

## 第一 文献综述

### 1.1 聚氯乙烯 ( PVC ) 的概况和地位

聚氯乙烯是重要的合成树脂之一，在世界五大通用型热塑性合成树脂中，其产量及消费仅次于聚乙烯，约占世界合成树脂总消费量的 30%，居第二位；但其在世界商业上的重要性，就其多用途性以及总吨位来说，仍超过任何一种聚合物。这是因为 PVC 组成中多含有大量的改性剂，如增塑剂、填充剂等，所以其成品的总产量仍压倒聚乙烯；同时与其他大多数塑料材料完全依赖碳氢基原料相比，PVC 分子一半以上是氯因而价廉，所以受到世界各国的重视。PVC 的首次文献记录是在 1872 年德国的 E-Bauman 发现盛有乙烯的玻璃封管暴露于阳光下会由低粘度的液体转变为非结晶的白色粉末，这些固体的化学物质稳定性好，不会被酸、碱等试剂所侵蚀；1912 年，F-Klatt 在德国格金海电化厂发现氯乙烯能够由乙炔和氯化氢反应所得，这一发现是现代工业生产氯乙烯的开端；1935 年，德国法本公司采用乳液法实现 PVC 工业化；自 20 世纪 30 年代工业化以来，PVC 以其优良的综合性能和较低的价格一直受到各工业国家的普遍重视，保持着经久不衰的发展势头。

从 1940 年起，氯乙烯的生产原料，乙炔开始被乙烯部分取代，首先将乙烯直接氯化成 1,2-二氯乙烷 (EDC)，再加以热裂解制得氯乙烯，裂解产生的氯化氢仍被用在乙炔 - 氯化氢法中。

混合气体法制备氯乙烯采用石脑油作原料，将石脑油用燃烧气体裂解后，制成含乙炔和乙烯的混合气体，该混合气体先后与氯化氢和氯气反应，制成易分离的氯乙烯和 1,2-二氯乙烷经热裂解制成氯乙烯，日本吴羽化学公司将其工业化生产。将该法中的原料从石脑油换成石油，则成为原油裂解法，可得到高浓度的乙炔、乙烯的混合气体，而且可从副产物的芳香族的焦油、沥青的物质中制造热煤油或碳纤维等物质，具有综合的经济效益。

1955-1958 年，美国的化学公司研究的大规模乙烯氧氯化法制备 1,2-二氯乙烷取得成功。至此以后，乙炔全部取代乙炔成为制备氯乙烯的原料。至目前为止，大多数工厂都采用乙烯直接氯化 (DC) 和乙烯氧氯化 (OXY) 制备 1,2-二

氯乙烷 ( EDC), 再将 EDC 加以热裂解得到氯乙烯单体 ( VCM) 的联合切平衡的 DC-EDC-OXY-EDC-VC 来制备氯乙烯。联合平衡法充分利用廉价的原料, 基本上不生成副产物, 目前西方世界 90% 以上的氯乙烯产量是用该法生产的。

PVC 具有不易燃, 抗化学腐蚀, 耐磨, 电绝缘性优良和机械强度较高等优点, 被广泛应用于工业、建筑、农业、日用品、包装、电力及公用事业等领域。 PVC 树脂价格低廉, 其制品广泛应用于工农业建设和人民的日常生活。从整个世界 PVC 市场的地区分布情况来看, 当前, 北美洲和亚洲是世界上最大的 PVC 消费市场; 未来十几年间, 拉美和中国将成为 PVC 消费增长最快的地区。因此, 伴随我国经济的长期持续稳定的发展, PVC 生产企业将存在着较大的利润增长空间, 因此, 氯乙烯作为生产 PVC 的主要的生产原料, 它在工业生产中有很重要的意义。

## 1.2 我国聚氯乙烯发展简介

我国氯乙烯工业起步于 50 年代末, 它是中国最早生产的合成树脂。起初主要以小规模的电石乙炔法生产为主, 自上个世纪 70 年代起, 随着我国乙烯工业的迅速发展, 聚氯乙烯工业才得到了较快的发展; 90 年代以来, 国内聚氯乙烯加工工业获得了长足的发展。其中, 乙烯法生产 PVC 的厂家主要有中国石化齐鲁股份有限公司、上海氯碱化工股份有限公司、天津大沽化工股份有限公司和北京化工股份有限公司等。

