

精馏计算中相对挥发度 α 的选择

徐文灏

(北京西城区月坛北街铁三区5栋2门3号 100045)

摘要: 推演了在精馏计算中相对挥发度 α 的选择对最少理论塔板数 N_m 及最小回流比 R_m 的决定影响。从基础理论上阐明了 α 的选用原则。并且对几个经典理论公式的相互关系作出了解释。

关键词: 精馏; 相对挥发度; 制氩; 馏分; 回流比; 理论塔板数

中图分类号: TQ028.13 **文献标识码:** A

Choosing relative volatility α in calculation of distillation

Xu Wen-hao

(*Designing and Research Institute of Beijing Capital Iron and Steel Company (pre-retirement), No. 3, Unit 2, Bldg. 5, Tie San Area, North Moon Temple Street, West Urban District, Beijing 100045*)

Abstract: The decisive influence of relative volatility α chosen in calculation of distillation on the minimum number of theoretical plates N_m and the minimum reflux ratio R_m is given by derivation and deduction. The principle of choosing α is expounded on the basis of basic theory. In addition the correlation of several classical theoretical equations is explained with cogency and relevance.

Keywords: Distillation; Relative volatility; Argon production; Fraction; Reflux ratio; Theoretical plate

笔者在论文“全精馏制氩中回流比 R 的抉择与讨论”^[1]中得出结论:用入料馏分层的 α 值和塔顶馏出产品的 α 值的平均值 $(\alpha_h)_m$ 计算的理论塔板数是精馏任务最低要求的值;而仅用入料馏分层的 $(\alpha_h)_F$ 值求得的理论塔板数却是需要的最高极限值。此概念可推至其他精馏,这为相对挥发度 α 的选择提出了一个明确的原则^[1]。

早年,笔者曾浏览过一些经典公式的原著论文,但因没有带着问题,未曾注意到公式对 α 值的要求,当然原著对各自公式之间的关系也很少涉及。以后,在工作中亦都延用了塔上下的 $(\alpha_h)_m$ 平均值,因为各种书籍和手册亦都是不加阐述,更无讨论。从未见有专论深入探讨此问题。虽然亦偶有不同的选

择,亦都不加说明。这与未能深入研究有关系。笔者在空分精馏计算的多篇论文中阐述了许多有意思的结果及问题,将借助以往的计算,在基础理论上作出阐述,使之充实精馏基础理论。

1 最少理论塔板数(芬斯克公式 1932 年)公式推演^[2]与探讨

以 l 代表轻关键组分, h 代表重关键组分。

$$\frac{y_l}{y_h} = \frac{x_l \cdot (P_l^0/P)}{x_h \cdot (P_h^0/P)} = \frac{x_l \cdot P_l^0}{x_h \cdot P_h^0} = \alpha_{lh} \cdot \frac{x_l}{x_h}$$

$$\text{即} \left(\frac{y_l}{y_h}\right)_1 = (\alpha_{lh})_1 \left(\frac{x_l}{x_h}\right)_m \quad (1)$$

由物料平衡知:

$$V_1 \cdot y_{l(1)} = L_2 \cdot x_{h(2)} - W \cdot x_{l(w)}$$

收稿日期: 2003-01-03

作者简介: 徐文灏(1933—),男,教授级高工。1955年毕业于浙江大学化工系,北京首钢设计院工作,1958年以来,先后主持过国产 3350、日本 6000、法国 6500、德国 30000m³/h 空分装置的工程设计、引进建设投产工作。著有 40 多篇论文,获多次奖励。

本文是在作者 1999 年,2001 年一系列低温全精馏制氩工艺计算演绎论文上对精馏基础理论的一个研究成果。

在回流比为 ∞ , 即全回流时, $V_1 = L_2, W = 0$, 则 $y_{i(1)} = x_{i(2)}$, 同理 $y_{h(1)} = x_{h(2)}$, 故 $(y_i/y_h)_1 = (x_i/x_h)_2$, 代入(1)式, 则:

$$(x_i/x_h)_2 = (\alpha_{ih})_1 (x_i/x_h)_w \quad (2)$$

式中: P, P_i^0, P_h^0 代表平衡液面的总压和分压; V 代表上升蒸汽量; L 代表回流液体量; W 代表釜底放出的液体量(以 $W_1, 2, \dots$ 分别代表釜底、第一层、第二层塔板 \dots)。

