

空分装置精馏系统的计算机设计

张占柱 傅举孚 徐文灏 于恩平*

【内容摘要】 本文从 N_2-Ar-O_2 体系的汽液平衡模型、空分精馏塔的计算方法以及空分精馏系统的设计三个方面, 讨论了利用电子计算机进行空分精馏系统的设计问题。

对 *Harmens* 状态方程中的二元相互作用系数 k_{ij} 作了改进, 使汽液平衡的计算更为可靠。并且将该方程的应用范围从 $T \leq 140K$ 扩充至 $T \leq 315K$ 。从而使整个空分过程中物质的热力学性质可由同一个模型计算。本文还提出了一个用于复杂精馏塔设计的方法, 并针对全低压、双高纯度、空气膨胀、抽氩和不抽氩的基本流程组织了设计过程。对系统中的一些具体问题, 介绍了所用的数学模型和计算方法。在此基础上编制了整个系统设计的计算机程序, 用此程序可以进行空分精馏系统的工艺设计和作不同设计条件下的方案比较。

作为对该方法的检验, 作者分别对引进的法国“6500”和西德“10000”两套空分装置的精馏系统进行了计算比较, 结果是满意的。图7, 表8, 参考文献32。

前 言

空气分离装置(又称制氧机)是以空气为原料, 在深冷条件下利用精馏的方法制造工业用氮、氧、氩以及其他稀有气体的工业装置。

空分精馏系统与其他精馏系统相比, 具有以下特点:

1. 流程复杂。如图1所示全低压空分装置精馏系统是由三个互联的复杂塔, 若干台换热器以及节流、膨胀等单元过程和设备组成。系统中各物流、能量流相互交叉, 相互制约, 其中任一部分的变化不仅影响自身, 而且影响整个系统。

2. 下塔和上塔之间以公用的冷凝蒸发器联结, 使两塔不仅要满足物料平衡的关系, 而且在能量平衡的角度上联为一体。

3. 产品纯度高, 从而对精馏系统的分离度要求高。如上塔顶部氮气产品中含氮量要求大于99.99%, 塔底氧气产品中要求不含氮。这就给系统的设计计算提出了很高的要求。

随着现代工业的发展, 对空分产品的需要量越来越大, 纯度要求越来越高。空分装置的规模趋向大型化, 流程也日趋复杂。空分系统的最优化设计越来越为从事空分研究和设计的科技工作者所注意。但是由于空分系统的复杂性, 至今未见有关其最优化设计方面的报道。

为了适应我国空分工业的发展, 进行空分精馏系统的计算机设计方面的研究开发工作, 对于进一步实现大型空分装置的计算机模拟以及过程设计、控制的最优化是非常必要的。

本文从 N_2-Ar-O_2 三元体系的汽液平衡的计算, 复杂精馏塔的设计方法以及空分精馏系统的计算机设计三个方面作了一些工作并进行了一定程度的探讨。

* 本文是张占柱同志在北京化工学院当研究生时(现在山东化工学院工作), 在北京化工学院傅举孚教授、首钢设计院徐文灏工程师、北京化工学院于恩平讲师指导下所作的硕士学位论文。鉴于本刊篇幅关系, 发表前作者作了一些删改。——编者

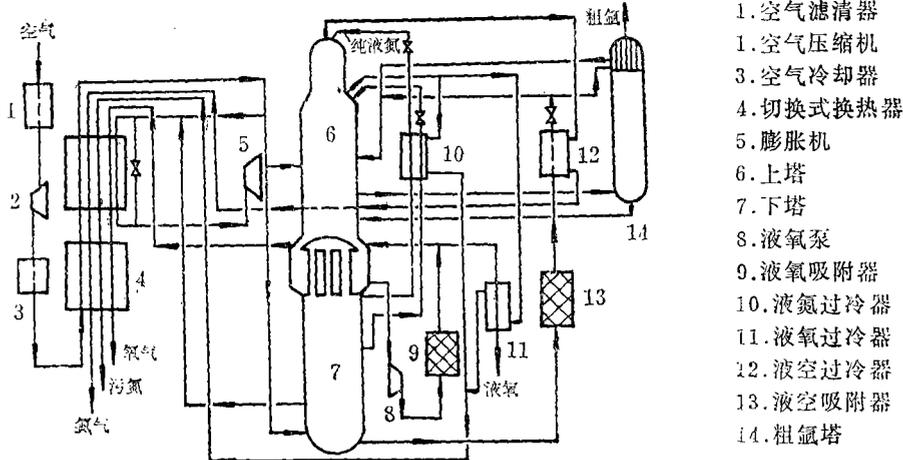


图1 空分精馏系统原理流程图

I、氮-氩-氧三元体系的汽液平衡

在以往的精馏计算中， N_2-Ar-O_2 三元体系的汽液平衡和其他热力学数据多采用查图的方法求取，这既不能保证在高纯度范围内的准确性，同时也难以使用电子计算机。

由于电子计算机以其高速运算的特点节省了大量的时间和人力，故近年来汽液平衡的计算已向严格的数学模型方面发展。关于 N_2-Ar-O_2 三元体系的汽液平衡，多年来已有许多研究者从实验和理论方面作了大量的工作^[1-5]。其中较好的有 *Latimer*^[2]，*Wilson*^[3,4]，*Harmens*^[1,7] 以及 *Bender*^[8,9] 等人提出的各种理论的和半理论的状态方程和关联式。但是纵观以上各人的结果，都各有不足之处。

由于空分产品的分离度很高，能否合理地进行精馏系统的设计，首先取决于能否正确地预测汽液平衡数据。为此我们比较了许多计算 N_2-Ar-O_2 三元系统汽液平衡的模型，认为 *Harmens* 在1977年提出的状态方程^[1]可以作为我们计算空分物系汽液平衡的基础。

一、汽液平衡的模型

Harmens 方程的形式如下

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 3bV - 2b^2} \quad (I-1)$$

式中： P —— 压力（大气压） T —— 温度（K）
V —— 摩尔体积（厘米³/摩尔） a, b —— 参数
R —— 气体常数

显然，该式首先具有形式简单的优点。据作者介绍，用此式求出的平衡温度和平衡汽相组成与实验值的平均绝对误差分别小于0.08K和0.15摩尔%。此外，该方程还可用于液相，这就给汽液平衡数据的计算带来了很大的方便。

该方程的不足之处就是其仅适用于 $T \leq 140K$ 的温度范围^[1]。对于体系的相平衡性质而言，这已足够了。但是在空分精馏系统中，从空气入冷箱到产品出装置，温度变化范围在78~300K之间，要准确地计算此范围之内体系的热力学性质，(I-1)式就显得不足了。为了克服这一缺点，将整个系统的热力学性质的计算统一于一个模型之上，我们对 *Harmens* 方程作

了一些改进, 这将在后面详述。

二、方程的解

方程 (I - 1) 是 V 的一个三次方程。其中的参数 a , b 可由临界点的性质定出:

$$\left. \begin{aligned} \text{对纯物质: } a &= \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c \\ b &= \Omega_b R T_c / P_c \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} - 2)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{式中: } \Omega_a &= K - L\tau + M\tau^2 - N\tau^3 \\ \Omega_b &= 0.070721 \\ \tau &= 0.01T \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} - 3)$$

