

# 修正 PR 方程在深冷分离回收氢气 设备设计计算中的应用

李清海, 杨瑞昌, 于凤玲, 王彦武, 周立加

(清华大学热能工程系, 北京 100084)

**摘要:** 为了研究用于回收氢气的深冷分离设备的热力设计计算方法, 必须解决低温、高压条件下含氢气体的汽液平衡计算问题。本文使用修正的 PR 方程计算了含氢低温、高压气体混合物的汽液平衡, 计算结果与实验数据的比较表明修正的 PR 方程可以用于换热器的设计计算中。

**关键词:** 氢回收 汽液平衡 PR 状态方程

**中图分类号:** TQ 011 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007- 7804(1999)04- 0024- 03

在大型化肥厂中, 合成氨车间中工艺气化学反应不完全, 氨合成过程中产生的尾气中还含有较多的氢气。目前, 回收氢气的工业方法有变压吸附法、膜分离法和深冷分离法等。上述三种方法中, 深冷分离法具有氢回收率高的优点。缠绕管式换热器是深冷分离设备的一种, 但该换热器的设计技术在我国尚属空白。为了研究氢回收装置缠绕管式换热器热力设计计算方法, 早日实现该类换热器的国产化, 必须解决含氢多组分混合物汽液平衡计算问题。Gray、Valderrama、雷行之、肖九高、刘芳芝、唐宏青等<sup>[1-6]</sup>在使用 PR 方程计算低温含氢混合物的汽液平衡方面做了大量工作。他们主要是通过引入二元组分间相互作用系数、低温下伯氢和仲氢的转化、使用量子修正和有效临界参数的修正方法以及调整氢气的偏心因子等来提高 PR 方程对低温含氢系统的预测精度。本文使用唐宏青的修正方法, 用 PR 方程计算了含氢、氮、氩、甲烷四种气体的混合物在低温 (80K 左右) 条件下的汽液平衡问题, 通过计算结果与实验数据及设备运行数据的比较, 检验

了 PR 方程应用于低温含氢气体混合物的汽液平衡计算问题的可行性。

## 1 汽液平衡计算基本原理

一个由两相或多相组成的非均匀封闭体系, 处于平衡态的条件可通过强度条件温度  $T$ 、压力  $P$  和逸度  $f_i$  来表示。对一个具有  $n$  相和  $c$  个组分的体系, 平衡准则可表示为:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(n)} \quad (1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(n)} \quad (2)$$

$$f_i^v = f_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (3)$$

## 2 PR 方程关于逸度的计算

本文使用修正的 PR 方程<sup>[6]</sup>计算, 其修正方法为: 在利用实验数据拟合组分间相互作用系数时, 调整氢气的偏心因子为  $\omega_{H_2} = -0.142$  来降低平衡常数的计算误差。PR 状态方程为:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4)$$

收稿日期: 1999- 11- 11

$$a(T) = 0.45724[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5)$$

$$b(T) = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

对于混合物, 采用 Soave 混合规则计算混合物的常数  $a$ ,  $b$ :

$$a = \sum_i \sum_j u_i u_j a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

$$b = \sum_i u_i b_i \quad (8)$$

逸度由下式计算:

$$f_i^v = \phi_{y_i} P \quad (9)$$

$$f_i^l = \phi_{x_i} P \quad (10)$$

$$\ln \phi = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2B}} \left[ \frac{2\sum_k u_k a_{ik}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[ \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right] \quad (11)$$

$$A = aP/R^2 T^2 \quad (12)$$

$$B = bP/RT \quad (13)$$

$$z = PV/RT \quad (14)$$

表 1 和表 2 分别列举了计算所需的临界参数和二元组分相互作用系数  $k_{ij}$ 。

表 1 临界状态参数及偏心因子<sup>[7]</sup>

组分	临界压力 $P_c/M\text{Pa}$	临界温度 $T_c/K$	临界密度 $\rho_c/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	偏心因子 $\omega$
甲烷	4.49	190.6	10.05	0.008
氮气	3.31	126.2	11.173	0.04
氩气	4.75	150.8	13.351	-0.004
氩气	1.26	33.2	15.385	-0.22

表 2 二元组分相互作用系数  $k_{ij}$

( $\omega_2 = -0.142$ )<sup>[6]</sup>

	甲烷	氮气	氩气	氩气
甲烷	0	0.0349	0.0313	-0.0752
氮气	0.0349	0	-0.0017	0.0098
氩气	0.0313	-0.0017	0	-0.0879
氩气	-0.0752	0.0098	-0.0879	0

### 3 露点计算

露点计算是确定在给定的温度和压力下, 气体刚开始冷凝时的状态。对有  $c$  个组分的汽液平衡系统, 未知数为  $c$  个, 可应用的方程 (3) 式也是  $c$  个, 可以求解。液相组成  $x_i$

是未知数, 在求解的过程中要用到化学平衡常数的概念:

$$k_i = y_i/x_i \quad (15)$$

露点计算按照以下步骤进行:

1. 假定一个露点温度;
2. 求理想平衡常数  $k_i^0$ , 并令  $k_i = k_i^0$ ;
3. 由 (15) 式求液相组成  $x_i$ ;
4. 用逸度系数修正平衡常数  $k_i$ ;
5. 判定 (3) 式是否满足精度要求, 若不满足返回步骤 3;
6. 判定  $\sum x_i = 1$  是否成立, 若不成立, 用正割法修正露点温度, 返回步骤 2; 若成立, 所假定温度即为露点温度。