我国 PVC 工业第一套生产装置于 1958 年在锦西化工厂 ( 现锦化化工集团有限责任公司) 建成投产, 至 1993 年已发展到 75 家, 形成 150 万吨每年的生产能力; 之后, 国内 PVC 生产规模迅速扩大, 1999 年达到 270.2 万吨每年, 2004 年生产厂家达到 76 家, 产能达到 660 万吨每年, 产量达到 503 万吨。由此可见, 随着国内经济的快速发展, 我国的 PVC 产业也得到了高速发展。

PVC 需求强劲。中国对 PVC 的需求一直保持着强劲的增长势头, 尽管国内 PVC 生产也一直保持着较大增长, 但市场缺口仍很大。目前, 国内 PVC 需求与国际发展特点相同, PVC 树脂消费增加的重要原因是化学建材的迅速发展而导致的硬制 PVC 产品需求的大幅度上升。 PVC 进口势头保持强劲从目前供应不足需的矛盾看, 国内产量一时还难以满足消费需求。而且, 假如 WTO 后, 随着进口关税减让政策的逐渐推进, 必将增强进口 PVC 树脂的价值优势, 据海关统计, 近年来 PVC 进口

情况可以看出：1996年到2001年的6年间，我国纯聚氯乙烯年平均进口增长率高达29.00%，高出年均消费增长率近10个百分点。每年我国从50个左右的国家和地区进口聚氯乙烯，其中以日本、韩国、美国、俄罗斯和我国台湾省为主。

目前我国采用进口单体生产PVC的能力约66万吨/年。

长期以来，我国聚氯乙烯主要用于薄膜、塑料袋、电缆料、塑料鞋及革制品等软制品，而异型材，管材、板片材等硬制品比例偏低。软，硬制品的比例平均维持在65：35左右。近几年，随着我国化学建材行业的飞速发展以及农业灌溉、城市排水管道等PVC管材的大力推广应用，硬制品使用比例逐年增加，1996年为30%，1997年大约为35%，而到2000年则上升到40%。这一变化主要得益于我国化学建材行业的迅速发展和广阔的市场前景。

我国聚氯乙烯需求 2004年中国经济的增长在7%左右，将继续实施积极的财政政策，同时加大对需求增长的次金力度。另外，随着社会的发展、科学技术的不断进步，合成树脂已成为日常生产、工农业、国防和尖端科技等领域不可缺少的重要原材料。有关人士预测，五大通用树脂今后五年国内的需求将以每年12.78%的平均速度增长，其中聚氯乙烯年增长速度为13.95%。因此，我国对聚氯乙烯的需求将继续保持强劲的增长势头。

我国PVC建材有巨大的市场潜力。我国化学建材行业的迅速发展为聚氯乙烯提供了广阔的市场发展空间，而建筑业的加速发展对PVC建材将有很大需求，特别是在结构材料和装饰材料方面。预计到2010年各种PVC建材重点产品消费PVC将再2000年的基础上翻两番，达到210~220万吨。

建材行业的发展前景：国家产业政策要求发展PVC塑料管材。根据2010年远景规划预测，重点发展的塑料管品种以PVC管PE管为主，并大力发展新型复合、改性塑料管。五部委联合发文规定：自2000年6月1日起，在城镇新建住宅中，室内给水管道禁止使用镀锌管。由此可见，国家产业政策要求发展PVC塑料管材。

我国目前PVC树脂生产装置平均规模只有8.7万吨每年左右。近几年来，国内PVC生产装置规模水平虽在不断地提高，但与国外的PVC平均装置规模为15—20万吨每年及最大装置规模在100万吨每年以上相比仍明显的落后。另外，国家一系列的政策出台，针对高耗能和高污染行业进行清理整顿，电石行业作

为高耗能和高污染行业将被国家列为限制类行业，行业的发展将受到限制。从长远发展来看，我国高耗能项目将逐步减少并被加强控制；而且，电力的短缺使得成本较低的电石行业面临成本增加状况；影响了电石的供应，一些企业将不堪重负。这些，加速了PVC工业企业向规模化清洁生产的转变，也进一步加速了企业之间的兼并。