下标 C 表示临界点的性质。 K , L , M , N 为常数, 其值见表 I - 1。 T 为温度。

表 I - 1 式 (I - 3) 中的系数

符 号	N ₂	Ar	O ₂
K	0.89572	0.76481	0.80916
L	0.73463	0.36103	0.41076
M	0.49631	0.16923	0.18643
N	0.13737	0.03561	0.03687
K'	0.48532	0.69601	0.69964
L'	-0.14864	0.14134	0.14021
M'	-0.15447	0	0
N'	-0.02295	0	0

对混合物, 采用以下混合规则:

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \\ b &= \sum_i x_i b_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} - 4)$$

a_{ij} , b_i 由式 (I - 2) 计算, 其中混合物的临界性质由下列各式求出:

$$\left. \begin{aligned} T_{cij} &= (T_{ci} T_{cj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \\ V_{cij} &= 0.125 (V_{ci}^{\frac{1}{3}} V_{cj}^{\frac{1}{3}})^3 \\ Z_{cij} &= 0.5 (Z_{ci} + Z_{cj}) \\ P_{cij} &= RT_{cij} \cdot Z_{cij} / V_{cij} \\ \Omega_{aij} &= 0.5 (\Omega_{ai} + \Omega_{aj}) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} - 5)$$

式中: Z_c —— 临界压缩因子;

k_{ij} —— 二元相互作用系数;

T_c , P_c , V_c —— 临界温度, 压力和体积。

$$\left. \begin{aligned} \text{若令: } A &= aP / R^2 T^2 \\ B &= bP / RT \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} - 6a)$$

由 (I - 2) 式可得:

$$\left. \begin{aligned} A &= \Omega_a P_r / T_r^2 \\ B &= \Omega_b R_r / T_r \end{aligned} \right\} \quad (\text{I} - 6)$$

式中: T_r, P_r ——对比温度和对比压力。

将以上各式代入式(1-1)中整理得:

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0 \quad (1-7)$$

式中: $Z = RT/PV$ (压缩因子) $\alpha = 2B - 1$

$$\beta = A - 3B - 5B^2 \quad \gamma = 2(B^3 + B^2) - AB$$

上式是关于 Z 的三次方程, 在一定的 T, P 下可由其解出 Z 。在临界点以上, 上式只有一个实根, 在临界点以下有三个实根, 其中最大的一个和最小的一个分别为汽相和液相的压缩因子, 中间的一个无物理意义。

一般情况下, 式(1-7)可由解析法求出其精确解, 但是解三次方程需计算余弦和反正切函数, 这是相当费时的, 故采用更快的迭代法求解。计算表明, 只要初值恰当, 用牛顿法仅需 4~5 次迭代即可使相邻二次的 Z 值之差小于 10^{-10} 。

使用牛顿法时, 初值可由下式确定:

对液体: $Z = P_r(0.106 + 0.078P_r)$; 对蒸汽: $Z = 1.0 - 0.6P_r$; 对气体: $Z = 1.0$ 。

对混合物, P_r 可由体系的虚拟临界压力代之。

三、平衡常数 K

由热力学可知, 在汽液两相平衡时, 组分的相平衡常数

$$K_i = y_i/x_i = \phi_i^L/\phi_i^V \quad (1-9)$$

式中: y_i, x_i —— i 组分在汽液两相中的浓度(摩尔分数)。

ϕ_i^V, ϕ_i^L —— i 组分在汽液相中的逸度系数。

由热力学有:

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_{P \rightarrow 0}^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP$$

将式(1-1)代入上式, 并结合式(1-4)可导出 i 组分的逸度系数

$$\ln \phi_i = \ln \frac{RT}{P(V-b)} - \frac{b_i}{b} (i-Z) + \xi a \left(\frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} \right) / bRT \quad (1-10)$$

$$\text{其中: } \xi = 0.242536 \ln \frac{V + 3.561553 b}{V - 0.561553 b}$$

对汽液两相, 只需分别将其压缩因子 Z 和 V 代入即可求出两相的逸度系数。

四、二元相互作用系数 k_{ij}

式(1-5)中 k_{ij} 是组分的二元相互作用系数, 其值表示混合物中二组分 i, j 的形状、大小以及分子之间的相互作用对混合物性质的影响。

据我们考察, 当取 $k_{ij} = 0$, 即不考虑组分之间的相互影响时, 由式(1-1)求出的平衡温度和平衡组成与实验数据的绝对误差可达 0.4K 和 0.3~0.6 摩尔%, 而取合适的 k_{ij} , 则可使其降至 0.1k 和 0.15 摩尔% 以下。

但文献^[1]并没有给出 k_{ij} 的具体数值或计算方法, 仅介绍了大致的取值范围。即使在此范围之内, k_{ij} 取不同的值, 结果的误差也不尽相同。近年来, 有许多研究者对此作了大量的工作, 但大都是把 k_{ij} 作为常数处理^[10~15]。我们用其进行考察, 结果都不够理想。

为改善式(1-1)预测平衡性质的结果, 我们对文献^[13,14,21]中发表的大量二元实验数据进行了热力学一致性的检验, 从中选取了一致性较好的 135 个点, 以 $\sum (K_{exp} - K_{cal})^2$ 为目标

函数，逐点搜寻了最佳的 k_{ij} 值，结果见图 I-1。

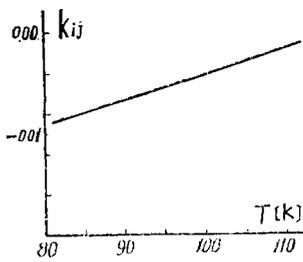


图 I-1(a)
 N_2-Ar 二元系

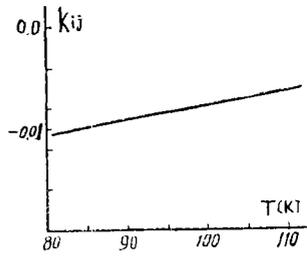


图 I-1(b)
 N_2-O_2 二元系

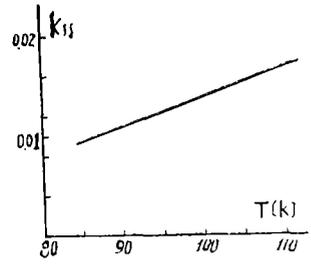


图 I-1(c)
 $Ar-O_2$ 二元系

从图中可以看出， k_{ij} 是与温度有关的一个参数。不同的 T 下， k_{ij} 应取不同的值。把 k_{ij} 作为常数处理至少是不够严格的。由图可见， k_{ij} 随 T 的变化具有一定的规律，我们将其回归成 T 的一个线性函数

$$k_{ij} = a_0 + a_1 T \quad (I-11)$$

对 N_2-Ar ， N_2-O_2 ， $Ar-O_2$ 三个二元体系，其 a_0 ， a_1 之值列于表 I-2 之中。

表 I-2 式 (I-11) 中的系数

二元体系	a_0	a_1
N_2-Ar	-0.66553×10^{-2}	0.19476×10^{-4}
N_2-O_2	-0.23644×10^{-1}	0.15427×10^{-3}
$Ar-O_2$	-0.45778×10^{-2}	0.87687×10^{-4}

用式 (I-11) 可以得到比较满意的结果。通过对文献 [3] 和 [6] 的 152 个和 84 个三元实验数据进行计算，所得平衡温度与实验值的平均绝对误差小于 0.05 K (对文献 [3]) 和 0.075 K (对文献 [6])。平衡组成的平均绝对误差小于 0.13 摩尔% (对汽相) 和 0.14 摩尔% (对液相)，均较 *Harmens* 的结果有所改进。

