻关键组分轻（这里的轻、重是指相对挥发度的大小，轻组分相对挥发度大，重组分相对挥发度小）的组分，塔底产品（通常称釜液或残液）中只有关键组分和比重关键组分重的组分，这样一种分割称为清晰分割，除此之外的分割情况称为非清晰分割。

若将精馏塔中的组分按相对挥发度大小次序排列，当轻、重关键组分为相邻组分，且没有大量的与关键组分相对挥发度接近的组分存在时，塔顶、塔底的分割接近于清晰分割，可按清晰分割处理。显然，例 2.1 为清晰分割问题。

(3) 清晰分割时物料衡算的基本关系式

对于图 2.1 所示的普通精馏塔，若系统的组分数为 C ，各组分按相对挥发度的大小从大到小依次排列，轻关键组分用 LK 表示，重关键组分用 HK 表示，则根据清晰分割的概念，在清晰分割时，比轻关键组分轻的组分全部从塔顶采出，塔底为零。即

$$\begin{cases} w_i = 0 \\ d_i = f_i \end{cases} (1 \leq i \leq LK - 1) \quad (2-1)$$

而比重关键组分重的组分全部从塔底采出，塔顶为零。

即

$$\begin{cases} d_i = 0 \\ w_i = f_i \end{cases} (HK + 1 \leq i \leq C) \quad (2-2)$$

由式 (1-1)、(1-2) 可导出

$$\begin{cases} D = \sum_{i=1}^{LK-1} f_i + d_{LK} + d_{HK} \\ W = w_{LK} + w_{HK} + \sum_{i=HK+1}^C f_i \end{cases} \quad (2-3)$$

式中 D ——馏出液摩尔流率, kmol/h;

W ——釜液摩尔流率;

f_i ——进料中组分 i 的摩尔流率;

d_i ——馏出液中组分 i 的摩尔流率;

w_i ——釜液中组分 i 摩尔的流率。

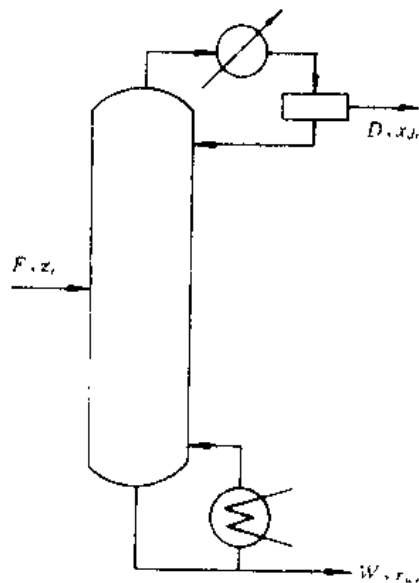


图 2-1 普通精馏塔

对全塔进行物料衡算, 有

$$\begin{cases} F = D + W \\ f_i = d_i + w_i \end{cases} \quad (2-4)$$

考虑组分流率和总流率之间的关系, 有

$$\begin{cases} d_i = Dx_{Di} \\ w_i = Wx_{Wi} \\ f_i = FZ_i \end{cases} \quad (2-5)$$

式中 x_{Di} ——馏出液中组分 i 的摩尔分数;

x_{Wi} ——釜液中组分 i 的摩尔分数;

z_i ——进料中组分 i 的摩尔分数。

式 (2-3) 至 (2-5) 为清晰分割时物料衡算的基本关系式。

(4) 分离要求

精馏塔的分离要求通常有两个, 它们可以是产品的纯度和流量 (或回收率), 但至少有一个应是纯度。最常见的分离要求有以下几种:

- (1) 给定馏出液中轻关键组分的组成 x_{DLK} 及釜液中重关键组分的组成 x_{WHK} ;
- (2) 给定馏出液中重关键组分的组成 x_{DHK} 及釜液中轻关键组分的组成 x_{WLK} ;
- (3) 给定轻关键组分在馏出液中和釜液中的组成 x_{DLK} 、 x_{WLK} ;
- (4) 给定轻关键组分在馏出液中的组成 x_{DLK} 及回收率 ϕ_{LK} ;
- (5) 给定重关键组分在馏出液中和釜液中的组成 x_{DHK} 、 x_{WHK} ;
- (6) 给定重关键组分在釜液中的组成 x_{WHK} 及回收率 ϕ_{HK} 。

在给定了分离要求之后, 即可由式 (2-3) 至式 (2-5) 求得清晰分割时塔顶、塔底的产品量及组成。

例 2.2 某精馏塔, 进料组成如表 2-1 所示, 处理量为 100kmol/h。要求馏出液中丙烯

含量不少于 97%，釜液中丙烷含量不少于 90%（均为摩尔分数）。试做该塔的物料衡算。

表 2-1 例 2.2 的进料组成

	1	2	3	4	5	
组 分	甲 烷	乙 烷	丙 烯	丙 烷	丁 烷	合 计
组 成	0.002	0.003	0.440	0.550	0.005	1.000

解：本题的分离要求中给出了丙烯在塔顶的组成及丙烷在塔底的组成，因此该塔的轻关键组分为丙烯，重关键组分为丙烷。由于轻、重关键组分为相邻组分，且没有与关键组分相对挥发度接近的组分，故可按清晰分割处理。

由于给定了 x_{DLK} 及 x_{WHK} ，由式 (2-4) 及 (2-5) 有

$$\begin{aligned} d_{LK} &= Dx_{DLK} & d_{HK} &= f - (F - D)x_{WHK} \\ w_{HK} &= Wx_{WHK} & w_{LK} &= f - (F - W)x_{DLK} \end{aligned}$$

将上述关系式代入式 (2-3) 可得

$$\left\{ \begin{aligned} D &= \frac{\sum_{i=1}^{LK-1} f_i + f_{HK} - Fx_{WHK}}{1 - x_{DLK} - x_{WHK}} \\ W &= \frac{f_{LK} - Fx_{DLK} + \sum_{i=HK+1}^C f_i}{1 - x_{DLK} - x_{WHK}} \end{aligned} \right. \quad (2-6a)$$

或

$$\left\{ \begin{aligned} D &= F \frac{\sum_{i=1}^{LK-1} z_i + z_{HK} - x_{WHK}}{1 - x_{DLK} - x_{WHK}} \\ W &= F \frac{z_{LK} - x_{DLK} + \sum_{i=HK+1}^C z_i}{1 - x_{DLK} - x_{WHK}} \end{aligned} \right. \quad (2-6b)$$

将给定的数据代入 (2-6b) 有

$$D = 100 \times \frac{(0.002 + 0.003 + 0.55 - 0.9)}{1 - 0.97 - 0.90} = 39.66(\text{kmol/h})$$

$$W = 100 \times \frac{(0.005 + 0.44 - 0.97)}{1 - 0.97 - 0.90} = 60.34(\text{kmol/h})$$

进而可得

$$d_{LK} = 39.66 \times 0.987 = 38.47(\text{kmol/h})$$

$$w_{HK} = 60.34 \times 0.9 = 54.31(\text{kmol/h})$$

$$w_{LK} = 100 \times 0.44 - 38.47 = 5.53(\text{kmol/h})$$

$$d_{HK} = 100 \times 0.55 - 54.31 = 0.69(\text{kmol/h})$$

清晰分割时有

$$d_5 = 0 \quad w_1 = 0 \quad w_2 = 0$$

物料衡算见表 2-2

表 2-2 例 2.2 的物料衡算表

序 号	组 分	进 料		馏 出 液		釜 液	
		f_i (kmol/h)	z_i	d_i (kmol/h)	X_d	w_i (kmol/h)	x_{w_i}
1	甲烷	0.2	0.002	0.2	0.005	0	0
2	乙烷	0.3	0.003	0.3	0.0075	0	0
3	丙烯	44	0.44	38.47	0.97	5.53	0.0916
4	丙烷	55	0.55	0.69	0.0174	54.31	0.9
5	丁烷	0.5	0.005	0	0	0.5	0.0083
合 计		100	1.000	39.66	1.0000	60.34	1.0000

在给定了馏出液中重关键组分的组成 x_{WHK} 及釜液中轻关键组分的组成 x_{WLK} 后, 同样可求得

$$\begin{cases} D = F \frac{\sum_{i=LK} z_i - x_{WLK}}{1 - x_{DHK} - x_{WLK}} \\ W = F \frac{\sum_{i=HK} z_i - x_{DHK}}{1 - x_{DHK} - x_{WLK}} \end{cases} \quad (2-7)$$

给定了轻关键组分在馏出液中和釜液中的组成 x_{DLK} 、 x_{WLK} 后可求得

$$\begin{cases} D = F \frac{z_{LK} - x_{WLK}}{x_{DLK} - x_{WLK}} \\ W = F \frac{z_{HK} - x_{DLK}}{x_{DLK} - x_{WLK}} \end{cases} \quad (2-8)$$

给定了轻关键组分在馏出液中的组成 x_{DLK} 及回收率 ϕ_{LK} 后有

$$\begin{cases} D = \phi_{LK} \frac{Fz_{LK}}{x_{DLK}} \\ W = F - D \end{cases} \quad (2-9)$$

给定了重关键组分在馏出液中和釜液中的组成 x_{DHK} 、 x_{WHK} 后有

$$\begin{cases} D = F \frac{x_{WHK} - z_{HK}}{x_{WHK} - x_{DHK}} \\ W = F \frac{z_{HK} - x_{DHK}}{x_{WHK} - x_{DHK}} \end{cases} \quad (2-10)$$

给定了重关键组分在釜出液中的组成 x_{DHK} 及回收率 ϕ_{HK} 后有

$$\begin{cases} W = \phi_{HK} \frac{Fz_{HK}}{x_{DHK}} \\ D = F - W \end{cases} \quad (2-11)$$

式 (2-6) ~ (2-11) 为几种常见分离要求下的清晰分割物料衡算式。通常, 根据分离要求即可在式 (2-6) ~ (2-11) 中选择相应的计算式进行物料衡算。

2.1.2 非清晰分割时的物料衡算

(1) 分配组分在塔顶塔底的组分分配

多组分精馏中只出现在塔顶或塔底的组分称为非分配组分，而能同时出现在塔顶、塔底的组分称为分配组分。

全回流时分配组分在塔顶塔底的组分分配可由芬斯克 (Fenske) 方程导出。对于关键组分，芬斯克方程可写为

$$S_m = \frac{\ln[(x_D/x_W)_{LK}(x_W/x_D)_{HK}]}{\ln \alpha_{LK}} \quad (2-12a)$$

式 (2-12a) 中 α_{LK} 为轻关键组分对重关键组分的相对挥发度。芬斯克方程不仅可用于关键组分，它还可适用于任意两个组分。对任意组分 i 及重关键组分，芬斯克方程可写为

$$S_m = \frac{\ln[(x_D/x_W)_i(x_W/x_D)_{HK}]}{\ln \alpha_i} \quad (2-12b)$$

式 (2-12b) 可改写成

$$(d/w)_i = \alpha_i^{S_m} (d/w)_{HK} \quad (2-13)$$

式中 $(d/w)_i$ ——全回流时分配组分 i 在塔顶塔底的分配；

α_i ——组分 i 对重关键组分的相对挥发度。

实际回流比 (操作回流比) 时的组分分配与全回流时的组分分配非常接近，因而可用式 (2-13) 进行估算。

(2) 非清晰分割的物料衡算式

对组分 i 做物料衡算，有

$$d_i + w_i = f_i$$

上式可写成

$$w_i = \frac{f_i}{1 + (d/w)_i} \quad (2-14)$$

由式 (2-14) 求出釜液中组分的流率之后，馏出液中组分流率由式 (2-15) 计算。

$$d_i = (d/w)_i w_i \quad (2-15)$$

求得馏出液和釜液中的组分流率 d_i 和 w_i 后，即可由组分流率加和求得馏出液和釜液的总流率，然后由式 (2-15) 求得塔顶和塔底的组成。

2.2 多组分精馏的简捷计算

2.2.1 全回流和最少平衡级数

在一定的分离要求下，平衡级数和回流比的大小有关。随着回流比的增大，为完成预定的分离要求所需的平衡级数减少。全回流时的平衡级数最少，称为最少平衡级数。全回流为精馏的极限状况，在正常操作时不宜采用，通常用于实验研究和精馏操作的开车阶段。

最少平衡级数用芬斯克方程，即式 (2-12a) 计算。式中 S_m 为最少平衡级数， α_{LK} 为轻关键组分对重关键组分的平均相对挥发度，按式 (2-16) 计算。

$$\alpha_{LK} = \sqrt[S]{\alpha_{LK1} \alpha_{LK2} \cdots \alpha_{LKS}} \quad (2-16)$$

式中 α_{LK1} 、 α_{LK2} 、 \cdots 、 α_{LKS} 为各平衡级的相对挥发度。由于各平衡级的相对挥发度难以得到，因此，在简捷计算中通常取塔顶、塔底相对挥发度的几何平均值，即

$$\alpha_{LK} = \sqrt{\alpha_{LKt}\alpha_{LKb}} \quad (2-17)$$

式中 α_{LKt} ——轻关键组分在塔顶的相对挥发度；

α_{LKb} ——轻关键组分在塔底的相对挥发度。

当塔顶到塔底的相对挥发度变化不大时，在全塔范围内 α_{LK} 可视为常数，用芬斯克方程进行简捷计算可以得到相当满意的结果，但对相对挥发度变化范围较大的系统，最少平衡级数需用严格法计算^[1]，其计算方法可参见文献^[2,3]。

当塔顶、塔底的相对挥发度满足式 (2-18) 时，可作为常数处理^[4]，并用式 (2-17) 计算。

$$\frac{\alpha_t - \alpha_b}{\alpha_t + \alpha_b} \leq 0.1 \ln \frac{\alpha_t + \alpha_b}{2} \quad (2-18)$$

式中 α_t 、 α_b 分别为塔顶、塔底的相对挥发度。

考虑温度对相对挥发度的影响，Winn^[5] 提出如下计算最少平衡级数的关系式

$$S_m = \frac{\ln \left(\frac{x_{DLK}}{x_{WLK}} \left(\frac{x_{WHK}}{x_{DHK}} \right)^{\theta_{LK}} \right)}{\ln \beta_{LK}} \quad (2-19)$$

式中 θ_{LK} 、 β_{LK} 在给定压力下为常数，根据轻、重关键组分在塔顶和塔底温度下的平衡常数由式 (2-20) 计算。

$$\beta_{LK} = K_{LK} / (K_{HK})^{\theta_{LK}} \quad (2-20)$$

显然，当 $\theta_{LK} = 1$ 时， $\beta_{LK} = \alpha_{LK}$ ，式 (2-19) 还原为芬斯克方程。

例 2.3 某精馏塔轻、重关键组分在塔顶、塔底的摩尔分数及平衡常数如表 2-3，试求最少平衡级数^[1]。

表 2-3 例 2.2 的有关数据

	摩 尔 分 数		平 衡 常 数	
	塔 顶	塔 底	塔 顶	塔 底
轻关键组分	0.41	0.01	0.514	2.146
重关键组分	0.005	0.417	0.177	1.359

解：

(1) 由芬斯克方程计算

轻关键组分对重关键组分的相对挥发度：

塔顶 $\alpha_d = 0.514 / 0.177 = 2.904$

塔底 $\alpha_w = 2.146 / 1.359 = 1.579$

几何平均值为 $\alpha_{LK} = \sqrt{2.904 \times 1.579} = 2.141$

代入式 (2-12a) 有

$$S_m = \frac{\ln[(x_d/x_w)_{LK}(x_w/x_d)_{HK}]}{\ln \alpha_{LK}} = \frac{\ln[(0.41/0.005)(0.417/0.01)]}{\ln 2.141} \\ = 10.7$$

(2) 由 Winn 法计算

将塔顶、塔底温度下的轻、重关键组分的平衡常数代入式 (2-20) 有

$$\begin{cases} \beta_{LK} = (0.514/0.177)^{\theta_{LK}} \\ \beta_{LK} = (2.146/1.359)^{\theta_{LK}} \end{cases}$$

解得 $\beta_{LK} = 1.731$, $\theta_{LK} = 0.7011$, 代入式 (2-19) 有

$$S_m = \frac{\ln\left[\frac{0.41}{0.01} \left(\frac{0.417}{0.005}\right)^{0.7011}\right]}{\ln 1.731} = 12.4$$

用式 (2-16) 计算平均相对挥发度式, 芬斯克方程是严格的, 本例用中用式 (2-16) 计算的平均相对挥发度式为 $\alpha_{LK} = 1.956$, 于是有

$$S_m = \frac{\ln[(0.41/0.005)(0.417/0.01)]}{\ln 1.956} = 12.1$$

本例中由于 $\frac{\alpha_i - \alpha_b}{\alpha_i + \alpha_b} = \frac{2.904 - 1.579}{2.904 + 1.579} = 0.296$, $\ln \frac{2.904 + 1.579}{2} = 0.081$, 不满足式 (2-18), 因此芬斯克方程简捷计算的结果偏差较大, Winn 法计算的结果接近于严格计算的结果。

2.2.2 最小回流比

随着回流比的减小, 为达到预定分离要求所需的平衡级数增加, 当平衡级数增加到无穷多时的回流比为最小回流比。计算最小回流比的常用方法是恩得伍德 (Underwood) 法, 其计算式为

$$\sum_{i=1}^C \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \quad (2-21)$$

$$R_m = \sum_{i=1}^C \frac{\alpha_i x_{Di}}{\alpha_i - \theta} - 1 \quad (2-22)$$

式中 α_i ——组分 i 在平均温度下的相对挥发度;

R_m ——最小回流比;

q ——进料液化分率;

θ —— θ 因子, 在轻重关键组分的相对挥发度之间, 即 $\alpha_{HK} \leq \theta \leq \alpha_{LK}$ 。

(1) 不存在非关键分配组分时最小回流比的计算

当体系中不存在非关键分配组分时, 在关键组分的相对挥发度之间, 可用试差法由式 (2-21) 求得一个 θ 因子, 然后代入式 (2-22), 即可求得最小回流比。

例 2.4 某精馏塔用于分离组分 3 和组分 4, 其进料组成、馏出液组成及平均相对挥发度如表 2-4 所示, 进料液化分率为 0.34。求最小回流比。

表 2-4 例 2.4 附表

组分序号	相对挥发度 α_i	进料组成 Z_i	馏出液组成 x_{Di}
1	18.75	0.26	0.435
2	4.75	0.09	0.15
3	1.94	0.25	0.41
4	1	0.17	0.005
5	0.48	0.11	0
6	0.24	0.12	0
合 计		1.000	1.000

解：由式 (2-21)

$$\frac{18.75 \times 0.26}{18.75 - \theta} + \frac{4.75 \times 0.09}{4.75 - \theta} + \frac{1.94 \times 0.25}{1.94 - \theta} + \frac{1 \times 0.17}{1 - \theta} + \frac{0.48 \times 0.11}{0.48 - \theta} + \frac{0.24 \times 0.12}{0.24 - \theta} = 1 - 0.34 = 0.66$$

用试差法在 1~1.94 之间，解得

$$\theta = 1.352$$

代入式 (2-22)，最小回流比为

$$\begin{aligned} R_m &= \sum_{i=1}^C \frac{\alpha_i x_{Di}}{\alpha_i - \theta} - 1 \\ &= \frac{18.75 \times 0.435}{18.75 - 1.352} + \frac{4.75 \times 0.15}{4.75 - 1.352} + \frac{1.94 \times 0.41}{1.94 - 1.352} + \frac{1 \times 0.005}{1 - 0.352} - 1 \\ &= 1.02 \end{aligned}$$

(2) 存在非关键分配组分时最小回流比的计算

将组分 i 在馏出液中的回收率定义为 $\varphi_i = (d_i) / (f_i)$ ，最小回流比时的回收率可由式 (2-23) 估算。

$$\varphi_i = \frac{(\alpha_i - 1)}{(\alpha_{LK} - 1)} \frac{Dx_{DLK}}{Fz_{LK}} + \frac{(\alpha_{LK} - \alpha_i)}{(\alpha_{LK} - 1)} \frac{Dx_{DHK}}{Fz_{HK}} \quad (2-23)$$

式中相对挥发度为相对于重关键组分的相对挥发度。当 $\varphi_i > 1$ 时，组分 i 全部进入馏出液中； $\varphi_i < 0$ 时，组分 i 全部进入塔底； $0 < \varphi_i < 1$ 时，组分 i 为分配组分。

存在非关键分配组分时，可用以下方法计算最小回流比：

将式 (2-22) 改写，有

$$L_m = \sum_{i=1}^C \frac{\alpha_i D x_{Di}}{\alpha_i - \theta} - D \quad (2-24)$$

式中

$$D = \sum_{i=1}^C D x_{Di} \quad (2-25)$$

表 2-5 例 2.5 附表

组分序号	相对挥发度 α_i	进料流率/kmol/h
1	39.47	26
2	10	9
3	4.08	25
4	2.11	17
5	1	11
6	0.5	12
合计		100

若体系中有 n 个分配组分(包括关键组分)，则根据进料组成及状态，解方程 (2-21) 可求得 $n-1$ 个 θ 值。将 $n-1$ 个 θ 值代入式 (2-24)，可有 $n-1$ 个方程。在这 $n-1$ 个方程中，未知量有 $n-2$ 个非关键分配组分在馏出液中摩尔分数及最小回流量，总共 $n-1$ 个未知量。由 $n-1$ 个方程求得 $n-1$ 个未知量后，由 $R_m = L_m/D$ 确定最小回流比。

例 2.5 某精馏塔进料组成、馏出液组

成及平均相对挥发度如表 2-5 所示，进料液化分率为 0.34。要求组分 3 在塔顶的回收率为 98%，组分 5 在塔顶的回收率为 1%，试求最小回流比。

解：各组分回收率由式 (2-23) 计算，即

$$\begin{aligned} \varphi_i &= \frac{(\alpha_i - 1)}{(\alpha_{LK} - 1)} \frac{Dx_{DLK}}{Fz_{LK}} + \frac{(\alpha_{LK} - \alpha_i)}{(\alpha_{LK} - 1)} \frac{Dx_{DHK}}{Fz_{HK}} \\ &= 0.98 \times \frac{\alpha_i - 1}{4.08 - 1} + 0.01 \times \frac{4.08 - \alpha_i}{4.08 - 1} \end{aligned}$$

$$=0.3182(\alpha_i - 1) + 0.00251(4.08 - \alpha_i)$$

$$\text{对组分 1: } \varphi_1 = 0.3182 \times (39.47 - 1) + 0.00252 \times (4.08 - 39.47) = 12.1 > 1$$

$$\text{对组分 2: } \varphi_2 = 0.3182 \times (10 - 1) + 0.00252 \times (4.08 - 10) = 2.84 > 1$$

$$\text{对组分 4: } \varphi_4 = 0.3182 \times (2.11 - 1) + 0.00252 \times (4.08 - 2.11) = 0.36$$

$$\text{对组分 6: } \varphi_6 = 0.3182 \times (0.5 - 1) + 0.00252 \times (4.08 - 0.5) = -0.15 < 0$$

由上可以看出：组分 1 和 2 全部进入塔顶，馏出液中组分流率分别为 26kmol/h 和 9kmol/h；组分 6 全部进入塔底，塔顶为 0；组分 4 为非关键分配组分。系统中存在非关键分配组分。

$$\text{由式 (2-21), } \sum_{i=1}^c \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q$$

$$\frac{39.47 \times 0.26}{39.47 - \theta} + \frac{10 \times 0.09}{10 - \theta} + \frac{4.08 \times 0.25}{4.08 - \theta} + \frac{2.11 \times 0.17}{2.11 - \theta} + \frac{1 \times 0.11}{1 - \theta} + \frac{0.5 \times 0.12}{0.5 - \theta} = 1 - 0.34 = 0.66$$

$$\text{在 } 1 \sim 2.11 \text{ 之间解得 } \theta_1 = 1.264, \text{ 在 } 2.11 \sim 4.08 \text{ 之间解得 } \theta_2 = 2.847$$

$$\text{式 (2-24) 可写为 } L_m + D = \sum_{i=1}^c \frac{\alpha_i D x_{Di}}{\alpha_i - \theta}, \text{ 分别将 } \theta_1 \text{ 及 } \theta_2 \text{ 代入, 可列出}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L_m + D = \frac{39.47 \times 26}{39.47 - 1.264} + \frac{10 \times 9}{10 - 1.264} + \frac{4.08 \times 24.5}{4.08 - 1.264} \\ \quad + \frac{2.11 D x_{D4}}{2.11 - 1.264} + \frac{1 \times 0.11}{1 - 1.264} \\ L_m + D = \frac{39.47 \times 26}{39.47 - 2.847} + \frac{10 \times 9}{10 - 2.847} + \frac{4.08 \times 24.5}{4.08 - 2.847} \\ \quad + \frac{2.11 D x_{D4}}{2.11 - 2.847} + \frac{1 \times 0.11}{1 - 2.847} \end{array} \right.$$

即

$$\left\{ \begin{array}{l} L_m + D = 72.243 + 2.494 D x_{D4} \\ L_m + D = 121.614 + 2.863 D x_{D4} \end{array} \right.$$

消去 $L_m + D$, 可得

$$D x_{D4} = 9.22$$

馏出液流率

$$D = 26 + 9 + 24.5 + 9.22 + 0.11 = 68.83 \text{ kmol/h}$$

由回流比定义, 最小回流比:

$$R_m = L_m / D = (72.243 + 2.494 \times 9.22) / 68.83 - 1 = 0.384$$

(3) 非恒摩尔流时的最小回流比

塔内汽、液流动接近于恒摩尔流时, 恩得伍德法计算最小回流比可以得到满意的结果。塔内恒摩尔流的假设不能成立时, 仍然可以将恒摩尔流的假设应用于进料板附近的区域, 用恩得伍德法估算进料板上、下的最小液流量^[8]。塔顶的最小回流量可以通过联解进料板和塔顶之间的物料衡算方程和热平衡方程得到。更准确的方法请参见文献^[6]。

严格计算法可以准确地预示最小回流比, 但收敛极其困难, 常常导致计算的失败^[1]。据报道^[3], Chien 的严格法^[7]却可以很好地用于各种实际体系 (甚至高度的非理想体系), 而不会出现收敛的困难。Chien 法已用于流程模拟中。

2.2.3 回流比和平衡级数的关系

(1) 吉利兰 (Gilliland) 法

吉利兰对八个不同物系, 50 多个精馏塔进行严格计算后将回流比与平衡级数之间的关系绘成了一条曲线, 人们常称之为吉利兰关联图。吉利兰关联图关联了最小回流比、最少平衡级数、回流比及平衡级数之间的关系。吉利兰关联图的使用范围较宽, 组分数从 2 至 11, 压力由真空到 4MPa, 轻关键组分对重关键组分的相对挥发度从 1.26 至 4.05, 最小回流比从 0.53 至 7, 平衡级数 24 至 43.1, 进料状态可以是过冷液体、泡点、汽-液混合、露点及过热蒸气。为便于计算机计算, 已有许多学者将吉利兰图关联成计算式, 其中使用最为广泛的是 Eduljee 关联式^[9]。

$$Y = 0.75(1 - X^{0.5668}) \quad (2-26)$$

式中

$$Y = \frac{S - S_m}{S + 1} \quad (2-27)$$

$$X = \frac{R - R_m}{R + 1} \quad (2-28)$$

式 (2-26) 的使用范围是 $0.01 < X < 1$ 。

Eduljee 关联式只用于准确度要求不很高的情况^[6], 若要求更高的准确度, 可选用 Molokanov^[10] 关联式。

吉利兰法的最小回流比用恩得伍德法计算, 最少平衡级数用芬斯克方程计算。

据称, 对理想溶液吉利兰法的误差为 7%, 对非正常相对挥发度体系, 吉利兰法不适用。

(2) 埃尔巴-马道克斯 (Erbar-Maddox) 法

关联回流比和平衡级数之间关系的另一种方法是埃尔巴-马道克斯法。该法用 $R_m/(R_m + 1)$ 作参数, 将 $R/(R + 1)$ 对 (S_m/S) 作成关联图。埃尔巴-马道克斯关联图是根据泡点进料作出的, 最小回流比用恩得伍德法计算, 最少平衡级数用 Winn 法计算, 但也可用芬斯克方程计算。据称埃尔巴-马道克斯关联图的误差为 4.4%, 其准确度高于吉利兰法。

在小回流比时, 埃尔巴-马道克斯关联图有更好的准确度, 但吉利兰法的准确度通常也能使人满意, 而且吉利兰关联更便于计算机计算。

2.2.4 进料位置

简捷计算中, 进料位置通常由芬斯克 (Fenske) 方程或寇克勃来德 (Kirkbridge) 方程确定。

(1) 芬斯克方程

将芬斯克方程用于提馏段, 有

$$S_{m,s} = \frac{\ln \left(\left(\frac{x_{FLK}}{x_{FHK}} \right) \left(\frac{x_{W,HK}}{x_{W,LK}} \right) \right)}{\ln \alpha_S} \quad (2-29)$$

式中 α_S ——提馏段的平均相对挥发度；

$S_{m,s}$ ——提馏段的最少平衡级数；

x_{FLK} ——进料液相中轻关键组分的摩尔分数；

x_{FHK} ——进料液相中重关键组分的摩尔分数。

提馏段的平衡级数 S_s 由下式计算

$$S_s = S_{m,s} \left(\frac{S}{S_m} \right) \quad (2-30)$$

(2) 寇克勃来德经验式

寇克勃来德经验式为

$$\frac{S_R}{S_S} = \left(\frac{z_{HK}}{z_{LK}} \left(\frac{x_{W,LK}}{x_{D,HK}} \right)^2 \frac{D}{W} \right)^{0.206} \quad (2-31)$$

式中 S_R ——精馏段平衡级数；

S_S ——提馏段平衡级数， $S = S_R + S_S$ 。

Akashah 等^[11]提出了寇克勃来德的修正式如下

$$S_{R,a} = S_{R,k} - 0.5 \lg S \quad (2-32)$$

式中 $S_{R,a}$ ——修正后的精馏段平衡级数；

$S_{R,k}$ ——用寇克勃来德关联式计算的精馏段平衡级数。

2.2.5 塔顶冷凝器及塔底再沸器热负荷

(1) 冷凝器热负荷 Q_C

对塔顶冷凝器进行热量衡算，可得冷凝器热负荷 Q_C ：

$$Q_C = RD(H_{Vd} - h_L) + D(H_{Vd} - h_d) \quad (2-33a)$$

式中 R ——回流比；

D ——馏出液量；

H_{Vd} ——塔顶汽相焓；

h_L ——回流液焓；

h_d ——塔顶产品焓。

若塔顶为全凝器，并且采用热回流，则式 (2-33a) 可简化为

$$Q_C = (R + 1)D(H_{Vd} - h_d) = (R + 1)D\gamma_d \quad (2-33b)$$

式中 γ_d ——馏出液的汽化潜热。

若塔顶为分凝器（塔顶汽相采出，液相回流），则式 (2-33a) 可简化为

$$Q_C = RD(H_{Vd} - h_L) \quad (2-33c)$$

(2) 再沸器热负荷 Q_r

对全塔进行热量衡算，可得再沸器热负荷

$$Q_r = Q_C + Dh_d + Wh_w - Fh_F \quad (2-34)$$

式中 h_w ——釜液焓；
 h_F ——进料焓；
 W ——釜液的流量；
 F ——进料流量。

与本书配套的软件包 BIPTCHEM 中，含有多组分精馏的简捷计算，可用于烃类溶液的简捷计算。

例 2.6 脱 C_4 塔进料流量与组成如表 2-6 所示，塔顶压力 400kPa，泡点进料。要求塔顶馏出液中 C_5 摩尔含量不大于 0.5%，塔底釜液中 C_4 摩尔含量不大于 1.3%。试用 BIPTCHEM 软件进行简捷计算。

表 2-6 脱 C_4 塔进料流量与组成

序号	组 分	进料摩尔百分数	序号	组 分	进料摩尔百分数
1	C_3	0.2	9	C_6	0.27
2	丁二烯	26.88	10	苯	12.53
3	1-丁烯	0.06	11	C_7	4.03
4	异丁烯	0.11	12	甲苯	1.52
5	顺-2-丁烯	13.53	13	C_8	1.21
6	反-2-丁烯	16.98	14	C_9	0.06
7	丁 烷	1.81	合计		100.0
8	C_5	20.81			

解：本题 C_5 为重关键组分。 C_4 中丁二烯含量最多，且相对挥发度又最小，故选丁二烯为轻关键组分。设馏出液中重关键组分组成为 0.6%。釜液中轻关键组分组成为 0.7%。

启动机器，进入 UCDOS 中文平台。在软件所在子目录（\BIPTCHEM）键入 BIPTCHEM，并按〈Enter〉键，BIPTCHEM 软件开始运行，几秒后将屏幕显示如下主菜单：

物性	数据处理	优化	精馏	换热器	板式塔	反应器
----	------	----	----	-----	-----	-----

用方向键（→或←）选择多组分精馏，并按〈Enter〉键，打开的多组分精馏菜单如下：

泡点、露点、闪蒸的计算 多组分精馏的简捷计算 多组分精馏的严格计算

用方向键（↑或↓）选择多组分精馏的简捷计算，并按〈Enter〉键，然后根据屏幕提示，输入：

组分数 (14)；

各组分的标号（组分标号可从第 6 章中查得）或分子式；

根据屏幕提示选择进料组成的表示方法（质量分率键入 W，摩尔分率键入 M），然后依

次输入进料中各组分的组成；

输入轻关键组分的序号 (2)，输入重关键组分的序号 (8)；

屏幕出现如下提示：

给定：

1. 塔顶轻关键组分的组成和塔底重关键组分的组成；
2. 塔顶重关键组分的摩尔分率和塔底轻关键组分的摩尔分率；
3. 塔顶轻关键组分的组成和塔底轻关键组分的组成；
4. 塔顶重关键组分的摩尔分率和塔底重关键组分的摩尔分率；
5. 塔顶轻关键组分的组成和轻关键组分的回收率；
6. 塔底重关键组分的组成和重关键组分的回收率。

选择 1—6

本题给定了 C_5 在塔顶的含量和 C_4 在塔底的含量，于是选择 2 (给定：塔顶重关键组分的摩尔分率和塔底轻关键组分的摩尔分率)，输入馏出液中重关键组分组成 (0.006)，釜液中轻关键组分组成 (0.007)。

输入以上数据后，屏幕显示出清晰分割时的塔顶、塔底组成 (见表 2-7)。

屏幕提示输入塔顶压力，在输入压力前先选择压力单位，压力单位有：atm (1atm = 101.3kPa)、at (1at = 98.1kPa)、bar (1bar = 100kPa)。选择压力单位 (如 bar) 后，输入塔顶压力 (4)，根据屏幕提示输入塔顶温度初值 (320K)，屏幕显示塔顶温度为 322.76K。输入塔底压力 (4.3，单位和塔顶压力相同)，求得塔底温度 (350.4K) 后屏幕输出非清晰分割时的塔顶、塔底组成 (见表 2-7)。

表 2-7 脱 C_4 塔简捷计算结果

序号	组分	清晰分割时的组成		非清晰分割时的组成	
		塔 顶	塔 底	塔 顶	塔 底
1	C_3	0.46	0	0.34	0
2	丁二烯	61.32	0.7	44.62	0.98
3	1-丁烯	0.07	0.05	0.1	0
4	异丁烯	15.66	11.9	22.7	0.13
5	丁烯-2-顺	19.66	14.94	28.56	0.07
6	反-2-丁烯	0.13	0.1	0.19	0
7	丁 烷	2.09	1.59	3.05	0
8	C_4	0.006	36.17	0.44	50.55
9	C_5	0	0.47	0	0.66
10	苯	0	22.05	0	30.82
11	C_6	0	7.09	0	9.91
12	甲 苯	0	2.68	0	3.74
13	C_7	0	2.13	0	2.98
14	C_8	0	0.11	0	0.15
合计				100.000	100.00

根据屏幕提示输入进料汽化分率 (泡点进料为 0) 后屏幕显示进料温度 (335K)、最小回流比 (1.05)、最少平衡级数 (11.52)，并给出回流比、平衡级数及进料位置的关系表