因此，各生产企业为了进一步把握市场，抢占先机，竞相在生产技术上下工夫，提高单釜生产能力。除了普遍采用 $70\text{m}^3$ 聚合釜及成套技术外，还开始采用 $100\text{m}^3$ 以上的大型聚合釜和成套技术以降低生产成本；另外，近几年来PVC行业整体技术水平有了很大的提高，在工艺技术方案上采用先进的配方技术、密闭进料技术、防粘釜技术、新型汽提技术、新型干燥技术和DCS控制技术等，提高了生产装置的自控水平和生产效率，提高了产品质量，大幅度降低了原材料和能源消耗。这就决定了新建和扩建项目技术水平起点较高，各生产企业之间规模和技术水平越来越接近，企业之间的竞争越来越激烈，同时煤炭行业和盐业集团凭借自身资源和资金的优势大举向PVC行业进军，也加剧了PVC行业的竞争。

### 1.3 国外聚氯乙烯发展简介

在国外，PVC树脂工业作为五大通用合成材料之一已属成熟工业。近年来，尽管受到环保等多方面的冲击，PVC树脂的供应量仍出现稳定的增长态势从而成为第二大主要通用塑料，占到所有聚合物使用量的20%。其主要用于建筑住宅工业，并以其很强的耐用性和低廉的价格优势在该领域的需求量保持不断的增长。2002年年底在美国尚帝利举行的第二届世界乙烯讨论会上经济学家预测：PVC成熟工业仍有增长空间，2020年全球PVC产需仍将以较高的速率增长，产值至少超过592亿美元。

受世界经济影响，市场低迷的PVC工业在2002年开始复苏。2002年全球对PVC的需求平均增长了4.8%（2001年增长率仅为0.4%），并且在价格和利润上有了显著的提升；2002年世界PVC产能接近3400万吨每年，总产量在大吨位的热塑性塑料中居第二位。日本和西欧的PVC市场已经成熟，但基础设施投资缩减和环境压力使得PVC需求增长放慢，PVC主要生产厂商经过又一轮的重组和调整，

PVC总产能减少到 234 万吨每年以上。目前,世界 PVC市场供需总体平衡, PVC生产工艺仍以乙烯氧氯化法为主, 约占总产能的 92%, 电石法占 8%。亚洲 2003 年 PVC在建筑方面的需求增长将超过 5%, 这将导致 PVC价格增高和 PVC生产规模加大。

在经历了一段时间的市场低迷后, 随着住房建材、卫生用品、汽车配件、室内装饰品、煤矿井下用品及农用管材等行业的快速发展, 对聚氯乙烯的需求量将迅速增长。从长远来看, PVC树脂属于朝阳产业, 在经过最近阶段的产业调整后, PVC产业将有一个新的发展局面呈现。

氯乙烯单体是生产聚氯乙烯的主要原料, 氯乙烯单体的质量好与坏直接影响树脂的质量, 其单体生产成本也直接影响聚氯乙烯树脂的经济效益。当前, 进一步提高氯乙烯单体质量, 减少单体杂质含量, 采用最先进的工艺降低单体成本是国内外众多 PVC企业共同的愿望。

自从 20 世纪 60 年代以来, 国外发达国家根据聚氯乙烯市场竞争加剧和能源结构情况, 开发了新的平衡氧氯化工艺。到目前为止, 全球有 93%以上的单体采用氧氯化法生产。但是, 在少数国家, 由于电石来源广泛, 乙炔法氯乙烯生产成本比采用石油的氧氯化法低, 所以, 乙炔法和联合法仍然占有一些市场。

从国外大聚氯乙烯公司单体生产技术来看, 通过几十年的科研和生产实践, 已经形成各公司独有特色的生产体系, 并且都拥有自己的专利权。美国吉昂公司 (GEONCo.) 的氯乙烯生产技术在世界享有盛誉, 采用高温火低温法直接氯化乙烯, 以空气和氧气作为氧源, 用沸腾床氧氯产率、设备开工率高, 具有高效和安全的特点。二氯乙烷热裂解生产氯乙烯的工艺具有高效、高产率、设备开工率高、几乎不需维护的特点。

德国赫司特公司 (Hechst) 采用直接氯化法生产二氯乙烷, 生产设备通过回收反应热可节省大量能源。孟山都公司 (Monsanto) 和 M.W凯洛格公司 (M.W Kellogg) 开发的“PARTEC工艺, 采用“孟山都”的乙烯直接氯化工艺生产二氯乙烷, 将二氯乙烷裂解过程中副产的氯化氢经氧化生成氯, 再返回到直接氯化段使用, 无需氧氯化单元, 节约了大量的工艺操作费用和维护费用, 我们把这种工艺称作乙烯直接氯化 / 氯化氢氧化工艺。