表 I-3 是改进后的 k_{ij} 计算的平衡性质与其他模型计算结果的比较。

表 I-3 三元汽液平衡计算结果比较

实验数据来源	实验点数	ΔT_{max} K	ΔT_{mean} K	ΔY_{max} mol%	ΔY_{mean} mol%	ΔX_{max} mol%	ΔX_{mean} mol%	计算数据来源
文献 [3]	186	0.31	0.12	2.33	0.61			文献 [8]
	90	0.45	0.29	1.55	0.33			文献 [17]
			0.08		0.15			文献 [1]
	152	0.16	0.018	0.75	0.13			本文
	152	0.153	0.051			0.78	0.14	本文
文献 [6]	86	0.56	0.37	0.93	0.19			文献 [17]
		0.27	0.12	0.78	0.28			文献 [7]
	113	0.69	0.11	3.04	0.33			文献 [8]
	84	0.29	0.074	2.85	0.10			本文
	84	0.21	0.072			3.04	0.103	本文

五、其他热力学性质

焓：由热力学有：

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dp \quad (\text{I}-12)$$

以理想气体在 0 K 下的焓为基准，将式 (I-1) 微分并代入上式积分可得：

$$\Delta H = H^* - H = RT(1-Z) + \xi \left(a - T \frac{da}{dT} \right) / b \quad (\text{I}-13)$$

式中： H^* ， H 分别表示理想气体的焓和实际气体（或液体）的焓。 ΔH 为焓差。

$$H^* = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3 + b_4 T^4 \quad (\text{I}-14)$$

熵：同样可导出：

$$\Delta S = S^* - S = R \ln \frac{RT}{V-b} - \xi \frac{da}{dT} / b \quad (\text{I}-15)$$

$$S^* = b_1 \ln T + 2b_2 T + \frac{3}{2} b_3 T^2 + \frac{4}{3} b_4 T^3 + c_0 \quad (\text{I}-16)$$

式中： $b_1 \sim b_4$ 由文献[16]得到。

b_0 ， c_0 为积分常数，由文献[20~22]中的 H^* 与 S^* 之值定出。

对混合物， H^* 与 S^* 按理想气体的混合性质计算，即：

$$H^* = \sum_i y_i H_i^*$$

$$S^* = \sum_i y_i S_i^* - R \sum_i y_i \ln y_i \quad (\text{I}-17)$$

表 I-4 中列出了 N_2 ， Ar ， O_2 的 c_0 ， $b_0 \sim b_4$ 之值。

表 I-4 理想气体焓、熵计算公式中的系数

符 号	b_0	b_1	$b_2 \times 10^3$	$b_3 \times 10^6$	$b_4 \times 10^9$	C_0
N_2	-36.2	7.44	-1.620	2.133	-0.698	0.21
Ar	0.2	4.969	-0.384×10^{-2}	0.411×10^{-2}		5.20
O_2	8.7	6.713	-0.4395	1.39	-0.636	0.52

前已述及，方程 (I-1) 仅适用于 $T \leq 140K$ 的范围。当 $T > 140K$ 时，式 (I-1) 不再适用，因而式 (I-13) 和 (I-15) 也不再适用。

由式 (I-2)，(I-3) 可知式 (I-1) 与 T 的关系主要表现在 Ω_0 也就是 a 与 T 的关系上，只要确定新条件下 T 与 Ω_0 的关系，则式 (I-1) 从而 (I-13)，(I-15) 就仍能适用。

这里我们已有式 (I-1) 及 (I-3) 两个方程，其中 P, V, T, a 为未知量。由于在临界点 V 是已知的 ($V = V_c$)，且在临界等容线上 P 与 T 之间一一对应。对氮、氩、氧等气体，其临界等容线可用下式表示^[8]：

$$P_r = \frac{T_r - 1}{0.1635 - 0.124\omega} \quad (\text{I}-18)$$

式中： ω ——偏心因子。

上式与式 (I-1)，(I-3) 结合，取一系列 T ，即可解出相应的 Ω_0 ，再将 Ω_0 与 T 的关系整理成 (I-3) 的形式即可，即

$$\left. \begin{aligned} \Omega_a &= K' - L'\tau + M'\tau^2 - N'\tau^3 \\ \tau &= 0.01T \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-3a})$$

本文在 $T \leq 315\text{K}$ 的范围内用以上方法求出了 K', L', M', N' 。其值见表 I-1。

经以上改进后,即可使 Harmens 方程的应用范围扩充至整个空分系统,从而统一了热力学性质计算的模型。

六、平衡温度——泡点和露点的计算方法

泡点 (T_b) 和露点 (T_d) 的计算是精馏计算中反复进行的基本运算内容,一个精馏塔的计算中 T_b 或 T_d 往往需要进行成百上千次运算,甚至更多。所用的时间约占整个精馏计算过程的80%以上。若能准确快速地求出 T_b 或 T_d 无疑会大大减少整个计算所用的时间。

严格地讲,平衡常数 K_i 是 T, P, x_i (或 y_i) 的函数,即 $K_i = f(T, P, x_i, y_i)$ 。这种形式的函数多用复杂的模型表示,而求解也多用严格的数学方法,因而所用的机器时间较多。为了减少计算时间,人们往往采用简化的平衡模型,即 $K_i = f(T)$ 形式的函数。这虽然提高了计算速度,但由于没有考虑组成对 K 的影响,往往难以保证计算的准确性。

为综合考虑精度和速度,我们参考文献^[19]中的方法导出以下迭代公式,以求 T_b 和 T_d :

$$\text{对泡点: } T_{n+1} = \frac{T_n + C_0}{1 - \frac{T_n + C_0}{B_0} (1 - \sum y_i)} - C_0 \quad (\text{I-19})$$

$$\text{对露点: } T_{n+1} = \frac{T_n + C_0}{1 + \frac{T_n + C_0}{B_0} (1 - \sum x_i)} - C_0 \quad (\text{I-20})$$

式中: $B_0 = \sum_i y_i B_i$ (对泡点) 或

$$B_0 = \sum_i x_i B_i \text{ (对露点)}$$

$$C_0 = \sum_i y_i C_i \text{ (对泡点)} \quad \text{或}$$

$$C_0 = \sum_i x_i C_i \text{ (对露点)}$$

B_i, C_i 为 i 组分的 Antoine 常数,见文献^[15]。

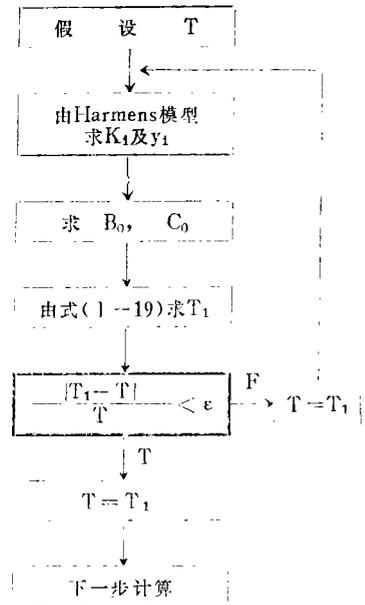
以上二式与式 (I-1) 结合,在计算平衡温度的同时也求了 K_i 。计算证明用以上方法求 T_b 或 T_d 比常用的 Muller 法^[23]快 4~6 倍。