(如表 2-8 所示)。

表 2-8 简捷法计算得到的 C_4 精馏塔回流比与平衡级数的关系

回流比	1.1	1.15	1.2	1.26	1.31	1.36	1.42	1.47	1.52
平衡级数	35.5	31.5	29	27	25.7	24.6	23.7	22.9	22.2
进料位置 ^①	19.5	17.3	16	14.9	14.1	13.5	13	12.6	12.2

①进料位置由塔顶往下计数。

按〈Enter〉键后, 屏幕显示平衡级数随回流比的变化曲线。输入回流比和最小回流比的比值后, 屏幕显示回流比、平衡级数、精馏段理论板数。输入进料流率 (460) 后, 屏幕显示出液流率 (273kmol/h)。至此, 简捷计算结束。

计算机还将要求输入冷凝器压力 (严格计算所需), 询问是否进行严格计算 (Y/N)? 键入字母 N, 计算结束; 键入字母 Y, 进入严格计算。

由表 2-7 的非清晰分割结果可见, 馏出液中 C_5 含量为 0.4% (<0.5%), 釜液中 C_1 含量为 1.2% (<1.3%), 满足分离要求。若未能满足分离要求, 应重设塔顶馏出液中 C_5 含量及塔底釜液中丁二烯的含量, 再次进行计算, 直至满足分离要求。

2.3 多组分精馏简捷计算步骤

2.3.1 多组分精馏简捷计算步骤

多组分精馏简捷计算步骤如下:

(1) 按清晰分割物料衡算计算塔顶馏出液及塔底釜液中各组分的流率、馏出液及釜液的总流率和组成。

(2) 确定操作压力和温度 (选择适当的冷却介质及加热介质), 步骤如下:

- 选择冷却介质, 并根据所选冷却介质确定冷凝器出口物料 (塔顶产品) 温度;
- 根据冷凝器出口物料温度及组成确定冷凝器压力;
- 根据冷凝器压力及冷凝器和塔顶的相对位置估计塔顶压力;
- 根据塔顶压力及馏出液组成计算塔顶温度;
- 根据塔顶压力估计塔底压力;
- 根据塔底压力及釜液组成计算塔底温度。

(3) 按非清晰分割物料衡算重新计算馏出液和釜液的流量和组成, 若计算结果和前次计算相差较大, 则返回步骤 2, 重新计算温度与压力。

(4) 计算最小回流比 (最少平衡级数已在步骤 3 中算出), 确定回流比, 计算平衡级数及进料位置。

(5) 计算塔顶冷凝器及塔底再沸器热负荷。

2.3.2 分离序列 (塔序) 的选择

具有 C 个组分的混合物, 要用精馏的方法实行完全分离至少需要 $C-1$ 个塔, 其可能存在的分离序列有 $\{2(C-1)\}!/[C!(C-1)]$ 。

生产中的分离序列应保证产品的质量及经济效益。因此必须对可能存在的分离序列进行分析比较，从中选择最优序列。

当组分较多时，可能存在的分离序列很多。要在众多的分离序列中对每一个进行计算比较，工作量很大，而且没有必要。通常先根据经验选择几个有希望的分离序列，然后对它们进行计算、分析和比较，从中选择最优序列。选择分离序列的经验如下：

(1) 顺序分离的原则

顺序分离是按产品相对挥发度的大小，由轻至重依次从塔顶馏出。由最小回流比的计算式可知，塔顶增加非关键组分，必定导致最小回流比的增加，这使得塔顶冷凝器和塔釜再沸器的热负荷增加。因此，采用顺序分离的原则可以减少塔内的蒸气量及冷凝器和再沸器的热负荷。

(2) 难分离的组分放到最后分离

若关键组分之间的相对挥发度很小，或分离要求很高，则分离就比较困难。这一对组分应放到最后分离。

精馏塔中汽、液相流量越大，所需分离功越大；塔顶、塔釜温差越大，分离功越大。当关键组分挥发度很接近时，回流比大（汽、液相流量大）。此时，如果塔内不存在非关键组分，可使塔内保持尽可能小的温差及汽、液相流量。因此，若关键组分之间相对挥发度很小，应放到最后分离。

如果分离要求高，则需要的级数多。此时如果存在非关键组分，势必增加塔径。因此，分离要求高的组分应放到最后分离。

综上所述，难分离的组分应放到精馏塔系的最后分离。

(3) 馏出液量和釜液量应尽量接近

如果馏出液量比釜液量少得多，则精馏段的液汽比（ V/L ）接近于1，推动力大；同样，如果釜液量比馏出液量少得多，则提馏段的液汽比（ V/L ）接近于1，推动力大。过程的推动力大，则不可逆性大，有效能损失大（见第5章）。因而，馏出液量和釜液量要大致相等。

(4) 热敏性物质优先分离

热敏性物质对温度比较敏感，优先分离可以减少受热次数，改善产品质量。

(5) 腐蚀性物质优先分离

腐蚀性物质优先分离减少对设备的腐蚀。

2.3.3 侧线采出

当产品不需要很纯时，可以考虑侧线采出。

侧线采出的产品不可能是纯组分。进料板以上的侧线采出中必定含有最轻组分；进料板以下的侧线采出中必定含有最重组分。

通常采用侧线以除去少量轻组分和重组分。如可以通过侧线采出除去少量的轻组分或重组分，以改善塔顶（或塔底）的产品质量；若侧线产品是主要产品，则可从塔顶（或塔底）除去少量最轻组分（或最重组分），以提高侧线产品的质量。

参 考 文 献

1. Kister H Z. Distillation Design. New York: McGraw - Gill, 1992
2. Chien H Y. Chem Eng Sci. 28, 1967, 1973
3. Bolles W L (Monsanto Company, St. Louis). Private Communication, May 1991
4. Douglas J M. Hydro. Proc, 1978, 57 (2): 155
5. Chien H Y. AIChEJ. 1978, 24 (4): 606
6. King C J. Separation Processes. 2d ed. New York: McGraw - Hill, 1980
7. Fair J R, Bolles W L. Chem. Eng. 1968, 4 (22): 156
8. Eduljee H E. Hydrocarb Proc. 1975, 54 (9): 120
9. Molokanov Y K, Korablina T P, Mazurina N I., Nikiforov G A., Int. Chem Eng. 1972, 12 (2): 209
10. Akashah S A, Erbar J H, Maddox R N, Chem Eng Commun. 1979, 3: 461

第3章 多组分精馏的严格计算

简捷法具有快速、方便的优点,但计算结果不够准确,而且无法得到每一块塔板的组成和温度。严格计算数学模型严谨,计算结果可靠,可同时求出每一理论板上的汽、液相组成,流率和温度。随着电子计算机的普及,多组分精馏的严格计算得到了飞速的发展和广泛的应用。

3.1 多级平衡分离的工作方程

3.1.1 模型塔

为适应各种不同操作状况的计算,采用图3-1所示的通用模型塔。模型塔中共有 S 个平衡级,级序自上而下,塔顶冷凝器为第一级,任一平衡级级序为 j ,塔底再沸器为第 S 级。汽、液两相呈稳态逆流,离开每一级的两相都达到了平衡,且不存在化学反应。

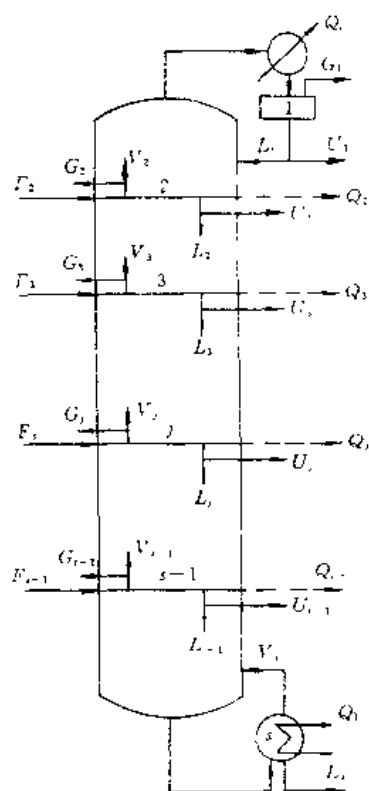


图3-1 通用精馏塔模型

塔中任一平衡级的模型如图3-2所示。假定每一级都有一股进料 F_j , 一股汽相侧线采出 G_j 和一股液相侧线采出 U_j (F_j 、 G_j 和 U_j 分别表示进料、侧线汽相采出和液相侧线采出的流率), 并通过换热器取出热量 Q_j 。其它符号表示如下:

V ——离开平衡级的汽相摩尔流率;

L ——离开平衡级的液相摩尔流率;

y, x ——汽、液相的摩尔组成;

z ——进料的摩尔组成;

H, h ——汽、液相的摩尔焓;

h_F ——进料摩尔焓;

T, P ——温度和压力。

下标:

j ——平衡级序;

i ——组分序。

实际塔中不存在的量, 计算时可取其为零。

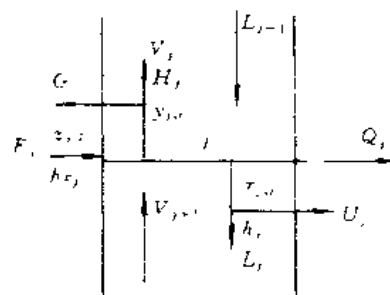


图3-2 平衡级模型

3.1.2 工作方程

对于图3-1所示的模型塔,若组分数为 C ,在稳定操作时可用以下一组基本方程来描述:

(1) 物料衡算方程——M 方程

对第 1 级、第 j 级 ($2 \leq j \leq S-1$) 及第 S 级, 分别做组分 i ($1 \leq i \leq C$) 的物料衡算, 其物料衡算式为:

$$\begin{cases} V_2 y_{2,i} = G_1 y_{1,i} + (L_1 + U_1) x_{1,i} \\ L_{j-1} x_{j-1,i} + V_{j+1} y_{j+1,i} + F_j z_{j,i} = (V_j + G_j) y_{j,i} + (L_j + U_j) x_{j,i} \\ L_{S-1} x_{S-1,i} = V_S y_{S,i} + L_S x_{S,i} \end{cases} \quad (3-1)$$

每一级可列出 C 个组分的物料衡算式 (或者 $C-1$ 个组分的物料衡算式和 1 个总物料衡算式, 总计仍然是 C 个物料衡算方程式), 全塔 S 个平衡级, 共有 $S \cdot C$ 个物料衡算方程。

(2) 相平衡方程——E 方程

离开任一平衡级的汽、液两相是平衡的, 其组成满足相平衡方程。对任一组分 i 的相平衡方程为

$$y_{j,i} = K_{j,i} x_{j,i} \quad (1 \leq j \leq S, 1 \leq i \leq C) \quad (3-2)$$

式中 $K_{j,i}$ 为组分 i 在第 j 级的平衡常数。

每一平衡级有 C 个相平衡方程, 全塔 S 个平衡级, 共有 $S \times C$ 个相平衡方程。

(3) 热量衡算方程——H 方程

对第 1 级、第 j 级 ($2 \leq j \leq S-1$) 及第 S 级分别做热量衡算, 有

$$\begin{cases} V_2 H_2 = G_1 H_1 + (L_1 + U_1) h_1 + Q_1 \\ V_{j+1} H_{j+1} + L_{j-1} h_{j-1} + F_j h_{Fj} = (V_j + G_j) H_j + (L_j + U_j) h_j + Q_j \\ L_{S-1} h_{S-1} = V_S H_S + L_S h_S + Q_S \end{cases} \quad (3-3)$$

每一级可列出一个热衡算式, 全塔 S 个平衡级, 共有 S 个衡算式。

(4) 总和方程——S 方程

对任一平衡级 j , 汽、液相组成应满足总和方程, 即

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^C x_{j,i} = 1 \\ \sum_{i=1}^C y_{j,i} = 1 \end{cases} \quad (1 \leq j \leq S, 1 \leq i \leq C) \quad (3-4a)$$

总和方程也可以用流率的形式表示, 即

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^C L_{j,i} = L_j \\ \sum_{i=1}^C V_{j,i} = V_j \end{cases} \quad (1 \leq j \leq S, 1 \leq i \leq C) \quad (3-4b)$$

每一级有两个总和方程, 全塔 S 个平衡级, 共有 $2S$ 个总和方程。

总和方程以组成的形式给出时, 各组分组成之和应等于 1, 所以式 (3-4a) 又可称为归一方程。

上述 M、E、H 和 S 方程所组成的方程组称为 MESH 方程组, 该方程组共有 $S(2C+3)$ 个方程。

3.1.3 多级平衡分离的计算方法简介

所谓多级平衡分离的严格计算就是联解 MESH 方程组, 求得能同时满足该方程组的组

成断面 $x_{j,i}$ ($y_{j,i}$), 温度断面 T_j , 和流率断面 V_j (L_j)。多级分离计算的方法多种多样, 按求解目的分, 有设计型计算和操作型计算; 按求解方法和步骤分, 有逐级计算法和矩阵法两大类。设计型计算 (需要设计一个新塔) 通常规定了分离要求, 需要确定平衡级数; 而操作型计算 (塔已经存在) 知道平衡级数, 需要确定分离所能达到的程度。

MESH 方程组中, 方程数目很多, 而且为高度的非线性方程, 到目前为止还无法用解析法求解, 需通过迭代求解。通常是将 $S(2C+3)$ 个方程分为若干个组, 分组求解。由于分组方法和步骤的不同, 便形成了不同的方法。

在 60 年代之前, 严格计算也是用手工进行的。即使对于一个小塔, 手工进行的严格计算通常也需要几天甚至几周才能完成。当时对严格计算的要求是计算方法简单, 计算工作量小。后来出现的逐级计算法适应了这一要求, 因而曾广泛地应用于精馏计算中。

所谓逐级计算就是把物料衡算方程和相平衡方程合成一组, 然后按级分组求解, 逐级求得组成断面。比流量法和流量平衡法为逐级计算法中两种最主要的方法, 为多组分精馏的严格计算做出了很大的贡献。

逐级计算法是从塔的两头 (塔顶和塔釜) 开始算起, 通过反复迭代逐级求得各级的组成。对于多组分精馏, 由于塔顶和塔釜的组成在计算之前尚未完全确定, 因此需要预先估计各组分在塔顶和塔釜的组成。由于非关键重组分在塔顶含量接近于零, 而非关键轻组分塔釜的含量接近于零, 因此很难估计这些组分在塔顶和塔釜的组成。此外, 逐级计算法基本上不适于复杂塔的计算。由于计算机的飞速发展, 已经研制和开发出了许多更好的严格计算法及程序, 逐级计算法目前已很少采用, 当前普遍采用的严格计算法是矩阵法。因此, 当前所说的严格计算法通常是指矩阵法。

矩阵法是将方程分类组合, 选择某些方程和变量作线性化处理 (由此矩阵法又称线性化法), 然后用迭代法求解。

严格计算法 (矩阵法) 基本上可分为四大类^[1]: 泡点露点法 (BP 法)、流率总和法 (SR 法)、2N 牛顿-拉夫森 (2N Newton-Raphson) 法和通用牛顿-拉夫森法, 即同时收敛法 (SC 法)。

泡点露点法 (BP 法)^[2]得名于该法的温度断面是直接通过泡点方程或露点方程求解而得, 流率总和法 (SR 法)^[3,4]得名于总流率是由组分流率加和, 2N 牛顿-拉夫森法得名是用牛顿-拉夫森法从 2N 个总和方程及热衡算方程所组成的方程组中求解温度断面和流率断面 (2N 个变量)^[5,6,7]。这三种方法都需分步求解, 而且都是先由物料衡算方程和相平衡方程所组成的方程组中解得组成断面 $x_{j,i}$ (或 $y_{j,i}$)。同时收敛法 (SC 法)^[8,9]是由 MESH 方程组同时求解组成断面、温度断面和流率断面。

SC 法所要计算的偏导数很多, 计算工作量大、占用内存单元极多、对初值要求苛刻, 但它收敛迅速、适用范围广, 对于各种多级平衡分离问题 (无论是精馏、吸收、解吸、萃取问题, 或是吸收-精馏问题; 也不管是非理想程度不大的体系, 或是非理想程度很大的体系) 几乎都能使用。SC 法通常用于高度非理想系的分离计算。对于非理想程度不大的物系, 目前常采用 BP 法、SR 法或 2N 牛顿-拉夫森法计算。

由物料衡算方程和相平衡方程所组成的方程组称为 M-E 方程, BP 法、SR 法和 2N 牛顿-拉夫森法都是先由 M-E 方程解得组成断面 $x_{j,i}$ (或 $y_{j,i}$), 然后再用 S 方程和 H 方程求解温度断面和流率断面。BP 法用 S 方程求解温度, 用 H 方程求解流率; SR 法用 S 方程求解流率, H 方程求解温度; 2N 牛顿-拉夫森法联解 S 方程和 H 方程, 同时求得温度和流

率。BP 法有算法简单、占用内存单元少和对初值要求不高的优点，但趋近于解时收敛缓慢。SR 法具有 BP 法同样的优点，但级数较多时收敛不稳定。2N 牛顿-拉夫森法具有收敛速度快、稳定性好、适用范围广的优点，但它的计算工作量大、占用内存单元多、对初值要求高。BP 法适用于窄沸程物系的精馏计算，SR 法适用于吸收、解吸及萃取的计算，2N 牛顿-拉夫森法几乎适用于各种多级平衡分离问题（精馏、吸收、解吸、萃取及吸收精馏等），但对非理想性很强的物系可能不收敛。

当前流行的矩阵法基本上属于操作型计算。对于设计型问题，用矩阵法计算时可化为操作型问题来求解。

除了上面介绍的四种基本的严格算法（泡点露点法、流率总和法、2N 牛顿-拉夫森法和通用牛顿-拉夫森法）之外，还有内-外法、松弛法、速率法。

在前面所提到的四大类严格算法中，在迭代计算的每一次循环中平衡常数和焓均采用严谨的数学模型进行计算，迭代变量相互之间影响强烈，对某些物系，可能不能收敛。内-外法具有完全不同的迭代变量组，它在内循环中采用简单的数学模型来计算平衡常数和焓，并用其参数作为迭代变量。由于这些变量相互之间没有影响，且对温度和流率的变化不敏感，使得内循环十分良好。在外循环中，根据严谨的数学模型计算平衡常数和焓值，并根据计算值调整其用于内循环中的模型。对于各种物系，内-外法几乎都能稳定地收敛。当前，它已被运用于 ASPEN 等大型软件中。

内-外法^[10,11]因其有收敛快、稳定性好及使用范围广泛的优点，正以强健的势头发展，已成为当前最为流行的严格算法之一，并大有取代 BP 法、SR 法及 2N Newton-Rapson 法的趋势。

松弛法^[12]仿照精馏塔开车过程的由不稳态趋向于稳态的进程来求解。它对初值要求不高、稳定性好，但由于收敛极为缓慢，一般不用于常规计算。

3.2 泡点、露点法求解精馏问题

3.2.1 设计变量

在计算前需要指定的变量称为设计变量。一般对于给定的方程组，若指定的量（设计变量）过多，方程组无解；若指定的量过少，方程组又将出现无穷多组解。因而，在精馏的计算中，如何确定设计变量的问题就显得十分重要。确定设计变量的第一步是正确确定设计变量的数目；第二步是选择适宜的变量作为设计变量；最后是给定设计变量的具体数值。

在操作型计算中，普通精馏塔的设计变量如表 3-1 所示。

表 3-1 中的 C 为组分数， S 为全塔平衡级数，系统压力为 S 个是指每一平衡级都给定一个压力。

普通精馏塔定义为只有一股进料，除塔顶、塔釜两个产品采出外无侧线产品采出，且除塔顶冷凝器和塔底再沸器外没有中间冷凝器和中间再沸器的精馏塔。实际生产中的精馏塔可能不只一股进料，也可能具有侧线采出或中间换热器。这种具有多股进料、侧线采出或中间换热器的精馏塔称为复杂精馏塔。

在复杂精馏塔的计算中，对于每一股进料，均应给定进料位置及温度、压力、流率和组成；每一股侧线应给定侧线采出位置及采出量；每一中间换热器都应给定换热器位置及取热

量（取热为正，供热为负）。复杂精馏塔的设计变量如表 3-2 所示。

表 3-1 普通精馏塔的设计变量

序号	设计变量名称	数目
1	全塔平衡级数	1
2	进料位置	1
3	馏出液流率	1
4	回流比	1
5	进料温度、压力、流率和组成	$C+2$
6	系统压力	S

表 3-2 复杂精馏塔的设计变量

序号	设计变量名称
1	全塔平衡级数
2	馏出液流率
3	回流比
4	各侧线采出位置及流率
5	各中间换热器位置及取热量或供热量
6	各进料位置、流率、温度、压力和组成
7	系统压力

3.2.2 托马斯 (Thomas) 法解三对角矩阵方程求组成断面

(1) M 方程与 E 方程的合并和简化

将式 (3-2) 代入式 (3-1)，消去 y 后可导得

$$\begin{cases} -(G_1 K_{1,i} + L_1 + U_1)x_{1,i} + V_2 K_{2,i} x_{2,i} = 0 \\ L_{j-1} x_{j-1,i} - [(V_j + G_j) K_{j,i} + L_j + U_j] x_{j,i} + V_{j+1} K_{j+1,i} x_{j+1,i} = -F_j z_{j,i} \\ L_{S-1} x_{S-1,i} - (V_S K_{S,i} + L_S) x_{S,i} = 0 \end{cases} \quad (3-5a)$$

令

$$\begin{cases} A_j = L_{j-1} & 2 \leq j \leq S \\ B_j = -[(V_j + G_j) K_{j,i} + L_j + U_j] & 1 \leq j \leq S \\ C_j = V_{j+1} K_{j+1,i} & 1 \leq j \leq S-1 \\ D_j = -F_j z_{j,i} & 1 \leq j \leq S \end{cases} \quad (3-6)$$

则式 (3-5a) 可写为

$$\begin{cases} B_1 x_{1,i} + C_1 x_{2,i} = D_1 \\ A_j x_{j-1,i} + B_j x_{j,i} + C_j x_{j+1,i} = D_j \\ A_S x_{S-1,i} + B_S x_{S,i} = D_S \end{cases} \quad (3-5b)$$

方程 (3-5b) 也可用矩阵方程表示，即

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & & & \\ A_2 & B_2 & C_2 & & \\ & \dots & \dots & \dots & \\ & & A_j & B_j & C_j \\ & & & \dots & \dots & \dots \\ & & & & A_{S-1} & B_{S-1} & C_{S-1} \\ & & & & & A_S & B_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1,i} \\ x_{2,i} \\ \vdots \\ x_{j,i} \\ \vdots \\ x_{S-1,i} \\ x_{S,i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ \vdots \\ D_j \\ \vdots \\ D_{S-1} \\ D_S \end{bmatrix} \quad (3-5c)$$

(2) 托马斯法解三对角矩阵方程

进料流率 F_j 和组成 $z_{j,i}$ 、侧线采出流率 G_j 和 U_j 通常已作为设计变量给定。当各级的气相流率一经给定，液相流率可由物料衡算方程式 (3-12b) 求得。若再给定各级、各组分时平衡常数 $K_{j,i}$ ，则方程式 (3-5c) 中的 A_j 、 B_j 、 C_j 及 D_j 均为常数，且其系数矩阵为三

对角矩阵, 因此该方程又称三对角矩阵方程。

对每一组分都可列出一个三对角矩阵方程, 对含有 C 个组分的系统可列出 C 个三对角矩阵方程。对每一组分分别求解, 即可求得各级各组分的组成 $x_{j,i}$ 。

托马斯法采用高斯消元法解三对角矩阵方程^[2,13], 解法如下:

矩阵方程式 (3-5c) 可写成以下增广矩阵

$$\left[\begin{array}{cccccc|c} B_1 & C_1 & & & & & D_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 & & & & D_2 \\ & \dots & \dots & \dots & & & \vdots \\ & & & A_j & B_j & C_j & D_j \\ & & & & \dots & \dots & \vdots \\ & & & & & A_{S-1} & B_{S-1} & C_{S-1} & D_{S-1} \\ & & & & & & A_S & B_S & D_S \end{array} \right] \quad (3-7)$$

用高斯消去法, 上述矩阵可变至以下形式

$$\left[\begin{array}{cccccc|c} 1 & m_1 & & & & & r_1 \\ & 1 & m_2 & & & & r_2 \\ & & \dots & \dots & \dots & & \vdots \\ & & & & 1 & m_j & r_j \\ & & & & \dots & \dots & \vdots \\ & & & & & 1 & m_{S-1} & r_{S-1} \\ & & & & & & 1 & r_S \end{array} \right] \quad (3-8)$$

其中

$$\begin{cases} m_1 = \frac{C_1}{B_1} & r_1 = \frac{D_1}{B_1} \\ m_j = \frac{C_j}{B_j - A_j m_{j-1}} & 2 \leq j \leq S-1 \\ r_j = \frac{D_j - A_j r_{j-1}}{B_j - A_j m_{j-1}} & 2 \leq j \leq S \end{cases} \quad (3-9)$$

由式 (3-7), 可得

$$\begin{cases} x_{S,i} = r_S \\ x_{j,i} = r_j - m_j x_{j+1,i} & S-1 \geq j \geq 1 \end{cases} \quad (3-10)$$

在给定 T_j 、 V_j 的初值之后, 可由 T_j 求得 $K_{j,i}$, 由 V_j 求得 L_j , 即可用托马斯法解三对角矩阵方程, 求得组成断面。托马斯解三对角矩阵方程的流程图如图 3-3 所示。

3.2.3 泡点 (露点) 法求温度断面

精馏塔中的温度主要取决于组成, 汽、液相流率主要取决于热量衡算。因此在解 H 方程和 S 方程以求温度断面 T_j 和流率断面 V_j 、 L_j 时, 采用 S 方程和 T_j 匹配的求解方法, 即泡点露点法 (BP 法)^[14]。

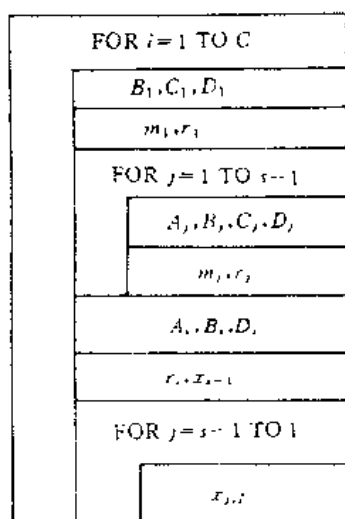


图 3-3 求组成断面流程图

由式 (3-4a) 可求得

$$\sum_{i=1}^C K_{j,i} x_{j,i} - 1 = 0$$

$$\sum_{i=1}^C \frac{y_{j,i}}{K_{j,i}} - 1 = 0$$

上述方程分别为泡点方程和露点方程, 在求得 $x_{j,i}$ 或 $y_{j,i}$ 后即可用泡点方程或露点方程求得各级温度 T_j 。

值得注意的是由三对角矩阵解得的组成断面 $x_{j,i}$ 或 $y_{j,i}$ 在收敛之前并不满足归一方程, 即 $\sum_{i=1}^C x_{j,i} \neq 1$, $\sum_{i=1}^C y_{j,i} \neq 1$ 。若用这样的 $x_{j,i}$ 或 $y_{j,i}$ 所求得的 T_j 将失去物理意义, 且不易收敛。因此求温度断面 T_j 之前必须对 $x_{j,i}$ 或 $y_{j,i}$ 进行圆整, 使之满足归一方程。简单圆整可按式 (3-11) 进行。

$$\begin{cases} x_{j,i} = \frac{x_{j,i}}{\sum_{i=1}^C x_{j,i}} \\ y_{j,i} = \frac{y_{j,i}}{\sum_{i=1}^C y_{j,i}} \end{cases} \quad (3-11)$$

3.2.4 热量衡算方程求流率断面

对任一平衡级的总物料衡算有

$$L_j + U_j = L_{j-1} + V_{j+1} + F_j - (V_j + G_j) \quad (3-12a)$$

将式 (3-12a) 代入热衡算式式 (3-3), 整理后有

$$V_{j+1} = \frac{(V_j + G_j)(H_j - h_j) + L_{j-1}(h_j - h_{j-1}) - F_j(h_{Fi} - h_j) + Q_j}{H_{j+1} - h_j} \quad (3-13)$$

在求得组成断面及温度断面之后, 即可计算各平衡级的汽、液相焓, 然后由式 (3-13) 求得汽相流率。液相流率由物料衡算得到, 将式 (3-12a) 改写, 有

$$L_j = L_{j-1} + V_{j+1} + F_j - (V_j + G_j) - U_j \quad (3-12b)$$

由式 (3-13) 和式 (3-12b), 即可由上而下求得流率断面 V_j 、 L_j 。

3.2.5 BP 法的计算步骤和流程图

(1) 计算步骤 (图 3-4)

- ① 输入基础数据和设计变量。
- ② 计算各进料焓, 计算 $L_1 = RD$, $V_2 = (R+1)D$, 全塔物料衡算计算 W (即 L_S)。
- ③ 设 T_j 、 V_j 初值 (由简捷计算得到), 并由给定的初值求 $K_{j,i}$ 及 L_j 。
- ④ 托马斯法解三对角矩阵, 求组成断面 $x_{j,i}$ (或 $y_{j,i}$)。
- ⑤ 圆整组成断面 $x_{j,i}$ (或 $y_{j,i}$)。
- ⑥ 泡点方程 (或露点方程) 求 T_j 。

⑦焓方程和物料衡算方程求 V_j 和 L_j 。

⑧判断是否收敛，判别式为式 (3-14) 至 (3-16)，若能同时满足其中的两个式子，则认为收敛，至步骤 9；否则，返回步骤 4。

⑨由式 (3-17) 和式 (3-18) 分别计算冷凝器热负荷和再沸器热负荷（冷凝器热负荷 Q_C 和再沸器热负荷 Q_R 可分别由 H 方程求得）。

⑩输出计算结果。

(2) 收敛判别式

通常精馏计算中所用的收敛判别式有以下三个：

$$\Delta x = \frac{\sum_{i=1}^S \left| \sum_{j=1}^C x_{j,i} - 1 \right|}{S} \leq \epsilon_x \quad (3-14)$$

$$\Delta T = \frac{\sum_{k=1}^S \left[(T_i)_{k+1} - (T_j)_k \right]^2}{S} \leq \epsilon_T \quad (3-15)$$

$$\Delta V = \frac{\sum_{k=1}^S \left| 1 - (V_i)_k / (V_j)_{k+1} \right|}{S} \leq \epsilon_V \quad (3-16)$$

当满足其中两个时，认为收敛。式 (3-14) 至 (3-16) 中， Δx 、 ΔT 、 ΔV 分别为第 k 次迭代和第 $k+1$ 次迭代的 x 、 T 、 V 的平均偏差，式中下标 k 为迭代序。通常可取 $\Delta x \leq 0.0001$ ， $\Delta T \leq 0.01 \sim 0.001$ ， $\Delta V \leq 0.001 \sim 0.0001$ 。

(3) 冷凝器和再沸器热负荷

收敛之后，冷凝器的热负荷可由第一平衡级的热衡算得到，即

$$Q_C = Q_1 = V_2 H_2 - G_1 H_1 - (L_1 + U_1) h_1 \quad (3-17)$$

再沸器的热负荷由塔釜热量衡算得出，即

$$Q_R = -Q_S = V_S H_S + L_S h_S - L_{S-1} h_{S-1} \quad (3-18)$$

3.3 Kb 法计算泡点温度

用 BP 法求精馏问题时，温度断面由 S 方程（即泡点方程或露点方程）计算。采用严谨的数学模型计算汽液平衡常数时，S 方程为高度的非线性方程，用迭代法求解虽可获得较精确的结果，但消耗机时较长。在精馏计算中，用迭代法进行泡点计算远比解三对角矩阵及焓方程耗时多，为加速计算，缩短机时，采用直接、不迭代的计算方法具有很大的吸引力。Kb 法就是这样一种方法。

3.3.1 Kb 法求温度^[14,15]

将式

$$\sum_{i=1}^C K_{j,i} x_{j,i} = 1$$

除以基准组分的平衡常数，可得

$$\sum a_{j,i} x_{j,i} = 1/K_{j,b} \quad (3-19)$$

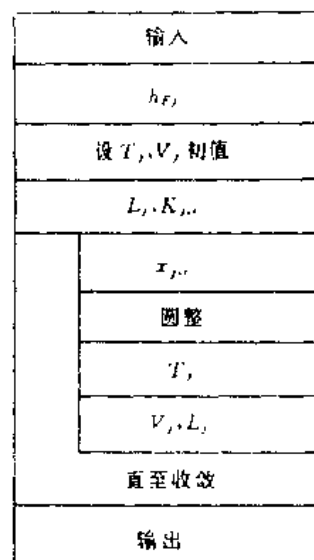


图 3-4 BP 法计算精馏流程图

$$\alpha_{j,i} = K_{j,i}/K_{jb}$$

式中 $\alpha_{j,i}$ ——组分 i 在第 j 平衡级的相对挥发度；

K_{jb} ——基准组分在 j 级的平衡常数。

一般来说，平衡常数对温度非常敏感，而相对挥发度随温度的变化却不大。而且，第 k 次迭代和第 $k+1$ 次迭代的温度非常接近。因而，可以认为

$$(\alpha_{j,i})_{k+1} = (\alpha_{j,i})_k \quad (3-20)$$

式中下标 k 为迭代序。

由式 (3-20) 及 (3-19) 可得

$$(K_{jb})_{k+1} = \frac{(K_{jb})_k}{\sum (K_{j,i})_k (x_{j,i})_{k+1}} \quad (3-21)$$

由 k 次迭代基准组分的平衡常数 $(K_{jb})_k$ 及 $k+1$ 次迭代的组成 $(x_{j,i})_{k+1}$ ，即可由式 (3-21) 求得 $k+1$ 次迭代基准组分的平衡常数 $(K_{jb})_{k+1}$ 。

$\ln K$ 与 $1/T$ 近乎直线关系，因而 K_{jb} 和 T_j 可采用这样一种函数形式

$$\ln K_{jb} = \alpha_j - b_j/T_j \quad (3-22)$$

式中 α_j 和 b_j 为常数。式 (3-22) 又可写成

$$T_j = \frac{b_j}{\alpha_j - \ln K_{jb}} \quad (3-23)$$

在求得 $k+1$ 次迭代的基准组分平衡常数 $(K_{j,b})_{k+1}$ 之后，用式 (3-23) 即可求得 $k+1$ 次迭代的温度 $(T_j)_{k+1}$ 。

由式 (3-21) 及 (3-23) 可以看出，Kb 法得到的温度是一个近似的，而不是完全收敛的温度（实际上，迭代法求得的温度也只是收敛到一定精度的温度），但最终将在某种程度上收敛到一组正确的温度。

Kb 法求温度避免了迭代计算，大大地缩短了机时。对表 3-3 所示的精馏塔的计算，迭代法求温度和 Kb 法温度的比较见表 3-4。用迭代法求温度时完成精馏计算经 41 次迭代，耗时 212min (APPLE-Ⅱ 机，下同)。用 Kb 法求温度时迭代次数为 43 次，耗时 87min，约为迭代法的 41%。由此可见，Kb 法是相当令人满意的。

表 3-3 C₄ 精馏塔的设计变量

序号	组 分	摩尔流率/(kmol/h)	全塔理论板数	15
1	异丁烯	0.23	进料位置	8(由上往下)
2	1-丁烯	0.12	馏出液流率	75.8kmol/h
3	正丁烷	14.37	回流比	2.5
4	反-2-丁烯	34.65	进料温度	71℃(液相)
5	顺-2-丁烯	27.63	冷凝器压力	608kPa
6	C ₃	23.00	塔顶压力	638kPa
合 计		100.00	每个理论板压降	930Pa

表 3-4 表 3-3 所示精馏塔的计算比较

计算方法	迭代次数	消耗机时/min	收敛判据
直接迭代法 ^①	41	212	$\Delta x \leq 0.0001$ Δx 按式(3-14)计算
Kb 法 ^②	43	87	$\Delta T \leq 0.001$ ΔT 按式(3-15)计算
θ 法 + Kb 法 ^③	6	14	