同样, 由平衡关系可得:

$$(y_i/y_h)_2 = (\alpha_{ih})_2 \cdot (x_i/x_h)_2$$

由物料平衡可得: $(y_i/y_h)_2 = (x_i/x_h)_3$

$$\text{故: } (x_i/x_h)_3 = (\alpha_{ih})_2 (x_i/x_h)_2 =$$

$$(\alpha_{ih})_2 (\alpha_{ih})_1 (x_i/x_h)_w$$

依此类推, 直至塔顶, 可得:

$$(x_i/x_h)_D = (\alpha_{ih})_n (\alpha_{ih})_{n-1} (\alpha_{ih})_{n-2} \dots (\alpha_{ih})_2 (\alpha_{ih})_1 (x_i/x_h)_w \quad (3)$$

如果各理论板的 α_{ih} 均相等, 则

$$(\alpha_{ih})_n \dots (\alpha_{ih})_1 = (\alpha_{ih})^n$$

显然, 因为是全回流, 所得的 n 值一定是最少, 故 n 即以 N_m 表示之。但即使是全回流下, 各层的 α_{ih} 亦是不等的, 但可假定为:

$$(\alpha_{ih})_n \dots (\alpha_{ih})_1 = (\alpha_{ih})_{av}^{N_m}$$

式中: $(\alpha_{ih})_{av} = \sqrt[N_m]{(\alpha_{ih})_n \dots (\alpha_{ih})_1}$

由于各层中的 $(\alpha_{ih})_i$ 值都是未知的, 只有入料层(F)、塔顶(D)、釜底(W)的 α_{ih} 是可知的(其液相或汽相组成可以由物料平衡求出)。

因此, 可以 $\sqrt[3]{(\alpha_{ih})_D (\alpha_{ih})_F (\alpha_{ih})_W}$ 或 $\sqrt[3]{(\alpha_{ih})_D (\alpha_{ih})_F}$ 代表 $(\alpha_{ih})_{av}$, 这样(3)式即变为:

$$N_m = \frac{\lg[(x_i/x_h)_D / (x_i/x_h)_w]}{\lg(\alpha_{ih})_{av}} = \frac{\lg[(x_i/x_h)_D \cdot (x_h/x_i)_w]}{\lg(\alpha_{ih})_{av}} \quad (4)$$

由于是逐层计算而得到的全回流下的理论塔板数, 所以 N_m 应是全回流下精馏需要的最少理论塔板数。任何有 D 排出的情况都将带来回流量的减少, 回流比由 ∞ 开始降低, 引起塔板数的增多。

结合以往计算的实例, 将最少理论塔板数的概念扩展阐述如下:

(1) 毫无疑问, 计算 N_m 必须采用 $(\alpha_{ih})_{av}$ 值。

(2) N_m 值除与塔顶塔底的馏分组成要求有关外, 直接受制于 $(\alpha_{ih})_{av}$ 。就是说不管是哪一组多元系统精馏, 只要入料及馏出的原料及产品组成相同, N_m 就只决定于 $(\alpha_{ih})_{av}$ 。当然, $(\alpha_{ih})_{av}$ 亦是由该多元系统的入料及馏出组分所决定。

(3) 由此延伸, 不管什么计算精馏塔板数的方法, 对同一任务其计算值只有准确度的区别, 但应该是相近的。因为计算方法的理论都是正确的。这就是说, 凡是计算中用了 $(\alpha_{ih})_{av}$ 值, 所求得的 N 值都应该是精馏所要求的最少理论塔板数, 而且是相近的 N_m 值。

(4) 正如前述, 上述 N_m 公式是全回流下的“静态”精馏, 所得的 N_m 值与用各种方法计算的 N 值是不一样的。各种方法是利用 $(\alpha_{ih})_{av}$ 求得的, 实际生产情况下, 只有馏出产品的真正的“动态”精馏, 其 N 值要比 N_m 大许多, 甚至达到一倍半。但因为用的是 $(\alpha_{ih})_{av}$, 所以求得的塔板数比起用大于 $(\alpha_{ih})_{av}$ 值计算的塔板数, 还应该是最少, 如图 1 所示, 是实际生产计算中的最少理论塔板要求值。