此外, 国外一些大公司还开发了一些新工艺。例如采用乙烯作原料, 采用碳

酸氢钠生产工艺副产的盐酸三甲胺作为氯化剂，用乙烯氧化法生产二氯乙烷，进一步生产氯乙烯，开发了生产苯乙烯共生纯碱的新工艺；创造了干电解法氯化氢转化为氯的新工艺，使乙烯直接氧氯化生产氯乙烯副产的氯化氢处理后可返回直接氯化段使用，不但简化了工艺，而且降低了生产成本。总之，氯乙烯单体生产技术发展潜力很大，国外各大公司正在下大力气开展这项工作。

## 第二章 氯乙烯性质、生产方法及流程简述

### 2.1 氯乙烯性质

#### 2.1.1 物理性质

氯乙烯的分子式为  $C_2HCl$ ，结构式为  $CH=CHCl$ ，分子量为 62.5

含量：纯度 99.99 %

外观与性状：无色、有醚样气味的气体

熔点( )：-159.8

沸点( )：-13.4

相对密度(水=1)：0.91

相对蒸气密度(空气=1)：2.15

饱和蒸气压(kPa)：346.53(25 )

临界温度( )：142

临界压力(MPa)：5.60

辛醇/水分配系数的对数值：1.38

引燃温度( )：415。

爆炸上限%(V/V)：31.0

爆炸下限%(V/V)：3.6

溶解性：溶于乙醇、乙醚、四氯化碳、苯等大多数有机溶剂，微溶于水。

水中溶解度(%, 体积)：0 0.81 ; 10 0.57 ; 20 0.29 。

#### 2.1.2 化学性质

腐蚀性：干燥态氯乙烯不具腐蚀性，但含水状态下会腐蚀铁及不锈钢。

感光性：会进行迅速的光化学氧化作用与聚合反应。

危害性聚合：(1) 于空气中或遇热、日光会会产生危害性聚合反应。(2) 通常加酚为抑制剂以防止聚合。

反应性与不相容性：(1) 与铜、铝和催化性不纯物等金属、空气、氧、阳光、点火源、氧化剂接触起激烈聚合反应。(2) 受热及未添加或耗尽抑制剂的情形下

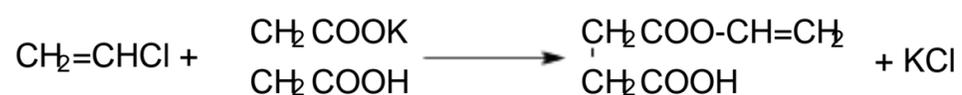
会发生放热性聚合反应，造成爆炸。(3) 氯乙烯和大气中的氧以及强氧化剂反应会产生过氧化物，并会起剧烈的聚合反应。

分解性： 燃烧会产生 HCl, CO, CO<sub>2</sub> 及高毒性之光气烟雾。

氯乙烯的两个起反应部分， 氯原子和双键， 能进行的化学反应很多。 但一般来讲， 连接在双键上的氯原子不太活泼， 所以有关双键的反应则比有关氯原子的反应多， 现各举一两个例子如下：

#### a、 有关氯原子的反应

(1)、 与丁二酸氢钾反应生成丁二酸乙烯酯：



(2)、 与苛性钠共热时， 脱掉氯化氢生成乙炔：



#### b、 有关双键的反应

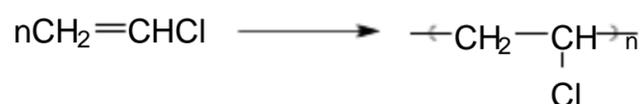
(1)、 与氯化氢加成生成二氯乙烷：



(2)、 在紫外线照射下能与硫化氢加成生成 2-氯乙硫醇：



(3)、 氯乙烯通过聚合反应可生成聚氯乙烯：



## 2.2 氯乙烯的生产方法

氯乙烯的生产方法是多种多样的， 按其所用原料可大致分为下列几种：

### 2.2.1 乙烯法

此法系以乙烯为原料， 可通过三种不同途径进行， 其中两种是先以乙烯氯化制成二氯乙烷：



然后从二氯乙烷出发，通过不同方法脱掉氯化氢来制取氯乙烯。另一种则直接从乙烯高温氯化来制取氯乙烯。现分述如下：

(1)、二氯乙烷在碱的醇溶液中脱氯化氢（也称为皂化法）：



此法是生产氯乙烯最古老的方法。为了加快反应的进行，必须使反应在碱的醇溶液中进行。这个方法有严重的缺点：即生产过程间歇，并且要消耗大量的醇和碱，此外在生产二氯乙烷时所用的氯，最后成为氯化钠形式耗费了。所以只在小型的工业生产中采用。