① Thomas 法求组成断面、简单法圆整、迭代法解泡点方程求温度断面。

② Thomas 法求组成断面、简单法圆整、Kb 法解泡点方程求温度断面。

③ Thomas 法求组成断面、 θ 法圆整、Kb 法解泡点方程求温度断面。

3.3.2 基准组分的选择及常数 a_j 和 b_j 的计算

(1) 基准组分的选择

基准组分原则上可选体系中的任一组分，也可选一体系中不存在的虚拟组分为基准组分^[9]。选体系中的组分为基准组分时，通常选重关键组分；若选虚拟组分为基准组分时，基准组分的平衡常数由式(3-24)产生^[15]。

$$\ln K_{jb} = \sum_{i=1}^C w_i \ln K_{j,i} \quad (3-24)$$

式中 w_i 由式(3-25)计算。

$$\left\{ \begin{array}{l} w_i = \frac{t_i}{\sum_{k=1}^C t_k} \\ t_i = y_{j,i} \frac{d(\ln K_{j,i})}{d(1/T_j)} \end{array} \right. \quad (3-25)$$

(2) 常数 a_j 和 b_j 的计算

根据新求得的组成 $x_{j,i}$ 、 $y_{j,i}$ 及第 k 次迭代的温度 $(T_j)_k$ ，用严谨的数学模型分别计算出基准组分在 $(T_j)_k + \Delta T_k$ 和 $(T_j)_k - \Delta T_k$ 温度下的平衡常数，然后将所求得的两组 K_{jb} 和 T_j 数据代入式(3-22)，即可求得常数 a_j 和 b_j 。第 k 次迭代 ($k > 1$) 的 ΔT_k 按式

$$\Delta T_k = (T_j)_k - (T_j)_{k-1} \quad (3-26)$$

计算。在第一次迭代时，可以假定一个 ΔT_k ，但其值不应大于 15~30K。显然，随着迭代次数的增加， ΔT_k 的值减小，在收敛时接近于 0。

3.4 θ 法加速收敛

由三对角矩阵求得的组成断面 $x_{j,i}$ (或 $y_{j,i}$) 在收敛之前并不满足归一方程，用这样的组成断面求得的温度断面 T_j 没有物理意义，且不易收敛。因此求温度之前必须先对组成断面进行圆整。然而，简单圆整后的组成断面 $x_{j,i}$ 虽然满足归一方程，却不满足物料衡算方程。这导致 BP 法计算收敛缓慢，尤其是要求计算精度较高时，迭代次数过多，消耗机时较长。一个正确的组成，既应满足归一方程，又能满足物料衡算方程。为此，Holland 提出了 θ 法圆整^[6]，使圆整之后的组成断面既满足归一方程，又满足物料衡算方程，大大提高收敛的通度和稳定性。BP 法加 θ 法是计算精馏问题的最快的方法之一^[16,17]，它对几乎所有的窄沸程和中沸程物系的精馏问题都是收敛的。

3.4.1 普通精馏塔的 θ 法收敛

和前面提到的普通精馏塔不同, 本节所说的普通精馏塔可以有一股以上的进料及中间换热器, 但只能有塔顶、塔底两股产品采出。即没有侧线采出的精馏塔称为普通精馏。

(1) θ 函数

圆整后的组成应满足归一方程及物料衡算方程, 对普通精馏塔, 可写为

$$\sum_{i=1}^c (x_{di})_{CO} = 1 \quad (3-27)$$

$$D(x_{di})_{CO} + W(x_{wi})_{CO} = \sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i} \quad (3-28)$$

式中下标 CO 表示圆整后的值。

式 (3-28) 可改写为

$$(x_{di})_{CO} = \frac{\sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i}}{D + W \left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{CO}} \quad (3-29)$$

令

$$\left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{CO} = \theta \left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{Ca} \quad (3-30)$$

则式 (3-29) 可写成

$$(x_{di})_{CO} = \frac{\sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i}}{D + W \theta \left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{Ca}} \quad (3-31)$$

式中 x_{di} ——馏出液中组分 i 的摩尔分率;

x_{wi} ——釜液中组分 i 的摩尔分率;

$f_{j,i}$ ——第 j 平衡级的进料中, 组分 i 的摩尔分率;

D ——馏出液的摩尔流率;

W ——釜液摩尔流率;

θ ——乘因子;

下标 Ca 表示由三对角矩阵计算的值。

将式 (3-31) 代入 (3-27), 有

$$\sum_{i=1}^c \frac{\sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i}}{D + W \theta \left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{Ca}} - 1 = 0 \quad (3-32)$$

由三对角矩阵解得组成断面之后, 方程式 (3-32) 中只有一个未知量 θ , 由该方程即可解得 θ 。

令

$$f(\theta) = \sum_{i=1}^C \frac{\sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i}}{D + W\theta \left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{Ca}} - 1 \quad (3-33)$$

函数 $f(\theta)$ 的图形如图 3-5 所示。由图可看出, 从 $\theta = 0$ 开始, 用牛顿迭代法可迅速地收敛于使 $f(\theta) = 0$ 的正根。

函数 $f(\theta)$ 的一阶导函数如式 (3-34) 所示。

$$f'(\theta) = - \sum_{i=1}^C \frac{W \left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{Ca} \sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i}}{\left[D + W\theta \left(\frac{x_{wi}}{x_{di}} \right)_{Ca} \right]^2} \quad (3-34)$$

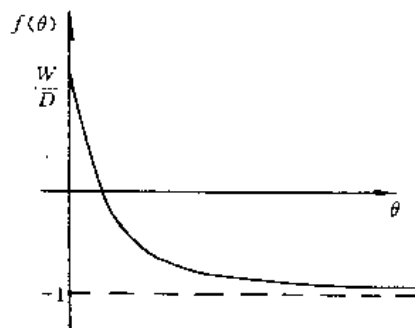


图 3-5 函数 $f(\theta)$ 的图形

(2) 各级汽、液相组成的圆整

由式 (3-33) 解出 θ 值之后, 代入式 (3-31), 可求得能同时满足物料衡算方程和总和方程的组成 $(x_{di})_{CO}$ 。

令

$$\left(\frac{x_{j,i}}{x_{di}} \right)_{CO} = \eta \left(\frac{x_{j,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} \quad (3-35)$$

式中 η 为乘因子。将式 (3-35) 改写为

$$(x_{j,i})_{CO} = \eta \left(\frac{x_{j,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} (x_{di})_{CO} \quad (3-36)$$

因 $\sum_{i=1}^C (x_{j,i})_{CO} = 1$, 则由式 (3-36) 可得

$$(x_{j,i})_{CO} = \frac{\eta \left(\frac{x_{j,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} (x_{di})_{CO}}{\sum_{i=1}^C \eta \left(\frac{x_{j,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} (x_{di})_{CO}} = \frac{\left(\frac{x_{j,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} (x_{di})_{CO}}{\sum_{i=1}^C \left(\frac{x_{j,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} (x_{di})_{CO}} \quad (3-37a)$$

令

$$\beta_i = \frac{(x_{di})_{CO}}{(x_{di})_{Ca}} \quad (3-38)$$

则式 (3-37a) 可写为

$$(x_{j,i})_{CO} = \frac{(x_{j,i})_{Ca} \beta_i}{\sum_{i=1}^C (x_{j,i})_{Ca} \beta_i} \quad (3-37b)$$

由式 (3-37b) 圆整得到的 $x_{j,i}$ 既能满足物料衡算方程, 又能满足总和方程。用同样的方法, 可得汽相组成的圆整式 (3-39)。

$$(y_{j,i})_{CO} = \frac{(y_{j,i})_{Ca} \beta_i}{\sum_{i=1}^C (y_{j,i})_{Ca} \beta_i} \quad (3-39)$$

(3) 存在着单相重组分时的 θ 法收敛

所谓单相重组分是指很难挥发的组分。当组分的平衡常数 K 很小, 它在塔顶馏出液中

的含量极小 ($x_d \rightarrow 0$), 只能出现在塔底釜液中, 因而称之为单相重组分。当系统中存在着单相重组分时, 由于 $x_d \rightarrow 0$, θ 法收敛将会出现数学上的困难。

将式 (3-32) 改写

$$\sum_{i=1}^C \frac{(x_{di})_{Ca} \sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i}}{D(x_{di})_{Ca} + W\theta(x_{wi})_{Ca}} - 1 = 0 \quad (3-40)$$

令

$$\beta_i = \frac{\sum_{j=2}^{S-1} f_{j,i}}{D(x_{di})_{Ca} + W\theta(x_{wi})_{Ca}} \quad (3-41)$$

则有

$$(x_{di})_{CO} = \beta_i (x_{di})_{Ca} \quad (3-42)$$

相应的 $f(\theta)$ 函数可表示为

$$\sum_{i=1}^C \beta_i (x_{di})_{Ca} - 1 = 0 \quad (3-43)$$

由式 (3-41) 及 (3-43) 求 θ , 可避免由于 $x_d \rightarrow 0$ 而出现的数学上的困难。

采用 θ 法圆整取代简单圆整, 极大地加快了收敛速度, 如表 3-4 所列的精馏计算, 采用 θ 法加 Kb 计算, 迭代次数仅为 6 次, 消耗机时 14min。

3.4.2 复杂精馏塔的 θ 法收敛

θ 法不仅适用于普通精馏塔, 也适用于复杂精馏塔。为了说明 θ 法对复杂精馏塔的应用, 考虑图 3-6 所示的带有两个侧线采出的复杂精馏塔。

由表 3-2 可知, 图 3-6 所示的复杂精馏塔的设计变量有: 各进料组成、进料位置、全塔平衡级数、馏出液流量、回流比、侧线采出 U_k 和 G_n 的流量及位置。

对全塔进行组分的物料衡算有:

$$\sum_{j=2}^{S-1} F_j Z_{j,i} = Dx_{di} + Wx_{S,i} + U_{k,i}x_{k,i} + G_{n,i}y_{n,i} \quad (3-44)$$

图 3-6 两个侧线的精馏塔

塔顶产品和侧线产品的总和方程可写为

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^C x_{di} - 1 = 0 \\ \sum_{i=1}^C x_{k,i} - 1 = 0 \\ \sum_{i=1}^C y_{n,i} - 1 = 0 \end{cases} \quad (3-45)$$

对于正确的组成应满足物料衡算方程和总和方程, 为此对复杂塔提出 θ 法收敛的关联

如下:

令

$$\begin{cases} \left(\frac{x_{S,i}}{x_{di}} \right)_{CO} = \theta_0 \left(\frac{x_{S,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} \\ \left(\frac{x_{k,i}}{x_{di}} \right)_{CO} = \theta_1 \left(\frac{x_{k,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} \\ \left(\frac{y_{n,i}}{x_{di}} \right)_{CO} = \theta_2 \left(\frac{y_{n,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} \end{cases} \quad (3-46)$$

式中 $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ ——乘因子。

将式 (3-44) 改写并加下标 CO, 可得:

$$\begin{aligned} (x_{di})_{CO} &= \frac{\sum_{j=2}^{S-1} F_j Z_{j,i}}{D + W \left(\frac{x_{S,i}}{x_{di}} \right)_{CO} + U_k \left(\frac{x_{k,i}}{x_{di}} \right)_{CO} + G_n \left(\frac{x_{n,i}}{x_{di}} \right)_{CO}} \\ &= \frac{\sum_{j=2}^{S-1} F_j Z_{j,i}}{D + W \theta_0 \left(\frac{x_{S,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} + U_k \theta_1 \left(\frac{x_{k,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} + G_n \theta_2 \left(\frac{x_{n,i}}{x_{di}} \right)_{Ca}} \end{aligned} \quad (3-47)$$

为避免 $(x_{di})_{Ca}$ 过小而造成的困难, 采用与普通精馏塔类似的办法, 将 $(x_{di})_{CO}$ 表示为:

$$(x_{di})_{CO} = \beta_i (x_{di})_{Ca} \quad (3-48)$$

将式 (3-45) 与 (3-44) 比较, 可得

$$\beta_i = \frac{\sum_{j=2}^{S-1} F_j Z_{j,i}}{D + W \theta_0 \left(\frac{x_{S,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} + U_k \theta_1 \left(\frac{x_{k,i}}{x_{di}} \right)_{Ca} + G_n \theta_2 \left(\frac{x_{n,i}}{x_{di}} \right)_{Ca}} \quad (3-49)$$

由式 (3-45) 及式 (3-43), 可求得

$$\begin{cases} (x_{S,i})_{CO} = \theta_0 (x_{S,i})_{Ca} \beta_i \\ (x_{k,i})_{CO} = \theta_1 (x_{k,i})_{Ca} \beta_i \\ (y_{n,i})_{CO} = \theta_2 (y_{n,i})_{Ca} \beta_i \end{cases} \quad (3-50)$$

为满足加和方程, 可求得 f 函数如下:

$$\begin{cases} f_1(\theta_0, \theta_1, \theta_2) = \sum_{i=1}^C x_{di} - 1 = 0 \\ f_2(\theta_0, \theta_1, \theta_2) = \sum_{i=1}^C x_{k,i} - 1 = 0 \\ f_3(\theta_0, \theta_1, \theta_2) = \sum_{i=1}^C y_{n,i} - 1 = 0 \end{cases} \quad (3-51)$$

用牛顿-拉夫森法解方程组 (3-51), 即可求得 $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ 。各级液相组成用式 (3-37b) 圆整, 汽相组成按式 (3-39) 圆整, 但这里的 β_i 用式 (3-49) 计算。

在与本书配套的 BIPTCHEM 软件包中, 精馏的严格计算就是采用 BP 法加 θ 法的计算方法计算的。该软件可用于实际精馏塔的计算, 使用说明见第六章。

例 3.1 C_4 精馏塔进料为 70°C 的液相, 组成如表 3-5 所示, 流量 93kmol/h 。全塔 15 块理论板数 (不包括塔顶冷凝器和塔底再沸器), 塔顶往下第 8 块理论板进料。塔顶全凝器, 馏出液量为 70.5kmol/h 。冷凝器压力 607.8kPa , 塔顶压力 638.2kPa , 每一理论板压降 933Pa 。试用 BIPTCHEM 软件进行严格计算。

表 3-5 C_4 精馏塔进料组成

序 号	1	2	3	4	5	6	合 计
组 分	$i\text{-C}_4$	1-C_4	$n\text{-C}_4$	反-2- C_4	顺-2- C_4	C_5	
摩尔分数	0.0023	0.0012	0.1437	0.3465	0.2763	0.2300	1.0000

解: 运行 BIPTCHEM 软件, 打开多组分精馏主菜单, 选择多组分精馏的严格计算, 并按〈Enter〉键, 屏幕显示:

键盘输入还是磁盘输入? (K/D) -

选择键盘输入 (按 K 键) 后, 屏幕显示:

组分数: -

键入 6, 并按〈Enter〉键, 屏幕显示:

是否正确? (Y/N) -

按 Y 键 (正确)。屏幕显示:

数据库中有 624 中物质, 请输入各组分的标号或分子式!

序号 分子式 名称

1

键入 C_4H_{10} , 并按〈Enter〉键, 屏幕变为:

数据库中有 624 中物质, 请输入各组分的标号或分子式!

序号 分子式 名称

1 C_4H_{10}

正丁烷
异丁烷
Exit

用方向键 (↓ 或 ↑) 选择异丁烷, 并按〈Enter〉键, 第 1 组分即告输入完毕。如此反复, 依次输入第 2 至第 6 组分, 即输入 1-丁烯、正丁烷、2-反丁烯、顺-2-丁烯和 C_5 (可选择正戊烷)。输入完各组分后, 屏幕显示:

塔顶冷凝器是全凝器/分凝器? (U/G)

按字母键 U (全凝器)。屏幕又显示:

请选择压力单位

1. kg/cm^2
2. atm
3. bar

用方向键 (↓ 或 ↑) 选择 bar ($1\text{bar}=100\text{kPa}$), 并按〈Enter〉键, 屏幕接着显示:

平衡级数		
回流罐压力(bar)		
塔顶压力(bar)		
每一平衡级压降(mmHg)		
侧线位置(从冷凝器往下数)		
进料数目		

在表格中，从上至下分别填入 17、6.078、6.382、7、0、1 后，屏幕又显示：

平衡级数	17	17
回流罐压力(bar)	6.078	6.078
塔顶压力(bar)	6.382	6.382
每一平衡级压降(mmHg)	7	7
侧线位置(从冷凝器往下数)	0	0
进料数目	1	1

是否正确？(Y/N)

键入字母键 Y (正确)、用同样方法，填入屏幕中出现的表格。填好后的各表格如下：

进料位置	9	9
进料温度(K)	243	243
进料液化分率	1	1
进料流率(mol/h)	93	93

各组分的摩尔分率(或摩尔流率)

C4H10	0.0023	0.0023
i-C4H8	0.0012	0.0012
n-C4H10	0.1437	0.1437
i-C4H8	0.5465	0.5465
n-C4H8	0.2763	0.2763
C5H12	0.2300	0.2300

塔顶采出流率(kmol/h)	70.5	70.5
侧线采出流率(kmol/h)	0	0
回流比	2.5	2.5
塔顶温度初值(K)	330	330
塔底温度初值(K)	365	365

输入完以上表格后, 计算机询问:

有中间换热器吗? (Y/N)

键入 N (没有)。接着又问:

要打印吗? (Y/N)

若计算机连接有打印机, 且需要打印, 则键入 Y; 否则, 键入 N。

接着屏幕显示:

状态方程法 多方程法

用方向键 (→或←) 选择多方程法 (本例题也可选用状态方程法, 请读者自行试验), 按 \Enter) 键后, 打开多方程法的菜单如下:

Chao-Seader 法
UNIFAC 法
Wilson 法

选择 Chao-Seader 法 (烃类溶液用 Chao-Seader 法或状态方程法可获得满意的效果) 后, 屏幕显示:

计算温度用 Kb 法还是迭代法? (K/N)

键入 K (选择 Kb 法) 后计算机即进行计算。计算结束后从屏幕输出 (若连接有打印机, 且选择打印时, 也将从打印机中输出) 以下计算结果:

级序	温度 [K]	汽相流率 [kmol/h]	液相流率 [kmol/h]
1	332.53	0	176.25
2	332.82	246.75	176.28
3	332.97	246.78	176.03
4	333.17	246.53	175.66
5	333.47	246.17	175.06
6	333.98	245.57	174.07
7	334.82	244.56	172.49
8	336.18	242.96	170.15
9	338.23	240.55	311.68
10	339.64	289.25	308.08
11	342.35	285.60	302.41
12	346.93	279.67	295.3
13	353.34	272.72	289.16
14	360.42	266.44	285.71
15	366.55	263.14	285.22
16	370.93	262.67	286.02
17	373.64	263.48	22.5

	进料[kmol/h]	塔顶[kmol/h]	侧线[kmol/h]	塔釜[kmol/h]
1	0.2139	0.2139	0	9.91e-5
2	0.1116	0.11135	0	2.5e-4
3	13.3641	13.2485	0	0.1156
4	32.2245	31.8024	0	0.4221
5	25.6959	25.0469	0	0.6490
6	21.39	0.0770	0	21.313
Σ	93	70.5	0	22.5
	进料[kg/h]	塔顶[kg/h]	侧线[kg/h]	塔釜[kg/h]
1	12.43	12.42	0	0.01
2	6.26	6.25	0	0.01
3	776.76	770.04	0	6.72
4	1808.02	1784.34	0	23.68
5	1411.72	1405.31	0	36.41
6	1543.29	5.56	0	1537.73
Σ	5588.48	3983.92	0	1604.56

	x_d	x_u	x_w
1	0.0030		0
2	0.0016		0
3	0.1879		0.0051
4	0.4511		0.0188
5	0.3553		0.0288
6	0.0011		0.9472
Σ	1.0000		1.000

以上数据输出完了之后（每屏之间按“C”键继续）屏幕显示：

若要显示某一平衡级组成，请输入平衡级序号 -

（若级序为 0，则退出）

输入 0 后，屏幕接着显示：

若要显示汽、液相组成随塔高的变化，请输入组分序号 -

（若组分序为 0，则退出）

输入 5，屏幕显示第 5 组分（即顺-2-丁烯）的汽、液相组成随塔高的变化（纵坐标为塔高，横坐标为组成）图。输入 0，屏幕显示塔内温度随塔高的变化（纵坐标为塔高，横坐标为温度）图，并提示：按 C 键继续。按字母键 C，屏幕显示汽、液相流率随塔高的变化（纵坐标为塔高。横坐标为流率）图，按字母键 C，结束并退出多组分精馏的严格计算。

如果在计算机启动后，执行过 GRAPHCS 指令（DOS 外部命令），且打印机的驱动程序正确，则屏幕显示的各种变化图可从打印机输出。

多组分精馏的严格计算完成之后，计算机自动将主要计算结果存入 KBTHS.DAT 文件，将冷凝器计算所需的输入数据存入 CONDEN.DAT 文件，将再沸器计算所需的输入数据存入 REBOI.DAT 文件（以上三个数据文件均为循序文件）。在新塔计算之后，文件中原有数

据即被新塔数据所代替。若在计算冷凝器时已有 CONDEN.DAT 文件 (计算再沸器时已有 REBOIL.DAT 文件), 则输入数据时可采用磁盘输入, 大大简化了输入过程。因此, 在严格计算结束之后, 若不立即进行冷凝器和再沸器的计算, 可将 CONDEN.DAT 文件和 REBOIL.DAT 文件拷出, 以便在以后计算该塔的冷凝器和再沸器之前拷回硬盘, 方便输入。

例 3.2 醋酸甲酯-氯仿-苯常压精馏塔, 处理量 100 kmol/h, 料液含醋酸甲酯 35% (摩尔, 下同)、氯仿 18%、苯 47%, 温度 35℃。全塔 23 块理论板 (不包括塔顶冷凝器和塔底再沸器), 由上往下第 14 块理论板进料。馏出液流率为 53kmol/h, 回流比 4。回流罐压力 100kPa, 塔顶压力 110kPa, 每一理论板压降 933Pa (7mmHg)。试用 BIPTCHEM 软件进行严格计算。

解: 由于醋酸甲酯-氯仿-苯体系为非理想溶液, 汽-液相平衡常数的计算中不能用状态方程法和多方程法中的 Chao-Seader 法计算, 本例分别用 Wilson 法和 UNIFAC 法进行计算。

(1) Wilson 法

运行 BIPTCHEM 软件, 选择多组分精馏的严格计算, 根据屏幕提示, 用和例 3.1 相同的方法和步骤, 输入平衡级数等有关数据。除了选用多方程法中的 Wilson 法进行相平衡计算外, 其它过程基本和例 3.1 相同。计算结果见表 3-6 至表 3-9。

(2) UNIFAC 法

上述计算完成之后, 再次选择多组分精馏的严格计算, 在屏幕显示:

键盘输入还是磁盘输入? (K/D) -

按 D 键 (选择磁盘输入, 因为在前面计算中所输入的数据已经自动存在磁盘的 KBTH.DAT 文件中)。除了选用多方程法中的 UNIFAC 法进行相平衡计算外, 其它过程和前相同。计算结果见表 3-6 至表 3-9。

表 3-6 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔的温度断面和流率断面

级序	温度/K		汽相流率/(kmol/h)		液相流率/(kmol/h)	
	Wilson	UNIFAC	Wilson	UNIFAC	Wilson	UNIFAC
1	334.8	335.2	0	0	212	212
2	338.9	339.3	265	265	215.1	215.3
3	340.0	340.4	268.1	268.3	215.4	215.8
4	340.9	341.2	268.4	268.8	215.4	215.9
5	341.8	341.8	268.4	269.0	215.3	215.9
6	342.6	342.4	268.3	269.0	215.0	215.7
7	343.4	342.9	268.0	268.9	214.7	215.5
8	344.2	343.4	267.7	268.8	214.4	215.3
9	345.0	344.0	267.3	268.5	214.0	215.3
10	345.9	344.6	267.0	268.3	213.6	215.0
11	346.7	345.2	266.6	268.0	213.3	214.7
12	347.6	345.9	266.3	267.6	213.0	214.3
13	348.3	346.6	266.0	267.3	212.7	213.9

续表

级序	温度/K		汽相流率/(kmol/h)		液相流率/(kmol/h)	
	Wilson	UNIFAC	Wilson	UNIFAC	Wilson	UNIFAC
14	349.1	347.4	265.7	266.9	212.5	213.6
15	349.8	348.2	265.5	266.5	330.8	331.7
16	351.1	349.4	283.8	284.6	331.0	332.04
17	352.5	350.8	284.0	284.9	331.1	332.1
18	353.9	352.3	284.1	285.0	331.2	332.1
19	355.4	353.9	284.2	285.0	331.3	332.2
20	356.8	355.6	284.3	285.1	331.5	332.3
21	358.0	357.0	284.5	285.2	331.7	332.5
22	359.0	358.3	284.7	285.4	331.9	332.6
23	359.9	359.3	285.0	285.6	332.2	332.8
24	360.7	360.2	285.2	285.7	332.4	332.9
25	361.3	360.9	285.4	285.9	47	47

表 3-7 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔的物料衡算表(kmol/h)

序号	组 分	进料	塔顶馏出液		塔底釜液	
			Wilson	UNIFAC	Wilson	UNIFAC
1	醋酸甲酯	35	34.90	34.95	0.10	0.05
2	氯 仿	18	16.18	15.10	1.82	2.90
3	苯	47	1.92	2.95	45.08	44.05
合 计		100	53.0	53.0	47.0	47.0

表 3-8 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔的产品组成(摩尔百分数)

序号	组 分	塔顶馏出液		塔底釜液	
		Wilson	UNIFAC	Wilson	UNIFAC
1	醋酸甲酯	65.84	65.95	0.22	0.10
2	氯 仿	30.53	30.53	3.87	6.17
3	苯	3.63	3.62	95.91	93.73
合 计		100.00	100.00	100.00	100.00

表 3-9 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔严格计算的比较

项 目	Wilson 法	UNIFAC 法
迭代次数	12	14
冷凝器热负荷/kW	2230	2232
再沸器热负荷/kW	2385	2387

3.5 多组分精馏的分析

3.5.1 压力对精馏过程的影响及选择

温度和压力是精馏过程的两个极其重要的操作条件，而它们又互为关联、密不可分。在确定精馏塔的操作温度和压力时，应充分考虑两者之间的关系及影响。

压力增大带来的有利影响^[18]

压力增大，精馏塔的温度相应升高，这给精馏塔带来以下有利影响：

(1) 压力增大使馏出液沸点升高，这便于使用较为便宜的冷却介质，或在使用同样的冷却介质的前提下可减少塔顶冷凝器的传热面积；

(2) 对于减压塔，压力增大使真空度减小，因此可减少设备费和能耗；

(3) 在真空操作时，压力增大使气体密度增加，这可使处理能力增加，或在同样处理能力的前提下使塔径减小；

(4) 在深冷分离的精馏塔中，压力增大引起温度的升高，因此允许使用较便宜的钢材；

(5) 压力增大，气体体积减小，可以减小蒸气管线和阀门的尺寸；

(6) 对于减压塔，真空度的减小减少了空气的漏入，因此也减少了潜在的危险（对易燃、易爆物料）。

压力增大带来的不利影响

压力增大，也带来以下不利影响：

(1) 压力增大，温度升高，使相对挥发度减小，这增加了分离的困难，使得回流比、平衡级数及再沸器和冷凝器的热负荷增加。

(2) 压力增加使塔底温度上升，这可能会引起塔内物料的聚合和分解。

(3) 压力大于 700kPa 时，增加压力将使壁厚增加，使设备费增加。压力小于 700kPa 时，对壁厚没有明显影响。

(4) 压力增加使再沸器温度上升，这可能需要更加昂贵的加热介质，或者需要增大再沸器的传热面积。

(5) 对于加压塔，增大压力泄漏的可能性增大，这将引起物料的损失及环境的污染，并对操作人员造成损害。

压力的确定

确定精馏塔的压力时应综合考虑以上有利和不利影响，权衡利弊，选择适当的压力。通常选择和确定压力的原则为：

(1) 应尽可能地采用常压精馏。若采用常压精馏时塔底温度过高（温度过高可能引起物料的聚合或分解，或没有适当的加热介质可以选用），应考虑减压精馏。若采用常压精馏时塔顶温度过低（温度过低将给塔顶蒸气的冷凝带来困难），应考虑加压精馏。

(2) 对于减压精馏，在满足塔底安全温度（物料没有明显的聚合或分解、有适当的加热介质及传热温差）的前提下，压力要尽可能的高。

(3) 对于加压精馏，最方便、最经济的冷却介质是水或空气，在保证塔顶蒸气能安全冷凝的前提下，压力要尽可能的低。

(4) 对于液化气的精馏，塔顶可采用致冷剂冷却，这里主要是权衡了压力增大使塔顶温

度升高可以使用便宜的冷却介质及相对挥发度的减小给分离带来困难的利弊的结果。

3.5.2 回流比的影响

在精馏操作中，回流比对产品质量及成本有着极其重要的影响，因此在设计和操作中，回流比是一个极其重要的参数。

对产品质量的影响

对于一个已经存在的精馏装置，随着回流比的增大，在通常情况下产品质量提高（塔顶馏出液中轻组分浓度增大，塔底釜液中重组分浓度增大）。但由于随着回流比的增大，塔内汽、液负荷增大，当汽、液负荷增大到超出正常操作范围时，可能出现不正常的操作，其结果导致塔板效率下降，产品质量随之下降。

对设备费的影响

对于一个准备新建的精馏装置，随着回流比的增大，平衡级数减少，塔高降低。但随着塔内汽、液相负荷增大，塔径及冷凝器、再沸器的面积随之增大。在回流比稍大于最小回流比时，随着回流比的增大，塔高迅速减小，而塔径的增大不是很明显，因此设备费下降。随着回流比的增大，塔高的变化减缓，而塔径的增大加快。当塔高降低而引起的设备费减少和塔径的增大而引起的设备费上升相抵消时，设备费最低。随后，随着回流比的加大，塔径的增大起着支配作用，设备费上升。回流比和设备费的关系的关系如图 3-7 所示。

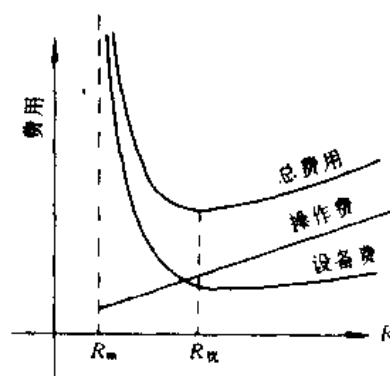


图 3-7 费用与回流比的关系

对操作费及总费用的影响

随着回流比的上升，冷凝器与再沸器的热负荷增大，操作费增加。精馏操作的总费用包括设备费和操作费。因此，对于一个准备新建的塔，随着回流比的增大，总费用先是下降，但它有一个最低点，过了最低点之后随着回流比的增大总费用回升（参见图 3-7）。对于一个已经存在的塔，总费用总是随着回流比的增大而增大。

最优回流比和操作回流比

总费用最低这一点的回流比称为最优回流比。设备的材料及能源的价格对最优回流比有很大的影响。设备使用贵重的材料制造时，最优回流比离最小回流比较远，而能源价格较高时，最优回流比往最小回流比靠近。

最为经济的操作回流比应是最优回流比。当回流比和最小回流比的比值 $(R/R_{\min}) = 1.11 \sim 1.24$ 范围时，总费用变化不大，因此回流比通常在 $(1.11 \sim 1.24)$ 范围之内。

操作回流比可通过严格的计算及进行经济评价之后得到，在精馏设计中，通常根据经验确定，为 $(1.2 \sim 2)$ 倍的最小回流比。当设备材料为碳钢或不锈钢时，主要取决于冷却介质和加热介质。

- (1) 用水或空气作为冷却介质时，取 $R = (1.2 \sim 1.3) R_{\min}^{(19,20)}$ ；
- (2) 用致冷剂冷却时，取 $R = (1.1 \sim 1.2) R_{\min}^{(19,21)}$ ；
- (3) 再沸器中加入的热量来自于工艺流体的废热时，取 $R = (1.4 \sim 1.5) R_{\min}$ ，甚至可选更大的回流比⁽¹⁾。

设备材料相对更为昂贵时，回流比应适当取大一些。此外，若平衡数据不可靠时，由于

平衡数据的不可靠而使设计回流比接近于（或小于）最小回流比，使精馏在高能耗下操作（甚至无法操作），为避免这种情况，设计时回流比应取大值。

3.5.3 进料位置的影响

在平衡级数、回流比、产品采出量和进料流量、组成及状态给定之后，存在着一个最佳进料位置，在此位置进料，产品质量最好。若进料偏离最佳进料位置，无论是偏上或偏下，塔顶和塔底的产品质量都将下降（读者可通过自行分析或严格计算验证）。

最佳进料位置可通过严格计算得到，简捷计算可用芬斯克方程或寇克勃来德方程计算，但这只是一个近似值。

例 3.3 试用 BIPTCHEM 软件对例 2.6 的脱 C_4 精馏塔进行严格计算，以确定塔压、理论板数、进料位置及回流比。

解：由例 2.6 可知，进料温度 335K，进料流率 460kmol/h，塔顶馏出液为 273kmol/h。当回流比为 1.26 时平衡级数为 27（包括塔底再沸器，但不包括塔顶冷凝器），进料位置为由上往下第 15 理论板。塔顶温度 323K，塔底温度 350K。本例严格计算在例 2.6 简捷计算的基础上进行，并以简捷计算结果为初值。

(1) 确定适宜进料位置

运行 BIPTCHEM 软件，选择多组分精馏的严格计算，用键盘输入：组分数 14，进料组分及其组成如表 2-6 所示，回流罐压力 380kPa、塔顶压力 400kPa、每一理论板压降 933Pa (7mmHg)，处理量 460kmol/h、塔顶馏出液 273kmol/h，回流比 1.26，全塔平衡级数 28（包括塔顶冷凝器和塔底再沸器）进料，位置：第 16 个平衡级（塔顶冷凝器为第 1 平衡级）。计算结果：塔顶馏出液中 C_5 摩尔含量为 0.65%，塔底釜液中 C_4 摩尔含量为 1.4%。

用以下方法调整进料位置，而不改变其它参数：退出 BIPTCHEM，用 DOS 的 EDIT 命令编辑 KBTH.DAT 文件（精馏严格计算的输入数据存在该文件中），将其中的 16（比较前面的输入数据和文件中的数据，不难发现此数据为进料位置）改成 17，退出编辑程序 EDIT。重新运行 BIPTCHEM 软件，选择多组分精馏的严格计算，采用磁盘输入。计算结果：塔顶馏出液中 C_5 摩尔含量为 0.58%，塔底釜液中 C_4 摩尔含量为 1.38%。

用同样的方法，再次调整进料位置进行计算。不同进料位置下塔顶馏出液中 C_5 摩尔含量和塔底釜液中 C_4 摩尔含量如表 3-10 所示。

表 3-10 不同进料位置下馏出液中 C_5 摩尔含量和釜液中 C_4 摩尔含量

进料位置	15	16	17	18	19
馏出液中 C_5 摩尔百分含量	0.78	0.65	0.58	0.584	0.67
釜液中 C_4 摩尔百分含量	1.67	1.4	1.38	1.39	1.51

由表 3-10 可见，在第 17 个平衡级进料时，塔顶、塔底产品质量最好。因此，由冷凝器往下第 17 个平衡级（若不算冷凝器应为第 16 理论板）是适宜进料位置。

(2) 塔压的确定

保持进料状态、进料组成及流率、馏出液流率、全塔平衡级数及进料位置不变，调整塔的压力（调整冷凝器压力和塔顶压力），进行不同压力之下的严格计算。在计算中，为保证塔顶、塔底出合格产品，可调整回流比。不同压力之下的计算结果（回流比）见表 3-7。

表 3-11 不同压力下的回流比

冷凝器压力/kPa	480	430	380	330	280
塔顶压力/kPa	500	450	400	350	300
回流比	1.37	1.33	1.29	1.24	1.19
馏出液中 C_5 摩尔百分含量	0.5	0.5	0.48	0.49	0.49
釜液中 C_4 摩尔百分含量	1.28	1.27	1.24	1.25	1.25
冷凝器温度/℃	54	49.9	45.4	40.4	34.7
再沸器温度/℃	109.2	104.7	99.7	94.3	88.3

由表 3-11 可见,当冷凝器压力为 280kPa (塔顶压力 300kPa) 时,冷凝器温度为 34.7℃。当温度低于 40℃ 时,不能用水 (通常指循环水) 作冷却介质 (可用地下水,但我国水资源缺乏,尽量不用地下水),故不宜采用该压力。