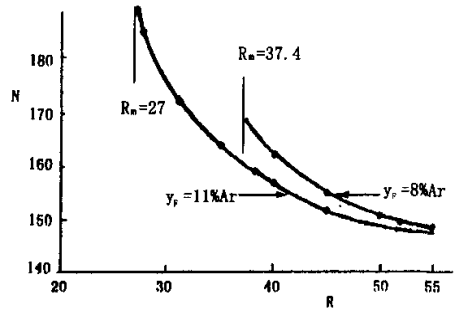


图 1 纯氮塔精馏 $N-R$ 曲线图

图 1 曲线说明, 就是再加大 R , 为了满足塔顶 D 的产质产量, N 值都不会有大的降低。这样求得的 N 值就是借助 $(\alpha_{ih})_{av}$ 所求得的生产所需最低塔板值。这一概念即成为讨论 R_m 中 α 选值的讨论基础。

2 最小回流比(柯尔本公式 1941 年)^[3,4] 公式推演及探讨

精馏段一般操作方程式^[3]为:

$$y = xR/(R+1) + x_D/(R+1) \quad (5)$$

式中 x_D ——塔顶产品组成

R ——回流比

当回流比为最小时，塔板数即为 ∞ ，此时精馏段某一层的两关键组分的操作线方程式为：

$$y_i = \frac{R_m x_i}{(R_m + 1)} + \frac{(x_i)_D}{(R_m + 1)},$$

$$y_h = \frac{R_m x_h}{(R_m + 1)} + \frac{(x_h)_D}{(R_m + 1)}$$

$$\text{故：} \frac{y_i}{y_h} = \frac{R_m x_i + (x_i)_D}{R_m x_h + (x_h)_D} = (\alpha_h) \frac{x_i}{x_h}$$

$$\text{即 } R_m = \frac{1}{(\alpha_h - 1)} \left[\frac{(x_i)_D}{x_i} - \frac{\alpha_h (x_h)_D}{x_h} \right] \quad (6)$$

结合以往实例，将最小回流比的概念扩展阐释如下：

(1) 在许多书籍及论文中，对 α_h 都未加以讨论，即延用了 $(\alpha_h)_{av}$ 的求法： $\sqrt{(\alpha_h)_D \cdot (\alpha_h)_F}$ 值。特别是最近出版的新书^[4] 明确规定用此方法，条件是只要入料和塔顶的 α_h 值相差不多。但是，由本文 1.(3) 中阐述，只要用 $(\alpha_h)_{av}$ 值，不管用什么计算方法所求得理论塔板数都应该是生产所需的最低限度塔板数。以氩塔计算实例^[5] 说明，用上述 R_m 公式，采用 $(\alpha_h)_{av}$ 值，逐层塔板计算法算得的塔板数大抵都在 150 层左右，如图 1 所示。这使人恍然大悟，由于 $(\alpha_h)_{av}$ 值是偏小的，造成 R_m 偏大，再加上采用的 $R = AR_m (A > 1)$ ，促成 N 值计算就接近不变的最小值。

(2) 从公式(6)来看，显然 α_h 是指某一层的 α_h 。如果各层的 α_h 非常接近，自然用 $(\alpha_h)_{av}$ 计算，偏差尚不大，但往往入料和塔顶的 α_h 值差别不可忽视，在精细的塔板计算中将会有较大误差。

而且由公式(6)看，对应 α_h 的是这一层的组分汽液相值，采用 $(\alpha_h)_{av}$ 与这一层组分不对应，亦必然会导致误差，在理论上亦说不通。按理，最小回流比是指采用小于此回流比值，塔板数就将无穷大，这不符合有限塔板的精馏情况。有读者已经发现在 1999 年第 2 期《深冷技术》^[5] 中的表 5 中只算到氩馏分含氩 8%，而不象表 6 中算到 7% Ar? 这是因为算到 7% 时， R_m 就大于所采用的 $R = 55$ ，即 55 小于 R_m ，应该是理论板数无穷大，但计算的 N 值仍然是可读值，略高于 150，当时不理解亦无法解释。为了不影响课题主攻方向，只好把它悬置而略去。现在从理论上详细分析就明白了：用 $(\alpha_h)_{av}$ 所求得的 R_m 根本不能是这一层的最小值，更不是入料层以上精馏塔的最小

R_m 值。而精馏段的 R_m 就只能用入料层的 $\alpha_{h(F)}$ 值和入料层及塔顶产品组成求得，从而所求得的 N 值才是真正的最大值。果然，在文献[1] 中计算的 185 层以上各层的 y 值基本没有变化，185 层已是可读的最大值，实际就相当于 ∞ 了。如果采用小于这算得的 R_m 值，将会得到 $N = \infty$ 的结果，见图 1。