右边的框图是用式 (I-19) 计算 T_b 的示意框图 1。

在精馏塔的计算中我们还将上述方法与 Muller 法结合起来求 T_b 与 T_d 。这将在后面“精馏系统的设计计算”中加以说明。

II、复杂精馏塔的设计型算法

为进行空分精馏系统的设计,首先必须有适用于本系统的计算方法。由于目前在精馏塔的计算中尚无普遍化的严格的设计型算法,故在精馏



框图 1 求 T_b 示意框图

图中黑框系条件语句,应为菱形,因印刷厂手工难以排版,改成黑框,特说明。——编者

塔,尤其是在复杂塔的计算中无例外地都采用操作型(又称校核型或核算型)算法。当然操作型算法也可以进行设计计算,但是必须对塔板数、进出料位置进行多次试差,即进行多方案的比较。由于空分精馏系统的复杂性,进行多方案比较不仅工作量大,而且不易得到合理的系统设计方案。因此在空分精馏系统的设计中至今仍多采用一些简化的方法或简化法与操作型结合的方法。鉴于这种情况,发展一种设计型的计算方法是很有意义的。

对于设计型算法,当以逐板算法最为合理,因为只有这种方法是产品的组成(即设计要求)为起点,以回流比为控制变量,通过计算而决定塔板数、进料口及侧线抽出口的位置的。

最早的 Lewis-Matheson^[24]法就是一种以逐板计算为基础的设计型算法,但它只是一种近似的方法,未能实现各组分的全面契合。

对于设计要求而言,当经过计算确定了塔板数及进出料位置后,一般都必须继之以操作型计算以达到各个组分的全面契合。但是用逐板算法进行复杂塔的校核计算,至今未获得成功。

Bonner^[25]曾用 Lewis-Matheson 法进行过操作型计算。Bonner 法的要点是:

(1) 以塔顶(或塔底)各组分的浓度 x_{iD} (或 x_{iB}) 作为迭代变量。

(2) 分别从塔顶和塔底作下行和上行计算至契合板,分别求出各组分在契合板上的浓度 x_{if}^D 和 x_{if}^B 以及契合差 $\Delta x_i = x_{if}^D - x_{if}^B$ 。若 Δx_i 达到给定的要求,则计算完成,否则,以 Δx_i 为依据进行迭代变量的修正。修正量为:

$$\Delta_i = \frac{-\Delta x_i}{(x_{if}^D/x_{iD}) + (x_{if}^B \cdot D/x_{iB} \cdot B)} \quad (\text{I}-1)$$

式中: D, B 分别表示塔顶与塔底产品的量。

(3) 新的迭代变量为:

$$x_{iD}^* = x_{iD} + \Delta_i \quad (\text{I}-2)$$

(4) 注意到 $\Delta b_i = -\Delta d_i$, 作全塔新的物料平衡,从(2)开始继续下一次计算。

Bonner 法对于理想系统的简单塔是卓有成效的,其收敛速度优于三对角矩阵法,不亚于 θ 法^[26,27]。但是对于非理想系统和多进料塔, Bonner 法则一般不能收敛。其基本原因在于:

(1) Bonner 将各组分看成是互相独立的,故对各组分的浓度分别进行修正。实际上各组分的浓度通过相平衡方程和归一方程相互交联、制约。以三组分系统为例,若以 x_1, x_2 作为迭代变量 ($x_3 = 1 - x_1 - x_2$), 则由于各组分间的相互交联,组分 1 产生契合差的原因不仅在于 x_1 偏离收敛值, x_2 偏离收敛值也会对它产生影响。组分 2 亦然。Bonner 法对各组分分别进行修正的作法没有考虑其他组分存在的影响。对于理想系统,由于组分间的相互影响较小,交联性可以忽略。而对非理想系统,由于其交联性很强,使迭代信息不能得到正确的传递,从而迭代过程发散。

(2) Bonner 法所以不能应用于多进料塔的原因,是由于按 Bonner 法的迭代程序上行或下行计算时,进料板的出现往往导致计算的失败。例如下行计算时,对某组分 i , 其操作线方程为:

$$y_i = \frac{L_{j-1}}{V_j} x_{i,j-1} + \frac{D}{V_j} x_{iD} \quad (\text{I}-3)$$

式中: j 为板号。组分 i 的下标略去。上式右边各项均为正值,故 y_i 亦为正值。

越过第一块进料板(设进料量为 F_1 , i 组分的浓度为 x_{F1})后,操作线变为:

$$y_j = \frac{L_{j-1}}{V_j} x_{j-1} + \left(\frac{D}{V_j} x_D - \frac{F_1}{V_j} x_{F1} \right) \quad (\text{II}-4)$$

括号内取正值还是取负值, 取决于 Dx_D 与 F_1x_{F1} 的相对值。

对于轻组分必有 $Dx_D > F_1x_{F1}$; 对于重组分必有 $Dx_D < F_1x_{F1}$

故对重组分, 当 x_D 偏低于收敛值时, y_j 就可能出现负值而越出定义域, 从而导致计算失败。

上行计算也是如此。因此, 进料板被认为是 Bonner 法不可逾越的障碍^[26]。

本文在空分精馏塔的设计中用 Lewis-Matheson 法作为设计计算的基本方法, 并用 Bonner 法作为校核计算的方法(这是由于后者是以前者为基础的)。因而可以在整个计算中把精馏塔的计算方法统一起来, 便于压缩目标程序的长度, 使之能在国产中型计算机上计算。

对于 Bonner 法的两个缺点, 我们认为:

(1) 由于空分物系 N_2 -Ar- O_2 三元体系属于正规溶液, 其非理想性较弱, 故组分之间的关联性可以忽略。实际计算也证明了这一点。

(2) Bonner 法是一种单纯的核算型方法, 计算开始以前需人为地给定塔板数和进料板位置。分析式 (II-4) 可知, y_j 的正负不仅与括号项的正负有关, 而且与 x_{j-1} 的大小有关。当右边第一项大于括号项的绝对值时, y_j 必为正。若给定的进料位置偏上(对下行计算)或偏下(对上行计算)于合适的进料位置时, x_{j-1} 偏小, 此时就可能出现 y_j 为负的情况。由于 Bonner 法的进料位置是人为给出的, 难免不出现以上情况。对于设计计算而言, 其本身就有个寻求最适宜进料位置的问题, 在计算中进料板的位置是可以改变的。但对于具体的精馏塔, 总存在着一个适宜的进料位置, 若仅为了使 $y_j < 0$ 而随意改变其值, 则可能得到不合理的结果。

前已述及, 设计型算法是将设计计算与校核计算相结合的方法。在设计计算中就已经求出了适宜的进料位置, 一般情况下这已能保证在校核计算中不出现上述情况。如果由于在校核计算中对变量的修正不当导致出现负值时, 可以采用灵活组织迭代程序的方法加以克服。

在计算中如果在第 j 板上出现上述情况, 程序将自动退出该板的计算并搜寻新的进料口继续计算。如果这种情况在计算中出现, 则在校核计算结束后, 程序将认为求得的进料板位置不是最适宜的。此时, 将以收敛值为起点重新进行设计计算, 并重复以上过程。

实际上, 重组分下行(或轻组分上行)计算时其浓度是急剧增加的, 故一板之差往往足以满足调整的需要, 而且在进料板处相差一块板对全塔的板数也不会产生太大的影响。

以上这种通过设计计算与校核计算相结合和对迭代过程的组织方法, 克服了 Bonner 法用于多进料塔时的一个致命弱点。这只有在设计与校核计算联合使用时才有可能实现, 单纯的校核型计算是无能为力的。

本文中利用这种方法设计空分上塔获得了成功(见本文第 III 部分“精馏系统的设计计算”)。实际上, 上述方法不仅对于空分精馏系统而且对于其他的复杂塔都具有普遍意义。