当冷凝器压力大于或等于 330kPa (塔顶压力 350kPa) 时,冷凝器温度大于 40℃,可用水作冷却介质。然而,随着压力的增大,回流比增大。回流比增大,又意味着能耗的增加。如:冷凝器压力为 380kPa (塔顶压力 400kPa) 时,回流比为 1.29、再沸器热负荷为 4013kW;冷凝器压力为 480kPa (塔顶压力 500kPa) 时,回流比为 1.37、再沸器热负荷为 4261kW。冷凝器压力由 480kPa 降至 330kPa 时,再沸器热负荷可减少 6% 左右。因此,冷凝器压力选 380kPa (冷凝器温度 45℃) 较为适宜。冬季,冷凝器压力可进一步降至 330kPa,此时冷凝温度为 40.4℃。

严格计算结果:全塔平衡级数 28 (若不算塔顶冷凝器则为 27)、从冷凝器往下第 17 (从塔顶往下第 16) 平衡级进料、冷凝器压力 380kPa、塔顶压力 400kPa、冷凝器热负荷 3861kW、再沸器热负荷 4013kW,各级温度与汽、液相流率见表 3-12,物料平衡见表 3-13,塔顶、塔底产品摩尔组成见表 3-14。

表 3-12 例 3.3 中 C_4 精馏塔的温度端面和流率端面

级序	温度/K	汽相/kmol/h	液相/kmol/h	备注
1	318.6	0	352.17	冷凝器
2	320.3	625.17	350.92	
3	321.1	623.94	349.41	
4	321.6	622.44	348.16	
5	322.1	621.20	346.96	
6	322.6	620.00	345.69	
7	323.1	618.73	344.27	
8	323.6	617.30	342.69	
9	324.3	615.70	340.95	
10	325.0	613.93	339.07	
11	325.8	612.03	337.11	
12	326.6	610.04	335.09	
13	327.4	608.02	333.02	
14	328.2	605.96	330.73	

续表

级 序	温度/K	汽相/kmol/h	液相/kmol/h	备 注
15	328.9	603.70	327.38	
16	329.9	600.40	318.21	
17	332.7	591.23	774.67	进料板
18	333.5	587.67	771.98	
19	334.8	584.93	768.17	
20	336.6	581.09	763.30	
21	339.4	576.20	758.10	
22	343.1	571.01	754.16	
23	347.5	567.13	753.09	
24	351.9	566.11	754.88	
25	355.7	567.90	757.13	
26	359.0	570.13	754.27	
27	363.0	465.25	731.61	
28	372.9	544.52	187	塔 底

表 3-13 例 3.3 中 C_4 精馏塔的物料衡算表

序 号	组 分	进料/kmol/h	塔顶馏出液/kmol/h	塔底釜液/kmol/h
1	C_3	0.92	0.92	0
2	丁二烯	0.51	0.51	0
3	1-丁烯	0.28	0.28	0
4	异丁烯	123.64	121.83	1.81
5	顺-2-丁烯	8.32	8.31	0.01
6	反-2-丁烯	78.11	77.94	0.17
7	丁烷	62.23	61.89	0.34
8	C_5	95.73	1.32	94.41
9	C_6	57.64	0	57.64
10	苯	1.24	0	1.24
11	C_7	6.99	0	6.99
12	甲 苯	18.54	0	18.54
13	C_8	5.57	0	5.57
14	C_9	0.28	0	0.28
合 计		460.0	273.0	187.0

表 3-14 例 3.3 中 C₄ 精馏塔的塔顶、塔底产品摩尔组成表

序 号	组 分	进料/%	塔顶馏出液/%	塔底釜液/%
1	C ₃		0.370	0
2	丁 二 烯		0.187	0
3	1-丁烯		0.102	0
4	异丁烯		44.628	0.966
5	顺-2-丁烯		3.044	0
6	反-2-丁烯		28.550	0.091
7	丁烷		22.667	0.184
8	C ₅		0.484	50.488
9	C ₆		0	30.824
10	苯		0	0.066
11	C ₇		0	3.738
12	甲 苯		0	9.914
13	C ₈		0	2.979
14	C ₉		0	0.150
合 计		100.00	100.00	100.00

参 考 文 献

1. King C J. Separation Processes. New York: McGraw-Hill, 1980
2. Wang J C, Henke G E. Hydrocarb Proc, 1966, 45 (8): 155
3. Sujata A D. Hydrocarb Proc Pet Refiner, 1961, 40 (12): 137
4. McNeese C R. Chem Eng. Prog Sym. Series, 1962, 37 (58): 43
5. Tomich J F. Am Inst Chem Engrs J, 1970 (16): 229
6. Holland C D Fundamentals of Multicomponent Distillation. New York: McGraw-Hill, 1981
7. Orbach O, Crowe C M, Johnson A I. Chem Eng J, 1971 (3): 176
8. Naphtali L., Sandholm D S. Am Inst Chem Engrs J, 1971 (17): 148
9. Goldstein R P, Stanfield R B. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1970 (9): 78
10. Boston J F. ACS Symp, 1980, 124: 135
11. Trevino-Lozano, R A, Kisala T P, Boston J F. Comp Chem Eng, 1984 (8): 105
12. Mon H, Yamada I, Tsuiki T, Hiraoka S, J Chem Eng Japan, 1987, 20: 460
13. Boston J F, Sullivan Jr S L. Can J Chem Eng, 1972, 50: 663
14. Jelinek J. Comp Chem Eng, 1988 (12): 195
15. Russell R A. Chem Eng, 1983, 90 (20): 53
16. Billingsley D S. On the Equations of holland in the solution of problem in multicomponent Distillation. IBM J. Res Develop, 1970, 14: 33
17. Billingsley D S. A I Ch E, 1970, 16: 441
18. Kister H Z. Distillation Design. New York: McGraw-Hill, 1992
19. Frank O. Chem. Eng, 1977, 3 (14): 110
20. Thompson R E, Calo J M, Henley E J. Stagewise and Mass Transfer Operation, Vol. 2, AIChE Modular Instruction, 1981
21. McCormick J. E, and Roche E C, Schweitzer P A., etc. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. New York: McGraw-Hill, 1992

第4章 精馏设备及操作

在精馏装置的设计、改造中,当完成了工艺计算之后就需进行设备计算。精馏装置的设备包括精馏塔、再沸器、冷凝器等。本章对这些设备做一简要介绍。

4.1 塔设备

4.1.1 塔设备的分类和评价

精馏和吸收是汽(气)-液两相之间的传质,因此精馏和吸收的塔设备又称为汽(气)-液传质设备。塔设备是化学工业及石油化学工业的主要设备之一,基本上可分为两大类,即板式塔和填料塔。板式塔中,汽、液两相阶梯式接触,两相组成呈阶梯式变化。填料塔中,汽、液两相连续式接触,两相组成呈连续式变化。

塔设备的性能直接关系到产品的质量及生产能力,关系到生产装置的经济效益。对于塔设备的性能,主要从以下几个方面进行评价:

- (1) 生产能力;
- (2) 传质效率;
- (3) 操作弹性;
- (4) 阻力;
- (5) 造价、安装和检修。

4.1.2 常用塔板的类型

板式塔根据有无降液管可以分为穿流式和溢流式。溢流式塔具有传质效率高、操作弹性大的优点;穿流式塔的生产能力高于溢流式塔,但传质效率低于溢流式塔。目前生产上的板式塔大多采用溢流式塔,穿流式塔多用于传热和洗涤。下面所述的板式塔均指溢流式塔而言。

根据塔板类型,板式塔又可分为泡罩塔、浮阀塔和筛板塔等。泡罩塔操作弹性大,操作稳定,可以在汽、液流量都很小的情况下操作,在50年代之前曾得到广泛应用。但泡罩塔生产能力小、压降大、结构复杂、成本高,目前除少数特殊场合仍然使用泡罩塔板外,泡罩塔已基本被浮阀塔板和筛板塔板所取代。筛板塔有生产能力大(比泡罩大10%左右)、效率高、压降适中和成本低(筛孔塔板的成本为泡罩塔板的1/2到1/3)的优点,但容易泄漏,操作弹性较低(约2.5至3);浮阀塔有生产能力大、分离效率高、压降低(均与筛板塔相当)及操作弹性大(可高达10以上)的优点,它的成本略高于筛板塔(约高20%左右)。因此,60年代以来,筛板塔和浮阀塔是最为流行的板式塔,其中筛板塔约占25%,浮阀塔板约占70%^[1]。在我国更常使用的是浮阀塔。

4.1.3 板式塔的汽液流动和操作

1. 板式塔的汽液流动

板式塔中汽（气）、液相的总体流动是液相从上而下，汽相从下而上，汽、液两相呈逆流接触。而对于每一块塔板而言，来自上一块塔板来的液相经降液管进入塔板，横向越过塔板和出口堰，再经降液管去下一块塔板；汽相自下而上经过塔板的小孔，并以气泡的形式穿过塔板上的液层，汽、液两相呈错流接触。

2. 板式塔的操作方式

根据塔板上的汽（气）液接触情况，板式塔的操作大致可分为以下几种^[2]：鼓泡操作、细胞状泡沫操作、泡沫操作、乳化操作和喷射操作。

鼓泡操作：气体以气泡形式通过板上液层，汽速较低时，气泡数量较少，板上汽液两相呈鼓泡接触状态。鼓泡操作时，板上液体主要以清液层形式存在，液层内气泡数量少，液层表面清晰，液相为连续相，汽相为分散相，传质面积为气泡的表面积。由于液层内气泡数量少，传质面积小；气泡之间很少相互合并和破裂，气泡表面湍流程度较低，传质系数小。因此，鼓泡接触时传质效率很低。对于空气和水系统，当气速大于 0.5m/s 时几乎不会出现鼓泡操作状态^[3]。工业生产中出现鼓泡操作的可能性很小。

细胞状泡沫操作：细胞状泡沫操作时，泡沫呈细胞状。细胞状泡沫是很稳定的泡沫，气泡在塔板的小孔中生成并完整地上升至泡沫顶部，液体在气泡之间形成很薄的液膜，液层表面仍然非常清晰^[4]。由于小塔的壁面可保持泡沫的稳定，细胞状泡沫操作可出现在低汽速的小塔中，但它在工业生产塔中，不是很普遍（若在试验装置中出现细胞状泡沫操作，在工业放大时需要小心）。

泡沫操作：随着气速的增加，气泡数量增加。当气泡数量很多时，气泡连成一片，而且气泡之间不断地发生合并与破裂，板上大部分液体只能以液膜形式存在于气泡之间，气体和液体形成泡沫，这种汽液操作状况称为泡沫操作。泡沫操作时虽然液相仍为连续相，汽相为分散相，但由于气泡数量多，传质面积大。由于气泡的不断合并和破裂，液膜湍动剧烈，传质系数大。因此，泡沫操作时传质效率高。泡沫操作在精馏操作中非常普遍，且它的水力学同经典的水力学模型也相当吻合。

乳化操作：在液相负荷高而气相负荷相对较低时，由于高速液体对气泡的剪切作用和离开小孔气体的喷射作用，气泡被破碎成许多细小的气泡同液相混合而成乳状液。在工业生产中，乳化操作存在于高压和液相流量大的操作过程中。乳化操作也非常接近于经典的水力学模型。

喷射状操作：当汽相负荷很大而液相负荷相对较低时，穿过液层的气体可将液体破裂成许多大小不等的雾状液滴，并把它们抛向塔板上方的空间，被喷射出去的液滴落回塔板之后被气流再次的喷射出去。这种操作状况称为喷射操作。在上面所述的四种操作状况中，液相为连续相，汽相为分散相；而喷射操作正好相反，汽相为连续相，液相为分散相。喷射操作时汽液两相的接触面积为液滴的表面积，由于液滴的多次形成和合并，使液滴表面不断地更新，传质速率很大。

在工业生产装置中，实际操作状况随汽、液负荷的变化如图 4-1 所示。由于鼓泡操作和细胞状操作在实际装置中不是很普遍，本章将不再讨论。

3. 影响板式塔操作的因素

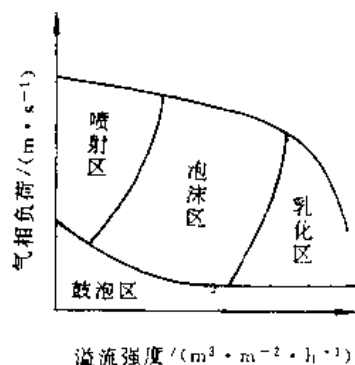


图 4-1 气、液接触区域

塔压的影响

在减压塔中，由于气速高、液相流量低，通常处于喷射操作状态；如果液相流量大，也可能处于泡沫操作状态。真空塔中出现乳化操作的可能性很小。

在高压塔（压力大于 1400kPa）中，由于气速低、液相流量高，通常处于乳化操作状态；如果液相负荷低，也可能处于泡沫操作状态。高压塔中出现喷射操作的可能性也很小。

在常压或低压精馏塔（压力小于 700kPa）中，有可能处于泡沫操作状态，根据汽、液相流量的大小，也有可能处于喷射操作或乳化操作状态。

液汽比的影响

由图 4-1 可见，液汽比大趋向于乳化操作，液汽比小趋向于喷射操作。通常，精馏段的液相负荷小、汽相负荷相对较大，因此精馏段趋向于喷射操作；而提馏段的液相负荷大、汽相负荷相对较小，使得提馏段趋向于乳化操作。

塔径的影响

在液汽比和泛点率一定的条件下，汽、液相流量随着塔径的平方而增加，汽相的流通面积也随塔径的平方而增加，因此塔径增加时汽相负荷不变；然而液相流通面积仅和堰长成正比，也就是说液相流通面积和塔径成正比，因此塔径增加时溢流强度（单位堰长的液流量）增大。总而言之，塔径增加时汽相负荷不变，而溢流强度增大。由图 4-1 可见，塔径增大，操作点向右移动，趋向于乳化操作。

板间距的影响

板间距小，泛点汽速小，操作气速也小，使得操作趋向于泡沫操作或乳化操作；反之，板间距大，操作气速大，趋向于喷射操作。当板间距小于 300mm 时，几乎总是处于泡沫接触状态。

开孔率的影响

减小开孔率，向喷射操作的趋向增加^[5]，没有观察到开孔率对泡沫操作向乳化操作转化的影响^[6,7]。

孔径的影响

孔径大，向喷射操作的趋向增加^[8,9]，没有观察到孔径对泡沫操作向乳化操作的转化的影响^[6,7]。

堰高的影响

堰高对从泡沫操作到喷射操作的转换有一点影响^[5,10]，随着堰高的增加，泡沫状操作的趋势明显增加^[2,11]，没有观察到堰高对泡沫操作向乳化操作转化的影响^[6,7]。

总之，在真空塔和低压塔中，液相负荷低、塔径小、板间距高及孔径大、开孔率小有利于喷射操作；而高压及大的液相负荷有利于乳化操作。

喷射操作雾沫夹带大，板间距小时将有大量液体被带入上一层塔板。因此喷射操作不宜采用低板间距，其板间距至少 450mm，最好 600mm。

对于负表面张力系统（轻组分表面张力大，重组分表面张力小，液体在精馏塔内往下流动时由于轻组分减少、重组分增多而使溶液的表面张力减小），液滴较细、表面积大，因此在喷射操作时传质效率高，适合于喷射操作。正表面张力系统，泡沫操作时传质效率高。

4.1.4 板式塔的流体力学性能及负荷性能图

塔板上汽液两相接触越好，单板效率越高，越有利于传质，但经过接触之后（即经过传

质之后)的汽液两相必须能够顺利地分开。因此,塔板的作用可以归结为两点:一是使塔板上的汽、液两相能充分地接触,二是使接触之后的两相能良好地分离。塔板上正常的汽、液流动必须保证汽液两相既能良好地接触,又能很好地分离。凡是妨碍上述两点(即汽、液的接触和分离)的操作都将使板效率下降,甚至无法操作。

板式塔生产能力的上限受过量雾沫夹带和液泛的制约,下限受过量漏液的制约,下面分别进行讨论。

1. 过量的雾沫夹带

气体以气泡的形式穿过液层,气泡在液层中不断长大,并在液层表面破裂,飞溅出很多小液滴。如果气流对液滴的曳力等于液滴本身的净重力,该液滴将被气流带到上一层塔板,形成雾沫夹带。雾沫夹带实质上是液滴被气流带到上一层塔板而引起的液相的纵向返混,它影响了汽液的分离。雾沫夹带量过大,将使塔板效率严重下降。实验表明,雾沫夹带小于10%时,对全塔效率影响不是很大,因此雾沫夹带通常控制在10%以内,超过10%称为过量雾沫夹带。

2. 液泛

正常的液体流动应是自上而下,如果由于塔内液体的过量积聚导致塔板和塔板之间充满液体和泡沫,使塔内液体不能顺利从塔底流出而从塔顶溢出,这种现象称为液泛。显然液泛使塔的正常操作被破坏,必须极力避免。

液泛有雾沫夹带液泛和降液管液泛之分。

(1) 雾沫夹带液泛

若雾沫夹带量很大,被带到上一层塔板的液体很多,使得液体在该板积聚而引起的液泛称为雾沫夹带液泛。雾沫夹带液泛根据机理又可分为喷射雾沫夹带液泛和泡沫雾沫夹带液泛。

a. 喷射雾沫夹带液泛

当液体流量较小,而汽相流量较大时,塔板处于喷射操作,塔板上的多数液体以液滴形式存在。当风速增加到一定程度时,这些液滴大多被带入上一层塔板,并在上一层塔板积聚而形起液泛。

b. 泡沫雾沫夹带液泛

当液体流量较大时,液体以泡沫的形式分散于塔板上,并且泡沫层的高度随着风速的增加而增加。当泡沫层表面接近于上一块塔板时,雾沫夹带迅速增加,使得液体在上一块塔板积聚而引起液泛。

泡沫层高度超过0.45m的情况很少发生。因此,当塔板间距大于0.45至0.6m时,泡沫层表面接近于上一层塔板的情况极少。这时,随着风速的增加,泡沫操作转变为喷射操作,可能发生喷射雾沫夹带液泛。

当液流强度大于 $60\text{m}^3/(\text{m}\cdot\text{h})$ 、液体流程长和塔板间距之比大于2.5、开孔率大于11%时,和液体流动相反的气体的横向流动将会促进塔板的入口和中心的泡沫生成,使泡沫层高度增大。这使塔板的入口和中心液头高度上升,并使更多的气体流向塔板的出口,因此促进了气体的横向流动(图4-2)。这进一步促进了塔板入口泡沫的增加,直至到达上一层塔板。

(2) 降液管液泛

若液体不能经降液管顺利流至下一层塔板而引起的液泛称为降液管液泛。降液管液泛可

由以下两种原因引起：

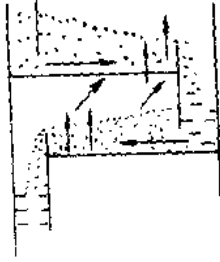


图 4-2 气体的
横向流动

a. 降液管中液层高度过高

降液管中液层高度和塔板压降、板上液层高度及降液管出口阻力有关。随着液体流量和气体流量的增加，塔板压降、板上液层高度及降液管出口阻力增大，降液管中液层高度增大。当降液管中充气的液层高度等于或超过降液管高度时，降液管全部被充气的液体充满，上一层塔板的液体不能进入降液管，使得塔板上液体不断积聚而引起液泛。通常降液管中清液层高度不得超过降液管高度的 0.4 至 0.6 倍。

b. 降液管面积过小

进入降液管的液体中不可避免的带入了大量气泡，由于气、液密度的不同，这些气泡将在降液管中脱离。随着液体流量的增加，降液管中液体流速增大，当降液管中液体流速很大时，液体所夹带的气泡来不及脱离而在降液管积聚，此时虽然降液管中清液层高度不到降液管高度的一半，但由于降液管被气体所充满，使上一层塔板液体不能进入降液管，液体在上一层塔板积聚而引起液泛。为脱除进入降液管的液体中所夹带气泡，液体在降液管中的停留时间不应少于 3 至 5s。

液泛时塔的操作被破坏，产品质量迅速下降。在实际操作中，若发现塔底和塔顶的压差很大，而塔底和塔顶的温度差又很小时，即可判断该塔发生了液泛。

3. 过量的漏液

当气体量较小时，大量的液体从板上的开孔漏到下一层塔板。显然泄漏的液体未能和气体充分接触便离开了塔板，因此未能很好地传质，使塔板效率降低。而且由于漏液往往发生在液体在塔板的入口处，因而未能和汽相接触便离开了塔板，影响了汽、液间的传质。过量的漏液将使塔板效率严重降低。泄漏量很大时，甚至在塔板上不能形成液层，因此正常操作时应避免过量的漏液。

4. 负荷性能图

以液体流量为横坐标，气体流量为纵坐标，将实验得到的极限数据（即过量雾沫夹带、液泛及过量漏液）在直角坐标上画出图形如图 4-3 所示。图中各线如下：

- (1) 过量漏液线；
- (2) 过量雾沫夹带线；
- (3) 液泛线，其中斜率较小的一段为雾沫夹带液泛，斜率较大的为降液管液泛。

图 4-3 称为负荷性能图，图中几条曲线所包围的区域称为适宜操作区，如果操作点（以操作时的液体流量为横坐标，气体流量为纵坐标所画出的点）在适宜操作区内，则该塔可正常操作，否则不能正常操作，应调整操作，或重新进行设计和改造。

图 4-3 是根据实验数据画出的负荷性能图，而在板式塔的设计计算或标定计算中，板式塔的负荷性能图是根据水力学模型及有关经验式的计算值画出的，其图形如图 4-4 所示。

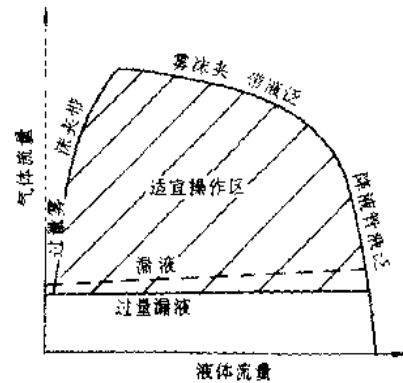


图 4-3 实验得到的负荷性能图

4.1.5 板式塔的设计要点

1. 板间距

板间距（相邻两块塔板之间的距离）的确定和塔径、液体流量及物系的起泡程度有关，在设计中应综合考虑上述因素。

板间距大，容许的汽液流量大，在一定的生产能力下塔径减小，但塔高增加；板间距小，塔高可以降低，但塔径增加。因此，在确定塔径时要兼顾塔高。通常塔径小于1m时板间距小于400mm；塔径大于1米时板间距可取350, 400, 500, 600或800mm。

液体流量大，容易液泛，故板间距应取大一些。板数多，若板间距大，则塔很高，板间距可取小一些，以适当降低塔高。对喷射型操作的塔及容易起泡的物系，容易引起雾沫夹带及液泛，因此板间距可选大一些，以减少雾沫夹带量及避免液泛的产生。

2. 塔径

(1) 泛点气速和有效面积

通常在设计计算时先计算泛点气速（最大气速），根据泛点气速再确定设计气速，然后计算塔径。由于板式塔的生产能力主要受雾沫夹带的限制，因此泛点气速通常指雾沫夹带液泛的泛点气速。

泛点气速有两类，一类是基于全塔截面积的泛点速度，另一类是基于有效截面的泛点速度。在我国的设计计算中，多采用基于全塔截面积的泛点速度^[12]，也有采用基于有效截面的泛点速度^[13]。笔者认为，采用基于有效截面的泛点速度更为合理。

最近，Kister 和 Haas 将泛点气速和物性、操作参数及结构参数相关联，Kister 泛点气速关联式^[14,15]，为：

$$u_F = C_F \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0.2} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (4-1)$$

$$C_F = 0.2074 \left(\frac{d_o^2 \sigma}{\rho_L} \right)^{0.125} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{0.1} \left(\frac{H_T}{h_L} \right)^{0.5} \quad (4-2)$$

式中 u_F ——基于有效截面的泛点气速，m/s；

C_F ——泛点负荷系数；

σ ——表面张力， 10^{-3} N/m；

ρ_V 、 ρ_L ——分别为汽、液相密度，kg/m³；

d_o ——孔径（筛板）或当量直径（浮阀），m；

H_T ——板间距，m；

h_L ——板上清液层高度。

若表面张力大于 25×10^{-3} N/m，推荐式（4-2）中 σ 的取值为 25^[15]。

Kister 关联式的使用范围是不起泡的物系，板间距大于 350mm。该关联式既可用于筛孔塔板，也可用于浮阀塔板。对筛孔塔板，误差为 $\pm 15\%$ ；对浮阀塔板，误差为 $\pm 20\%$ 。对浮

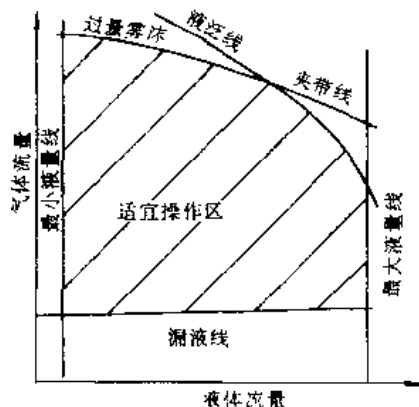


图 4-4 板式塔的负荷性能图

阀塔板，式（4-2）中的 d_o 取当量直径，即 $d_o = \frac{4 \times \text{倍的流通截面积}}{\text{润湿周边}}$ ，阀全开时的当量直径按式（4-3）计算。

$$d_o = \frac{2\pi d_v h_v}{\pi d_v + h_v} \quad (4-3)$$

式中 d_v 为阀孔直径， h_v 为阀全开时的开口高度。

求得泛点汽速后，有效面积按式（4-4）计算。

$$A_e = \frac{V_s}{KK_s u_F} \quad (4-4)$$

式中 A_e ——有效面积；

K 、 K_s ——分别为系统因素和物性因素。

系统因素 K 通常可取 0.7~0.8 左右，对于大塔取大值，小塔取小值；加压塔取大值，减压塔取小值。物性因素 K_s 根据物系的起泡程度确定，表 4-1 列出了 K_s 的参考值。

表 4-1 物性因素 K_s

系 统	系统因素 K_s
不起泡，正常系统	1
轻度起泡	0.9
中等程度起泡：如油吸收塔、胺及乙醇再生塔	0.85
重度起泡：	
胺吸收塔	0.8
乙二醇吸收塔	0.75
甲乙酮装置	0.6
形成稳定泡沫	0.3

（2）降液管的面积

进入降液管的液体不可避免的带入不少气泡，这些气泡在浮力的作用下在降液管中脱离。如果液体在降液管中的速度太大，液体在降液管中的停留时间太短，一些气泡来不及脱离，随液相进入下一层塔板，形成汽相返混。这种情况类似于液相雾沫夹带，将影响塔板的分离效率。在压力不是很小时，由于气体的密度比液体小得多，带入下一层塔板的气体质量分率较小，对效率的影响不是很大；但在高压塔中，气体密度大，汽相返混对塔板效率将有较大影响。如果液体在降液管中的速度很大，使得液相中所夹带的气体不能脱离，大量气泡在降液管中积聚，引起降液管液泛。因此，液体在降液管中的流速不宜太大，停留时间不宜太短。液体在降液管中的流速和最小停留时间分别参见表 4-2 和 4-3。对于保守设计，可将表 4-2 中的值乘 0.75 的安全系数。

表 4-2 液体在降液管中的流速 u_f

起泡程度	清液在降液管中的表观流速/m/s		
	板间距 0.45m	板间距 0.6m	板间距 0.75m
轻度起泡：如低压（<0.7MPa）轻烃	0.12~0.15	0.15~0.18	0.18~0.21
中度起泡：如原油分馏塔、中压（0.7~2.0MPa）烃类	0.09~0.12	0.12~0.15	0.15~0.18
重度起泡：如胺、乙醇、高压（>2.0MPa）烃类	0.06~0.07	0.06~0.08	0.06~0.09

表 4-3 液体在降液管中的最少停留时间

起泡程度	停留时间/s
轻度起泡	3
中度起泡	4
重度起泡	5
严重起泡 (如胺)	7

液体在降液管中的流速确定之后, 降液管面积由式 (4-5) 计算。

$$A_f = \frac{L_S}{u_f} \quad (4-5)$$

式中 A_f 为降液管面积, L_S 为板上液相体积流量, u_f 为降液管中液体的流速。

(3) 塔径

在求得塔的有效面积 A_a 及降液管面积 A_f 后, 即可求塔截面积及塔径。

$$\begin{cases} A_T = A_a + A_f \\ D = \sqrt{\frac{4A_T}{\pi}} \end{cases} \quad (4-6)$$

塔径应在计算值的基础上根据标准进行圆整。由于精馏塔中各段的汽液相负荷不同, 在设计计算时应分段 (如分精馏段和提馏段) 计算。如果各段塔径的计算值相差不到 20%, 圆整时采用相同的塔径较为经济方便。

3. 其他

堰高 (出口堰的高度) 是为了保证塔板上有一定的清液层高度。板上清液层高, 汽、液两相接触时间长, 有利于传质; 然而清液层高, 则分离空间小, 雾沫夹带大, 这又不利于传质; 同时, 清液层高, 汽体通过塔板的阻力大。因此, 清液层高度过高或过低都不利于传质。通常板上的清液层高度为 40 至 90mm, 常压塔或加压塔取大值, 减压塔因阻力要求苛刻, 应取小值。

在降液管的设计中, 其底隙高度非常重要。确定底隙高度时, 既要保证液封, 又不要使液体在降液管出口阻力过大。液量较小时, 为保证液封, 底隙高度应低于出口堰 (通常低 5 至 10mm); 液量较大时, 为避免液体在降液管出口阻力过大而引起液泛, 液体在降液管出口流速不应大于 0.25 至 0.3m/s, 并由此确定降液管底隙高度。

4. 水力学校核

塔径确定之后, 进行结构设计, 并进行水力学校核。主要计算和校核塔板压降、雾沫夹带、液泛、液体在降液管停留时间及漏液情况, 并根据水力学计算画出负荷性能图。

4.1.6 板式塔的脱瓶颈问题

对于喷射型操作的板式塔, 限制塔的生产能力的主要因素 (即瓶颈) 是雾沫夹带; 对于泡沫操作和乳化操作的塔, 限制塔的生产能力的主要因素是持液量。低压塔通常处于喷射操作, 而高压塔通常为泡沫操作或乳化操作。下面分别讨论低压塔和高压塔的脱瓶颈问题。

1. 低压塔

低压塔的瓶颈问题通常是雾沫夹带, 低压塔脱瓶颈的可能措施如表 4-4 所示。

(1) 压力增大, 气速减小, 雾沫夹带减少; 在给定的效率下可使塔的汽相流量增大。然而压力的增加使相对挥发度减少, 对同样的分离要求需更多的理论板数或更大的回流比。

(2) 孔径小, 雾沫夹带小^[16], 雾沫夹带对板效率有明显的影响。因此, 在给定的效率下, 减小孔径可增大塔的汽相流量。

(3) 处理量较大的几种塔板:

表 4-4 低压塔脱瓶颈的可能措施

措 施	效果及不利影响	备 注
增加塔压	不改塔而使处理能力增大,但温度升高,相对挥发度减小	压力能否增加的取决因素有:塔的压力等级、塔底允许温度及辅助设备能力等
减小孔径	能力增大,但需更换塔板	
改换板型	能力增大,但需更换塔板	可改换成林德筛板、Nye 塔板、MVG 塔板、斜孔塔板等
改成填料塔	能力增大、压降低,但改造成本较大	规整填料生产能力大于板式塔
安装新装置	成本大	

林德筛板 (Linde sieve tray)^[17]是在筛板基础上改进而来,主要改进有两点:a.将液体入口处的塔板冲成向上凸起的斜台;b.在塔板上开有一些导向孔。斜台的作用有两个:一是塔板入口的液体分布更为均匀,二是减小斜台上液层的厚度,以减少漏液。导向孔的作用是:从导向孔喷出的汽流的水平方向分速度与板上液流方向一致,它对液体的助推作用可以减小板上液体的液面落差。经上述两点改进后的林德筛板,板效率和生产能力均比一般筛板塔有所提高。

Nye 塔板^[18]和 MVG 塔板^[19]可比筛板塔增加生产能力 15% 至 20%。

斜孔塔板是 70 年代初清华大学开发研制的一种新型塔板,在分析了筛孔塔板、浮阀塔板及舌形塔板优缺点的基础上认为,塔板上采用水平方向喷出、且不会形成互相对喷的气体通道有利于减小雾沫夹带,提高生产能力;但又要避免气体往一个方向喷、防止把板上液体吹向塔壁一侧使板上液体呈三角形分布而引起的板效率减小。斜孔塔板(板上斜孔经冲压而成)的结构特点是:a.同一排斜孔的开口方向相同(避免对喷);b.相邻两排斜孔的开口方向相反(防止把板上液体吹向塔壁一侧);c.设置有与液流方向相同的导向孔(减小板上液面梯度)。斜孔塔板的生产能力可比筛板塔(或浮阀塔)提高 20% 至 30%。近年来,清华大学对斜孔塔板做了进一步改进(在板上增加了浮舌),塔板性能得到了进一步的改善。

(4) 规整填料的主要优点是效率高、压降低,而不是汽、液通量大。但由于它的效率高,可通过降低回流比来增加处理量(除非回流比已接近最小回流比)。因此和筛板塔相比^[20,21],在效率相同的情况下,规整填料有更大的生产能力。

(5) 如果希望生产能力提高 40% 以上,必须建一新塔。并流塔板 (cocurrent tray)^[22]是一种很有潜力的塔板。

2. 高压塔

高压塔提高生产能力的瓶颈是持液量,即它的生产能力主要受降液管所限。提高高压塔生产能力的可能措施如表 4-5 所示。

表 4-5 提高高压塔生产能力的可能措施

措 施	不利影响	备 注
扩大降液管,增加降液管出口面积	开孔面积减小	可使液相处理能力增加,但受塔板几何尺寸限制
改换成 MD 塔板	MD 塔板效率较低	MD 塔板可提高生产能力 10% ~ 25%
改用规整填料	填料成本较高	
安装新装置	新装置成本高	

提高液相处理能力的主要措施是改造塔板，增加液相流通面积。表 4-5 中前两条措施均可增大液相通道面积。扩大降液管，增加降液管出口面积，相当于增加了液相在降液管中的通道面积，降低了液相在降液管中的流速，因而可增大液相处理能力，提高生产能力。MD 塔板，即多降液管塔板 (multi-downcomer sieve tray)^[23]，增加了板上的液相通道面积，减小了板上溢流强度，可提高生产能力 10%~25%^[24]。但由于 MD 塔板减小了液体流程长度，塔板效率有所下降。塔板改造中，可将多种方法结合，如将 MD 塔板和斜孔塔板结合，即采用多降液管的斜孔塔板，这样必将使生产能力有较大的提高。

例 4.1 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔，塔底塔板的温度为 360.6K、汽相流量为 285.2kmol/h、液相流量为 332.4kmol/h，釜液含苯 96%、氯仿 4%（摩尔），试进行该层塔板的设计计算。

解：查 87℃ 时苯和氯仿的表面张力均为 $18 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 、故其混合物表面张力可取为 $18 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。由 BIPTCHEM 软件的物性计算算得塔底液体的密度为 824kg/m^3 ，气体密度为 3.29kg/m^3 、摩尔体积为 $24.2 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$ 。因此，气体体积流量为

$$24.2 \times 285.2/3600 = 1.92 \text{m}^3/\text{s}$$

液体体积流量为

$$(78 \times 0.96 + 119.5 \times 0.4) \times 332.4/824/3600 = 0.00893 \text{m}^3/\text{s}$$

(1) 选用浮阀塔板

运行 BIPTCHEM 软件，选择板式塔中的浮阀塔计算。按屏幕提示，依次输入气体流量 ($1.92 \text{m}^3/\text{s}$)、液体流量 ($0.00893 \text{m}^3/\text{s}$)、气体密度 (3.29kg/m^3)、液体密度 (824kg/m^3)、表面张力 ($18 \times 10^{-3} \text{N/m}$)。

输入板间距 (0.4m)、板上清液层高度 (0.08m)，根据屏幕提示输入物性因素 (1)、系统因素 (0.8)。屏幕显示：

塔径计算值：1.77m

圆整值：1.8m

是否合适？(Y/N)