(2)、二氯乙烷高温裂解：



这个过程是将二氯乙烷蒸气加热到 600 以上时进行的。但与此同时，还发生脱掉第二个氯化氢生成乙炔的反应，结果使氯乙烯产率降低。为了提高产率，必须使用催化剂。所用的催化剂为活性炭、硅胶、铝胶等，反应在 480~520 下进行，氯乙烯产率可达 85%。

(3)、乙烯直接高温氯化：这一方法不走二氯乙烷的途径，直接按下式进行：



由上式可以看出这一反应是取代反应。但实际上乙烯与氯在 300 以下主要是加成反应，生成二氯乙烷。要想使生成氯乙烯的取代反应成为唯一的反应，则必须使温度在 450 以上，而要避免在低温时的加成过程，可以采用将原料单独加温的方法来解决。但在高温下反应激烈，反应热难以移出，容易发生爆炸的问题。目前一般用氯化钾和氯化锌的融熔盐类作载热体，使反应热很快移出。

此法主要的缺点是副反应多，产品组成复杂，同时生成大量的炭黑，反应热的移出还有很多困难，所以大规模的工业生产还未实现。

## 2.2.2 乙炔法

这一方法是以下列反应为基础的：



其生产方法又可分为液相法和气相法。

(1)、液相法：液相法系以氯化亚铜和氧化铵的酸性溶液为触媒，其反应过程是向装有含 12 ~ 15% 盐酸的触媒溶液的反应器中，同时通入乙炔和氯化氢，反应在 60 左右进行，反应后的合成气再经过净化工段将杂质除去。

液相法最主要的优点是不需要采用高温，但它也有严重的缺点，即乙炔的转化率低，产品的分离比较困难。

(2)、气相法：气相法是以活性炭为载体，吸附氯化汞为触媒，亦即我们在下一节重点讨论的方法。此法是以乙炔和氯化氢气相加成为基础。反应是在装满触媒的转化器中进行。反应温度一般为 120 ~ 180 左右。此法最主要的优点是乙炔转化率很高，所需设备亦不太复杂，生产技术比较成熟，所以已为大规模工业生产所采用。其缺点是氯化汞触媒有毒，价格昂贵。另外，从长远的发展上看乙炔法成本要比乙烯法高。

### 2.2.3 乙烯乙炔法

此法是以乙烯和乙炔同时为原料进行联合生产，它是以下列反应为基础的：



按其生产方法，此法又可分为：

(1)、联合法：联合法即二氯乙烷的脱氯化氢和乙炔的加成结合起来的方法。二氯乙烷裂解的副产物氯化氢，直接用作乙炔加成的原料，这免去了前者处理副产物的麻烦，又可以省去单独建立一套氯化氢合成系统，在经济上比较有利。在联合法中，氯乙烯的合成仍是在单独的设备中进行的，所以需要较大的投资。虽然如此，这种方法仍较以上各种方法合理、经济。

(2)、共轭法（亦称裂解加成一步法）：如上所述，联合法虽较其它单独生产法合理、经济，但氯乙烯的制备仍在单独的设备中进行，仍需占用很多设备，所以还不够理想。共轭法就是在联合法的基础上进行改进的。

此法系同时往一个装有触媒的反应器中加入二氯乙烷和乙炔的混合物，催化热裂解是在 230、压力在 4 公斤 / 厘米<sup>2</sup> 以下进行，二氯乙烷裂解时生成的氯

化氢立即在 20~50 秒钟内和乙炔反应，反应的生成物再经进一步的精制处理，以将杂质除去。

共轭法最主要的缺点是很难同时达到两个反应的最适宜条件，因而使乙烯与乙炔的消耗量提高。

(3)、混合气化法：近几年来，在烯炔法的基础上发展了一种十分经济的氯乙烯生产方法——混合气化法。这一方法以石脑油和氯气为原料，只得到氯乙烯产品。故不存在废气的利用和同时生产多种产品的问题，可以小规模并很经济地生产出氯乙烯。这个方法由下列几个过程所组成：