应该指出: Bonner 法实际上是一种松弛法, 其松弛因子是式 (II-1) 中的分母的倒数, 即:

$$\omega_i = \frac{1}{(x_{jF}^D/x_{jD}) + (x_{jF}^B \cdot D/x_{jB} \cdot B)} \quad (\text{II}-5)$$

在 Bonner 计算中, 上式是对简单塔导出的。实际上, 经本文作者推导证明, 对于复杂塔, 其松弛因子具有同样的形式。

Ⅲ、空分精馏系统的设计计算

图 1 系全低压空分装置精馏系统原理流程。将这个复杂系统中各单元过程按一定流程的组合作为整个装置的一个基本单元计算,这对于实现整个空分装置的计算机模拟具有一定的意义。

以下先介绍各单元过程的计算所用的数学模型和计算方法,然后介绍系统的设计计算过程,最后给出两个实例比较。

一、设计变量数和设计变量的选择

1. 设计变量数

设计变量数可通过系统的变量分析决定。但对于图 1 所示的系统,利用郭慕孙^[28,29]提出的方法能更简单明了地确定其设计变量数。该方法把设计变量分为固定的和可调的两种。系统的可调设计变量数 N_o^E ,系系统内各单元可调设计变量数 N_o^e 之和,且与物系的组分数无关。

关于该法的详细内容可参阅文献[28,29]。以下仅就利用该法分析图 1 所示系统,结果列出:

可调设计变量数 N_o^E :

上塔:抽氩馏分时: $N_o^e=8$; 不抽氩馏分时: $N_o^e=6$ 。

下塔: $N_o^e=4$ 。粗氩塔: $N_o^e=2$ 。

整个精馏系统的可调设计变量为各塔 N_o^e 之和*, 即:

带粗氩塔时: $N_o^E=14$; 不带粗氩塔时: $N_o^E=10$ 。

固定设计变量数 N_x^E :

按郭氏法原理, N_x^E 系系统的进料组成、流率、状态及系统的压力等级数。

对图 1 所示的系统 $N_x^E=7$ (带粗氩塔)

2. 设计变量的选择

固定设计变量:以进料流率、组成(2个)、温度、上塔塔顶压力、粗氩塔塔顶压力、主冷凝蒸发器温差作为系统的固定设计变量。

可调设计变量:有不同的选择方案。作为工艺设计,主要目的是确定各精馏塔的塔板数,适宜的进料位置及侧线抽出口位置,故这些都不能作为设计变量。本文采用以下变量作为设计变量:

- | | |
|-------------------------|----------------------|
| i、氮气产品中氮的浓度 | viii、液态空气中氧的浓度 |
| ii、氧气产品中氧的浓度 | ix、上塔再沸器热负荷=下塔冷凝器热负荷 |
| iii、氧的回收率 | x、膨胀空气量与环流空气量之比 |
| iv、 N_2/O_2 (氮氧气产量之比) | xi、粗氩馏分抽出口处的氩浓度 |
| v、上塔 I 段回流比 | xii、氩的回收率 |
| vi、上塔 II 段回流比 | xiii、粗氩产品中的氩浓度 |
| vii、在最适宜的位置进料 | xiv、粗氩塔回流比 |
- 后面四个系对带粗氩塔的流程而言。

* 换热单元的设计变量数未计入。

二、组分的预分配

在进行逐板计算之前，必须先确定塔顶、塔底及侧线馏出物的组成，也即进行组分的预分配。

一般情况下，组分预分配都是根据设计要求规定了关键组分的浓度后通过计算确定其他组分浓度的。但至今尚无严格的方法计算组分的预分配，故只能作近似地计算，而后在精馏计算中予以修正。本文用 Hengstebeck 法^[30]作组分的预分配。对于复杂塔则分段进行分配。

Hengstebeck 方程如下：

$$\frac{\log\left(\frac{d}{b}\right)_i - \log\left(\frac{d}{b}\right)_h}{\log \alpha_i - \log \alpha_h} = \frac{\log\left(\frac{d}{b}\right)_i - \log\left(\frac{d}{b}\right)_h}{\log \alpha_i - \log \alpha_h} \quad (\text{III}-2-1)$$

式中： d, b 分别表示组分在塔顶、塔底产品中的量。

α ——组分的相对挥发度。下标 l, h, i 分别为轻、重关键组分和任一组分。

对空分上塔和粗氩塔，都可由上式结合物料衡算求出各馏出物的组成。但对下塔则须附加其他条件，这是由于下塔不直接出产品（其馏出物场作为上塔进料），故对其量及组成均无规定。长期以来下塔的组分预分配问题在空分精馏计算中一直未能得到满意的解决^[32]。

实际上，由于上下塔之间有着密切的关系，下塔的组分分配完全可以根据上塔的需要作出。

如图 III-1 所示，上塔 I 段的回流液完全由下塔顶部的液氮 D_1 提供，其回流比是设计变量，因此 D_1 取决于该段的回流量。同样，上塔 II 段的回流比可决定 D_2 的量。另外，可认为 D_1 的组成与上塔顶部氮气产品组成相同，或 D_1 经节流后汽化部分的组成与氮气产品组成相同。这样，即可由下塔组分的物料衡算求出各馏出物组成的初值，而后运用 Hengstebeck 方法求出下塔的组分预分配。

具体作法简单说明如下：

如图 III-1 所示，下塔中部有一侧线抽出口，需将其分为两段分别进行分配。

1. 对 II 段（下段），用 Hengstebeck 方程把总进料分配到液空 D_3 （塔底产物）和 $D_1 + D_2$ （可视为该段的塔顶产物）之中。

由 Hengstebeck 方程可写出：

$$\frac{\log\left[\frac{(D_1+D_2)_1}{(D_3)_1}\right] - \log\left[\frac{(D_1+D_2)_3}{(D_3)_3}\right]}{\log \alpha_{13}} = \frac{\log\left[\frac{(D_1+D_2)_2}{(D_3)_2}\right] - \log\left[\frac{(D_1+D_2)_3}{(D_3)_3}\right]}{\log \alpha_{23}} \quad (\text{III}-2-2)$$

式中：括号外的下标 1, 2, 3 分别表示 N_2, Ar, O_2 组分。

上式中所有的变量均为未知量，这是因为下塔的所有馏出物都不是作为产品引出的，因此对其量及组成均无人为的要求。但是，由于上下塔之间的关系给我们提供了解决这个问题的途径。

由下塔的物料衡算有：

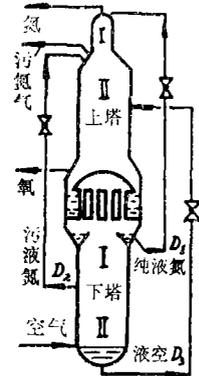


图 III-1 上下塔之关系

$$(D_1 + D_2)_1 + (D_3)_1 - F \cdot x_{f1} = 0 \quad (\text{III-2-3})$$

$$(D_1 + D_2)_2 + (D_3)_2 - F \cdot x_{f2} = 0 \quad (\text{III-2-4})$$

$$(D_1 + D_2)_1 + (D_1 + D_2)_2 + (D_1 + D_2)_3 - (D_1 + D_2) = 0 \quad (\text{III-2-5})$$

其中 D_1, D_2, D_3 由上塔各段回流量及下塔总衡算决定, $(D_3)_3$ 可由液空中的氧浓度 (设计变量) 决定, 则 $(D_1 + D_2)_3$ 可定。