显然由 1.77m 圆整至 1.8m 合适，因此键入 Y。屏幕显示：

塔径 1.8m，液流量 $32.1 \text{m}^3/\text{h}$

溢流形式：单溢流

单溢流是否合适 (Y/N)

液流量不大，选择单溢流合适，键入 Y。屏幕显示：

取弓形堰堰长-弓形堰堰长/m	降液管中停留时间/s	溢流强度/ ($\text{m}^3/\text{m} \cdot \text{h}$)
1.165	7.6	27.6
1.312	11.5	24.5
1.434	16	22.4

由屏幕显示的数据可见，堰长为 1.165 较为合适。因此，输入 1.165。屏幕接着显示：

阀孔计算值：265

取阀孔数：—

输入 265 (阀孔数) 后，屏幕显示塔板负荷性能图及主要结构参数和主要性能参数。主要结构参数为：

溢流型式: 单溢流

塔径: 1.8

堰长: 1.165

堰高: 0.055

孔数: 265

降液管底隙: 0.05m

板间距: 0.4m

塔截面积: 2.543

降液管面积: 0.1703

开孔率: 12.4%

主要性能参数为:

板上清液层高: 0.082m

塔板压降: 0.081m 液柱

降液管中液层高: 0.163m

弓形降液管中停留时间: 7.6s

液流强度: $27.6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

气相负荷上限: $2.79 \text{ m}^3/\text{h}$

气相负荷下限: $0.87 \text{ m}^3/\text{h}$

操作弹性: 3.2

上限和操作点之比: 1.5

孔动能因子: 11

是否调整结构参数? (Y/N)

由塔板负荷性能图及主要性能参数可见, 塔板设计合理, 不需调整。故键入 N, 设计计算结束。

(2) 选用筛孔塔板

选择板式塔中的筛板塔的计算。按屏幕提示, 依次输入气体流量 ($1.92 \text{ m}^3/\text{s}$)、液体流量 ($0.00893 \text{ m}^3/\text{s}$)、气体密度 ($3.29 \text{ kg}/\text{m}^3$)、液体密度 ($824 \text{ kg}/\text{m}^3$)、表面张力 ($18 \times 10^{-3} \text{ N}/\text{m}$)。

选板间距 (0.4m)、板上清液层高度 (0.08m), 根据屏幕提示输入物性因素 (1)、系统因素 (0.8)、筛板厚度 (3mm)、筛孔直径 (4mm)。屏幕显示:

塔径计算值: 1.77m

圆整值: 1.8m

是否合适? (Y/N)

键入 Y (合适) 后, 屏幕显示:

塔径 1.8m, 液流量 $32.1 \text{ m}^3/\text{h}$

溢流形式: 单溢流

单溢流是否合适? (Y/N)

键入 Y (合适) 后, 屏幕显示:

取弓形堰堰长 - 弓形堰堰长/m	降液管中停留时间/s	溢流强度/ ($\text{m}^3/\text{m} \cdot \text{h}$)
1.165	7.6	27.6
1.312	11.5	24.5
1.434	16	22.4

输入 1.165 后屏幕显示:

孔心距: 10 稳定性: 1.06

稳定性系数 K 为操作点气速和漏液点气速之比, K 值应大于 1。要求操作弹性大时, 可取 1.5 至 2.0 以上, 如要尽量提高生产能力, K 可取 1.2 左右。

孔心距是否合适? (Y/N)

显然, $K = 1.06$ 过低。因此不合适, 键入 N。屏幕显示:

孔心距: 12 稳定性: 1.533

并再次询问孔心距是否合适。 $K = 1.533$ 较为合适。因此键入 Y。屏幕显示塔板负荷性能图及主要结构参数和主要性能参数。主要结构参数为:

溢流型式: 单溢流

塔径: 1.8 板间距: 0.4m

堰长: 1.165 塔截面积: 2.543

堰高: 0.055 降液管面积: 0.1703

板厚: 3mm 孔心距: 12mm

孔径: 4mm 开孔率: 7.4%

孔数: 15076 降液管底隙: 0.05m

主要性能参数为:

板上清液层高: 0.082m

塔板压降: 0.082m 液柱

降液管中液层高: 0.167m

弓形降液管中停留时间: 7.6s

雾沫夹带: 4.85%

液流强度: $27.6 \text{ m}^3/\text{m} \cdot \text{h}$

气相负荷上限: $2.4 \text{ m}^3/\text{h}$

气相负荷下限: $1.214 \text{ m}^3/\text{h}$

操作弹性: 1.98

上限和操作点之比: 1.25

孔动能因子: 18.4

是否调整结构参数? (Y/N)

由塔板负荷性能图及主要性能参数可见, 塔板设计合理, 不需调整。故键入 N, 计算结束。

4.1.7 填料塔

随着对填料塔研究的不断深入及许多新型填料的问世, 填料塔的应用范围越来越广, 许多过去曾被板式塔垄断的大型塔, 已成功地被填料塔所取代。本节对填料塔的特性及填料塔的设计要点做一简要介绍。

1. 填料的分类

填料通常可以分为三类：实体填料、规整填料及栅格填料。

实体填料由陶瓷、金属或塑料制成。最早使用的实体填料是拉西环，以后又不断涌现出了一些新型填料，如：鲍尔环、阶梯环及 Intalox 填料等。实体填料具有一定的形状，通常采用乱堆安装，它是目前最常使用的填料。

规整填料由金属丝波纹金属板制成，它的突出优点是效率高、压降低^[20,21]，过去由于其价格高、随塔径的增大效率下降快等缺点很少使用。随着对规整填料研究的不断深入及制造工艺的改进，规整填料的应用越来越广，市场份额迅速增大，有着广阔的应用前景。

栅格填料由于传质效率低，目前主要应用于传热和洗涤塔中，在精馏塔中很少使用。

2. 填料塔的特性

填料塔（新型填料）和板式塔相比，有以下优缺点：

(1) 优点

生产能力：填料塔的生产能力大于同直径的筛板塔和浮阀塔。

效率：填料塔的分馏效率可同相同高度的筛板塔和浮阀塔相比。

弹性：设计合理的填料塔，其弹性一般好于筛板塔。大致和浮阀塔相当。

压力降（阻力）：除非在很高的液相流量下操作，通常填料塔每一个理论板的压降小于板式塔。这在某些情况下可能有很大的影响。例如，对相同的塔顶压力，低压降可导致较低的塔底压力与温度。

成本：填料塔制造成本较高，但填料塔比板式塔容易安装，因此可导致总体上较低的安装成本。

应用：对于板式塔很难应用的某些场合（例如：塔径小于 800mm 的塔、需要低压降的塔、易起泡的塔及含有腐蚀性物质的塔等），却可非常容易和方便地使用填料塔。

(2) 缺点

堵塞设备：由于填料塔容易堵塞及清理困难，在物系不清洁或易聚合的情况下不推荐使用。

液体和气体分布不良：在大直径的填料塔中，如果不采取适当的防护措施，可能存在液体和气体分布的不均匀。

3. 填料的选择

在选择填料时应考虑经济性，即根据塔的生产能力、效率、弹性、耐腐蚀性及成本等因素进行选择。此外，还应考虑操作温度对于填料材质的限制及物系对填料表面的润湿情况。表 4-6 为几种实体填料的比较情况。

4. 填料塔的压降

将实验得到的填料塔的压降与气速的值标绘于双对数坐标纸上，可得一组如图 4-5 所示关系曲线，图中虚线为干填料压降与气速（表观气速）的关系，直线斜率为 1.8~2（即压降和气速的二次方成正比）。图 4-5 中的曲线 ABCD 表示液相流量较低时的压降与气速的关系。其中线段 AB 平行于虚线，在这一段范围内，液体沿着填料表面下流，塔中持液量不大，压降和气速的二次方成正比。气速超过一定值（图中 B 点），由于气体对液体的阻力，填料表面液层加厚，塔中持液量增大，气体通道面积减小，压降和表观气速的关系如图 4-5 中的 BC 段所示，斜率大于 2。在 AB 段及 BC 段，塔中气相为连续相，液相为分散相。气速增大到 C 点，塔中液体进一步积聚，使液相成为连续相从塔顶溢出，形成液泛，C 点

称为泛点。 D 点之后，气体在填料塔中鼓泡，形成鼓泡操作。

表 4-6 几种填料的比较

填 料	相对能力	相对效率	相对成本	操作弹性
拉西环				
陶瓷	1	1	1	小
金属	1.4	1.0	1.8	小
矩鞍填料				
陶瓷	1.6	1.1	1.4	很小
金属	2.2	1.1	1.4	很小
鲍尔环				
塑料	1.7	1.1	1.4	大
碳钢	1.8	1.1	2.0	大
不锈钢	1.8	1.1	4.0	大
Intalox 填料	2.0	1.2	7.0	大

在较大的液相流量下，压降和风速的关系曲线 $A'B'C'D'$ 与低液相流量下的关系曲线 $ABCD$ 相类似。

5. 填料塔的设计要点

(1) 填料塔的设计风速

在一定的液气比下，填料塔的等板高度（HETP）与风速的关系如图 4-6 所示。当气

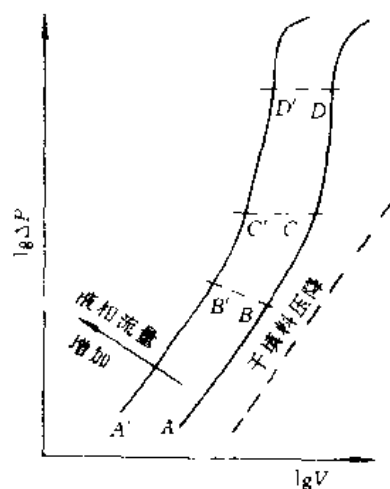


图 4-5 填料塔的压降

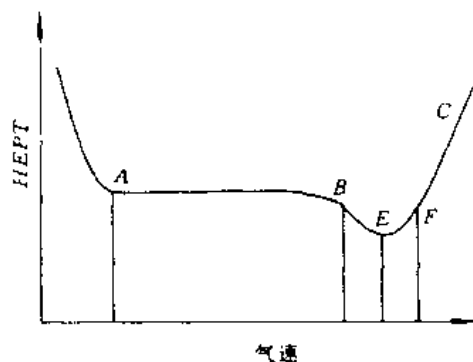


图 4-6 HETP 与风速的关系

速较小时（图中 A 点左面），由于填料表面未

被液体充分润湿，且气相为层流，因此传质阻力大。随着风速的增大，传质阻力减小。在 AB 段，液体分布良好，填料表面被充分润湿，气相进入湍流，传质效率高，且基本保持恒定。等板高度也大致恒定。填料塔应设计在 AB 段操作。 BEF 段为乳化操作段，传质效率很高，等板高度最小。但由于该段接近于液泛，操作不易稳定，故填料塔不宜设计在 BEF 段的范围内。 F 点以上为液泛区，不能正常操作。

显然， A 点风速应为最小风速 U_{\min} ， F 点风速为最大风速（泛点风速） U_{\max} 。对于一些新型填料，最大风速和最小风速之比可达 7 左右。

填料塔的设计风速通常为最大风速的 0.4 至 0.7 倍。不起泡的物系取 0.55 至 0.7 倍，

轻度起泡的物系取 0.5 至 0.55 倍。

(2) 实体填料的尺寸

塔径 D 和填料直径 d 之比 (D/d) 不宜太小, 否则容易出现壁流, 一般 (D/d) 应大于 10; 但填料直径越小, 造价越高。填料的推荐尺寸如表 4-7 所示。

(3) 填料层高度

填料层高度过大, 容易出现壁流现象。因此, 填料层高度必须受到限制。填料层的总高度较大时必须对填料进行分段, 一般每一段填料的高度不大于 6m。对于鲍尔环、Intalox 等新型填料, 在喷淋密度大于 $12\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 时, 每一段填料层的高度可高达 9m。

表 4-7 填料的推荐尺寸

塔径/m	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
鲍尔环/mm	25	25	38	50	50	50
拉西环/mm	10	15	25	50	50	50

(4) 最小喷淋密度^[15]

填料塔内气液分布对 $HETP$ 的影响如图 4-7 所示。液体喷淋密度太小, 填料表面不能被液体充分润湿, 造成气液分布不良而影响分离效率, 使 $HETP$ 增大。通常, 实体填料的最小喷淋密度为 $1.0\sim 5.0\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。最小喷淋密度和填料的材料有关, 实体填料的最小喷淋密度请参见表 4-8。

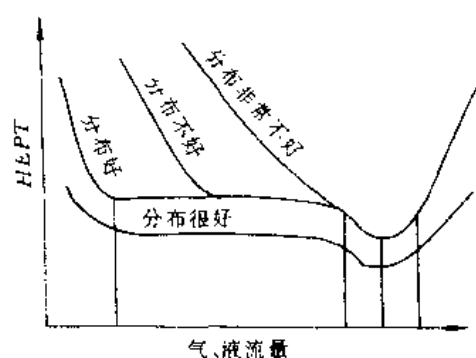


图 4-7 气、液分布对 $HETP$ 的影响

表 4-8 实体填料的最小喷淋密度^[15]

材 料	最小喷淋密度 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$
未上釉的陶瓷	0.5
碳钢、铜	0.75
不锈钢	1.0
上釉陶瓷	2.0
玻 璃	2.5
光亮金属 (不锈钢)	3.0
PVC-CPAV	3.5
聚丙烯	4.0
聚合物	5.0

4.2 传热设备

蒸馏装置中的传热设备有再沸器、冷凝器、进料预热器和产品冷却器。

4.2.1 再沸器

再沸器的作用是将部分塔釜液体汽化, 以提供塔中所需的上升蒸气。再沸器是相当昂贵的换热器, 在设计和选型时应使: (1) 总传热系数大; (2) 传热面尽可能清洁 (防止热裂介产品的沉淀); (3) 对热敏性物质, 停留时间要短, 壁面温度要低。

再沸器的类型、比较及选择

根据换热器的类型, 再沸器可分为罐式 (或釜式) 再沸器和管壳式再沸器。罐式再沸器的优点是: 操作容易控制、有一个平衡级的分离作用及塔高较低; 它的缺点是: 成本高、液

体停留时间长，罐式再沸器不适合于热敏性物质。

管壳式再沸器根据安装形式又可分为立式再沸器和卧式再沸器。立式再沸器通常为固定管板式换热器，它的成本较低，但采用立式安装使塔的高度增加。卧式再沸器为浮头式换热器，卧式安装使塔的高度较低。通常热负荷较小时，选用立式再沸器，热负荷较大时选用卧式再沸器或罐式再沸器。

根据再沸器的液体是否循环，又可分为一次通过型再沸器和循环型再沸器。一次通过型再沸器液相负荷小，停留时间短，适合于热敏性物质。然而它没有一个平衡级的分离作用，总传热系数也较小。对循环型再沸器，循环量越大（出口汽化分率越小），总传热系数越大，但流动阻力也相应增大。

根据循环形式又可分为强制循环型再沸器和热虹吸型再沸器。当釜液粘度较大或含有热敏性物质，可采用强制循环型再沸器，除此之外通常采用热虹吸型再沸器。

几类再沸器的比较请见表 4-9。

表 4-9 再沸器的比较

	热 虹 吸 型		罐 式	强制循环型	
	立 式	卧 式		立 式	卧 式
物料走向	管程	壳程	壳程	管程	壳程
传热系数	大	较大	小	大	大
泵	不要	不要	不要	要	要
塔 釜	较高	不高	不高	高	不高
液体停留时间	短	短	长	短	短
对物料清洁度要求	低	中等	高	低	低
对高粘度物料的适用性	差	差，但好于立式	差	好	好
维护和清理	困难	容易	容易	困难	容易
操 作	较难	较难	容易	容易	容易
换热器成本	低	中等	高	低	中
操作成本（不含加热介质）	无	无	无	泵功及泄漏	
可靠性	好	中	优	好	好
所需传热温差	大	中	低	大	中

热虹吸再沸器的主要优点是不需辅助设备：（1）热虹吸系统没有泵、泵驱动装置及泵的控制系統，这大大减少了蒸馏装置所需的投資；（2）热虹吸系统由于没有泵的能耗和泵的维修费用，可以节省很大一笔操作费用；（3）热虹吸系统由于没有循环泵，消除了泵泄漏的可能性，因而也消除了泵的泄漏可能对操作者及环境所引起的危害。

热虹吸过程的辅助控制及整个过程易产生不稳定性。这种现象的发生并不是由于热虹吸原理本身的缺点造成的，而是由于缺乏对设计问题的充分了解。因此，在设计时应充分了解再沸器系统和控制方案、控制方案和温度梯度的分析及多个热虹吸再沸器回路的不平衡等问题。

立式热虹吸再沸器有传热系数大、停留时间短、可处理较脏的物料、设备成本及操作成本低、结构紧凑和占地面积小等优点，因而立式热虹吸再沸器是精馏操作中常用的一种再沸

器。但在下列场合，立式热虹吸再沸器不适用，应选其它再沸器。

- (1) 加热介质比较脏（需走管程）时；
- (2) 受塔高限制时；
- (3) 所需传热面积很大时；
- (4) 液体需要强制循环时；
- (5) 在真空塔中，用立式热虹吸再沸器可能会有麻烦；
- (6) 要求可靠性高时。

在以上所述(1)、(2)和(3)三种情况下，可考虑选择卧式热虹吸再沸器。和立式热虹吸再沸器相比较，卧式热虹吸再沸器管线长、占地面积大、易堵塞（物料走壳程）、成本高及可靠性差。在(4)、(5)和(6)三种情况下，强制循环型再沸器或罐式再沸器是更好的选择。

由于循环泵的成本（包括设备费用和操作费用）及循环泵可能存在的泄漏问题，应尽量避免使用强制循环式再沸器。但在以下场合，应该或可以使用强制循环式再沸器。

- (1) 对于很脏的，或者含有固体颗粒的物系；
- (2) 通过加热炉循环时，为避免管子过热需调整和控制循环速率时；
- (3) 对于高粘度体系（粘度大于 $25\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）；
- (4) 再沸器放置在离塔较远的地方时；
- (5) 在真空系统中；
- (6) 要求可靠性高的场合。

罐式再沸器传热系数小、易聚合、占地面积大、成本高，因而在工程中不常使用。它适合于以下情况。

- (1) 所需传热面积很大时；
- (2) 预计难以稳定时；
- (3) 希望再沸器出口的液体最少时；
- (4) 接近于临界压力操作，可靠性为主要考虑因素时。

传热温差

在再沸器的设计计算中，传热温差（热流体和冷流体之间的温度差）起着很大的影响。在传热量一定的前提下，传热温差大，所需传热面积小。但传热温差过大，可能导致物料的热分解，或加速污垢的形成。此外，传热温差大，有效能损失大；传热温差过大还可能导致沸腾由核状沸腾向膜状沸腾的转化，反而使传热状况恶化。因而，再沸器的传热温差应在一定的范围之内，通常工程中再沸器传热温差的范围如表4-10所示。

表4-10 再沸器传热温差的范围

加热介质	传热温差/K
工艺流体	10~20
蒸气	10~60
导热油	20~60

4.2.2 冷凝器

冷凝器的作用是使塔顶蒸气冷凝，以提供精馏所需要的回流及塔顶液相产品。

根据塔顶蒸气在冷凝器中是否全部冷凝，冷凝器可分全凝器和分凝器。全凝器没有分离作用，而分凝器有一个平衡级的分离作用。分凝器通常依靠通过冷凝器的冷却介质控制回流量，因而控制较为困难。

由于冷却介质不同，冷凝器有空冷器和液（通常是冷却水）冷器。空冷器设备成本高。但运行费用低。当冷凝温度高时，传热推动力大，所需传热面积小（设备小），空冷器更有吸引力。

对于大塔，以水（或其他液体）作为冷却介质的冷凝器很重。这种情况下，通常将冷凝器安装于地面附近。然而空冷器通常都安装于高处，因为空冷器较轻，而且高处便于空气流动。

卧式冷凝器为浮头式换热器，它是水冷器中最常见的冷凝器。卧式冷凝器中冷凝蒸气在壳程冷凝，冷却介质走管程。

和再沸器类似，冷凝器中传热温差大，则传热面积小。冷凝器的传热温度差范围如表4-11所示。

表4-11 冷凝器传热温差的范围

冷却介质	传热温差/K
空气	20~50
冷却水	6~20
冷冻剂	3~10
加热流体	10~20
沸腾水	20~40

4.2.3 进料预热器和产品冷却器

进料预热器

进料预热器用于预热进料。进料温度高，进料的热焓大，塔釜再沸器的热负荷可相应减少，提馏段的汽、液相流量也相应减小。进料的预热温度应根据总体设计确定，通常考虑的因素有：

(1) 不要使塔的生产能力受提馏段的限制

通常，精馏塔提馏段的汽液相流量大于精馏段的汽、液相流量，塔的生产能力受到提馏段的限制。前已述及，提高进料温度，可减少提馏段的汽、液相流量。因而，若塔的生产能力受到提馏段的限制，可用进料预热器对进料进行预热，适当提高进料温度，以减少提馏段汽、液相流量，使塔的生产能力不受提馏段的限制。

(2) 考虑预热器和再沸器所能利用的加热介质的相对费用

精馏塔中，塔顶温度最低，塔釜温度最高。因而，进料预热器可用相对温度较低的介质进行预热。通常，加热介质温度越低，其相对费用也越低，如预热器可利用的加热介质的相对费用和再沸器相比要低得多（如用废热预热进料），可将进料预热至尽可能高的温度。

如果塔的生产能力并未受到提馏段的限制，而且预热器和再沸器所能利用的加热介质相同，则没有必要设置进料预热器。

产品冷却器

产品冷却器的作用是将产品冷却到一定的温度，这个温度应根据下一步的处理温度或安全储存（或运输）的温度确定。

4.2.4 换热器（包括再沸器和冷凝器）的选型

换热器为定型产品，在换热器的选型中通常所采取的步骤为：

(1) 选择冷却介质（或加热介质），并确定介质的温度。介质应来源广泛，成本低、在确定介质温度时应考虑有一个合理的传热温差。同时介质温度又容易达到。此外还需考虑流体的结垢情况。

(2) 计算热负荷 Q ，确定介质流量。

(3) 计算传热温差 Δt_m 。

(4) 假定总传热系数的初值 K_0 。总传热系数的大致范围如表 4-12 所示。

表 4-12 总传热系数的范围

热 流 体	冷 流 体	总传热系数	
		W/ (m ² ·K)	kcal/ (m ² ·h·℃)
水	水	850~1700	730~1460
轻 油	水	340~910	290~780
重 油	水	60~280	50~240
低沸点烃冷凝 (常压)	水	455~1140	390~980
高沸点烃冷凝 (减压)	水	60~170	50~150
水蒸气冷凝	轻油沸腾	455~1020	390~880
水蒸气冷凝	重油沸腾	140~425	120~370

(5) 初算传热面积 A_0 ，并根据初算结果选择换热器，确定实际传热面积 A 。

(6) 对所选换热器进行校核。校核的步骤为：a. 计算管程传热系数；b. 计算壳程传热系数；c. 计算总传热系数 K ；d. 校核传热面积 A_{ca} 。

$$A_{ca} = \frac{Q}{K \Delta t_m} \quad (4-7)$$

式中 A_{ca} ——校核面积；

Q ——热负荷；

K ——总传热系数；

Δt_m ——有效温差。

若换热器的实际面积为校核面积的 1.1 至 1.3 倍，则所选换热器可用，否则应根据校核面积重选换热器，并再次进行校核，直至满足式 (4-8)。

$$\frac{A}{A_{ca}} = 1.1 \sim 1.3 \quad (4-8)$$

换热器选型时所应考虑的问题

(1) 流体走向 (走管程，或壳程)

在确定流体走向时，通常根据下列原则选择：

a. 流量很小的流体走管程，因壳程可以在较低的雷诺数下湍流，以得到较大的对流传热膜系数。

b. 粘度大的流体走壳程，因壳程可在较低的流速下湍流。

c. 冷凝蒸气走壳程，因壳程流通面积大，流速小，而冷凝传热中流速对对流传热膜系数影响很小。

d. 不清洁、易结垢的流体走管程，因管程容易冲洗。

e. 高压流体走管程，以避免壳体受压，节省壳体材料。

f. 腐蚀性流体走管程，以避免壳体腐蚀，节省壳体材料。

(2) 流速的确定

采用较大的流速的好处是：一是对流传热膜系数大；二是污垢不易形成。但流速大，则阻力也大。管壳换热器中常用的流速如表 4-13 所示。

表 4-13 管壳换热器中常用的流速范围

流体种类	管程流速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	壳程流速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
一般液体	0.5~3	0.2~1.5
易结垢的液体	≥ 1	≥ 0.5
气 体	5~30	3~15

例 4.2 试用 BIPTCHEM 软件计算和选择例 3.2 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔的冷凝器(冷凝器用水冷却, 冷却水的进出口温度分别为 303 和 310K)。

解: 冷凝器计算所需的输入数据在数据文件 condens.dat 中, 再沸器计算所需的输入数据在数据文件 reboi.dat 中。这两个文件分别在冷凝器计算和再沸器计算时用键盘输入后自动生成, 或者在完成精馏塔的严格计算后自动生成。用户在精馏塔的严格计算后, 可将 condens.dat 及 reboi.dat 拷贝出, 在冷凝器和再沸器计算前拷回 BIPTCHEM 目录。这样, 在冷凝器和再沸器计算时只需用磁盘输入, 简化了输入过程, 同时也减少了出错的可能性(许多错误是由于输入错误而引起的)。

先将完成例 3.2 计算后拷贝出的 condens.dat 及 reboi.dat 文件拷回 BIPTCHEM 目录中, 然后运行 BIPTCHEM 软件, 并选择换热器中的卧式冷凝器菜单, 当屏幕出现

键盘输入或是磁盘输入? (K/D)

时, 选择磁盘输入(键入 D)。出现屏幕菜单后, 选择多方程法中的 Wilson 法。然后根据屏幕提示, 输入管程流体(冷却介质)和壳程流体(塔顶蒸气)的污垢热阻(均可取为 0.0002)。屏幕显示:

冷凝器热负荷 1928160kcal/h

冷却介质是水吗? (Y/N)

回答: 是 (Y)。屏幕提示:

输入冷却介质进、出口温度: [K]

键入: “303, 310”, 并按〈Enter〉键(即输入 303, 310 两个数, 其间用 “,” 分开)。屏幕显示:

冷却介质流量: 277.76m³/h

输入传热系数初值: K0 = ?

从键盘输入 800, 屏幕显示:

标号	换热器型号	流速	标号	换热器型号	流速
11	FLa600-110-16-2	2.72	12	FLb600-90-16-2	2.53
13	FLa600-105-16-4	5.7	...		
.....					

请在上面所列型号中选择, 并输入相应的标号

即输入标号 12, 即选择 FLb600-90-16-2 换热器(其中: F 表示浮头式, L 表示冷凝器, a 表示传热管管径为 19mm、b 表示传热管管径为 25mm, 600 为壳径, 90 为公称面积, 16 为公称压力, 2 为管程数; 流速为管程流体流速)后, 屏幕询问:

挡板间距 (450/600)?

输入 600(只能在 450 和 600 间选其一)后, 计算机进行校核。如校核不可用, 屏幕再次显示换热器型号, 并请用户选择, 直至校核合格, 并输出计算结果。本例结果如下:

卧式冷凝器

换热器型号: FLb600-90-16-2

面积: 89.9m^2

管程流体

壳程流体

入口温度 [K]:

$t_1 = 303$

$T_1 = 338.9$

出口温度 [K]:

$t_2 = 310$

$T_2 = 334.8$

流量 [kg/h]:

276280

23334

阻力 [kg/cm²]:

0.635

0.260

挡板间距: 600mm

安全系数: $A/A' = 1.14$

有效温差: 30K

热负荷: $Q = 1928160\text{kcal/h}$

总传热系数: $809.6\text{kcal/m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{h}$

例 4.3 试用 BIPTCHEM 软件计算和选择例 3.2 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔的卧式再沸器 (再沸器加热蒸汽温度为 400K)。

解: 运行 BIPTCHEM 软件, 并选择换热器中的卧式再沸器菜单, 当屏幕出现

键盘输入或是磁盘输入? (K/D)

时, 选择磁盘输入 (键入 D)。然后根据屏幕提示, 依次输入管程流体 (加热介质) 和壳程流体 (塔底釜液) 的污垢热阻 (均可取为 0.0002), 选择 Wilson 法。屏幕显示:

再沸器出口汽化分率 (质量): 0.2014

你要改变吗? (Y/N)

在初次计算时, 可回答: N (不改变)。屏幕提示:

请输入加热蒸汽压力或温度 [K]

输入 400 后 (温度 400K), 屏幕显示:

输入传热系数初值: $K_0 = ?$

从键盘输入 600 后, 屏幕显示:

标号	换热器型号	标号	换热器型号
11	FLa600-110-16-2	12	FLb600-90-16-2

.....

请在上面所列型号中选择, 并输入相应的标号

选择 FLb600-110-16-2 换热器 (冷凝器可作再沸器), 输入标号 11 后, 计算机进行校核。如校核不可用, 屏幕再次显示换热器型号, 并请用户选择, 直到校核合格, 并输出计算结果。本例结果如下:

卧式再沸器

换热器型号: FLA600-110-16-2

传热面积: 112.7m^2

管程流体

壳程流体

入口温度 [K]:

$T_1 = 400$

$t_1 = 361.2$

出口温度 [K]:

$T_2 = 400$

$t_2 = 361.3$

流量 [kg/h]:

3978.53

113725.7

阻力 [kg/cm²]:

0.236

0.4235

挡板间距: 600mm

安全系数: $A/A' = 1.29$

热负荷: $Q = 2074008\text{kcal/h}$

有效温差: 38.7K

临界热强度: $q_c = 122076\text{kcal/m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{h}$

总传热系数: $612.5\text{kcal/m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{h}$

从计算结果看，壳程流体流动阻力为 0.4235 kg/cm^2 ($1 \text{ kg/cm}^2 = 9.81 \times 10^4 \text{ Pa}$)，采用强制循环时尚可接受；若认为壳程流体流动阻力太大，可再次运行程序进行计算，计算时应改变再沸器出口汽化分率，以减小循环量，降低流动阻力。

例 4.4 若例 3.2 醋酸甲酯-氯仿-苯精馏塔的再沸器选用立式再沸器（再沸器加热蒸汽温度为 400 K ），请用 BIPTCHEM 软件进行计算和选型。

解：运行 BIPTCHEM 软件，并选择换热器中的立式再沸器菜单，当屏幕出现

键盘输入或是磁盘输入？(K/D)

时，选择磁盘输入（键入 D）。然后根据屏幕提示，依次输入管程流体（加热介质）和壳程流体（塔底釜液）的污垢热阻（均可取为 0.0002 ），选择 Wilson 法。输入加热蒸汽温度（ 400 ）及传热系数初值 K_0 （ 600 ）后，屏幕显示：

标号	换热器型号	传热面积	传热管长
7	GCH1000-6-100	101.5	$L = 2.5 \text{ m}$
8	GCH1000-6-120	122.5	$L = 3 \text{ m}$
10	GCH1200-6-110	114.5	$L = 2 \text{ m}$
.....			