(3)《化学工程手册》^[6] 将公式(6)中 α_h 明确指定为进料层的 $\alpha_{h(F)}$ ，这是正确的。但未作讨论和阐明，更未提及其他文献采用 $(\alpha_h)_{av}$ 的可否与比较。必须指出，若是真正的最小 R_m 值，它求得的塔板数 N 即使不是最高的，亦是偏高的。因为入料层以上的各层的 α_h 值都会比 $\alpha_{h(F)}$ 小。只有将实际采用的 $R = AR_m$ 中的 A 取较大值，才能求出合适的考虑到建设费及运行费的 N 值。而用 $(\alpha_h)_{av}$ 所求出的 R_m 值及取较小 A 值的 R 计算的 N 值，可以视作完成精馏任务的底限值。如图 1 中所示氩精馏中的 150 层即是一种明确的答案，显然计算的 N 值是最低实际需要值。在氩塔计算中所引美、德专利^[5] 中都说“最少需要 150 层”，“最好需要 180 层”或“180 ~ 200 层”。其实，180 层以上到 200 层精馏效果几乎是没有什么进展的；150 到 180 层，对提高纯氩质量亦无多少改进，因为都已经达到氧含量低于 10^{-6} ，增加塔板数只会徒然加大空气压力。

(4) 关于恩特乌德法^[1,2] 计算 R_m 公式(1945)

$$\sum \frac{\alpha_i (x_{D,i})_m}{\alpha_i - Q} = R_m + 1 \quad (7a)$$

$$\sum \frac{\alpha_i x_{F,i}}{\alpha_i - Q} = 1 - q \quad (7b)$$

式中 α_i ——组分 i 的相对挥发度(以进料混合物中最难挥发的组分为基准)

q ——进料的液相分率

$x_{F,i}$ ——进料混合物中组分 i 的摩尔分率

$(x_{D,i})_m$ ——最小回流比下馏出液中组分 i 的摩尔分率

Q ——方程式的根(对于有 C 个组分的系统将有 C 个根，只取 $\alpha_i < Q < \alpha_h$ 的那一个根)

计算比较麻烦，首先要按芬斯克公式由关键组分的分配比及全回流下估算出馏出液的组成，然后用试差法由式 7a 求 Q 代入式 7b 求 R_m ，例题见文献 [1] 中。

有一点亦是明确的,所用 α_i 都是进料组分的 α 值,因为只有进料层的 x_i, α_i 是可知的。这与上述认定 R_m 应按入料层 α_{ik} 计算是一致的。反过来说,只要 $(\alpha_{ik})_{av}$ 与 $(\alpha_{ik})_F$ 比较接近,用 $(\alpha_{ik})_{av}$ 代入计算所得的 R_m 亦会偏大,而进一步求得的 N 值亦将是低限值。

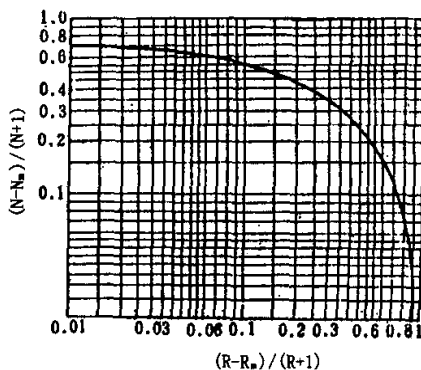
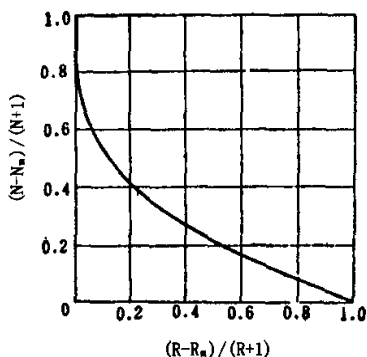


图2 吉利兰曲线

图2中曲线左端延线表示在最小回流比下的操作情况,此时 $(R - R_m)/(R + 1)$ 接近零,而 $(N - N_m)/(N + 1)$ 接近1(即 $N = \infty$)。而曲线右端表示在全回流下操作状况,此时 $(R - R_m)/(R + 1)$ 接近1(即 $R = \infty$), $(N - N_m)/(N + 1)$ 接近零,即 $N \approx N_m$ [7]。

结合以往计算实例,可以得出如下一些概念:

(1) 既然曲线中用了 N_m , 则其所用的一定是 $(\alpha_{ik})_{av}$ 。在同一计算中,既然 N_m 用了 $(\alpha_{ik})_{av}$, 则可以判定 R_m 中亦一致地用了 $(\alpha_{ik})_{av}$ 。因此所求得的 N 值必然是完成精馏任务的低限值,这是以上讨论顺理成章的理解。

(2) 或者正是因为上述吉利兰曲线计算 N_m, R_m 时都采用 $(\alpha_{ik})_{av}$, 就造成了习惯性的计算通用,再加上前面提到的通常的如果塔顶塔底的 α_{ik} 值相差不大时可以用 $(\alpha_{ik})_{av}$ 的明确解释 [4], 就使概念混淆不清,掩盖了应该用 $(\alpha_{ik})_F$ 来计算 R_m 的正确概念。又因为用 $(\alpha_{ik})_{av}$ 求得的 R_m 及 N 亦是能完成任务的低限值,不会出偏差。所以就长期长期使用下去,亦不为过。

(3) 在以往的空分计算中,用逐层法和简捷法计算的结果非常接近 [3]。当时虽然很满意,但亦非常惊奇,无法解释其一致性。现在看来,正如以上讨论

3 简捷法精馏计算 —— 吉利兰曲线 [2,4] (1940) 分析与探讨

吉利兰根据 61 座两组分和多组分精馏塔的逐层计算结果,整理得出关联曲线 [4], 利用此曲线可以用 N_m, R_m, R 求出理论塔板数 N , 此即简捷法。如图 2 所示。

所归结的:只要用 $(\alpha_{ik})_{av}$ 来计算,不管什么计算方法,求得的理论塔板数总是低限值,而低值总是接近的,正如图 1 所示。结果一致的现象由此得到解释。反过来说,计算结果一致正好证明了用 $(\alpha_{ik})_{av}$ 去计算塔板数所得的都是完成精馏的低限值,见表 1 [3]。

表1 法国 6500m³/h 空分下塔精馏计算结果汇总表

下塔段位	逐层法	简捷法 (用各段的 R_m 计算)	简捷法 (以全塔 R_m 计算)	实际塔板数 (由此可估 计板效率)
I - I 段	8	7.58	7.88	14
II - II 段	12.48	13.08	12.62	14

表2 法国 6500m³/h 空分上塔精馏段计算结果汇总表

上塔段位	逐层法	简捷法	实际塔板数	塔板效率/%
I 段(由上向下)	8	7.96	15	53
II 段	7	7.69	12	64
III 段	4	4.24	8	50
IV 段	7	6.37	44	14.5
II ~ IV 段	18	18.3	64	28.6
全塔	26	26.26	79	33.2

(4) 十分明显,在吉利兰曲线中亦包含了 R 与 R_m 之间有一个比值系数 A 。由于用 $(\alpha_{ik})_{av}$ 所求得的 R_m 已足够大,如文献 [1,5] 所计算的那样,因此此系数数值不会很大,大亦无益。据文献 [8] 中所写:“根据

Pair J. R 和 Bolles W. I.: [Chem. Eng. 1969(75):56] 的研究结果, R/R_m 的最优化值约为 1.05, 但是在比值稍大的一定范围内都接近最佳条件。”对于每一物系都可按此考虑, 吉利兰曲线显示在 $(R - R_m)/(R + 1)$ 中包含了这一因素。从氩精馏来看, 1.05 亦是合适的。这与文献[5] 中美国专利 4994098 所采用的 1.04 ~ 1.06 是一致的。

(5) 吉利兰线图绘制的依据是八种物系在广泛的精馏条件下由逐板计算法得出的结果。组分数目 2 ~ 11 个, 进料热状态包括冷料至过热蒸汽等五种情况, R_m 为 0.53 ~ 7.0, 组分间相对挥发度为 1.26 ~ 4.05, 理论板数为 2.4 ~ 43.1^[7]。可见吉利兰线图适用于石油、苯、酚系等蒸馏要求分离度不高的物系。因为它所求得的亦正是逐层法所求得的最低限度需要塔板数, 此值在 R 一定大时, 是趋于一致的。在空分上能成功计算即是因此。用简捷法还解决了过去粗氩塔计算中塔顶 95% Ar 含量的粗氩中氮、氧含量随进料组成而变的假定值, 这亦是简捷法的贡献^[5]。但对于精密精馏的纯氩计算则只能用逐层法^[5], 唯逐层法才能分别用 $(\alpha_{ik})_F$ 和 $(\alpha_{ik})_{\infty}$ 判别任务需要的最高和最低塔板极限^[1]。