由以上 (III-2-2) ~ (III-2-5) 式联立, 即可求出以下四个未知量:

$$(D_1 + D_2)_1, (D_1 + D_2)_2, (D_3)_1, (D_3)_2。$$

2. 对 I 段 (上段), 把 $(D_1 + D_2)$ 作为进料, D_1 视为塔顶产物, D_2 视为塔底产物 进行分配。

具体作法与下段相似, 故不赘述。

求出各组分在各物流中的量 $(D_j)_i$ 之后, 可由下式求出各组分的组成:

$$(x_j)_i = \frac{(D_j)_i}{D_j} \quad (\text{III-2-6})$$

对以上方程组, 采用牛顿法解之。

三、回流比及最小回流比

各塔(段)的回流比 R 由该塔(段)的最小回流比 R_m 决定。本文中 R_m 由 Underwood^[31] 法计算。

Underwood 公式如下:

$$\sum_i \frac{\alpha_i x_{fi}}{\alpha_i - \theta} - (1 - q) = 0 \quad (\text{III-3-1})$$

$$\sum_i \frac{\alpha_i x_{Di}}{\alpha_i - \theta} - 1 - R_m = 0 \quad (\text{III-3-2})$$

式中: x_{fi}, x_{Di} —— 分别为进料和产品中组份 i 的组成。 q —— 进料的液相分率。

α_i —— 组分 i 对重关键组分的相对挥发度。 θ —— 方程 (III-3-1) 的根。

先由方程 (III-3-1) 解出 θ , 然后代入 (III-3-2) 中即可求出 R_m 。

对 C 组分的系统, 式 (III-3-1) 有 C 个根。正确的 θ 值应在轻重关键组分的相对挥发度之间。当轻重关键组分不相邻 (即存在所谓中间组分) 时 (例如, 对 N_2 -Ar- O_2 三组分系统, 当以氮、氧作为轻重关键组分时, 氩即为中间组分), 须将每一中间组分加一个根, 选其中较大者为 (III-3-2) 式所用。

θ 求解的方法不是本文的重点, 不再详述。

四、精馏系统的能量平衡——膨胀空气的量和状态

一般情况下, 全低压空分装置在正常生产时的冷量损耗应由系统内部生产的冷量来补充。系统内部生产冷量的途径之一就是 通过膨胀机将高压气体的能量转换为轴功输出来实现的。

严格地讲, 膨胀空气应该综合考虑制冷需要和充分利用上塔的精馏潜力两方面的因素而定。这是属于系统最优化的问题, 目前仍在探讨。本文仅从系统能量平衡的角度讨论膨胀空气量及其状态的计算。通过系统的能量衡算、切换式换热器的能量衡算以及膨胀过程的热力学计算, 可以求出膨胀空气量及其状态。

图 III-2 系精馏系统总能量衡算示意图。由系统的总能量衡算可导出:

$$E = \frac{F \cdot H_F + W_L + Q_R - \sum_i P_i H_i}{H_F - h_F} \quad (\text{III-4-1})$$

式中: E ——膨胀空气量 $\left(= -\frac{WF_L}{H_E - h_E} \right)$

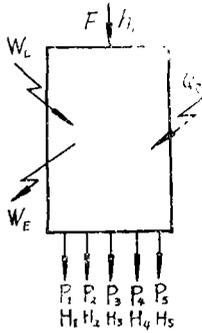


图 III-2 精馏系统能量衡算示意图

F, P ——进料及产品量

Q_R ——系统总冷损

W_L ——液氧泵输入的功率

W_E ——膨胀机输出的功率

H ——气体之焓

h_E ——膨胀机入口气体的焓

下标: F ——进料, E ——膨胀气

$i = 1 \sim 5$ 分别为氮、氧、氩、污氮、液氧产品。

图 III-3 系切换式换热器和膨胀机的能量衡算示意图。由

切换式换热器的能量衡算可导出:

$$A = \frac{F(H_F - h_F) + Q_R' - \sum_i P_i(H_i - h_i)}{h_E - h_F} \quad (\text{III-4-2})$$

式中: A ——环流空气量

h_i ——换热器冷端 i 产品的焓

Q_R' ——换热器冷损

h_F ——出换热器液态空气之焓

其他符号同前。

若设 $r = \frac{E}{A}$ 即膨胀空气量与环流空气量之比。则有:

$$\begin{aligned} & \frac{F \cdot H_F + W_L + Q_R - \sum_i P_i H_i}{H_F - h_E} \\ &= r \cdot \frac{F(H_F - h_F) + Q_R' - \sum_i P_i(H_i - h_i)}{h_E - h_F} \end{aligned} \quad (\text{III-4-3})$$

以上推导假定环流出口温度等于膨胀机入口温度。

对膨胀过程, 有:

$$\Delta S = 0 \quad (\text{III-4-4})$$

r 是设计变量, 故由 (III-4-3) 和 (III-4-4) 两式可解出膨胀机的入口及出口温度, 然后由式 (III-4-1) 可求出 E 。因上述各式均为温度 T 的隐函数, 故采用试差法解之。

对法国 6500 标米³/时空分装置, 我们用上法算出其膨胀量为进料空气的 9.9%, 而实际为 10%。计算过程框图略去。

五、液体的节流过程——入上塔液体节流汽化率的求取

空分精馏系统中上塔的进料除膨胀空气外, 全部来自下塔的液相出料。由于上下塔之间的压力差, 自下塔引出的液体须经过节流降压, 同时使部分液体汽化。节流后的物料以汽液混合状态进入上塔参加精馏。对于带粗氩塔的装置, 粗氩塔塔顶冷凝器的冷源也来自下塔放空。因此, 各物流的汽化率对上塔内的汽液分布进而对精馏过程的进行有着较大的影响。

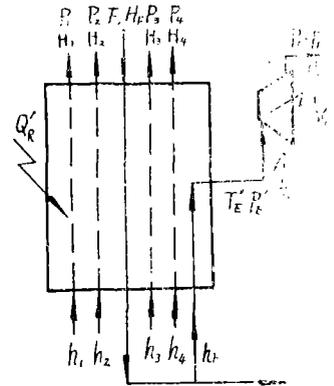


图 III-3 切换式换热器与膨胀机能量衡算

从理论上讲, 节流是热力学上的等焓过程。节流前后的状态可用以下方程组描述:

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{相平衡: } y_i - K_i x_i = 0 \quad i=1, 2, 3 \\
 \sum_i y_i - 1 = 0 \\
 \sum_i x_i - 1 = 0 \\
 \text{物料衡算: } F x_{Fi} - V y_i - L x_i = 0 \quad i=1, 2, 3 \\
 \text{焓平衡: } F \cdot H_F - V \cdot H_V - L \cdot H_L = 0
 \end{array} \right\} \quad (\text{III}-5-1)$$

上述方程组共有 9 个方程。一般情况是已知节流前的温度 T_1 , 压力 P_1 , 进料量以及组成 F 、 x_{Fi} , 节流后的压力 P_2 , 求节流后的温度, 汽液两相的量以及组成 V 、 L 、 y_i 、 x_i 。对于此方程组可用牛顿-拉夫逊法^[23]求解。但由于方程的形式复杂, 且多为 T 、 P 及组成的隐函数, 其相应的 Jacobi 矩阵无法用解析法求出。故只能由差分法来求, 这个计算量是相当大的。