请在上面所列型号中选择，并输入相应的标号

输入标号 10 后，计算机进行校核。如校核不可用，屏幕再次显示换热器型号，并请用户选择，直至校核合格，并输出计算结果。本例结果如下：

立式热虹吸再沸器

换热器型号：GCH1200-6-110

传热面积： 114.5 m^2

管程流体

壳程流体

入口温度 [K]： $t_1 = 361.2$

$T_1 = 400$

出口温度 [K]： $t_2 = 361.3$

$T_2 = 400$

流量 [kg/h]： 3072745

3979.54

有效温差： 38.7 K

总传热系数： $598 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{h}$

热负荷： $Q = 2074021 \text{ kcal/h}$

临界热强度： $q_c = 446909 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h}$

入口管： 管径： $D_{in} = 0.25 \text{ m}$

当量长度： $L_{in} = 32 \text{ m}$

出口管： 管径： $D_{out} = 0.4 \text{ m}$

当量长度： $L_{out} = 23 \text{ m}$

塔底液面至管板距离： $H_{ad} = 0 \text{ m}$

安全系数： $A/A' = 1.28$

参 考 文 献

1. Holland C. D. Fundamentals of Multicomponent Distillation. New York: McGraw-Gill, 1981
2. Lockett M J. Distillation Tray Fundamentals. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1986
3. Wallis G B. One-Dimensional Two-Phase Flow. New York: McGraw-Gill, 1969
4. Steiner L, Hunkeler R, Hartland S. Trans Inst Chem Engrs (London), 1977, 55: 153
5. Pinczewski W V, Fell C J D. Trans Inst Chem Engrs (London), 1972, 50: 102
6. Zuiderweg F. J. Chem Eng Sci, 1982, 37 (10): 1441
7. Hoffhuis P A M, Zuiderweg F J. I Chem E Symp Ser, 1979, 56, 2.2/1
8. Payne G J, Prince R G H. Trans Inst Chem Engrs (London), 1977, 55: 266
9. Lockett M J. Trans Inst Chem Engrs (London), 1981, 29: 26

10. Barber A D, Wijn E F I. Chem. E. Symp. Ser. 1979, 56, 3.1/15
11. Prado M, Johnson K J, Fair J R. Chem Eng Prog, 1987, 83 (3): 32
12. 化学工程手册——气液传质设备. 化工出版社, 1979
13. 炼油设备工艺设计资料——塔的工艺计算. 石油化学工业出版社, 1977
14. Kister H Z, Haas J R. Chem Eng Prog, 1990, 86 (9): 63
15. Kister H Z, Distillation Design. New York: McGraw - Gill, 1992
16. Yanagi T, Keller G J. Liquid Flow on Fractionation Trays. presented at AIChE National Meeting. Houston, 1971, 3
17. 览清. 化学工学 (日), 1970, 12
18. Lee A T, Zygmula T M, Chuang K T. Latest Advances in High Capacity Tray Developments. presented at AIChE Annual Meeting. San Francisco, 1994, 11
19. Nutter D E, Perry D. The MVG Tray. presented at AIChE National Meeting. Houston, 1995, 3
20. Test report on Montz BSH 250 packing. Fractionation Research, Inc., Stillwater, OK, 1989
21. Sakata M, Yanagi T. performance of a Commercial Scale Sieve Tray. 1. Chem E Symp Ser, 1979, 56, 3.2/21
22. Fair J R, Seibert A F. performance and Modeling of Cocurrent Tray. presented at AIChE Annual Meeting. San Francisco, 1994, 11
23. Demicki W V, Wagner J I. Chem Eng Prog, 1970, 66 (3): 50
24. Kirkpatrick R D. MD Tray can provide Savings in Propylene Purification. Oil & Gas J, 1978, 4 (3): 72

第5章 精馏过程的节能

任何分离过程都不能自发地进行，都需要消耗能量。历来分离过程的能耗费用总是大于设备的折旧费，因而节能研究有重大意义。

在节能研究中需要对过程进行热力学分析，以了解能量利用的程度。有效能分析是近几年得到迅速发展的极其有用的热力学分析方法。通过有效能分析，可以了解某一过程或装置的能量利用程度，找出节能的途径。因而，有效能分析与节能研究有着密切的关系。

5.1 有效能

5.1.1 热力学第一定律

能量既不能创造，也不能消灭，只能在一定条件下从一种形式转变为另一种形式。在能量转换过程中，总能量保持不变。这就是能量转换与守恒定律。热力学第一定律就是能量转换与守恒定律在热力学中的应用。

把热力学第一定律应用于某一过程时，通常把过程涉及的范围划分为两部分，即体系和环境。作为主要研究对象的这一部分称为体系，而另一部分与体系密切相关的部分称为环境。

根据热力学第一定律，进入体系的能量 E_i 和离开体系的能量 E_o 之差，应等于体系能量的变化量 ΔE 。即

$$E_i - E_o = \Delta E \quad (5-1)$$

对于图 5-1 所示的体系，体系质量为 m ，进入体系的物料量为 m_i ，离开体系的物料量为 m_o ，体系自环境吸收热量 Q ，对外作轴功 W_A 。由于物料的能量有内能、动能和势能，因而随物料进入体系的能量有

$$m_i \left(u_i + \frac{w_i^2}{2} + gZ_i + P_i v_i \right)$$

随物料离开体系的能量有

$$m_o \left(u_o + \frac{w_o^2}{2} + gZ_o + P_o v_o \right)$$

体系的能量变化为

$$\Delta E = m \Delta \left(u + \frac{w^2}{2} + gZ + P v \right)$$

以上各式中：

m ——物料的质量；

u ——单位质量物料的内能；

w ——物料的流速；

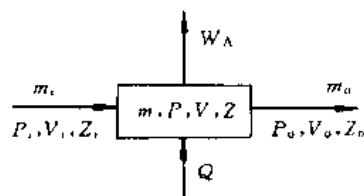


图 5-1 热力学第一定律示意图

Z ——物料的高度；

P ——物料的压力；

ν ——物料的比容。

下角 i 表示进入系统， o 表示离开系统。将上述诸项代入式 (5-1) 有

$$\begin{aligned} m_i(u_i + \frac{w_i^2}{2} + gZ_i + P_i\nu_i) + Q - W_A - m_o(u_o + \frac{w_o^2}{2} + gZ_o + P_o\nu_o) \\ = m\Delta(u + \frac{w^2}{2} + gZ + P\nu) \end{aligned} \quad (5-2a)$$

若将焓的定义式 $h = u + P\nu$ 代入式 (5-2a)，可得

$$\begin{aligned} m_i(h_i + \frac{w_i^2}{2} + gZ_i) + Q - W_A - m_o(h_o + \frac{w_o^2}{2} + gZ_o) \\ = m\Delta(h + \frac{w^2}{2} + gZ) \end{aligned} \quad (5-2b)$$

1. 封闭体系

封闭体系同外界有能量交换，但没有质量交换。因而对封闭体系有 $m_i = m_o = 0$ ，式 (5-2a) 可写为

$$Q - W_A = m\Delta(h + \frac{w^2}{2} + gZ) \quad (5-3)$$

在分离过程中，体系的动能变化和位能变化很小，通常可以忽略，于是式 (5-3) 可以写为

$$\Delta H = Q - W_A \quad (5-4)$$

式中 ΔH ——体系的焓变， $\Delta H = m\Delta h$ ；

Q ——体系吸收的热量；

W_A ——体系对外所作的轴功。

显然，若将一股处于稳定流动过程的物料（称为稳定物流）作为体系，该体系为封闭体系。于是，式 (5-4) 可用于稳定物流。

2. 稳定过程的敞开体系

若取某一设备为体系，因体系有物料的进出，故该体系为敞开体系。对于稳定过程，进出体系的物料量相等，即 $m_i = m_o$ ；体系的能量不随时间而变，即 $\Delta E = 0$ ，于是式 (5-1) 可写为

$$Q - W_A = m[(h_o - h_i) + \frac{(w_o^2 - w_i^2)}{2} + g(Z_o - Z_i)] \quad (5-5)$$

式中 m 为进出系统（设备）的物料量。若忽略系统进出口物料的动能变化和位能变化，则式 (5-5) 可写为和式 (5-4) 同样的形式，即

$$\Delta H = Q - W_A \quad (5-4)$$

不过，这里的 ΔH 为出系统物料的焓和进入系统物料的焓之差。

因此，式 (5-4) 可视为忽略了动能和位能变化之后的热力学第一定律的表达式。对于微元过程，式 (5-4) 可写成

$$dH = \delta Q - \delta W_A \quad (5-6)$$

5.1.2 热力学第二定律

热力学第二定律有几种不同的说法，卡诺定律为其中的一种。卡诺定律可表述为：在如

图 5-2 所示的相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的所有热机，以卡诺机（可逆机）的热效率最高，即

$$\eta \leq \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5-7)$$

式中 η ——热机的效率；

W ——卡诺机对外所作的功；

Q_1 ——卡诺机由高温热源吸收的热量；

Q_2 ——卡诺机传给低温热源的热量；

T_1 ——高温热源的温度；

T_2 ——低温热源的温度。

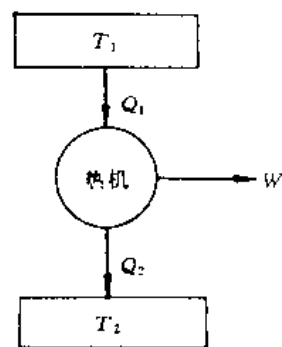


图 5-2 工作于两个不同热源之间的热机

式 (5-7) 中的等号表示可逆机，不等号表示不可逆机。

热力学第二定律也可用式 (5-8) 表示。

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (5-8)$$

式中 S ——体系的熵；

Q ——体系吸收的热量；

T ——热源温度。

式中等号表示可逆过程，不等号表示不可逆过程。

对于绝热体系，因 $\delta Q = 0$ ，因而有：

$$dS \geq 0 \text{ 或 } \Delta S \geq 0 \quad (5-9)$$

式 (5-9) 表明：在可逆的绝热过程中体系熵不变；在不可逆的绝热过程中，体系的熵增加，这就是由热力学第二定律推导出的熵增原理。

对于隔离体系，它和环境之间没有能量交换，因而式 (5-9) 也可适用。若将体系和环境放在一起考虑，可视为一个大的隔离体系，因而有

$$\Delta S_T = \Delta S_{\text{SYS}} + \Delta S_{\text{SUR}} \geq 0 \quad (5-10)$$

式中 ΔS_T ——体系和环境的总熵变；

ΔS_{SYS} ——体系的熵变；

ΔS_{SUR} ——环境的熵变。

5.1.3 有效能

热力学第一定律说明能量之间可以转换，且转换过程中能量是守恒的。热力学第二定律说明了能量转换过程中具有方向性和不可逆性。也就是说并非所有能量都能全部地、无条件地转换为其它形式的能量。例如，功可以全部转换为热，但热不能无条件地全部转换为功。热转换为功的最大限度由卡诺定律规定，即由式 (5-7) 规定。

随着低温热源的温度降低，卡诺机的效率增加。但低温热源的温度不能无限降低，其最低温度为环境温度，此时卡诺机的效率为

$$\eta = \frac{T - T_0}{T} \quad (5-11)$$

式中 T_0 ——环境温度；

T ——热源温度。

式(5-11)表明, 热源温度愈高, 卡诺机的效率愈高, 热量转换为功的部分愈多。也就是说来自不同温度热源的热量, 可利用的程度也不同。由此可以说明, 能量不仅有数量大小, 还存在着品位的高低。各种能量所能利用的程度不仅跟它本身的大小有关, 还跟品位的高低有关。为了综合地评价能量的数量和品位, 提出了有效能的概念。

在给定的自然环境条件下, 理论上可以转换为技术功的能量称为有效能, 不能转换为技术功的那部分能量称为无效能。

1. 电能、机械能的有效能

电能、机械能在理论上能全部转换为有用功, 因而全部是有效能。

2. 热量的有效能

热量不能全部转换为功, 热量转换为功的限度由卡诺循环决定。当热源温度为 T , 环境温度为 T_0 时, 热量 Q 理论上所能作的有用功为

$$W_A = Q - Q_0 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (5-12)$$

因而, 热量 Q 的有效能为

$$B_Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (5-13)$$

式中 B_Q ——热量 Q 的有效能;

T_0 ——环境温度;

T ——热源温度。

由式(5-13)可见, 环境状态下的热能(热源温度和环境温度相等), 其有效能为零。

例 5.1 试求 1kmol 的水蒸气在 101.3kPa 、 100°C 下冷凝时所放出热量的有效能。冷凝潜热为 40630kJ/kmol , 环境温度为 20°C 。

解: 冷凝过程放出的热量为

$$Q = 40630\text{kJ}$$

它的有效能为

$$B_Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) = 40630 \left(1 - \frac{273 + 20}{273 + 100} \right) = 8714\text{kJ}$$

3. 稳定物流的有效能

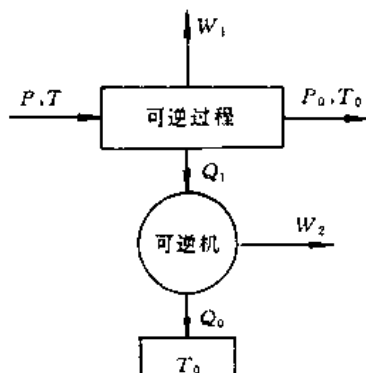


图 5-3 稳定物流可逆转变至环境状态

稳定物流由本身所处的状态 (P 、 T) 转变至环境状态 (P_0 、 T_0) 时所能做的最大有用功, 称为稳定物流的有效能。

考虑图 5-3 所示的可逆过程: 1 摩尔的稳定物流由 P 、 T 状态经一可逆过程转变至环境状态 P_0 、 T_0 , 对外做轴功 W_1 , 放出热量 Q_1 。 Q_1 经可逆机做轴功 W_2 , 给环境放热 Q_0 。显然, 稳定物流由状态 (P 、 T) 转变至环境状态 (P_0 、 T_0) 所能作的最大有用功为 ($W_1 + W_2$)。根据稳定物流有效能的定义, 稳定物流有效能 B 为

$$B = W_1 + W_2 \quad (5-14)$$

将式(5-4)用于图 5-3 所示的可逆过程, 可得

$$W_1 = (H - H_0) - Q_1 \quad (5-15)$$

$$W_2 = Q_1 - Q_0 \quad (5-16)$$

由式 (5-14) 至 (5-16), 稳定物流有效能 B 为

$$B = (H - H_0) - Q_0 \quad (5-17)$$

由于过程中环境自体系吸收热量 Q_0 , 环境的熵变为

$$\Delta S_{\text{SUR}} = \frac{Q_0}{T_0} \quad (5-18)$$

由于过程为可逆过程, 由式 (5-10), 体系的熵变为

$$\Delta S_{\text{SYS}} = -\Delta S_{\text{SUR}} = -\frac{Q_0}{T_0}$$

即

$$Q_0 = -T_0 \Delta S_{\text{SYS}} = -T_0(S_0 - S) = T_0(S - S_0) \quad (5-19)$$

将式 (5-19) 代入 (5-17) 有

$$B = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (5-20)$$

式中 B ——稳定物流在状态 P 、 T 下的摩尔有效能;

H ——稳定物流在状态 P 、 T 下的摩尔焓;

H_0 ——稳定物流在环境状态 P_0 、 T_0 下的摩尔焓;

S ——稳定物流在状态 P 、 T 下的摩尔熵;

S_0 ——稳定物流在环境状态 P_0 、 T_0 下的摩尔熵。

式 (5-20) 可视为稳定物流有效能的定义式。

由式 (5-20) 可见, 环境状态下稳定物流的有效能为零。因而, 环境状态是稳定物流的有效能的零点。

焓、熵均为状态函数, 只与状态有关, 与过程无关。因此, 由式 (5-20) 可见, 在环境给定的前提下, 稳定物流的有效能为状态函数。也就是说, 稳定物流的有效能只跟状态和环境有关, 与过程无关。

由式 (5-20) 可求得, 稳定物流由状态 1 转变至状态 2 时, 其有效能的变化为:

$$B_2 - B_1 = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) \quad (5-21a)$$

即

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5-21b)$$

式中 ΔB ——由于状态变化而引起的稳定物流的有效能变化, $\Delta B = B_2 - B_1$;

ΔH ——由于状态变化而引起的稳定物流的焓变, $\Delta H = H_2 - H_1$;

ΔS ——由于状态变化而引起的稳定物流的熵变, $\Delta S = S_2 - S_1$ 。

由式 (5-21) 可见, 稳定物流有效能的变化只与环境及稳定物流的始、终态有关, 与过程无关。

5.2 熵变的计算

熵为状态函数, 当体系的始、终态一定时, 熵变值与途径无关。因而, 熵变的计算可设计从始态到终态的几个过程来计算, 体系从始态到终态的熵变值为体系所经历的几个过程的熵变值之和。下面讨论两个典型过程。

由热力学基本关系式

$$dH = TdS + VdP$$

可得

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP \quad (5-22a)$$

或

$$\Delta S = \int \frac{dH}{T} - \int \frac{V}{T}dP \quad (5-22b)$$

式中 V 为稳定物流的摩尔体积

5.2.1 等温过程

由纯组分逸度定义

$$d\mu = dG = RT \ln f$$

式中 μ ——纯组分的化学位；

G ——摩尔自由能；

R ——气体常数；

f ——组分的逸度。

对于等温过程

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (5-23)$$

由热力学基本关系式

$$dG = VdP - SdT$$

有

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (5-24)$$

代入式 (5-23) 可得

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT} \quad (5-25)$$

由式 (5-25) 及 (5-22b) 可求得

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (5-26)$$

例 5.2 试求 1kmol 的水在 101.3kPa、100℃ 时蒸发成水蒸气时的熵变及有效能变化。环境温度 20℃。水的蒸发潜热 40630kJ/kmol。

解：相变过程为等温过程，其熵变由式 (5-26) 计算。即

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{f_2}{f_1}$$

蒸发过程的焓变为蒸发潜热，即

$$\Delta H = 40630 \text{ J/mol}$$

在 101.3kPa、100℃ 时，水和水蒸气成平衡，逸度相等，因而有

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = 0$$

所以，蒸发过程的熵变为

$$\Delta S = \frac{40630}{273 + 100} = 108.8 \text{ J/mol}$$

由式 (5-21), 有效能变化为

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S = 40630 - (273 + 20) \times 108.8 = 8720 \text{ J/mol}$$

水在 101.3kPa、100℃ 时蒸发成水蒸气的熵变为 108.8J/(mol·K), 有效能变化为 8720J/mol。

5.2.2 等压过程

对等压过程, 焓变 $dH = C_p dT$, 于是式 (5-22b) 可写成

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5-27)$$

式中 C_p 为等压热容。

例 5.3 试求 100kPa、20℃ 的空气压缩至 400kPa、171℃ 时的熵变及有效能变化。环境温度 20℃, 空气等压热容为 29.29J/(mol·K)。(低压空气可视为理想气体)

解: 由于熵变和焓变只与始、终态有关, 与过程无关, 故假定空气经历如图 5-4 所示的过程, 由始态 P_1 、 T_1 变化至终态 P_2 、 T_2 。即先经等温过程, 由始态 P_1 、 T_1 变化至状态 P_2 、 T_1 , 再经等压过程由 P_2 、 T_1 变化至终态 P_2 、 T_2 。

(1) 等温过程 (由 100kPa、20℃ 至 400kPa、20℃)

低压空气可按理想气体处理。理想气体的逸度等于压力。理想气体的焓只跟温度有关, 等温过程的焓变为零, 即

$$\Delta H_1 = 0$$

因而, 由式 (5-26), 该过程的熵变为

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{f_2}{f_1} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(2) 等压过程 (由 400kPa、20℃ 至 400kPa、171℃)

等压过程的焓变

$$\Delta H_2 = C_p (T_2 - T_1)$$

由式 (5-27), 熵变为

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

由始态 (100kPa、20℃) 至终态 (400kPa、170℃) 的总焓变为

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = C_p (T_2 - T_1) = 29.29(171 - 20) \\ &= 4423 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

总熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= -8.314 \ln \frac{400}{100} + 29.29 \ln \frac{273 + 171}{273 + 20} \end{aligned}$$

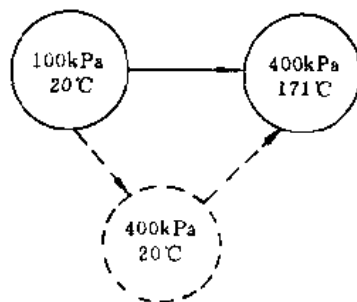


图 5-4 例 5.3 附图

$$= 0.649 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

由式 (5-21), 有效能变化为

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S = 4423 - (273 + 20) \times 0.649 = 4233 \text{ J/mol}$$

所以, 将空气由 100kPa、20℃ 压缩至 400kPa、171℃ 时的熵变为 0.649J/(mol·K), 有效能变化为 4233J/mol。

例 5.4 试分别求 101.3kPa、100℃ 时的水及水蒸气的有效能。环境温度为 20℃, 压力为 101.3kPa, 水的摩尔热容为 75.2J/(mol·K)。

解: 环境状态下的有效能为零, 故给定状态下的有效能只需按自环境状态至给定状态的有效能变化来计算。

水自 101.3kPa、20℃ 至 101.3kPa、100℃ 为等压过程, 其焓变为

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

熵变为

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

由式 (5-21), 有效能变化为

$$\begin{aligned} \Delta B_1 &= C_p(T_1 - T_0) - T_0 C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 75.2 \left[(100 - 20) - (273 + 20) \ln \frac{273 + 100}{273 + 20} \right] \\ &= 697 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

所以, 101.3kPa、100℃ 水的有效能为

$$B_1 = B_0 + \Delta B_1 = 697 \text{ J/mol}$$

由例 5.2, 101.3kPa、100℃ 的水汽化为 101.3kPa、100℃ 的水蒸气时, 有效能变化为 8720J/mol。所以, 101.3kPa、100℃ 的水蒸气的有效能为

$$B_2 = B_1 + \Delta B_2 = 697 + 8720 = 9420 \text{ J/mol}$$

所以, 101.3kPa、100℃ 的水和水蒸气的有效能分别为 697J/mol 和 9420J/mol。

5.3 有效能衡算方程

5.3.1 有效能衡算方程

实际过程都是不可逆过程, 存在着有效能损失, 因而进行有效能衡算时必须考虑损失掉的有效能。对于实际过程, 有效能衡算式为

$$B_{M1} + B_Q = B_{M2} + W_A + D \quad (5-28)$$

式中 B_{M1} ——过程中进入系统的稳定物流的有效能;

B_{M2} ——过程中离开系统的稳定物流的有效能;

B_Q ——过程中加入系统的热量的有效能;

W_A ——过程中系统输出的轴功;

D ——实际过程的有效能损失。

5.3.2 实际过程的有效能损失

由式 (5-28), 实际过程的有效能损失为

$$D = B_Q + B_{M1} - B_{M2} - W_A \quad (5-29)$$

对于图 5-5 所示的过程, 体系 (稳定物流) 由状态 1 经某一个过程到状态 2, 过程中体系从环境吸热 Q_0 , 并对外做有用功 W_A 。由式 (5-29), 过程中体系的有效能损失为

$$D = -\Delta B - W_A \quad (5-30)$$

若忽略体系动能和位能的变化, 由式 (5-4) 可得

$$W_A = Q_0 - \Delta H \quad (5-31)$$

由式 (5-21), 体系有效能变化为

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5-32)$$

将 (5-31) 及 (5-32) 代入 (5-30), 可得

$$D = T_0 \Delta S - Q_0 \quad (5-33)$$

在上述过程中环境放热 Q_0 , 其熵变为

$$\Delta S_{\text{SUR}} = \frac{-Q_0}{T_0}$$

因而可得

$$Q_0 = -T_0 \Delta S_{\text{SUR}} \quad (5-34)$$

由式 (5-34) 及 (5-33) 可得有效能的损失为

$$D = T_0 \Delta S + T_0 \Delta S_{\text{SUR}} = T_0 \Delta S_T \quad (5-35)$$

式中 ΔS_T ——实际过程中体系和环境的总熵变, $\Delta S_T = \Delta S + \Delta S_{\text{SUR}}$;

ΔS ——过程中体系的熵变;

ΔS_{SUR} ——过程中环境的熵变。

比较式 (5-10) 与 (5-35) 有

$$D \geq 0 \quad (5-36)$$

式(5-36)中的等号表示可逆过程, 不等号表示不可逆过程。由此可见, 对于可逆过程, 有效能损失为零 (没有有效能损失)。实际过程都是不可逆的, 有效能损失恒大于零, 即任何实际过程都存在着有效能损失。或者说, 有效能损失是过程的不可逆引起的。要减少过程的有效能损失, 就必须减小过程的不可逆性。

如能求得体系和环境的总熵变, 即可由式 (5-35) 求得该过程的有效能损失。

例 5.5 试求传热过程的有效能损失。

解: 假设热量从温度为 T_H 的高温热源传至温度为 T_C 的低温热源。对于微元传热过程, 传热量为 δQ 。

对于高温热源, 放出热量 δQ , 熵变为 $\frac{-\delta Q}{T_H}$; 对于低温热源, 吸收热量 δQ , 熵变为 $\frac{\delta Q}{T_C}$ 。因而, 微元传热过程的总熵变为

$$dS_T = \frac{\delta Q}{T_C} - \frac{\delta Q}{T_H} = \delta Q \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right)$$

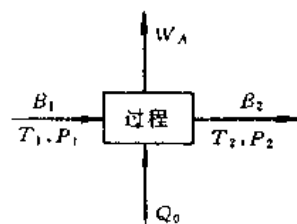


图 5-5 稳定物流有效能的变化

由式 (5-35), 传热过程的有效能损失为

$$D = T_0 \Delta S_T = T_0 \int \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right) \delta Q \quad (5-37)$$

恒温传热

恒温传热过程中, 冷、热流体的温度不变, 由式 (5-37) 可求得

$$D = T_0 Q \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right) \quad (5-38)$$

变温传热

若传热过程中, 冷、热流体的温度都在变化, 则可列出其微元过程的传热量和温度之间的关系

$$\delta Q = C_{pH} m_H dT_H = C_{pC} m_C dT_C \quad (5-39)$$

式中 C_{pH} ——热流体的比热容;

C_{pC} ——冷流体的比热容;

m_H ——热流体的流量;

m_C ——冷流体的流量;

将式 (5-39) 代入 (5-37) 可求得

$$D = T_0 Q \left(\frac{1}{T_{Cm}} - \frac{1}{T_{Hm}} \right) \quad (5-40)$$

其中:

$$T_{Cm} = \frac{T_{CO} - T_{CI}}{\ln \frac{T_{CO}}{T_{CI}}} \quad (5-41)$$

$$T_{Hm} = \frac{T_{HI} - T_{HO}}{\ln \frac{T_{HI}}{T_{HO}}} \quad (5-42)$$

式 (5-40) 至式 (5-42) 中

T_{Cm} ——冷流体的进、出口对数平均温度;

T_{Hm} ——热流体的进、出口对数平均温度;

T_{CI} ——冷流体的入口温度;

T_{CO} ——冷流体的出口温度;

T_{HI} ——热流体的入口温度;

T_{HO} ——热流体的出口温度。

由式 (5-40) 及 (5-38) 可见, 传热过程中高温流体和低温流体的温度差 (传热温差) 越大, 它的有效能损失也越大。传热设计中, 传热温差大, 推动力大, 其有利影响是传热设备小, 设备投资少; 但它带来的负面影响是过程的不可逆性增加, 有效能损失大, 能耗及操作费用增大。

例 5.6 某换热器传热速率为 100kW, 热流体进、出口温度分别为 150℃ 和 100℃, 冷流体的进、出口温度分别为 20℃ 和 80℃, 环境温度为 20℃。试求该过程的有效能损失。

解: 热流体的对数平均温度为

$$T_{\text{Hm}} = \frac{T_{\text{HI}} - T_{\text{HO}}}{\ln \frac{T_{\text{HI}}}{T_{\text{HO}}}} = \frac{150 - 100}{\ln \frac{273 + 150}{273 + 100}} = 397.5\text{K}$$

冷流体的对数平均温度为

$$T_{\text{Cm}} = \frac{T_{\text{CO}} - T_{\text{CI}}}{\ln \frac{T_{\text{CO}}}{T_{\text{CI}}}} = \frac{80 - 20}{\ln \frac{273 + 80}{273 + 20}} = 322.1\text{K}$$

有效能损失为

$$D = T_0 Q \left(\frac{1}{T_{\text{Cm}}} - \frac{1}{T_{\text{Hm}}} \right) = (273 + 20) \times 100 \times \left(\frac{1}{322.1} - \frac{1}{397.5} \right) \\ = 17.25\text{kW}$$

该传热过程的有效能损失为 17.25kW。

5.4 分离过程的最小功率及热力学效率

5.4.1 恒温、恒压下分离成纯组分所需的最小功

将式 (5-28) 用于分离过程, 并改写为

$$B_Q - W_A = B_{M2} - B_{M1} + D \quad (5-43)$$

对于分离过程, 式中 B_{M2} 、 B_{M1} 分别为产品和进料的有效能。令

$$\Delta B = B_{M2} - B_{M1} \quad (5-44)$$

$$W_F = B_Q - W_A \quad (5-45)$$

代入式 (5-43) 可得

$$W_F = \Delta B + D \quad (5-46)$$

式中 W_F ——分离过程所需的功 (称为分离功);

ΔB ——分离过程物料的有效能变化 (即产品和进料的有效能之差);

D ——分离过程的有效能损失。

若分离在可逆条件下进行, 则有效能损失为零, 此时所需分离功最小。由式 (5-46), 最小分离功为

$$W_{Fm} = \Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5-47)$$

式中 W_{Fm} ——最小分离功;

ΔB ——产品和进料的有效能之差;

ΔH ——产品和进料的焓差;

ΔS ——产品和进料的熵差。

对于等温、等压下分离成纯组分的过程, 其焓变为

$$\Delta H = n \sum_{i=1}^C x_i (H_i - H_{mi}) \quad (5-48)$$

熵变为

$$\Delta S = n \sum_{i=1}^C x_i (S_i - S_{mi}) \quad (5-49)$$

式中 n ——物流量, kmol/h;
 x_i ——组分 i 的摩尔分率;
 H_i ——纯组分 i 的摩尔焓;
 H_{mi} ——原料中组分 i 的偏摩尔焓;
 S_i ——纯组分 i 的摩尔熵;
 S_{mi} ——进料中组分 i 的偏摩尔熵。

由热力学关系式

$$\begin{cases} G_i = H_i - TS_i \\ \mu_i = H_{mi} - TS_{mi} \end{cases}$$

可得

$$\begin{cases} S_i = \frac{H_i - G_i}{T} \\ S_{mi} = \frac{H_{mi} - \mu_i}{T} \end{cases} \quad (5-50)$$

式中 G_i ——纯组分 i 的摩尔自由能;
 μ_i ——混合物中组分 i 的偏摩尔自由能 (化学位)。

将式 (5-50) 代入式 (5-49) 可得

$$\Delta S = \frac{n}{T} \sum_{i=1}^C x_i [(H_i - H_{mi}) + (\mu_i - G_i)] \quad (5-51)$$

取纯组分为标准态时, 由式 (1-30) 及 (1-27) 可求得

$$\mu_i - G_i = RT \ln \frac{f_{mi}}{f_i^0} = RT \ln a_i \quad (5-52)$$

将式 (5-52) 代入式 (5-51), 可得

$$\Delta S = \frac{n}{T} \sum_{i=1}^C x_i [(H_i - H_{mi}) + RT \ln a_i] \quad (5-53)$$

将式 (5-53) 和式 (5-48) 代入式 (5-47), 可得等温、等压下分离成纯组分所需的最小分离功

$$(W_{Fm})_{P,T} = n \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \sum_{i=1}^C x_i (H_i - H_{mi}) - nRT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln a_i \quad (5-54)$$

式中 $(W_{Fm})_{P,T}$ ——等温、等压下分离成纯组分所需的最小分离功;

n ——进料的摩尔数;

a_i ——进料 (混合物) 中组分 i 的活度。

对于理想溶液 $H_i = H_{mi}$, $a_i = x_i$ 。代入式 (5-54), 可得理想溶液等温、等压下分离成纯组分所需的最小分离功

$$(W_{Fm})_{P,T} = -nRT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i \quad (5-55)$$

例 5.8 试求在 20℃、101.3kPa 下, 将 1kmol 含苯 44% (摩尔) 的苯-甲苯溶液分离成纯组分所需的最小分离功。

解: 苯-甲苯溶液可视为理想溶液, 因而, 等温、等压下将 1kmol 含苯 44% 的苯-甲苯溶液分离成纯组分所需的最小分离功为

$$\begin{aligned}
 (W_{Fm})_{P,T} &= -nRT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i \\
 &= -1 \times 8.314 \times (273 + 20)(0.44 \ln 0.44 + 0.56 \ln 0.56) \\
 &= -1.671 \times 10^4 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

5.4.2 混合物的有效能

等温、等压下将混合物分离成纯组分时，有效能增加，其增加值为该分离过程所需的最小分离功。由式 (5-47) 和 (5-54) 可得

$$\Delta B = B_{M2} - B_{M1} = n \left[1 - \frac{T_0}{T} \right] \sum_{i=1}^C x_i (H_i - H_{mi}) - nRT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln a_i \quad (5-56)$$

式中 B_{M2} ——产品的有效能， $B_{M2} = \sum_{i=1}^C n_i B_i = n \sum_{i=1}^C x_i B_i$ ；

B_{M1} ——进料的有效能， $B_{M1} = nB_m$ ；

B_i ——组分 i 的摩尔有效能；

B_m ——混合物（进料）的摩尔有效能。

将产品及进料的有效能代入式 (5-56)，可得

$$B_m = \sum_{i=1}^C x_i B_i - \left[1 - \frac{T_0}{T} \right] \sum_{i=1}^C x_i (H_i - H_m) + RT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln a_i \quad (5-57)$$

对理想溶液，式 (5-57) 可简化为

$$B_m = \sum_{i=1}^C x_i B_i + RT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i \quad (5-58)$$

例 5.9 试求：20℃、含苯 44%（摩尔）的苯—甲苯溶液的摩尔有效能。环境温度 20℃，苯—甲苯溶液可视为理想溶液。

解：为便于混合物有效能的计算，假定环境状态下纯组分的有效能为零。则环境温度为 20℃ 时，20℃、含苯 44%（摩尔）的苯—甲苯溶液的摩尔有效能为

$$\begin{aligned}
 B_m &= \sum_{i=1}^C x_i B_i + RT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i \\
 &= 0 + 8.314(273 + 20)(0.44 \ln 0.44 + 0.56 \ln 0.56) \\
 &= -1.671 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}
 \end{aligned}$$

5.4.3 最小分离功

对于具有多个产品和多股进料的分离过程，计算最小分离功的式 (5-47) 可改写为

$$W_{Fm} = \sum B_P - \sum B_{原} \quad (5-59)$$

式中 $\sum B_P$ ——各产品有效能之和；

$\sum B_{原}$ ——各进料的有效能之和。

5.5 热力学效率与节能

5.5.1 热力学效率

在能量的转换、传递和使用过程中，常用效率来衡量过程（或设备）中能量被利用的

程度。

在衡量能量被利用的程度时，存在着两类效率，根据热力学第一定律的热效率及根据热力学第二定律的热力学效率。热效率只反映出过程中能量在数量上被利用的程度，并未反映出能量转换过程中能量品位上的变化。热力学效率反映了过程中有效能被利用的程度，它是能量在数量上和品位上被利用的综合反映，更准确地反映了过程的完善程度。由于热力学效率反映了有效能被利用的程度，因此，又称为有效能效率。

分离过程的热力学效率定义为最小分离功和实际分离功之比^[2]，即

$$\eta = \frac{W_{Fm}}{W_F} \quad (5-60)$$

式中 η ——分离过程的热力学效率；

W_{Fm} ——最小分离功，由式 (5-59) 计算；

W_F ——实际分离功，由式 (5-45) 计算。

对于可逆分离过程，最小分离功和分离功相等，热力学效率等于 1。对于实际分离过程，分离功恒大于最小分离功，热力学效率恒小于 1。

例 5.10^[3] 将含丙烯 60%（摩尔）的丙烯-丙烷混合物（200mol/h）分离成纯度为 99% 的丙烯和 95% 的丙烷（以上均为摩尔分率），流程如图 5-6 所示。原料与产品的温度、压力与环境相同（压力 $P_0 = 100\text{kPa}$ 、温度为 21°C ）。回流罐压力 1900kPa，回流比 15.9（接近最小回流比），全塔理论板数 200 块。为防止塔过高，将其分成两截，并用塔间泵将精馏段液体泵入提馏段。塔釜压力 2040kPa，馏出液流率 117kmol/h。原料经两级绝热压缩（每一级压缩出口均设有冷却器）后进入储罐，然后经原料泵进入塔内。塔顶蒸气经分凝器冷凝后进入回流罐，回流罐温度 47°C ，液相经回流泵回入塔内，汽相经节流阀和换热器后在 100kPa、 21°C 下作为产品采出。釜液（ 59°C ）经节流阀和换热器后在 100kPa、 21°C 下采出。各压缩机、泵的功率及换热负荷（加热为正，取热为负）见图 5-6 及表 5-1。再沸器用 104°C 蒸汽加热，其它各换热器中介质温度与环境相同。试求该装置的热力学效率，并讨

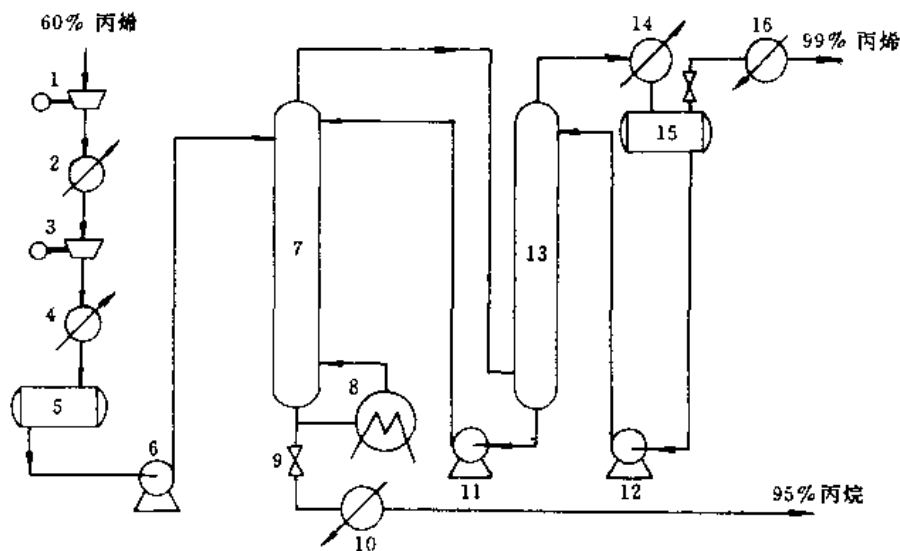


图 5-6 丙烯-丙烷高压分离

1—第 1 压缩机；2—级间冷却器；3—第 2 压缩机；4—后冷器；5—储罐；
6—进料泵；7—提馏段；8—再沸器；9—节流阀；10—丙烷加热器；11—塔间泵；
12—回流泵；13—精馏段；14—塔顶分凝器；15—回流罐；16—丙烯加热器

论提高热力学效率的可能方法有哪些。

表 5-1 例 5.10 附表

项 目	功 率 kW	热负荷 kW	介质温度 K
第 1 压缩机	221		
第 2 压缩机	225		
级间冷却器		- 129	294
后冷器		- 1000	294
分凝器		- 6223	294
丙烯加热器		34.45	294
丙烷加热器		3.66	294
再沸器		7256	377
塔间泵	16.4		
进料泵	1.4		
回流泵	16.4		

解：丙烯-丙烷溶液可按理想溶液处理，其混合物的有效能由式 (5-58) 计算。当取环境温度与压力下纯组分的有效能为零时，环境温度、压力下丙烯-丙烷混合物的有效能为

$$B_m = RT_0 \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i$$

于是原料液的摩尔的有效能为

$$\begin{aligned} B_{mF} &= 8.314(273 + 21)(0.6 \ln 0.6 + 0.4 \ln 0.4) \\ &= -1645 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

塔顶产品的摩尔有效能

$$\begin{aligned} B_{mD} &= 8.314(273 + 21)(0.99 \ln 0.99 + 0.01 \ln 0.01) \\ &= -136.9 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

塔釜顶产品的摩尔有效能

$$\begin{aligned} B_{mW} &= 8.314(273 + 21)(0.05 \ln 0.05 + 0.95 \ln 0.95) \\ &= -485.2 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

最小分离功

$$\begin{aligned} W_{Fm} &= \sum B_P - \sum B_R \\ &= [117 \times (-136.9) + (200 - 117)(-485.2)] - 200 \times (-1645) \\ &= 2.727 \times 10^5 \text{ kJ/h} = 75.75 \text{ kW} \end{aligned}$$

再沸器加入热量的有效能为

$$B_Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) = 7256 \left(1 - \frac{273 + 21}{273 + 104} \right) = 1597 \text{ kW}$$

其它换热器因介质温度与环境相同，故其加入（或取出）的热量的有效能为零。该分离过程的实际分离功为各压缩机、泵及换热器所加入的有效能之和，即

$$\begin{aligned} W_F &= B_Q - W_A = 221 + 225 + 16.4 + 1.4 + 16.4 + 1597 \\ &= 1077 \text{ kW} \end{aligned}$$