4 结语

通过这样以实际计算结果佐证的对理论的探讨, 是否可以归结为以下结论:

(1) 由于全回流 ($R \rightarrow \infty$) 下求 N_m 必须采用 $(\alpha_{ik})_{\infty}$ 。因此可以推论: 用 $(\alpha_{ik})_{\infty}$ 在逐层法或简捷法中计算的 R_m 值已足够大, 所计算的 N 值必然是精馏所需的最低限度塔板数。但此值不是全回流下的 N_m 值, 而是实际生产所需最低值。

(2) 用人料层的 $(\alpha_{ik})_F$ 求得的 R_m 才是该精馏任务的最小回流比, 小于此 R_m , $N \rightarrow \infty$, 精馏不能进行。采用略大于 R_m 的 R 计算出来的塔板数 N 才是实际需要的最多塔板数, 实际上此值是偏高的, 因为进料层以上塔板的 $(\alpha_{ik})_i$ 都比 $(\alpha_{ik})_F$ 小, 这导致计算中最上的多层塔板纯度虽稍有提高, 但徒增塔板阻力。

(3) 对于纯产品的精密精馏, 应该用 $(\alpha_{ik})_F$ 计算出 R_m 、 R (R 可采用 $1.05 R_m$ 左右), 再用逐层法计算出高限 N 值来; 再用 $(\alpha_{ik})_{\infty}$ 求 R'_m 、 R' , 计算出低限 N' 值来。借助计算机程序计算, 可以在 R_m 与 R'_m 之

间取几个 R_m 值计算出各自的 N 值, 绘成如图 1 的曲线, 就可以很科学地决定选用的 R 及 N 值来。因为高限 N 值与低限 N' 值有的相差还是较大的, 不能轻信塔顶与塔底 α_{ik} 值相差不大时可采用 $(\alpha_{ik})_{\infty}$ 的说法。

(4) 对于精密精馏, 只能用逐层法计算; 简捷法只适用于分离度要求不高, 满足于求得需要的塔板最低限度值的任务。但简捷法由于使用了 R_m 、 N_m 等经典公式, 却能带来精馏概念的廓清。

(5) 所有这些讨论都是泛指所有的精馏工况。因此这些结论都适用于各精馏物系。计算实例很好地佐证了这些结论。

自 1978 年以来, 笔者对空分及氩精馏作了工艺理论计算的系统探讨, 发表了系列论文, 形成完整的计算方法与实例, 其中亦廓清了许多概念。其中 N_2 -Ar- O_2 汽液平衡关联式及本文还对基础理论作了发展, 它们都已验证于实验数据与计算实用中。近年来同业还有同志作了另外的开拓, 如在操作线物料平衡中引入了热量平衡, 即进行不等分子回流的计算。精馏是空分装置的核心与主体, 美、德、法、英、日以及俄罗斯的大公司都有自己的计算程序和数据库, 各公司几十年来在精馏上所取得的进展亦是有目共睹, 突飞猛进, 塔板数一加再加, 从而促进和带动了塔板结构、设置的变化乃至稀有气体提取的进展。深切希望同业抓住这个中心继续消化吸收, 独立钻研, 赶上先进并创造出我们自己的理论与实践成果, 带动行业的发展。

参考文献:

- [1] 徐文源. 全精馏制氩中回流比 R 的抉择与讨论. 深冷技术, 2001 (4): 1~12.
- [2] 陈洪舫编. 基本有机化工分离工程. 化工版, 1981: 120~121, 125.
- [3] 徐文源. 全低压空分装置相对挥发度法精馏计算 (上) 逐层法. (下) 简捷法. 深冷技术, 1979 (2): 1~24; 1979 (3): 12~28.
- [4] 邓修, 吴俊生编著. 化工分离工程. 科学版, 2002: 55~56.
- [5] 徐文源. 低温全精馏制氩工艺计算演绎之一、二. 深冷技术, 1999 (1) 1~12; 1999 (2) 1~9; 1999 (3): 16~18.
- [6] 化学工程手册: 第三卷. 化工版. P II - 74、75.
- [7] 贾绍仪. 蔡诚敏主编. 化工传质与分离工程. 化工版. 2001 年 1 月第 1 版: 179.
- [8] 刘家琪主编. 分离工程. 化工版. 2002 年 5 月第一版: 107.