- a、以石脑油的火焰裂解法制造含有乙炔和乙烯的裂解气；
- b、裂解气中的稀乙烯不经分离，直接同氯化氢反应制造氯乙烯；
- c、裂解气中的稀乙炔不经分离，直接同氯气反应制造二氯乙烷；
- d、将二氯乙烷热裂成氯乙烯和氯化氢，并将氯化氢分离，以便能够在反应(2)中使用。
- e、将从上述过程所得的氯乙烯进行合理的分离。

这个方法特别适用于不能得到电石乙炔或乙烯的地区，或者是乙炔和乙烯价格较高的地区。由于乙炔和乙烯不需分离、浓缩和净化，没有副产物。因此，不需添置分离设备。原料可综合利用，不需建立大型石油联合企业。此法的缺点是一次投资费用较大。

#### 2.2.4 氧氯化法

从乙烯法的二氯乙烷 (EDC)裂解制造氯乙烯 (VC)的过程中，生成物除氯乙烯外还有等分子的副产氯化氢生成。因此氯化氢的合理利用是个重要的问题。氯化氢的利用，如前所述可以采用联合法加以回收，也可以采用氧氯化法将其作为氯源而重新使用。

氧氯化法是以氧氯化反应为基础的。所谓氧氯化反应，就是在触媒作用下以氯化氢和氧的混合气作为氯源而使用的一种氯化反应。氧氯化法就是在触媒存在下将氯化氢的氧化和烃的氯化一步进行的方法。