所以，图 5-6 所示的丙烯-丙烷精馏装置的热力学效率为：

$$\eta = \frac{W_{Fm}}{W_F} = \frac{75.75}{1077} \times 100\% = 3.64\%$$

有效能损失为

$$D = W_F - W_{Fm} = 2077 - 75.75 = 2000 \text{ kW}$$

提高热力学效率的可能方法有：(1) 减少塔的操作压力，以减少压缩机功率；(2) 取消第二级压缩机出口的冷凝-冷却器，以减少再沸器热负荷；(3) 用膨胀机代替节流阀，以输出功。

5.5.2 精馏过程的节能

为了提高分离过程的热力学效率，必须减小过程的有效能损失。有效能损失是由过程的不可逆引起，因此要提高热力学效率，减小过程的有效能损失，必须减少过程的不可逆性。为减少过程的不可逆性，必须减小过程的推动力，这将使设备增大而引起设备费用的上涨。因而，随着能耗费用的降低，设备费用上升。工程中必须对两者综合考虑，以使生产成本最低。对于精馏过程，可考虑的节能方法有以下几种。

1. 多效精馏

多效精馏的一般流程如图 5-7 所示。多效精馏有多个并列的精馏塔，如图由左至右塔

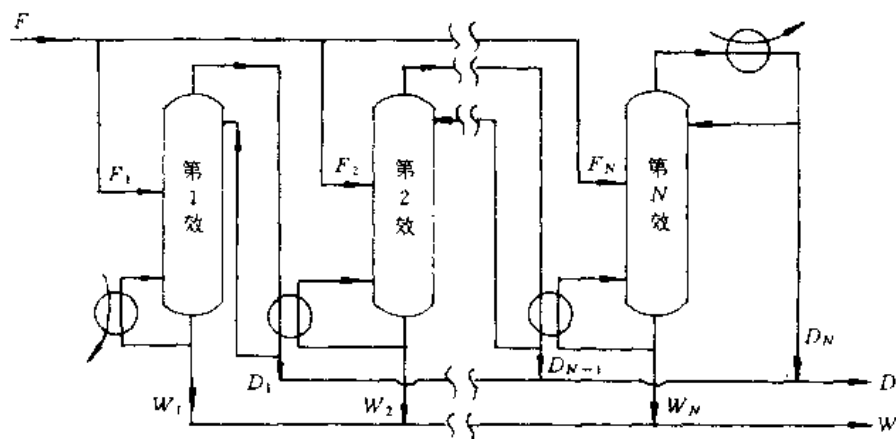


图 5-7 多效精馏

压逐效降低。前面塔（压力较高）的塔顶蒸气作为后一效塔（较低压力）底再沸器的加热介质，在其中冷凝。如果相邻两塔的冷凝器和再沸器的热负荷平衡，则只有第一塔的再沸器需要加热蒸汽，最后一塔的冷凝器需要冷却介质。若采用 n 效蒸馏，则再沸器所需要的加热蒸汽可减少到原来单效精馏所需蒸汽的 $1/n$ 左右。

选择多效蒸馏的塔压及蒸馏效数时要注意：(1) 要使各效的再沸器有一个合理的传热温差；(2) 第一效蒸馏塔的塔底温度要避免接近于釜液的临界温度和分解温度；(3) 第一效再沸器尽可能用水蒸气加热，最后一效冷凝器尽可能用水或空气冷却。

Tyreus 和 Lugben^[3]将双效精馏用于图 5-6 所示的丙烯-丙烷的分离，其热力学效率可由单效精馏的 3.64% 增加到 5.5%。

2. 低温热泵精馏

当塔顶冷凝器采用致冷剂冷却时称为低温精馏。低温精馏可用较低的压力。同时由于低温时相对挥发度较大，可采用较小的回流比，以减小精馏塔的汽、液相负荷及冷凝器和再沸器的热负荷。例如，例 5.10 中的丙烯精馏塔若用致冷剂为塔顶冷凝器的冷却介质，使塔顶压力降低至 689kPa，回流罐温度为 6℃ 时，由于温度降低，丙烯的平均挥发度由 1.11 增加

到 1.20, 使得平衡级数由 200 减少到 115, 同时回流比由 15.9 减小到 8.76, 冷凝器和再沸器的热负荷也相应减小^[4]。

用热泵将冷凝器中的热量“泵”至再沸器的精馏称为热泵精馏。热泵精馏的三种基本流程如图 5-8 所示^[5], 热泵精馏能使能耗减小^[5,6]。为了使塔顶蒸气冷凝时所放出的热量能提供再沸器作为汽化时的热源, 使用了压缩机和膨胀阀, 以改变冷凝和沸腾的温度。

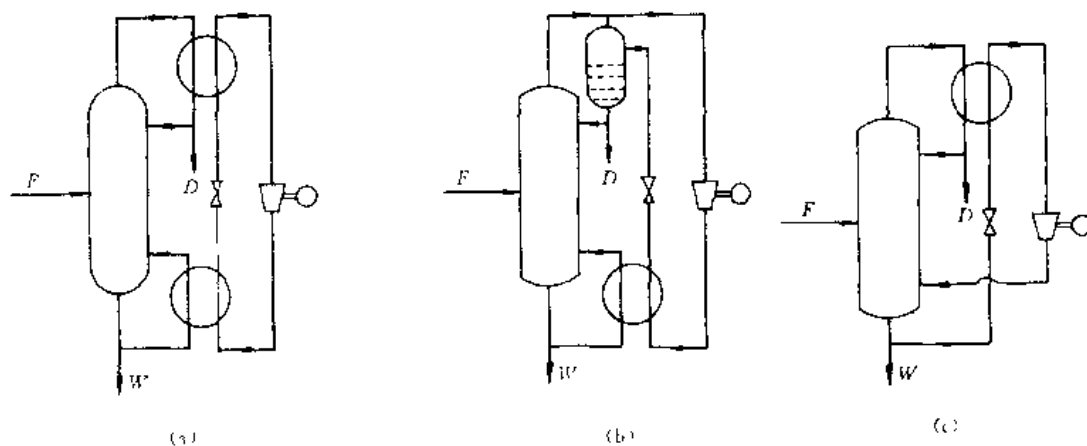


图 5-8 热泵精馏

a—最简单的热泵精馏; b—馏出液为优良致冷剂; c—釜液为优良致冷剂

图 5-8 中 a 为最简单的热泵精馏, 在塔顶冷凝器和塔底再沸器之间联上一股闭路循环外加致冷剂, 致冷剂经节流阀减压后汽化, 汽化过程吸收塔顶蒸气的热量而使塔顶蒸气冷凝。汽化后的致冷剂经压缩机增压后在塔釜再沸器中冷凝, 冷凝放出的热量供给再沸器加热之用。冷凝的致冷剂经节流阀后再次在塔顶汽化……。如此反复循环, 不断将热量从温度较低的塔顶冷凝器泵至温度较高的塔釜再沸器。

如果塔顶馏出液本身是优良致冷剂, 可采用图中 5-8 中 b 所示的热泵精馏。将塔顶蒸气压缩, 使之在塔底再沸器中冷凝, 且冷凝温度高于塔釜温度, 冷凝所放出的热量供给塔釜液体汽化之用。塔釜再沸器起到了再沸器和冷凝器的双重作用。从再沸器出来的冷凝液经节流阀降压, 至塔顶闪蒸罐闪蒸, 其液相作为回流和塔顶产品, 汽相和塔顶蒸气一起循环至压缩机。

如果塔釜产品是优良致冷剂, 可采用图 5-8 中 c 所示的热泵精馏。塔釜液经节流阀减压后至塔顶冷凝器, 并在其中闪蒸, 闪蒸出来的蒸气经压缩机压缩增压后返回塔底。冷凝器中釜液闪蒸所需的热量由塔顶蒸气冷凝时所放出的潜热供给。这里, 塔顶冷凝器同样起到了冷凝器和再沸器的双重作用。

如果将丙烯-丙烷的分离改用热泵精馏, 其热力学效率将高于双效精馏, 消耗费用低于双效精馏。

由于热泵工作时需要致冷剂, 通常致冷剂的工作温度都比较低, 热泵精馏的温度也都比较低, 因而称为低温热泵精馏。热泵精馏似乎和低温精馏密不可分, 然而, 最近有人提出, 用水作为热泵精馏中的致冷剂^[7,8], 使热泵精馏并非一定要在低温下进行。用水作为热泵精馏中的工作介质, 可以使热泵工作温度在 130℃ 以上。

工作于低温热源和高温热源之间的热泵需要消耗功 (热泵的压缩机), 它所消耗的功不仅和它所泵的热量有关, 还取决于低温热源和高温热源之间的温度差。低温热源和高温热源

之间的温度差大，热泵压缩机所消耗的功也大。对于塔顶和塔底温差不是很大的精馏塔，采用热泵精馏将会提高整个装置的热力学效率。如果精馏塔的塔顶和塔底温差很大，由于热泵压缩机所消耗的功较大，采用热泵精馏来提高热力学效率可能得不到满意的结果。热泵精馏通常用于塔顶和塔底温差不是很大的精馏塔。

3. 多次回流和多次蒸出

普通精馏塔中，只在温度最高的塔底设置再沸器，并在其中加入热量。同时，也只在温度最低的塔顶设置冷凝器，取出热量，因而热力学效率较低。由于加热费用随温度的增加而增加，冷却费用随温度的降低而增加，因而操作费用较大。为了提高热力学效率，降低操作费用，可考虑如图 5-9 所示，在精馏段设中间冷凝器，提馏段增设中间再沸器，以减少过程的不可逆性。然而，增设中间冷凝器和中间再沸器在操作费用减少的同时，增加了设备费用。因此，合理的流程应根据总费用（设备费和操作费）确定。

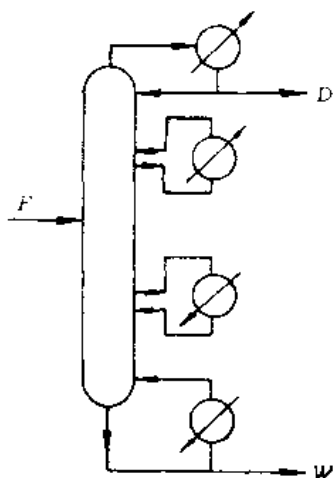


图 5-9 多次回流和多次蒸出

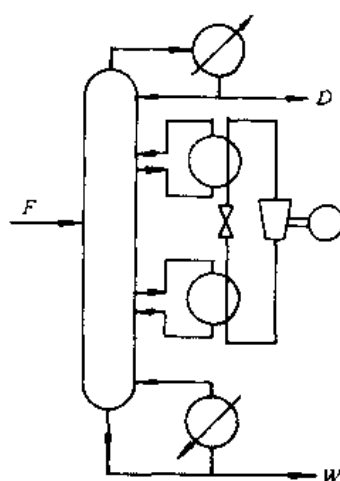


图 5-10 带热泵的多次回流和多次蒸出

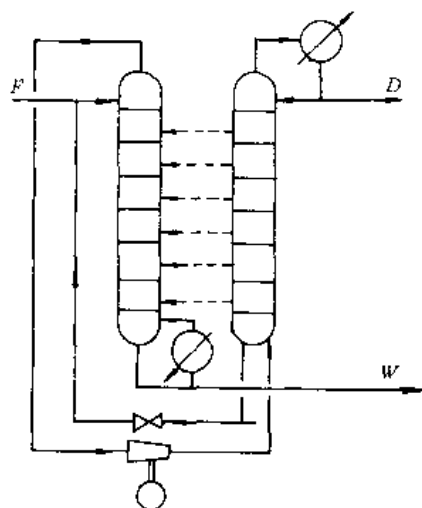


图 5-11 SRV 精馏

如图 5-10 所示，将热泵加在中间冷凝器和再沸器之间，热力学效率可进一步改善^[9]。图 5-11 所示的 SRV^[10,11] 精馏中，精馏段压力高于提馏段，因而可使精馏段和提馏段的一对塔板之间的传热能按图示方向进行。这样，可大大减小再沸器和冷凝器的热负荷，并使精馏段的回流比由上至下稳步增加，提馏段的上升蒸气由下至上稳步增加。因此，SRV 精馏大大改善了精馏过程的热力学性能。

4. 换热器群

当精馏塔的进料处于过冷状态，或塔顶、塔底温度差很大时，可用馏出液或釜液预热进料，以减小再沸器热负荷。工程中常见的是几个精馏塔组成的塔群，可以把一个塔的冷凝器与另一个塔的再沸器进行热交换^[12,13]，将产品、中间产品和原料充分进行换热，以尽可能

多地回收热量。

参 考 文 献

1. 日本工业标准, JIS Z9204-1980. 有效能评价通则, 1980
2. Benedict M. Chem Eng Progr. 1947, 43, 41
3. Tyreus B D, Lueben W L. Hydrocarbon Processing. 1975, 54 (7). 93~96
4. Ernest J H, Seader J D. Equilibrium - Stages Separation Operation in Chemical Engineering. John Wiley & Sons, New York, Chicester, Brisbane, 1981
5. Null H R. Chem Eng Prog, 1976, 72 (7): 58~64
6. Freshwater D C. Trans Instr Chem Eng, 1951, 29: 149~160
7. Meili A. Using water in Distillation System Heat pumps. CEP, 1993, 89 (5): 49~57
8. Freshwater D C Brit Chem Eng. 1961, 6: 388~391
9. Kister H Z. Distillation and other industrial separation, Using water in Distillation System Heat pumps. AIChE, 1996
10. Mah R S H, Nicholas J J, Wodnik R B. AIChE J, 1977, 23: 651~658
11. Haselden G G, U, S, Patent 4025398 May, 24, 1977
12. Rathore R N S Van Wormen K A, Powthers G J. AIChE J, 1974, 20: 940
13. Tedder D W, Rudd D R. AIChE J, 1978, 24: 303

习 题

1. 改编 P1.1 源程序, 使之既能解 SRK 方程, 也能解 P-R 方程求压缩因子。
2. 改编 P1.2 源程序, 使之既能用 SRK 方程, 也能用 P-R 方程求混合物中组分的逸度系数。
3. 试求 100℃, 101.3kPa 的水和水蒸气的逸度系数。
4. 试求 313K, 1650kPa 时含丙烯 10% (摩尔分数) 的丙烯-丙烷溶液 (液相) 中各组分的逸度系数。
5. 试求习题 4 溶液中各组分的活度系数。
6. 试求 350K, 101.3kPa 下含乙醇 50% (摩尔分数) 的乙醇-水溶液中各组分的活度系数。
7. 试求含丙酮 4.7% (摩尔分数) 的丙酮-正戊烷溶液在 307K 时各组分的活度系数。
8. 计算含异丁烯 20%、丁二烯 30%、异丁烷 25%、正丁烷 25% (摩尔) 的混合物在 1MPa 时的泡点温度。
9. 计算习题 8 混合物在压力为 1MPa 时的露点温度。
10. 含正丁烷 20%、正戊烷 50%、正己烷 30% (摩尔) 的混合物, 温度为 127℃, 若该混合物为液相, 计算平衡压力。
11. 若习题 10 中的混合物为汽相, 计算温度为 127℃ 的平衡压力。
12. 混合液含异丁烯 0.3%、1-丁烯 0.15%、正丁烷 18.73%、反 2-丁烯 44.92%、顺 2-丁烯 34.9%、异戊烷 1% (摩尔), 计算压力为 600kPa 时的平衡温度。
13. 计算习题 10 混合物在压力为 1MPa, 温度为 127℃ 的汽化分率。
14. 计算习题 8 的饱和溶液压力由 1000kPa 迅速降至 800kPa 时的温度及汽化分率。
15. 某精馏塔处理量 100kmol/h, 泡点进料, 进料含甲烷 5%、乙烷 35%、丙烯 15%、

丙烷 20%、异丁烷 10%、正丁烷 15% (摩尔)。要求塔顶馏出液中丙烯浓度不大于 2.5%，塔底釜液中乙烷浓度不大于 5%。回流罐压力 2700kPa，塔顶压力 2730kPa。试进行简捷法计算。

16. 试对习题 15 的精馏塔进行严格计算。

17. 某精馏塔处理量为 100kmol/h，进料液温度 71℃，其中含异丁烯 0.23%、1-丁烯 0.12%、正丁烷 14.37%、反 2-丁烯 34.65%、顺 2-丁烯 27.63%、戊烷 23% (摩尔)。全塔 15 个理论板 (不包括塔顶冷凝器和塔底再沸器)，由上至下第 8 个理论板进料。塔顶馏出液流率为 75.8kmol/h，回流比 2.5。回流罐压力 600kPa，塔顶压力 630kPa，每一理论板压降 933Pa。试进行严格计算。

18. 脱 C₅ 塔塔顶冷凝器为分凝器，全塔有 35 块理论板 (不包括塔顶冷凝器和塔底再沸器)，由上至下第 29 块理论板进料。冷凝器压力 500kPa，塔顶压力 530kPa，每块理论板压降 933Pa。塔顶分凝器汽相采出 15kmol/h，回流比 10.5。由上往下第 4 块理论板侧线 (液相) 采出，采出量 51.3kmol/h。第 29 块理论板进料，进料温度 389K (汽、液混合进料)，进料量如下表所示：

序 号	组 分	进料量/ (kmol/h)
1	氢 气	3.955
2	甲 烷	6.5
3	丁 烷	0.006
4	戊 烯	31.416
5	戊 烷	28.03
6	己 烯	14.568
7	苯	69.074
8	己 烷	12.482
9	C ₇	9.956
10	甲 苯	36.882
11	C ₈	2.698
12	二甲苯	18.735
13	C ₉	72.597
合 计		306.639

试进行严格计算。

19. 若用 30℃ 的循环水作冷却介质，试计算和选择习题 18 精馏塔的塔顶冷凝器。

20. 若用 1800kPa 的水蒸气作为加热介质，试计算和选择习题 18 精馏塔的塔底再沸器。

21. 试进行习题 18 精馏塔的塔板设计。

22. 试计算和选择例 3.2 精馏塔的塔顶冷凝器、塔底再沸器，并做塔板设计。

23. 试计算和选择例 3.3 精馏塔的塔顶冷凝器、塔底再沸器，并做塔板设计。

24. 试求习题 20 再沸器热负荷的有效能 (环境温度 30℃)。

25. 某换热器热负荷 10⁵ kW，加热蒸汽温度 150℃，环境温度 30℃。试求该换热器热负荷的有效能。

26. 下说法是否正确，为什么？

(1) 稳定物流的有效能为状态函数。

(2) 在环境给定的环境状况下，稳定物料的有效能为状态函数。

27. 试求环境温度和压力含苯 40% (摩尔) 的苯-甲苯混合物的摩尔有效能。

第6章 化工过程计算软件包

化工过程计算软件包是与本书配套的自编软件包(软件附在第一册书发行),读者通过该软件包的使用及对计算结果的分析,既可解决许多工程实际问题,掌握分析和解决实际问题的基本方法,又有助于掌握大型软件的使用,提高利用计算机处理实际问题的能力。本章简要介绍化工过程计算软件包(以BIPTCHEM表示,BIPT指北京石油化工学院,CHEM指化工过程模拟计算)的功能及使用。

化工过程计算软件包(BIPTCHEM)的全套软件含有物性计算,数据处理,优化计算,精馏的计算,换热器计算,板式塔的计算和化学反应器的计算。物性计算中包括一个624种物质的基础数据库(可以查询、修改和调用),纯组分性质的计算,混合物性质的计算,石油馏分性质的计算;数据处理中包含逐步回归和非线性回归;优化计算包括线性规划,单纯形法和拉格朗日乘子法的非线性规划,复合形法非线性规划;精馏计算包括泡、露点计算和闪蒸计算,多组分精馏的简捷计算,多组分精馏的严格计算;换热器计算包括卧式冷凝器计算,卧式再沸器计算,立式再沸器计算,无相变管壳式换热器的计算;板式塔计算有浮阀塔和筛板塔,反应器的计算包括常见反应器的计算。

BIPTCHEM软件包由应金良主编,臧福录为顾问。其中数据处理和优化部分由工程师班BASIC源程序改编而来;反应器部分由应金良和盖旭东共同开发。

6.1 软件包的安装、运行及主菜单的打开

6.1.1 安装

本软件在DOS下安装和运行,大约需占3M的硬盘。安装过程如下:

1. 在DOS下启动机器;
2. 将软盘插入驱动器A;
3. 键入“A:”,并按Enter键;
4. 键入“install”,并按Enter键;

根据屏幕提示,键入要安装的硬盘盘符(如C,或D)后,即自动进行安装。安装完后退出安装程序。

6.1.2 运行

化工过程计算软件包须有中文平台的支持(如UCDOS),使用时应先启动UCDOS系统,然后进入该软件所在的子目录(如d:\BIPTCHEM目录),在该子目录下键入“BIPTCHEM”,并按Enter键,BIPTCHEM开始运行,屏幕显示如下所示。

化工过程计算

应金良

北京石油化工学院化工教研室

6.1.3 主菜单的打开

过 20 秒（或按任意键）后，屏幕显示如下主菜单。

物性	数据处理	优化	蒸馏	换热器	板式塔	反应器

用方向键（→键或←键）选择主菜单（或某菜单的颜色为红色，则该菜单被选），选好菜单后，按〈Enter〉键，该菜单即被打开。根据用户的需要，在主菜单打开之后，即可根据菜单选择和运行与菜单相关的软件。以下介绍软件包中各软件的使用。

6.2 物性计算

选择物性菜单，并按〈Enter〉键之后，屏幕显示的菜单为：

基础数据库 估算纯物质的性质 估算混合物的性质 石油馏分性质的估算
--

用户用方向键（↑或↓）进行选择，按〈Enter〉键执行相关程序。

6.2.1 基础数据库

选择基础数据库，并按〈Enter〉键之后，屏幕给出菜单：

查询基础数据 改变数据库中的基础数据 在数据库中增加一种物质的基础数据 查询或改变 Wilson 二元交互作用能量参数 退出
--

1) 查询数据

若选择查询基础数据，根据屏幕提示，回答是否打印后，屏幕显示：

数据库中有 624 种物质

输入组分的标号或分子式：

组分的标号可从表 22.1 中查得，为避免查书的麻烦，也可输入分子式。若输入了组分的分子式，且数据库中存在该组分，则屏幕将显示出它的化学名称（若有同分异构体存在，也将同时给出），并请用户确认。用户一经确认，屏幕立即显示出该物质的相对分子质量、凝点、沸点、临界温度、临界压力、临界体积、临界压缩因子、偏心因子、藕极矩、液相密度、理想气体热容计算式、生成焓、生成 Gibbs 能、汽化热、理想气体焓计算式、理想气体熵、粘度计算式、饱和蒸气压计算式、液体导热系数计算式、SRK 方程偏心因子、298K 时的溶解度参数及液相摩尔体积、UNIFAC 官能团等。

2) 改变数据库中的数据

根据屏幕提示，用上述同样方式输入要改变的组分的标号或分子式，屏幕显示以下内容供用户修改：

- (1) 分子式，名称，分类号
- (2) 临界参数
- (3) 熔点、沸点、汽化潜热
- (4) 理想气体热容
- (5) 理想气体的焓和熵
- (6) 理想气体的标准生成热，标准 Gibbs 生成自由能和偶极矩
- (7) 蒸气压
- (8) 液体粘度和溶解度参数
- (9) 液体的导热系数
- (10) 液体的 PVT 性质
- (11) UNIFAC 基团的划分

Q 退出

用户可根据需要，选择相应菜单，并输入新的数据，以替代数据库中的原有数据（若非必要，用户不要轻易修改数据库中的各项数据，以免将原本正确的数据改成错误的的数据，而影响软件中各项计算）。

3) 增加一种物质的基础数据

数据库中有 624 种物质的基础数据，如用户需有增加新物质的数据，则所增物质的序号从 625 开始，依次往后增加。根据屏幕提示，从键盘依次输入所增物质的各项基础数据。

4) 查询或改变 Wilson 二元交互作用能量参数

根据屏幕提示输入一对组分的标号或分子式，屏幕将显示该二元组分间的 Wilson 交互作用能量参数，并询问是否要改变 (Y/N)? 若要改变，键入 Y，并输入新值，以替换原有的值。

6.2.2 估算纯物质的性质

选择估算纯物质的性质后，根据屏幕提示，回答是否打印，然后输入组分的标号或分子式，并确认后，根据屏幕提示输入温度 (K) 和压力 (bar) ($1\text{bar}=100\text{kPa}$)，屏幕显示如下菜单：

蒸气压
汽化潜热
液体密度
液体粘度
液体导热系数
液体比热容
液体逸度系数
气体密度
气体逸度系数
气体比热容
气体焓
气体熵
气体粘度
气体导热系数
水和水蒸气表
液体焓
退出

用户用方向键 (↑或↓) 选择所需计算的物性，按 (Enter) 键后即给出计算结果。

在物性的计算中，本软件采用了几种常见的方法或模型，如在蒸气压的估算中，采用了：Lee-Kesler 方程、Gomez-Thodos 方程、用两参考流体推算、Wagner 方程；在汽化潜热的估算中，采用了：Pitzer 对比态关联式、两参考流体方法。哪一个结果接近于实际，读者可参阅本书第一篇。

6.2.3 估算混合物的性质

选择估算混合物的性质后，根据屏幕提示，回答是否打印后输入系统的组分数、各组分的分子式或标号，并确认。输入各组分的摩尔分率及混合物的温度和压力，屏幕给出以下菜单：

液体粘度
 液体导热系数
 液体比热容
 液体密度
 液相中组分的活度系数
 液相中组分的逸度系数
 气体的粘度
 气体的导热系数
 气体的比热容
 气体的密度
 气相中各组分的逸度系数
 气相焓
 液相焓
 退出

用户根据需要，用方向键（↑或↓）选择计算项目。

6.2.4 估算石油馏分的性质

在估算石油馏分的性质时，根据屏幕提示输入温度（℃）和压力后，屏幕给出以下菜单：

给定：
 恩氏蒸馏数据和 20 度时的相对密度（或折射率）
 中平均沸点和 20 度时的相对密度（或折射率）
 50 度时的运动粘度和 20 度时的相对密度（或折射率）
 100 度时的运动粘度（ mm^2/s ）和 20 度时的相对密度（或折射率）
 立方平均沸点和 20 度时的相对密度（或折射率）
 退出

用户根据事先已经给定（已知）的数据用方向键（↑或↓）进行选择菜单，在输入相应的数据后，屏幕显示计算结果。

6.3 多组分蒸馏

多组分蒸馏的下拉菜单为：

泡点、露点和闪蒸的计算
 多组分精馏的简捷计算
 多组分精馏的严格计算

6.3.1 泡点、露点和闪蒸的计算

进行泡点、露点和闪蒸计算时，用户应根据屏幕提示，输入组分数目、各组分的标号或分子式、各组分的组成，然后屏幕显示计算汽液平衡常数的方法（状态方程法，多方程法），请用户选择。状态方程法中可选 SRK 方程和 PR 方程，多方程法中可选 Chao-Seader 法、Wilson 法或 UNIFAC 法（计算活度系数的模型）。在选择了平衡常数的计算方法之后，屏幕给出以下菜单供选择：

1. 泡点压力的计算
2. 露点压力的计算
3. 一般压力的计算
4. 泡点温度的计算
5. 露点温度的计算
6. 一般温度的计算
7. 等温闪蒸的计算
8. 绝热闪蒸的计算
- Q. 退出

若已知平衡液相的组成及温度，请选择泡点压力的计算；若已知平衡汽相的组成及温度，请选择露点压力的计算。在泡、露点压力的计算时需输入混合物组成、温度和压力初值，计算结果将给出平衡的温度和压力，原料组成及平衡的汽、液相组成，平衡常数。

若已知混合物的总组成、温度及汽化分率，选择一般压力的计算。计算时应需输入混合物组成、温度及汽化分率，并给定压力初值；计算结果将给出平衡温度、压力、汽化分率及原料组成、平衡的汽、液相组成及平衡常数。

对于泡、露点温度及一般温度计算的选择，同上述压力计算的选择类似，差别仅仅在于压力计算时已知温度求压力，而温度计算时是已知压力求温度。

泡露点温度的计算需输入组成、混合物压力，并给定温度初值；计算结果将给出汽液平衡温度、压力、焓及原料组成、平衡的汽液相组成、平衡常数。

一般温度的计算需输入组成、混合物压力、汽化分率，并给定温度初值；计算结果将给出汽液平衡温度、压力、汽化分率、焓及原料组成、平衡的汽液相组成、平衡常数。

若给定混合物的组成及等温闪蒸的计算需输入原料组成、闪蒸温度和压力；计算结果将给出汽液平衡温度、压力、汽化分率、焓及原料组成、平衡的汽液相组成、平衡常数。

绝热闪蒸的计算需输入原料温度、原料压力、闪蒸压力、汽化分率、原料状态（汽相/液相）；计算结果将给出汽液平衡温度、压力、汽化分率、焓及原料组成、平衡的汽液相组成、平衡常数。

注：在 1~8 每一选项计算后，按字母 'C' 键都能返回到主菜单。

6.3.2 多组分精馏的简捷计算

根据屏幕提示，输入组分数，各组分的标号或分子式（组分按相当挥发度大小从大到小排序，并依次输入），并进行确认。选择进料组成的表示方法（质量分率/摩尔分率），输入进料中各组分的组成，输入轻关键组分的序号、重关键组分的序号。屏幕显示如下菜单：

给定：

1. 塔顶轻关键组分的组成和塔底重关键组分的组成；
2. 塔顶重关键组分的组成和塔底轻关键组分的组成；
3. 塔顶轻关键组分的组成和塔底轻关键组分的组成；
4. 塔顶重关键组分的组成和塔底重关键组分的组成；
5. 塔顶轻关键组分的组成和轻关键组分的回收率；
6. 塔底重关键组分的组成和重关键组分的回收率。

用户可根据给定的分离要求，选择 1~6 选项之一，输入相应数据后屏幕将显示清晰分割计算时的物料衡算表（进料、塔顶、塔底组成）。

根据屏幕提示，输入塔顶压力和温度初值，屏幕给出塔顶温度。输入塔底压力后，屏幕显示塔底温度、最少平衡级数及非清晰分割时的物料衡算表。

输入进料汽化分率（泡点进料为 0，露点进料为 1，汽液混合物进料为 0.5）和进料温度后屏幕显示：进料温度（泡点、露点进料）、最小回流比、回流比、平衡级数及进料位置的关系表。

按〈Enter〉键后屏幕显示平衡级数随回流比的变化曲线，请用户根据曲线选择并输入回流比和最小回流比的比值。输入回流比和最小回流比的比值后屏幕显示回流比、平衡级数、精馏段理论板数。输入进料流率后显示馏出液流率（简捷计算到此结束，以后的输入数据为严格计算做准备）。然后提示用户输入凝器压力，询问是否进行严格计算（Y/N）？键入字母 N，计算结束，键入字母 Y，进入严格计算。

简捷计算结束之后，在硬盘将自动生成 KBTH. DAT 文件，该文件中存放有该精馏塔严格计算所需的输入数据。若盘中 KBTH. DAT 文件已经存在，则简捷计算结束之后将以新文件代替旧文件。因此，简捷计算结束之后，用户可将 KBTH. DAT 文件拷出，以备以后严格计算时之用。

6.3.3 多组分精馏的严格计算

回答屏幕询问：

磁盘输入还是键盘输入？(D/K)

若磁盘中已经储存了严格计算所需的输入数据（简捷计算结束后能自动将严格计算所需的输入数据存入磁盘中的 KBTH. DAT 文件中），可选择磁盘输入（请键入字母 D），否则选择键盘输入（键入字母 K）。选择键盘输入时，请根据屏幕提示需输入以下资料：

塔顶产品是气相采出还是液相采出？(V/L)；

输入全塔平衡级数（包括冷凝器和再沸器）；

输入侧线采用位置（由上至下，冷凝器为第一级），无侧线输入 0；

输入组分数；

输入进料物流数（即有几股进料，通常为 1）；

依次输入各组分的标号或分子式；

输入冷凝器的压力（输入前，请根据屏幕提示选择压力的单位）；

输入塔顶压力；

输入每一理论板的压降（mm 汞柱）；

对每一股进料，请依次输入：

进料位置（由塔顶冷凝器往下数）；

进料温度；

进料的液化分率（液相进料为 1，气相进料为 0，气液混合进料为 0.5）；

进料流率；

进料中各组分的摩尔流率或摩尔分数；

输入馏出液流率；

输入侧线采出流率（无侧线输入 0）；

输入回流比；

输入塔顶温度初值；

输入塔底温度初值。

所有数据输入完成之后，根据屏幕提示，选择或回答以下问题：

是否打印？（Y/N）；

用方向键选择计算相平衡常数的方法，即状态方程法（内含 SRK 方程和 P-R 方程）还是多方程法（内含 Chao-Seader 模型、Wilson 模型和 UNIFAC 模型）；

选择用 Kb 法还是迭代法计算温度，若选择 Kb 法则按 K 键，否则按 N 键。

计算完成后输出以下计算结果：

冷凝器热负荷，再沸器热负荷；

各平衡级温度、气相流率、液相流率（以上数据同时存入磁盘中的 KBTHS. DAT 文件中）；

全塔物料平衡表；

塔内温度随塔高的变化图；

气相、液相流率随塔高的变化图；

组分 i （ i 为组分序号，由用户输入）的浓度随塔高的变化图。

在输出上述计算结果的同时，自动将冷凝器计算和再沸器计算所需的输入数据分别存入磁盘中的 CONDEN. DAT 和 REBOI. DAT 文件中。同简捷计算一样，在每次计算之后，都将以新文件代替旧文件。因此，用户需注意将 CONDEN. DAT 和 REBOI. DAT 文件拷出，以便以后在冷凝器计算和再沸器计算时之用。

计算完成后，若需调整个别设计参数（如进料位置或回流比）再次进行计算，可用文本编辑程序对 KBTH. DAT 文件进行编辑（改动需调整的参数）后，再次运行，并选用磁盘输入。

6.4 换热器的计算

换热器计算的下拉菜单为：

1. 卧式冷凝器的计算
2. 卧式再沸器的计算
3. 立式热虹吸再沸器的计算
4. 无相变管壳式换热器的计算

用户用方向键选择菜单，并按〈Enter〉键

6.4.1 卧式冷凝器的计算

回答屏幕询问：

磁盘输入还是键盘输入？(D/K)

若磁盘中已经储存了冷凝器计算所需的输入数据（精馏严格计算结束后能自动将冷凝器计算所需的输入数据存入磁盘中的 CONDEN. DAT 文件中），可选择磁盘输入（请键入字母 D），否则选择键盘输入（键入字母 K）。选择键盘输入时，根据屏幕提示需输入以下资料：

组分数；

冷凝器压力；

各组分的标号或分子式；

各组分的摩尔分率；

冷凝器入口气体流率；

冷凝器入口和出口温度。

输入以上数据后，请回答是否打印？并根据屏幕提示输入管程和壳程流体的污垢热阻，输入冷却介质的进、出口温度，回答冷却介质是否为水（Y/N）（如不是水，请输入相应温度下冷却介质的物理性质）。

输入总传热系数初值；

根据屏幕显示选择换热器型号，并键入该换热器的标号；

根据屏幕提示输入折流挡板间距；

经核算，若所选换热器不满足要求，屏幕将提示用户重新选型，直至核算满足要求。输出计算结果如下：

屏幕显示热流体和冷流体在换热器中的温度变化曲线（按双管程考虑），按 C 键继续输出换热器型号，传热面积，安全系数（换热器实际面积和计算面积之比），管程和壳程流体的流量、进口温度、出口温度、流动阻力、热负荷，对数平均温差，传热系数及挡板间距。

6.4.2 卧式再沸器的计算

选择该选项，其计算同卧式冷凝器相似，需根据屏幕提示输入以下各项：

若磁盘中已经储存了再沸器计算所需的输入数据（精馏严格计算结束后能自动将再沸器计算所需的输入数据存入磁盘中的 REBOIL. DAT 文件中），可选择磁盘输入（请键入字母 D），否则选择键盘输入（键入字母 K）。选择键盘输入时，请根据屏幕提示需输入：组分数、各组分标号或分子式、各组分摩尔分率、出口汽相流率或热负荷、进口温度和出口温度。