为了减少运算时间, 我们将上述 9 个方程回代整理, 得到以下两个方程:

$$\left. \begin{array}{l}
 \sum_i \frac{F \cdot x_{Fi} \left(1 - \frac{1}{K_i}\right)}{1 + \frac{e}{K_i}} = 0 \\
 \sum_i \frac{F \cdot x_{Fi}}{1 + \frac{e}{K_i}} (H_V + cH_L) - F \cdot H_F = 0
 \end{array} \right\} \quad (\text{III}-5-2)$$

其中: $e = \frac{L}{V}$

此方程组比 (III-5-1) 简单得多, 求解时间仅为方程 (III-5-1) 的几十分之一, 可大大减少运算时间。用此方程组在求解 T_2 及 e 的同时可求出相应的 y_i 及 x_i 。

六、精馏系统的设计计算

在前两节及本节上述工作的基础上, 我们编制了空分精馏系统的设计计算程序。

主程序由以下分程序组成 (见框图 2):

1. Harmens 平衡模型的求解分程序 I。

其功能包括求 N_2 -Ar- O_2 三组分混合物的各种热力学数据。

2. 计算平衡温度 T_b 及 T_d 的分程序 II。

包括用 Muller 法和式 (I-19), (I-20) 求 T_b 和 T_d , 它可调用分程序 1。

3. Hengstebeck 方程的求解分程序 III。

用牛顿法解 Hengstebeck 方程和其他有关方程组成的方程组, 可作总系统的物料衡算及各塔组分的预分配。

4. 焓平衡和焓平衡的分程序 IV。

可用以计算膨胀空气的量, 状态以及液体节流后的两相组成和状态。可调用分程序 II。

5. Underwood 法求最小回流比的分程序 V。

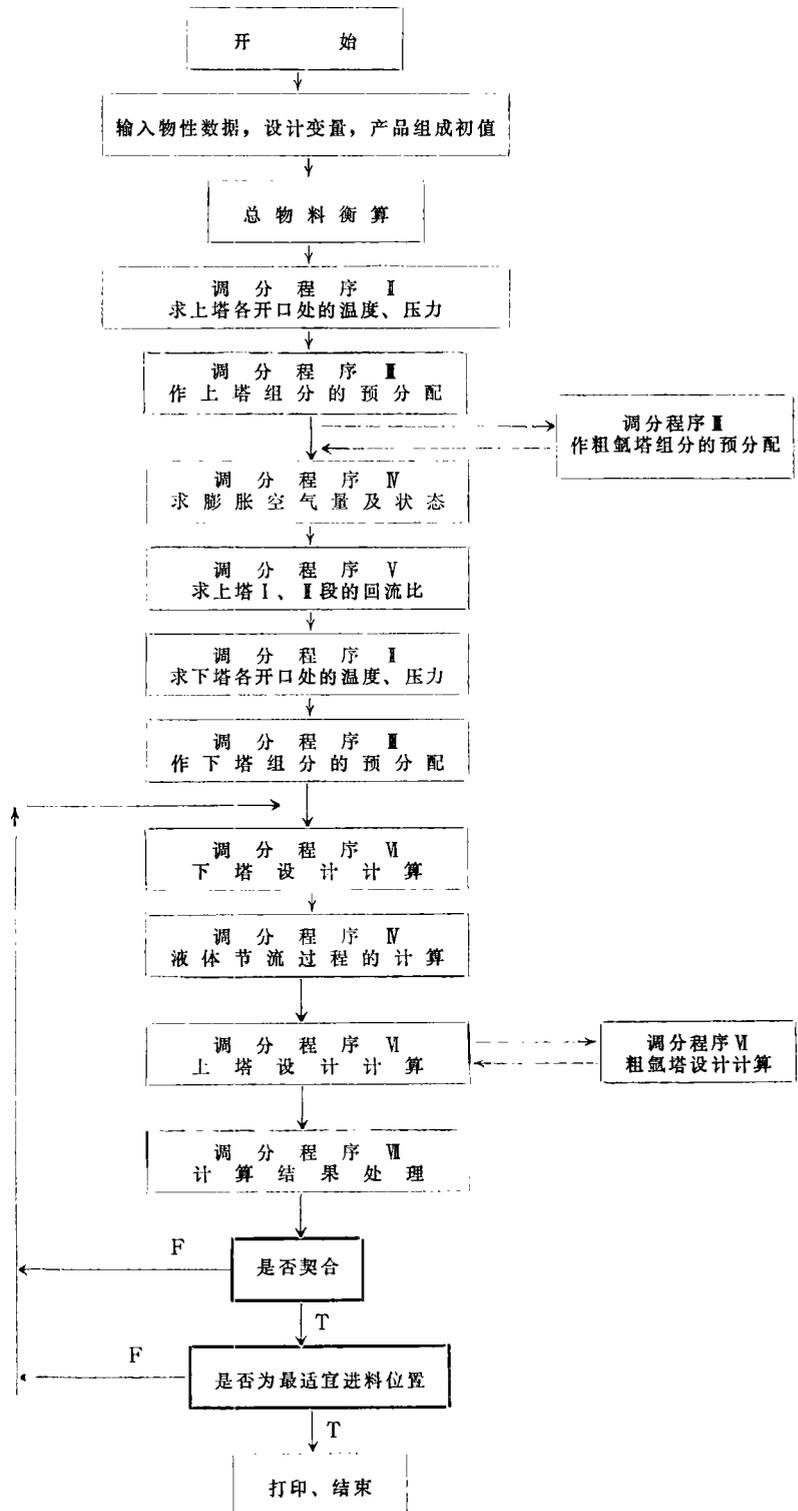
可用以计算最小回流比及设计回流比。

6. 精馏塔逐板计算的分程序 VI。

用 Lewis-Metheson 法和 Bonner 法进行上行和下行的逐板计算, 并进行变量的分析和修正。

图中「是否契合」和「是否为最适宜进料位置」两黑框，系条件语句，应为菱形，因印刷厂手工难以拼版，改成黑框特说明。

编者



框图 2 程序执行过程框图

7. 总契合单元, 即分程序Ⅶ。

用以进行变量的分析对比, 输出信息并按指令或自动进行调整和修正, 加速计算过程的收敛。

由于考虑到空分精馏系统所特有的复杂性, 对于系统中各单元过程(或设备)单独计算难以得到合理的结果, 故主程序按照一定流程进行安排, 交叉调用各分程序进行计算, 并集中进行修正以加速整个计算过程的收敛。其调用顺序由该单元在流程中的位置而定。对精馏塔则需在每次计算中反复迭代以求各物流、能量流以及组成、温度分布的全面契合。

主程序的执行过程见框图。以下就精馏塔的设计作一简单说明。

下塔: 当各参数求出后, 进行组分预分配, 并以此为起点, 从塔底上行计算至塔顶, 求出: 各馏出物的量、组成、温度、压力、侧线抽出口的位置、全塔的理论板数、冷凝器的热负荷。

上塔: 以各产品量、组成、再沸器的热负荷、回流量、组成、汽化率、塔顶和塔底的压力的起点, 分别由塔底、塔顶上行和下行计算至液空入料口。求出: 各进料板和侧线抽出板的位置、全塔理论板数、契合板上各组分浓度之差、温度之差以及汽、液量之差作为下次迭代的依据。

粗氩塔: 当上塔上行计算至汽相中氩的浓度达到抽氩浓度时即转向粗氩塔的计算。先求出回流量, 然后由塔顶下行计算至塔底。求出: 全塔理论板数及塔底液相组成, 并求出各组分的浓度契合差, 记录信息以备下次计算时修正。因此粗氩塔是与上塔交叉计算的。本文采用调整上塔塔底氮的组成来实现抽氩口处组分的契合。