以乙烯为原料用氧氯化法制取氯乙烯的方法大致有下列三种形式：

- (1)、三步氧氯化法：

三步氧氯化法示意图如图 2-1 所示。

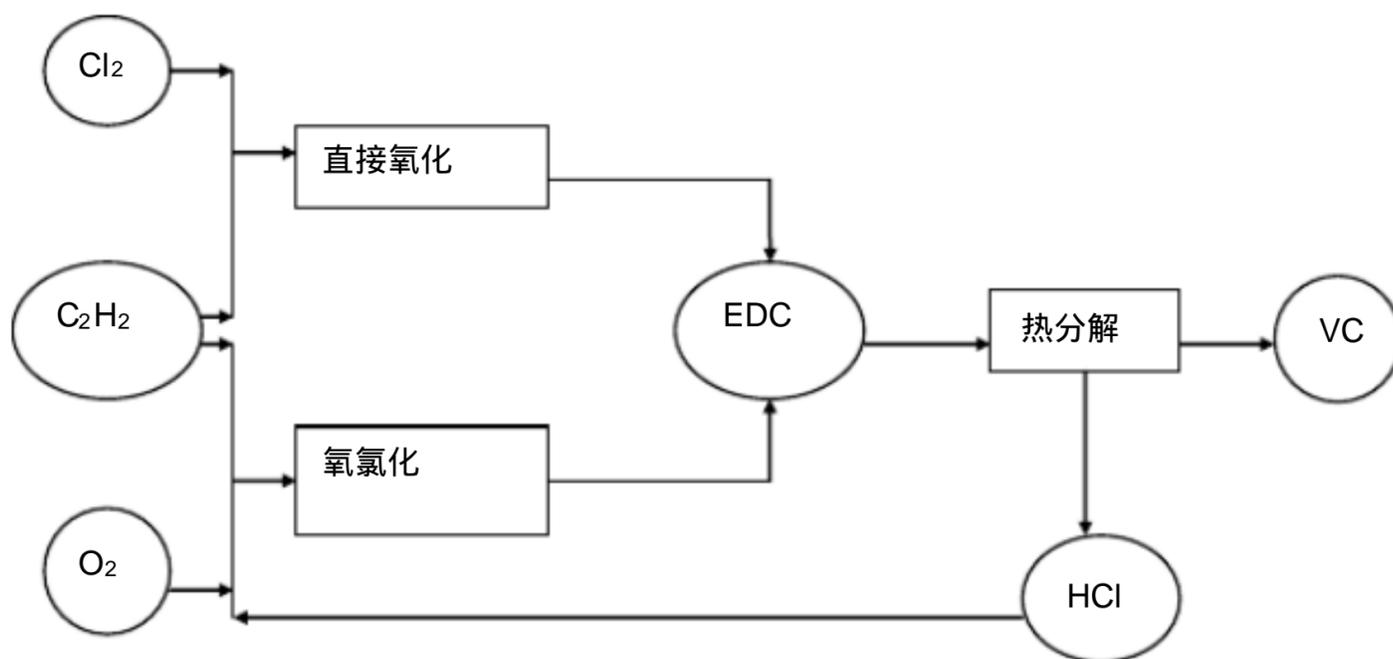


图 1-1 三步氧氯化法示意图

其反应原理如下：



(2)、二步氧氯化法：

其原理是以下述反应为基础：



(3)、一步氧氯化法：

一步氧氯化法亦称乙烯直接氧氯化。它是直接以下式反应为基础的：



由上述可以看出，三步法实际上系由乙烯氯化制二氯乙烷、乙烯氧氯化制二氯乙烷和二氯乙烷裂解制氯乙烯三种方法所组合而成。二步法则由乙烯氧氯化法

和二氯乙烷裂解法组合而成。所以严密地讲，这两种方法的氧氯化反应仅是用来制造二氯乙烷，而不是直接制造出氯乙烯。其过程是将氯化氢氧化和乙烯的氯化同时在一个过程中进行。它们都是以下式反应为基础的：



这个反应需要在触媒的存在下进行。一般作为氧氯化反应的触媒，以持有可变原子价的金属氯化物最为有效。实际使用的触媒，以二价铜盐（氯化铜、硫酸铜）为主体，见碱金属和碱土金属盐类（氯化钠、氯化钾、氯化镁、硫酸氢钠、硫酸钠）等作为助触媒，此外还加入稀土金属盐类作为第三成份构成复合触媒。加入助触媒的目的用以提高氯的吸收能力和二氯乙烷的选择率，抑制乙烯的燃烧反应和触媒的升华或中毒。加入稀土元素则使之具有低温活性，以改善触媒对温度的依赖性，从而延长设备和载体的寿命。

在触媒作用下的氧氯化反应机理如下：



触媒载体一般使用多孔性氧化铝、氧化镁、二氧化硅和硅藻土等。

反应器的形式很多，一般有固定床、移动床和流化床。另外也有流化床与固定床的组合形式或者是以液相法来进行氧氯化反应的，各种形式的反应条件和经济效果也大不相同。

至于一步氧氯化法则是近年来最新的一种氯乙烯生产方法。其特点是工艺过程特别简单，在资源利用、动力消耗和经济上更为合理。但技术和设备条件要求很高，需要纯度较高的乙烯和特殊的催化剂。

### 2.2.5 乙烷法

为了获得更充足的原料和更廉价的氯乙烯，当前各国正在积极研究以乙烷为原料制取氯乙烯的方法。其途径如下：

(1)、乙烷直接氯化：

将饱和碳氢化合物在不稳定的温度范围内，例如在 1000 下与氯气反应，可生成相当量的氯乙烯。反应式为：



(2)、乙烷氧氯化：

反应式为：



目前这些方法仅处于实验阶段，工业化方法尚未完成。

综上所述，氯乙烯的制造方法是多种多样的。事实上还不仅所列举的那些，以各种不同的原料、不同的基本方法，通过不同途径的组合，仍可以得出各式各样的合成路线。当前，氯乙烯的生产路线不下十多种，每种方法各有优缺点。而生产方法的选择，首先要取决于地区的资源、工艺过程的繁简、设备情况和过程的经济性，同时也取决于各种方法技术条件的成熟程度和现实的可能性。从目前进展看，乙炔法和乙烯法成本差不多，但从长久来讲，乙炔法是敌不过乙烯法的，尤其是在石油工业日益发展的形势下，可见通过石油热裂获得大量乙烯，这时采用乙烯法就更为有利。

## 2.3 工艺流程简述

含有未反应的乙炔、氯化氢、升华的汞蒸汽及副反应合成的高沸物等杂质的合成气，由二段合成气总管自上而下进入装有活性炭的脱汞器（D-301），用活性炭吸附合成气中的汞蒸汽。来自脱汞器（D-301）的合成气进入上层是筛板、下层是填料的水洗塔（T-301），中部用水洗塔进酸泵（P-301）输送来的稀盐酸进行吸收氯化氢气体，上层筛板计量加入生产水吸收残余的氯化氢使合成气得道进一步的净化，净化后夹带着少量盐酸雾的合成气由水洗塔上部出来。水和稀酸吸收氯化氢后生产出的盐酸进入稀酸储槽（V-302），再由水洗塔进酸泵（P-301）返回水洗塔（T-301）进行循环吸收合成气体中的氯化氢。