然后回答是否打印？并根据屏幕提示输入管程和壳程流体污垢热阻。当屏幕显示出口汽化分率，并询问是否改变其值时，如要改变请键入 Y，并输入相应的值。输入加热蒸汽的温度或压力、传热系数初值，根据屏幕提示选择换热器型号。

以后的输入内容及输出结果同卧式冷凝器基本相同，其中多输出一个临界热强度值。

6.4.3 立式热虹吸再沸器的计算

若磁盘中已经储存了再沸器计算所需的输入数据（精馏严格计算结束后能自动将再沸器计算所需的输入数据存入磁盘中的 REBOL.DAT 文件中），可选择磁盘输入（请键入字母 D），否则选择键盘输入（键入字母 K）。选择键盘输入时，请根据屏幕提示需输入：组分数、各组分标号或分子式、各组分摩尔分率、再沸器出口汽相流率或热负荷、进口温度和出口温度。

计算过程中还需输入管程和壳程的污垢热阻，加热蒸汽的温度或压力，总传热系数初值，其操作步骤同卧式再沸器基本相同。

立式热虹吸再沸器的校核中，不仅要校核传热面积，还需校核循环速率。

输出结果：

(1) 屏幕显示热流体和冷流体在换热器中的温度变化曲线；

(2) 输出换热器型号，换热器面积，管程和壳程流体流率、进出口温度、热负荷，有效温差，安全系数，总传热系数，临界热强度，入口管和出口管的管径、当量长度，塔底液面距再沸器上管板的距离。

6.4.4 无相变管壳式换热器的计算

如键盘输入，根据屏幕提示分别输入两股流体的相态（液相/气相）、流率、入口温度、出口温度、两个参考温度下的物理性质（密度、粘度、比热容、导热系数，如查不到这些物性，在换热器计算前可用本软件物性估算部分进行估算）。

回答是否打印，根据提示输入管程和壳程的污垢热阻，选择换热器的型号。若核算不能满足要求，需重新选择，直至满足要求。

6.5 板式塔的计算

打开后的板式塔菜单如下：

浮阀塔的计算 筛板塔的计算 退出

用方向键（↑或↓）选择菜单，按〈Enter〉键执行。若选择退出，按〈Enter〉键之后将退出化工过程计算，回到 DOS。浮阀塔和筛板塔的计算分述如下。

6.5.1 浮阀塔的计算

以表格形式输入以下数据：

表 1：气相流率、液相流率、气相密度、液相密度、表面张力；

表 2：板间距、板上清液层高、物性因素、系统因素。

注 1 输入表 2 数据时，屏幕给出了提示，如输入板间距时，屏幕提示如下：

板间距（0.3~0.6m）

塔径大取大值，塔径小取小值。

板数少取大值，板数多取小值。
液量大取大值，液量小取小值。
起泡物系取大值

用户可根据提示选值，并输入。

注2 当表格中的数据输入结束之后，屏幕将显示
是否正确？(Y/N)

如输入错误，键入“N”，并重新输入。

计算出塔径后，屏幕将显示塔径的计算值及圆整值，并询问是否合适，如不合适，请键入“N”，并根据屏幕提示输入相应值。

屏幕显示塔径、液流量的数据及溢流形式，并询问溢流形式是否合适，如不合适，请键入“N”，并根据屏幕提示进行选择。

对于弓形降液管，根据屏幕提示（包括：堰长、降液管中停留时间、溢流强度）选择弓形降液管堰长。

屏幕显示出阀孔计算值后，请用户确定阀孔数。

根据用户输入的参数，屏幕显示塔的负荷性能图，同时给出主要结构参数和主要性能参数的值。主要结构参数为：溢流形式、塔径、板间距、堰长、塔截面积、堰高、降液管面积、孔数、开孔率、降液管底隙、矩形降液管宽、梯形降液管宽；主要性能参数为：板上清液层高、塔板压降、降液管中清液层高、弓形管中停留时间、泛点率、液流强度、气相负荷上限、气相负荷下限、操作弹性、上限和操作点之比、孔动能因子、矩形降液管中液体停留时间、梯形降液管中液体停留时间。

根据负荷性能图中操作点的位置，用户可选择是否调整参数（Y/N?），如要调整则键入“Y”，并重复以上参数的选择过程。如不调整，键入“N”。屏幕询问是否打印（Y/N?），如打印，可将负荷性能图及其主要结构参数、性能参数打印出来，供用户参考。

6.5.2 筛板塔设计

同浮阀塔基本相同，从略。

附录 化工过程计算机软件中的 624 个组分

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
1	AlBr ₃	三溴化铝	41	F ₄ N ₂	四氟化肼
2	AlCl ₃	三氯化铝	42	F ₄ S	四氟化硫
3	AlI ₃	三碘化铝	43	F ₄ Si	四氟化硅
4	Ar	氩	44	F ₄ Xe	四氟化氙
5	As	砷	45	F ₆ S	六氟化硫
6	AsCl ₃	三氯化砷	46	F ₆ U	六氟化铀
7	BBr ₃	三溴化硼	47	He	氦
8	BCl ₃	三氯化硼	48	He	氦
9	BF ₃	三氟化硼	49	Hg	汞
10	BI ₃	三碘化硼	50	I ₂	碘
11	Br ₂	溴	51	I ₄ Si	四碘化硅
12	BrI	溴化碘	52	I ₄ Ti	四碘化钛
13	Br ₃ P	三溴化磷	53	Kr	氪
14	Br ₄ Si	四溴化硅	54	NO	氧化氮
15	Br ₄ Ti	四溴化钛	55	NO ₂	二氧化氮
16	ClFO ₃	高氟氧化氟	56	N ₂	氮
17	ClF ₂ N	二氟一氯化氮	57	N ₂ O	氧化亚氮
18	ClF ₂ P	二氟一氯化磷	58	Ne	氖
19	ClF ₂ PS	二氟一氯硫化磷	59	O ₂	氧
20	ClF ₅	五氟化氯	60	O ₂ S	二氧化硫
21	ClNO	亚硝酸氯	61	O ₃	臭氧
22	Cl ₂	氯	62	O ₃ S	三氧化硫
23	Cl ₂ FP	一氟二氯化磷	63	P	磷
24	Cl ₃ P	三氯化磷	64	Rn	氡
25	Cl ₄ Si	四氯化硅	65	S	硫
26	Cl ₄ Ti	四氯化钛	66	Se	硒
27	Cl ₅ P	五氯化磷	67	T ₂	碲
28	D ₂	氘 (顺)	68	Xe	氙
29	D ₂	氘 (正常)	69	HBr	溴化氢
30	D ₂ O	重水	70	HCl	氯化氢
31	FNO ₂	硝酸氟	71	HD	氘化氢
32	F ₂	氟	72	HF	氟化氢
33	F ₂ N ₂	顺 - 二氟化二氮	73	HI	碘化氢
34	F ₂ N ₂	反 - 二氟化二氮	74	HF ₂ N	二氟化胺
35	F ₂ O	氧化氟	75	H ₂	氢 (正常)
36	F ₂ Xe	二氟化氙	76	H ₂	氢
37	F ₃ N	三氟化氮	77	H ₂ O	水
38	F ₃ NO	氧化三氟化氮	78	H ₂ S	硫化氢
39	F ₃ P	三氟化磷	79	H ₃ As	三氢化砷
40	F ₃ PS	三氟硫化磷	80	H ₃ N	氨

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
81	H ₃ P	磷化氢	121	CH ₃ Si	甲基甲硅烷
82	H ₄ CIN	氯化氮	122	C ₂ Br ₂ ClF ₃	1,2 - 二溴 - 1 - 氯 - 三氟乙烷
83	H ₄ ClP	氯化磷	123	C ₂ Br ₂ F ₄	1,2 - 二溴四氟乙烷
84	H ₄ N ₂	胼	124	C ₂ ClF ₃	三氟氯乙烷
85	H ₄ Si	硅烷	125	C ₂ ClF ₅	五氟氯乙烷
86	H ₆ B ₂	二甲硼烷	126	C ₂ Cl ₂ F ₄	1,2,2,2 - 四氟二氯乙烷
87	CBrClF ₂	溴氯二氟甲烷	127	C ₂ Cl ₂ F ₄	1,1,2,2 - 四氟二氯乙烷
88	CBr ₂ F ₂	二溴二氟甲烷	128	C ₂ Cl ₃ F ₃	1,2,2, - 三氯三氟乙烷
89	CBrF ₃	三氟溴甲烷	129	C ₂ Cl ₄	四氯乙烷
90	CClF ₃	三氟氯甲烷	130	C ₂ Cl ₄ F ₂	1,1,2,2 - 四氯二氟乙烷
91	CCl ₂ F ₂	二氟二氯甲烷	131	C ₂ F ₃ N	三氟氮乙腈
92	CCl ₂ O	光气	132	C ₂ F ₄	四氟乙烷
93	CCl ₃ F	三氟氯甲烷	133	C ₂ F ₆	全氟乙烷
94	CCl ₄	四氯化碳	134	C ₂ N ₂	氰
95	CD ₄	甲氘烷	135	C ₂ HClF ₂	1 - 氯 - 2,2 - 二氟乙烷
96	CF ₄	四氟化碳	136	C ₂ HClF ₄	1,1,2,2 - 四氟氯乙烷
97	CO	一氧化碳	137	C ₂ HCl ₃	三氯乙烷
98	COS	羰基硫	138	C ₂ HCl ₅	五氯乙烷
99	CO ₂	二氧化碳	139	C ₂ HF ₃ O ₂	三氟乙酸
100	CS ₂	二硫化碳	140	C ₂ H ₂	乙 炔
101	CHClF ₂	二氟氯甲烷	141	C ₂ H ₂ Cl ₂	顺 - 1,2 - 二氯乙烷
102	CHCl ₂ F	二氯氟甲烷	142	C ₂ H ₂ Cl ₂	反 - 1,2 - 二氯乙烷
103	CHCl ₃	三氯甲烷	143	C ₂ H ₂ Cl ₄	1,1,2,2 - 四氯乙烷
104	CHF ₃	三氟甲烷 (氟仿)	144	C ₂ H ₂ F ₂	1,1 - 二氟乙烷
105	CHN	氰化氢	145	C ₂ H ₂ O	乙烯酮
106	CH ₂ Br ₂	二溴甲烷	146	C ₂ H ₃ Cl	氯乙烯
107	CH ₂ Cl ₂	二氯甲烷	147	C ₂ H ₃ ClF ₂	1,1 - 二氟氯乙烷
108	CH ₂ F ₂	二氟甲烷	148	C ₂ H ₃ ClO	乙酰氯
109	CH ₂ O	甲 醛	149	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,1 - 三氯乙烷
110	CH ₂ O ₂	甲 酸	150	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,2 - 三氯乙烷
111	CH ₃ Br	溴甲烷	151	C ₂ H ₃ F	氟乙烷
112	CH ₃ Cl	氯甲烷	152	C ₂ H ₃ F ₃	1,1,1 - 三氟乙烷
113	CH ₃ F	氟甲烷	153	C ₂ H ₃ N	乙 腈
114	CH ₃ I	碘甲烷	154	C ₂ H ₃ NO	异氰酸甲酯
115	CH ₃ NO ₂	硝基甲烷	155	C ₂ H ₄	乙 烯
116	CH ₄	甲 烷	156	C ₂ H ₄ Br ₂	1,2 - 二溴乙烷
117	CH ₄ O	甲 醇	157	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,1 - 二氯乙烷
118	CH ₄ S	甲硫醇	158	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2 - 二氯乙烷
119	CH ₃ N	甲 胺	159	C ₂ H ₄ F ₂	1,1 - 二氟乙烷
120	CH ₆ N ₂	甲基胼	160	C ₂ H ₄ O	乙 醛

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
161	C_2H_4O	环氧乙烷	201	C_3H_6O	烯甲醚
162	$C_2H_4O_2$	乙 酸	202	$C_3H_6O_2$	丙 酸
163	$C_2H_4O_2$	甲酸甲酯	203	$C_3H_6O_2$	甲酸乙酯
164	C_2H_5Br	溴乙烷	204	$C_3H_6O_2$	乙酸甲酯
165	C_2H_5Cl	氯乙烷	205	C_3H_7Cl	氯丙烷
166	C_2H_5F	氟乙烷	206	C_3H_7Cl	2-氯丙烷
167	C_3H_5I	碘乙烷	207	C_3H_8	丙 烷
168	C_2H_5N	亚乙基亚胺	208	C_3H_8O	正丙醇
169	C_2H_8	乙 烷	209	C_3H_8O	异丙醇
170	C_3H_8O	甲 醚	210	C_3H_8O	甲乙醚
171	C_3H_6O	乙 醇	211	$C_3H_6O_2$	二甲氧基甲烷
172	$C_2H_6O_2$	乙二醇	212	$C_3H_6O_2$	1,2-丙二醇
173	C_2H_6S	乙硫醇	213	$C_3H_6O_2$	1,3-丙二醇
174	C_2H_4S	甲硫醚	214	$C_3H_8O_3$	1,2,3-丙三醇
175	C_3H_7N	乙 胺	215	C_3H_6S	甲乙硫醚
176	C_2H_7N	二甲胺	216	$C_3H_8BO_3$	硼酸三甲酯
177	C_2H_7NO	2-氨基乙醇	217	C_3H_8N	正丙胺
178	$C_2H_8N_2$	1,2-二氨基乙烷	218	C_3H_8N	异丙胺
179	C_3ClF_5O	氟五氟丙酮	219	C_3H_6N	三甲胺
180	C_3F_6O	全氟丙酮	220	C_4F_8	全氟环丁烷
181	C_3F_8	全氟丙烷	221	C_4F_{10}	全氟丁烷
182	$C_3H_3F_3$	三氟丙烷	222	$C_4H_2O_2$	顺丁烯二酸酐
183	$C_3H_3F_5$	1,1,1,2,2-五氟丙烷	223	C_4H_4	乙烯基乙炔
184	C_3H_3N	丙烯腈	224	C_4H_4O	呋 喃
185	C_3H_3NO	异噁嗪	225	C_4H_4S	噻 吩
186	C_3H_4	丙二烯	226	C_4H_5N	α -丁烯腈
187	C_3H_4	丙 炔	227	C_4H_5N	吡 咯
188	C_3H_4O	丙烯醛	228	C_4H_6	1-丁炔
189	$C_3H_4O_2$	丙烯酸	229	C_4H_8	2-丁炔
190	$C_2H_4O_2$	甲酸乙烯酯	230	C_4H_6	1,2-丁二烯
191	C_3H_5Cl	3-氯丙烯	231	C_4H_8	1,3-丁二烯
192	$C_3H_5Cl_3$	1,2,3-三氯丙烷	232	$C_4H_6O_2$	乙酸乙烯酯
193	C_3H_5N	丙 腈	233	$C_4H_6O_2$	丙烯酸甲酯
194	C_3H_6	环丙烷	234	$C_4H_6O_2$	乙酸酐
195	C_3H_6	丙 烯	235	$C_4H_6O_4$	草酸二甲酯
196	$C_3H_6Cl_2$	1,2-二氯丙烷	236	$C_4H_6O_4$	丁二酸
197	C_3H_6O	丙 酮	237	C_4H_7N	丁 腈
198	C_3H_6O	丙烯醇	238	C_4H_8	1-丁烯
199	C_3H_4O	1-丙醛	239	C_4H_8	顺-2-丁烯
200	C_3H_6O	环氧丙烷	240	C_4H_8	反-2-丁烯

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
241	C_4H_8	环丁烷	281	C_5H_6O	2-甲基呋喃
242	C_4H_8	2-甲基丙烯	282	C_5H_8	环戊烯
243	C_4H_8O	正丁醛	283	C_5H_8	1,2-戊二烯
244	C_4H_8O	异丁醛	284	C_5H_8	反-1,3-戊二烯
245	C_4H_8O	甲乙酮	285	C_5H_8	1,4-戊二烯
246	C_4H_8O	四氢呋喃	286	C_5H_8	1-戊炔
247	C_4H_8O	乙烯基乙基醚	287	C_5H_8	异戊二烯
248	$C_4H_8O_2$	正丁酸	288	C_5H_8	2-甲基-1,2-丁二烯
249	$C_4H_8O_2$	异丁酸	289	C_5H_8	3-甲基-1,2-丁二烯
250	$C_4H_8O_2$	1,4-二噁烷	290	C_5H_8O	环戊酮
251	$C_4H_8O_2$	乙酸乙酯	291	$C_5H_8O_2$	二氢吡嗪
252	$C_4H_8O_2$	丙酸甲酯	292	$C_5H_8O_2$	丙烯酸乙酯
253	$C_4H_8O_2$	甲酸正丙酯	293	C_5H_{10}	环戊烷
254	C_4H_8S	四氢噻吩	294	C_5H_{10}	1-戊烯
255	C_4H_8Cl	1-氯丁烷	295	C_5H_{10}	顺-2-戊烯
256	C_4H_9Cl	2-氯丁烷	296	C_5H_{10}	反-2-戊烯
257	C_4H_9Cl	2-氯-2-甲基丙烷	297	C_5H_{10}	2-甲基-1-丁烯
258	C_4H_9N	四氢吡咯	298	C_5H_{10}	2-甲基-2-丁烯
259	C_4H_9NO	四氢噁唑	299	C_5H_{10}	3-甲基-1-丁烯
260	C_4H_{10}	正丁烷	300	$C_5H_{10}O$	戊 醛
261	C_4H_{10}	异丁烷	301	$C_5H_{10}O$	甲基正丙基酮
262	$C_4H_{10}O$	正丁醇	302	$C_5H_{10}O$	甲基异丙基酮
263	$C_4H_{10}O$	仲丁醇	303	$C_5H_{10}O$	二乙基酮
264	$C_4H_{10}O$	异丁醇	304	$C_5H_{10}O$	2-甲基-四氢呋喃
265	$C_4H_{10}O$	叔丁醇	305	$C_5H_{10}O$	四氢吡嗪
266	$C_4H_{10}O$	乙 醚	306	$C_5H_{10}O_2$	正戊酸
267	$C_4H_{10}O$	甲丙醚	307	$C_5H_{10}O_2$	异戊酸
268	$C_4H_{10}O$	甲基异丙基醚	308	$C_5H_{10}O_2$	甲酸异丁酯
269	$C_4H_{10}O_2$	1,2-二甲氧基乙烷	309	$C_5H_{10}O_2$	乙酸正丙酯
270	$C_4H_{10}O_3$	二甘醇	310	$C_5H_{10}O_2$	丙酸乙酯
271	$C_4H_{10}S$	乙硫醚	311	$C_5H_{10}O_2$	丁酸甲酯
272	$C_4H_{10}S_2$	乙二硫醚	312	$C_5H_{10}O_2$	异丁酸甲酯
273	$C_4H_{11}N$	正丁胺	313	$C_5H_{11}N$	六氢吡啶
274	$C_4H_{11}N$	异丁胺	314	C_5H_{12}	正戊烷
275	$C_4H_{11}N$	二乙胺	315	C_5H_{12}	2-甲基丁烷
276	C_5F_{12}	全氟戊烷	316	C_5H_{12}	2,2-二甲基丙烷
277	$C_5H_2F_6O_2$	六氟代乙酰丙酮	317	$C_5H_{12}O$	正戊醇
278	$C_5H_4O_2$	糠 醛	318	$C_5H_{12}O$	2-甲基-1-丁醇
279	C_5H_5N	吡 啶	319	$C_5H_{12}O$	3-甲基-1-丁醇
280	$C_5H_6N_2$	2-甲基吡嗪	320	$C_5H_{12}O$	2-甲基-2-丁醇

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
321	$C_8H_{12}O$	2,2-二甲基-1-丙醇	361	C_6H_{12}	顺-2-己烯
322	$C_5H_{12}O$	乙丙醚	362	C_6H_{12}	反-2-己烯
323	$C_5H_{12}O$	丁甲醚	363	C_6H_{12}	顺-3-己烯
324	$C_5H_{12}O$	叔丁基甲基醚	364	C_6H_{12}	反-3-己烯
325	C_6BrF_5	一溴五氟代苯	365	C_6H_{12}	2-甲基-2-戊烯
326	C_6ClF_5	一氯五氟代苯	366	C_6H_{12}	3-甲基-顺-2-戊烯
327	$C_6Cl_2F_4$	二氯四氟代苯	367	C_6H_{12}	3-甲基-反-2-戊烯
328	$C_6Cl_3F_3$	1,3,5-三氯三氟代苯	368	C_6H_{12}	4-甲基-顺-2-戊烯
329	C_6F_6	六氟苯	369	C_6H_{12}	4-甲基-反-2-戊烯
330	C_6F_{12}	全氟环己烷	370	C_6H_{12}	2,3-二甲基-1-丁烯
331	C_6F_{14}	全氟正己烷	371	C_6H_{12}	2,3-二甲基-2-丁烯
332	C_6F_{14}	全氟代-2-甲基戊烷	372	C_6H_{12}	3,3-二甲基-1-丁烯
333	C_6F_{14}	全氟代-3-甲基戊烷	373	$C_5H_{12}O$	环己醇
334	C_6F_{14}	全氟代-2,3-二甲基丁烷	374	$C_6H_{12}O$	乙基丙基甲酮
335	C_6HF_5	五氟代苯	375	$C_6H_{12}O$	甲基丁基甲酮
336	C_6HF_5O	五氟代酚	376	$C_6H_{12}O$	甲基异丁基酮
337	$C_6H_2F_4$	1,2,3,4-四氟代苯	377	$C_6H_{12}O_2$	乙酸正丁酯
338	$C_6H_2F_4$	1,2,3,5-四氟代苯	378	$C_6H_{12}O_2$	乙酸异丁酯
339	$C_6H_2F_4$	1,2,4,5-四氟代苯	379	$C_6H_{12}O_2$	丁酸乙酯
340	$C_6H_4Cl_2$	邻二氯苯	380	$C_6H_{12}O_2$	异丁酸乙酯
341	$C_6H_4Cl_2$	间二氯苯	381	$C_6H_{12}O_2$	丙酸正丙酯
342	$C_6H_4Cl_2$	对二氯苯	382	$C_6H_{12}O_2$	甲酸正戊酯
343	$C_6H_4F_2$	二氟代苯	383	$C_6H_{12}O_2$	甲酸异戊酯
344	C_6H_5Br	溴苯	384	C_6H_{14}	正己烷
345	C_6H_5Cl	氯苯	385	C_6H_{14}	2-甲基戊烷
346	C_6H_5F	氟苯	386	C_6H_{14}	3-甲基戊烷
347	C_6H_5I	碘苯	387	C_6H_{14}	2,2-二甲基丁烷
348	C_6H_6	苯	388	C_6H_{14}	2,3-二甲基丁烷
349	C_6H_6O	苯酚	389	$C_6H_{14}O$	1-己醇
350	C_6H_7N	苯胺	390	$C_6H_{14}O$	2-己醇
351	C_6H_7N	2-甲基吡啶	391	$C_6H_{14}O$	乙丁醚
352	C_6H_7N	3-甲基吡啶	392	$C_6H_{14}O$	甲基戊基醚
353	C_6H_7N	4-甲基吡啶	393	$C_6H_{14}O$	二丙醚
354	C_6H_{10}	1,5-己二烯	394	$C_6H_{14}O$	二异丙醚
355	C_6H_{10}	环己烯	395	$C_6H_{15}N$	二丙胺
356	$C_6H_{10}O$	环己酮	396	$C_6H_{15}N$	二异丙胺
357	$C_6H_{11}N$	己腈	397	$C_6H_{15}N$	三乙胺
358	C_6H_{12}	环己烷	398	C_7F_8	全氟代甲苯
359	C_6H_{12}	甲基环戊烷	399	C_7F_{14}	全氟甲基环己烷
360	C_6H_{12}	1-己烯	400	C_7F_{16}	全氟正庚烷

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
401	$C_7H_5F_5$	2,3,4,5,6-五氟代甲苯	441	C_7H_{16}	3-乙基戊烷
402	C_7H_5N	苯甲腈	442	C_7H_{16}	2,2,3-三甲基丁烷
403	C_7H_6O	苯甲醛	443	$C_7H_{16}O$	1-庚醇
404	$C_7H_6O_2$	苯甲酸	444	$C_8H_4O_3$	苯二甲酸酐
405	C_7H_8	甲 苯	445	C_8H_8	苯乙烯
406	C_7H_8O	苯甲醚	446	C_8H_8O	苯乙酮
407	C_7H_8O	苯 醇	447	$C_8H_8O_2$	苯甲酸甲酯
408	C_7H_8O	邻甲酚	448	$C_8H_8O_3$	水杨酸甲酯
409	C_7H_8O	间甲酚	449	C_8H_{10}	邻二甲苯
410	C_7H_8O	对甲酚	450	C_8H_{10}	间二甲苯
411	C_7H_9N	2,3-二甲基吡啶	451	C_8H_{10}	对二甲苯
412	C_7H_9N	2,4-二甲基吡啶	452	C_8H_{10}	乙 苯
413	C_7H_9N	2,5-二甲基吡啶	453	$C_8H_{10}O$	邻乙基酚
414	C_7H_9N	2,6-二甲基吡啶	454	$C_8H_{10}O$	间乙基酚
415	C_7H_9N	3,4-二甲基吡啶	455	$C_8H_{10}O$	对乙基酚
416	C_7H_6N	3,5-二甲基吡啶	456	$C_8H_{10}O$	苯乙醚
417	C_7H_6N	甲基苯胺	457	$C_8H_{10}O$	2,3-二甲苯酚
418	C_7H_6N	邻甲苯胺	458	$C_8H_{10}O$	2,4-二甲苯酚
419	C_7H_6N	间甲苯胺	459	$C_8H_{10}O$	2,5-二甲苯酚
420	C_7H_6N	对甲苯胺	460	$C_8H_{10}O$	2,6-二甲苯酚
421	C_7H_{14}	环庚烷	461	$C_8H_{10}O$	3,4-二甲苯酚
422	C_7H_{14}	1,1-二甲基环戊烷	462	$C_8H_{10}O$	3,5-二甲苯酚
423	C_7H_{14}	顺-1,2-二甲基环戊烷	463	$C_8H_{11}N$	N,N-二甲苯胺
424	C_7H_{14}	反-1,2-二甲基环戊烷	464	$C_8H_{11}N$	N-乙基苯胺
425	C_7H_{14}	乙基环戊烷	465	$C_8H_{14}O_4$	丁二基酸二乙酯
426	C_7H_{14}	甲基环己烷	466	C_8H_{16}	1,1-二甲基环己烷
427	C_7H_{14}	1-庚烯	467	C_8H_{16}	顺-1,2-二甲基环己烷
428	C_7H_{14}	2,3,3-三甲基-1-丁烯	468	C_8H_{16}	反-1,2-二甲基环己烷
429	C_7H_{14}	甲基戊基甲酮	469	C_8H_{16}	顺-1,3-二甲基环己烷
430	$C_7H_{14}O_2$	n-丁酸丙酯	470	C_8H_{16}	反-1,3-二甲基环己烷
431	$C_7H_{14}O_2$	异丁酸丙酯	471	C_8H_{16}	顺-1,4-二甲基环己烷
432	$C_7H_{14}O_2$	乙酸异戊酯	472	C_8H_{16}	反-1,4-二甲基环己烷
433	$C_7H_{14}O_2$	丙酸异丁酯	473	C_8H_{16}	乙基环己烷
434	C_7H_{16}	正庚烷	474	C_8H_{16}	1,1,2-三甲基环戊烷
435	C_7H_{16}	2-甲基己烷	475	C_8H_{16}	1,1,3-三甲基环戊烷
436	C_7H_{16}	3-甲基己烷	476	C_8H_{16}	顺,顺,反-1,2,4-三甲基环戊烷
437	C_7H_{16}	2,2-二甲基戊烷	477	C_8H_{16}	顺,反,顺-1,2,4-三甲基环戊烷
438	C_7H_{16}	2,3-二甲基戊烷	478	C_8H_{16}	1-甲基-1-乙基-环戊烷
439	C_7H_{16}	2,4-二甲基戊烷	479	C_8H_{16}	正丙基环戊烷
440	C_7H_{16}	3,3-二甲基戊烷	480	C_8H_{16}	异丙基环戊烷

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
481	C_8H_{16}	环辛烷	521	C_9H_{12}	异丙苯
482	C_8H_{16}	1-辛烯	522	C_9H_{12}	1-甲基-2-乙基苯
483	C_8H_{16}	反-2-辛烯	523	C_9H_{12}	1-甲基-3-乙基苯
484	$C_8H_{16}O_2$	丙酸异戊酯	524	C_9H_{12}	1-甲基-4-乙基苯
485	$C_8H_{16}O_2$	丁酸异戊酯	525	C_9H_{12}	1,2,3-三甲基苯
486	$C_8H_{16}O_2$	异丁酸异丁酯	526	C_9H_{12}	1,2,4-三甲基苯
487	$C_8H_{16}O_2$	异戊酸丙酯	527	C_9H_{12}	1,3,5-三甲基苯
488	C_8H_{18}	正辛烷	528	$C_9H_{13}N$	N,N-二甲基-邻甲苯胺
489	C_8H_{18}	2-甲基庚烷	529	C_9H_{18}	正丙基环己烷
490	C_8H_{18}	3-甲基庚烷	530	C_9H_{18}	异丙基环己烷
491	C_8H_{18}	4-甲基庚烷	531	C_9H_{18}	1,反-3,5-三甲基环己烷
492	C_8H_{18}	2,2-二甲基己烷	532	C_9H_{18}	1-壬烯
493	C_8H_{18}	2,3-二甲基己烷	533	$C_9H_{18}O$	二丁基甲酮
494	C_8H_{18}	2,4-二甲基己烷	534	C_9H_{20}	正壬烷
495	C_8H_{18}	2,5-二甲基己烷	535	C_9H_{20}	2-甲基辛烷
496	C_8H_{18}	3,3-二甲基己烷	536	C_9H_{20}	2,2-二甲基庚烷
497	C_8H_{18}	3,4-二甲基己烷	537	C_9H_{20}	2,2,3-三甲基己烷
498	C_8H_{18}	3-乙基己烷	538	C_9H_{20}	2,2,4-三甲基己烷
499	C_8H_{18}	2,2,3-三甲基戊烷	539	C_9H_{20}	2,2,5-三甲基己烷
500	C_8H_{18}	2,2,4-三甲基戊烷	540	C_9H_{20}	3,3-二乙基戊烷
501	C_8H_{18}	2,3,3-三甲基戊烷	541	C_9H_{20}	2,2,3,3-四甲基戊烷
502	C_8H_{18}	2,3,4-三甲基戊烷	542	C_9H_{20}	2,2,3,4-四甲基戊烷
503	C_8H_{18}	2-甲基-3-乙基戊烷	543	C_9H_{20}	2,2,4,4-四甲基戊烷
504	C_8H_{18}	3-甲基-3-乙基戊烷	544	C_9H_{20}	2,3,3,4-四甲基戊烷
505	C_8H_{18}	2,2,3,3-四甲基丁烷	545	$C_9H_{20}O$	1-壬醇
506	$C_9H_{18}O$	1-辛醇	546	$C_{10}F_8$	全氟萘
507	$C_8H_{18}O$	2-辛醇	547	$C_{10}F_{18}$	全氟萘烷
508	$C_8H_{18}O$	4-甲基-3-庚醇	548	$C_{10}H_8$	萘
509	$C_8H_{18}O$	5-甲基-3-庚醇	549	$C_{10}H_{12}$	1,2,3,4-四氢化萘
510	$C_8H_{18}O$	2-乙基己醇	550	$C_{10}H_{14}$	正丁苯
511	$C_8H_{18}O$	丁醚	551	$C_{10}H_{14}$	异丁苯
512	$C_8H_{18}O$	二叔丁基醚	552	$C_{10}H_{14}$	仲丁苯
513	$C_8H_{19}N$	二丁胺	553	$C_{10}H_{14}$	叔丁苯
514	$C_8H_{19}N$	二异丁胺	554	$C_{10}H_{14}$	1-甲基-2-异丙苯
515	C_9H_7N	喹啉	555	$C_{10}H_{14}$	1-甲基-3-异丙苯
516	C_9H_7N	异喹啉	556	$C_{10}H_{14}$	1-甲基-4-异丙苯
517	C_9H_{10}	茚	557	$C_{10}H_{14}$	1,4-二乙基苯
518	C_9H_{10}	α -甲基苯乙烯	558	$C_{10}H_{14}$	1,2,3,5-四甲基苯
519	$C_9H_{10}O_2$	苯甲酸乙酯	559	$C_{10}H_{14}$	1,2,4,5-四甲基苯
520	C_9H_{12}	正丙基苯	560	$C_{10}H_{14}O$	5-甲基-2-异丙基苯酚

标号	分子式	名 称	标号	分子式	名 称
561	$C_{10}H_{15}N$	正丁苯胺	601	$C_{14}H_{30}$	正十四烷
562	$C_{10}H_{18}$	顺萘烷	602	$C_{15}H_{30}$	正癸基环戊烷
563	$C_{10}H_{18}$	反萘烷	603	$C_{15}H_{30}$	1-十五烯
564	$C_{10}H_{18}$	1,3-癸二烯	604	$C_{15}H_{32}$	正十五烷
565	$C_{10}H_{19}N$	癸 腈	605	$C_{16}H_{22}O_4$	邻苯二甲酸二丁酯
566	$C_{10}H_{20}$	正丁基环己烷	606	$C_{16}H_{32}$	正癸基环己烷
567	$C_{10}H_{20}$	异丁基环己烷	607	$C_{16}H_{32}$	1-十六烯
568	$C_{10}H_{20}$	仲丁基环己烷	608	$C_{16}H_{34}$	正十六烷
569	$C_{10}H_{20}$	叔丁基环己烷	609	$C_{17}H_{34}$	正十二基环戊烷
570	$C_{10}H_{20}$	1-癸烯	610	$C_{17}H_{36}O$	十七醇
571	$C_{10}H_{20}O$	薄荷醇	611	$C_{17}H_{36}$	正十七烷
572	$C_{10}H_{22}$	正癸烷	612	$C_{18}H_{14}$	邻三苯
573	$C_{10}H_{22}$	3,3,5-三甲基庚烷	613	$C_{18}H_{14}$	间三苯
574	$C_{10}H_{22}$	2,2,3,3-四甲基己烷	614	$C_{18}H_{14}$	对三苯
575	$C_{10}H_{22}$	2,2,5,5-四甲基己烷	615	$C_{18}H_{36}$	1-十八烯
576	$C_{10}H_{22}O$	1-癸醇	616	$C_{18}H_{36}$	正十三基环戊烷
577	$C_{11}H_{10}$	1-甲基萘	617	$C_{18}H_{38}$	正十八烷
578	$C_{11}H_{10}$	2-甲基萘	618	$C_{18}H_{38}O$	1-十八醇
579	$C_{11}H_{14}O_2$	苯甲酸丁酯	619	$C_{19}H_{38}$	正十四基环戊烷
580	$C_{11}H_{16}$	五甲基苯	620	$C_{19}H_{40}$	正十九烷
581	$C_{11}H_{22}$	正己基环戊烷	621	$C_{20}H_{40}$	正十五基环戊烷
582	$C_{11}H_{22}$	1-十一烯	622	$C_{20}H_{42}$	正二十烷
583	$C_{11}H_{24}$	正十一烷	623	$C_{20}H_{42}O$	1-二十醇
584	$C_{12}H_{10}$	联 苯	624	$C_{21}H_{42}$	正十六基环戊烷
585	$C_{12}H_{10}O$	二苯醚			
586	$C_{12}H_{18}$	六甲基苯			
587	$C_{12}H_{24}$	正庚基环戊烷			
588	$C_{12}H_{24}$	1-十二烯			
589	$C_{12}H_{26}$	正十二烷			
590	$C_{12}H_{26}O$	十二醚			
591	$C_{12}H_{26}O$	十二醇			
592	$C_{12}H_{27}N$	三丁胺			
593	$C_{13}H_{12}$	二苯基甲烷			
594	$C_{13}H_{26}$	正辛基环戊烷			
595	$C_{13}H_{26}$	1-十三烯			
596	$C_{13}H_{28}$	正十三烷			
597	$C_{14}H_{10}$	蒽			
598	$C_{14}H_{10}$	菲			
599	$C_{14}H_{28}$	正壬基环戊烷			
600	$C_{14}H_{28}$	1-十四烯			