另外要说明的一点是, 在相平衡计算中, 为了加快运算速度, 我们采用了 Muller 法与式 (I-19), (I-20) 交叉计算的方法求平衡温度和组成。在设计计算中用 Muller 法求各板上的温度与组成分布, 这能够保证设计计算的准确。而在校核计算中为加快迭代速度, 则用后者。当迭代过程进行至接近收敛时换用前者以保证最后结果的可靠性直至计算完成。

七、程序的输入要求及计算结果比较

程序所需输入的数据有:

1. 公用数据库。包括 N_2-Ar-O_2 三组分系统中各组分的物性数据, 以及 Harmens 模型中所需的常数等。

2. 设计变量及操作条件。

3. 为进行迭代所需的初值。包括各产品的组成等。

用本文所编制的程序在 DJS-6 计算机(其运算速度约为 50000 次/秒)上进行一套精馏系统的工艺设计大约需 1.5 小时左右。带粗氩塔的情况相差不多。

我们分别对 6500 标米³/时(法国空气液化公司, 不抽氩)和 10000 标米³/时(西德林德公司, 抽氩)空分装置的精馏系统进行了计算。结果比较满意。表 III-1~III-4 是对这两套装置精馏塔的计算结果和比较。设计数据分别取自文献^[32]和林德公司的计算书。

由于本文没有考虑塔板效率的影响, 故以所求得之理论板数与实际装置进行比较。从表中结果可以认为: 本文所提出的方法对于空分精馏系统的设计是基本可行的。

结 论

1. 本文利用 Harmens 的状态方程作为 N_2-Ar-O_2 体系汽液平衡计算的基本模型。对

表Ⅲ—1 林德公司10000标米³/时空分装置上塔及粗氩塔计算结果及比较

塔 段	1	2	3	4	5	全 塔	粗 氩 塔
计算理论塔板数	10	5	9	12	26	62	35
装置实际塔板数	15	6	15	20	39	95	52
塔 效 率 η	0.67	0.83	0.60	0.60	0.67	0.65	0.67

表Ⅲ—2 林德10000标米³/时装置下塔计算结果及比较

塔 段	1	2	全 塔
计算理论塔板数	11	7	18
装置实际塔板数	22	18	40
塔 效 率	0.50	0.39	0.45

表Ⅲ—3 法国6500标米³/时装置下塔计算结果及比较

塔 段	1	2	全 塔
计算理论塔板数	8	12	20
装置实际塔板数	14	14	28
塔 效 率 η	0.57	0.86	0.71

表Ⅲ—4 法国6500标米³/时空分装置上塔计算结果及比较

塔 段	1	2	3	4	全 塔
计算理论塔板数	7	9	3	19	38
装置实际塔板数	15	12	8	44	79
塔 效 率 η	0.47	0.75	0.38	0.43	0.48*

* 法国6500标米³/时上塔系按抽氩设计的，我们是按不抽氩的情况计算的。

二元相互作用系数 k_{ij} 作了改进，使汽液平衡计算的精度有所提高。并将原仅适用于 $T \leq 140$ K 的 Harmens 方程的应用范围扩充至整个空分系统的温度范围。使热力学性质的计算统一于一个模型之上。

2. 导出了新的计算泡点和露点的迭代公式，将严格的平衡模型与之结合，在一定程度上既保证了计算的准确性又提高了运算速度。

3. 把 Lewis—Matheson 逐板算法同时应用于复杂精馏塔的设计计算与校核计算中。提出了一种新的设计型算法的雏型，具有较普遍的意义。

4. 将空分精馏系统中各单元按一定的流程组合进行统一计算。为空分装置的计算机辅助设计打下了基础。

5. 编制了整套的计算机程序，并对引进的装置进行了计算和比较，结果比较满意。

由于我们的工作还不够细致，错误也是难免的。本文提出的方法仅仅是对在空分装置中利用电子计算机进行设计的一个初步探讨，有待于进一步完善和提高。

(1982年10月初稿 1983年5月三稿)

参 考 文 献

- [1] Harmens, A., *Cryogenics*, 17, 519 (1977)
- [2] Latimer, R. E., *A.I.Ch.E.J.*, 3, 75 (1957)
- [3] Wilson, G. M., Silverberg, P. M., Zellner, M. G., AD603151
- [4] "International Advances in Cryogenic Engineering", 10 (M-U), 192 (1965)
- [5] Наринский, Г. Б., *Журнал физической химии*, 40, 1093 (1966)
- [6] Наринский, Г. Б., *Журнал физической химии*, 43, 219 (1969)
- [7] Harmens, A., *Cryogenics*, 10, 406 (1970)
- [8] Bender, E., *Cryogenics*, 13, 11 (1973)
- [9] Bender, E., "The calculation of phase equilibria from a thermal equation of state applied to the fluids argon, nitrogen, oxygen and their mixture", Verlag, C. F. Müller Karlsruhe (1973)
- [10] Zudkevitch, D., Joffe, J., *A.I.Ch.E.J.*, 16, 112 (1970)
- [11] Hiza, M. J., Duncan, A. G., *A.I.Ch.E.J.*, 16, 733 (1970)
- [12] Chueh, P. L., Prausnitz, J. M., *I&EC. Fundamentals*, 6, 492 (1967)
- [13] *ibid.*, *A.I.Ch.E.J.*, 19, 145 (1973)
- [14] Takeshi Ishikawa, W. K. Chung and Benjmin C-Y. Lu, *A.I.Ch. E.J.* 26, 372 (1980)
- [15] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", Third Edition, New York (1977)
- [16] Charles, A., Passut and Ronald, P. D., *I&EC. Process Des. Develop.*, 11, 543 (1972)
- [17] Bae, H.K., Nagahama, K., Hirata, M., *Fluid Phase Equilibria*, 4, 45 (1980)
- [18] Harmens, A., *Cryogenics*, 15, 217 (1975)
- [19] Ching-Tsan Lo., *A.I.Ch.E.J.*, 21, 1223 (1975)
- [20] Thomes, R. S., NBS TN., 129A, (1963)
- [21] Gosmas, A. L., McCarty, R.D., Hust, J. G., NBS., 27 (1969)
- [22] McCarty, R. D., Weber, L. A., NBS., TN., 384 (1971)
- [23] 清华大学 北京大学, 《计算方法》, 科学出版社 (1974)
- [24] Lewis, W. K., Mathesen, G. L., *Ind. Eng. Chem.*, 24, 444 (1932)
- [25] Bonner, J. S., *Proc. Amer. Petrol. Inst.*, 36, Sec. III, 238 (1956)
- [26] 张瑞生 吴俊生 陈敏恒. "多元精馏过程的新逐板算法", 全国化学工程学会论文报告会资料 (1981)
- [27] Lyster, W. N., etc., *Petrol. Ref.* 38 (6), 221 (1956)
- [28] Kwauk, M., *A.I.Ch.E.J.*, 2, 240 (1956)
- [29] 天津大学等, 《基本有机化工分离工程》, 化学工业出版社 (1981)
- [30] Hengstebeck, R. J., *Trans. A.I.Ch.E.*, 42, 309 (1946)
- [31] Underwood, A. J. V., *Chem. Eng. Progr.*, 44, 603 (1948)
- [32] 徐文灏, "全低压空分装置相对挥发度法精馏计算", (上)逐层法, 《深冷技术》1979年第2期1~24页; (下)简捷法, 《深冷技术》1979年第3期12~28页