在上述计算中首先要假定理想平衡常数。对理想气体有下式成立:

$$k_i = y_i/x_i = P_i^s/P$$

表 3 对露点的计算值和实验数据进行了比较, 比较结果表明 PR 状态方程的露点计算误差很小。

表 3 露点的计算值与实验值<sup>[8]</sup>比较

压力 $P/M\text{Pa}$	汽相摩尔份额 $y_i/\%$				露点温度 $T_{\text{dew}}/K$	
	甲烷	氮气	氩气	氩气	实验值	计算值
2.01	0.16	11.0	0.88	88	83.16	84.14
2.97	0.13	9.0	0.68	90	83.16	83.63
3.93	0.14	8.3	0.66	91	83.16	83.70
4.89	0.17	8.5	0.74	91	83.16	84.50
5.84	0.18	8.2	0.70	91	83.16	83.88

### 4 平衡分离计算

平衡分离计算是在已知混合物温度  $T$ 、压力  $P$  及混合物总摩尔组成  $z_i$  的条件下求出平衡时汽相占混合物的总摩尔分数  $e$  及汽、液两相各自的组成  $x_i$ 、 $y_i$ 。

计算公式如下:

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i (k_i - 1)}{1 + e (k_i - 1)} = 0 \quad (16)$$

只要找到合适的  $e$  满足上式, 则可解决汽液分离计算问题。上式用 Newton-Raphson 法进行迭代计算, 很快会收敛。

用上述方法对进口设备的原设计工况<sup>[9]</sup>

和一典型运行工况<sup>(10)</sup>的原料气进行了汽液分离计算。表4和表5分别是计算结果与原设计数据或现场测量数据的比较,从比较中可以看出:汽液分离的汽相摩尔份额 $e$ 的计算值和实际值误差较小,各组分在汽相和液相中的摩尔分数的计算值和实际值的相对误差也较小,虽然含量较少的组分的相对误差较大,但是从百分数绝对值来说并不大,因此由这个误差所带来的传热计算上的误差很小。

表4 原设计工况

组分在混合物中的总摩尔分数 $z_i/\%$	压力 $P/\text{MPa}$ 10.07		温度 $T/\text{K}$ 77.95		
	设计汽相摩尔份额 0.616		计算汽相摩尔份额 0.627		
	组分在汽相中的摩尔分数 $x_i/\%$		组分在液相中的摩尔分数 $y_i/\%$		
	设计值	计算值	设计值	计算值	
甲烷	6.09	0.45	0.25	15.16	15.91
氮气	29.09	6.47	7.505	65.32	65.36
氩气	1.43	0.13	0.211	3.51	3.48
氢气	63.39	92.95	92.04	16.01	15.24

表5 运行工况之一

组分在混合物中的总摩尔分数 $z_i/\%$	压力 $P/\text{MPa}$ 8.43		温度 $T/\text{K}$ 82.35		
	运行汽相摩尔份额 0.541		计算汽相摩尔份额 0.563		
	组分在汽相中的摩尔分数 $y_i/\%$		组分在液相中的摩尔分数 $x_i/\%$		
	实测值	计算值	实测值	计算值	
甲烷	9.16	0.26	0.32	19.96	20.57
氮气	32.09	6.61	8.36	60.40	62.71
氩气	1.61	0.18	0.23	3.39	3.39
氢气	57.14	92.95	91.09	16.25	13.33

## 5 结论

本文使用修正的PR方程计算了含氢、氮、氩、甲烷四种气体的混合物在高压、低温(80K左右)条件下的汽液平衡问题。计算结果与实验数据及设备运行数据的结果的比较表明,设计氢回收装置缠绕管式换热器时,可以使用修正PR状态方程进行低温含氢气体混合物的汽液平衡计算。

### 符号说明

$f_i$  逸度, MPa

$k_i$  平衡常数

$k_{ij}$  二元组分的相互作用系数

$P$  系统压力, MPa

$R$  普适气体常数

$T$  系统温度, K

$u_i$  混合物中汽相或液相的摩尔份额

$V$  比容,  $\text{m}^3/\text{mol}$

$z$  压缩因子

$\omega$  偏心因子

### 参考文献:

- [1] Gray R D, Jr, Heidman J L, et al Industrial Application of Cubic Equations of State for VLE Calculations, With Emphasis on  $\text{H}_2$  Systems [J] Fluid Phase Equilibria, 1983, (13): 59~76
- [2] Valderrama J O, Reyes L R. Vapor-liquid equilibrium of hydrogen-containing mixtures [J] Fluid Phase Equilibria, 1983, (13): 195~202
- [3] 雷行之, 陆恩锡 含氢烃类低温下汽-液相平衡常数的计算 [J] 化学工程, 1979, (1): 30~34
- [4] 肖九高, 卢焕章 PR方程用于低温含氢体系汽液平衡计算和结果分析 [J] 化工学报, 1988, (3): 317~326
- [5] 刘芳之, 韩方煜, 王纯等 低温液氮洗涤塔模拟计算 [J] 化学工程, 1987, (3): 9~14
- [6] 唐宏青, 李晶文 若干含氢系统的汽液平衡 [J] 化学工程, 1983, (5): 57~63
- [7] 董景山 流体的热物理性质 [M] 北京: 中国石化出版社, 1996
- [8] 四川化工研究院四室 合成氨尾气的低温汽-液相平衡实验 [J] 化学工程, 1975, 14 (6): 14~19
- [9] 河南中原化肥厂. 操作维修文件 [R] 1988
- [10] 河南中原化肥厂. 氢回收设备运行日志 [R] 1995~1996

### 作者简介:

李清海, 男, 1972年3月26日生。1996年清华大学热能工程系毕业, 获热能工程和环境工程双学士学位。1999年清华大学热能工程研究生毕业后, 留校任教, 学科专业方向: 沸腾传热汽液两相流及气固两相流, 长期从事合成氨氢回收装置缠绕管式换热器的设计计算研究工作。