由水洗塔（T-301）顶部出来含有少量氯化氢雾的合成气由底部进入碱洗塔（T-302），与塔顶经碱循环泵（P-302）加压计量的碱液进行中和，从碱洗塔上部出来的中性粗氯乙烯合成气一部分送 VCM 瓶柜（V-305），一部分去机前冷却器

(E-301)。循环碱液由底部流回碱循环槽 (V-303)，在由碱循环泵 (P-302) 循环使用。VCN柜或由碱洗塔而来的粗氯乙烯气体进入机前冷却器 (E-301) 与5℃冷冻水进行间接换热降温，冷凝脱一部分水后，以正压低温状态进入氯乙烯压缩机 (C-301) 经压缩后高温高压的氯乙烯气体，经机后冷却器 (E-302) 与循环水进行换热降温，进一步脱水。由机后冷却器 (E-302) 而来的粗VCN气体，进入全凝器 (E-303)，使VCN几乎全部冷凝液化，不凝气体（主要为惰性气体）进入尾凝器 (E-304)，然后再进入低沸塔冷凝器 (E-306)。全凝器的冷凝液体VCN进入粗氯乙烯缓冲罐 (V-306) 利用水和VCN的密度差连续分层脱除水分，然后进入粗氯乙烯固碱干燥器 (D-302) 利用固碱的吸水性进一步脱除氯乙烯中的水分，使粗氯乙烯得到进一步干燥。

干燥后的粗氯乙烯连续进入低沸塔 (T-303)，低沸塔底部的低沸塔再沸器 (E-305) 借循环热水间接换热，将VCN液体中的低沸物（主要是C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）蒸出。塔釜（再沸器）蒸出的气相沿逐层塔板而上，在逐块塔板上与向下的液体接触，进行热量和质量交换，使液相中的低沸点组分得以气化蒸出，气相中的高沸点组分VCN得以冷凝，二相流体均得到逐级提纯，最后进入低沸塔顶冷凝器 (E-306) 以5℃冷冻水降温液化，凝液进入低沸塔回流罐 (V-307)，低沸塔顶冷凝器出来的不凝气体进入尾气回收系统，回收VCN单体，凝液由底部流入低沸塔回流罐 (V-307)。低沸塔塔底的VCN连续送至高沸塔 (T-304)。含有高沸物的氯乙烯液体连续进入高沸塔中部，高沸塔底部液体中的轻组分VC被高沸塔再沸器 (E-308) 以热水加热气化而上升与下降的液体在逐层塔板上充分接触进行传质和传热过程，上升气相中的重组分被液化，下降液相的轻组分被汽化上升，进入精馏段再与回流液体在精馏段塔板上进行冷凝蒸发，使物料得以充分的分离提纯，直至在塔顶出口获得极高的VC气体，经成品冷凝器 (E-307) 以冷冻水液化为液体进入高沸塔回流罐 (V-308)，一小部分计量回流至高沸塔 (T-304)，绝大部分进入氯乙烯成品球罐 (V-310) 供聚合使用。高沸塔塔底以二氯乙烷为主的高沸点物质，进入蒸出塔 (T-305)，塔顶蒸汽进入蒸出塔冷凝器 (E-310)，冷凝后部分回流。塔釜出料一部分进入再沸器 (E-309) 加热成蒸汽进入蒸出塔 (T-305)，一部分进入二氯乙烷贮槽 (V-309) 作为二氯乙烷成品。

## 第三章 物料衡算

### 3.1 已知条件

(1) 进料组成如表 3-1

表 3-1 :

序号	组成	摩尔分数
1	乙炔	0.0000076
2	氯乙烯	0.9784
3	乙醛	0.000575
4	二氯乙烷	0.005382
5	水	0.0136

(2) 进料  $P=5\text{atm}$   $t=40$  塔顶  $p=4\text{atm}$   $t=26$

塔底  $P=5.3\text{atm}$   $t=52$

### 3.2 计算方法和计算机程序框图

#### 3.2.1、计算方法

采用清晰分割方法建立数学模型：

$$F = D + W$$

$$F \sum_{i=1}^L Z_i = D \sum_{i=1}^L Y_i + W \sum_{i=1}^L X_i$$

$$\sum_{i=1}^L Y_i = 1 - Y_H$$

$$\sum_{i=1}^L X_i = 1 + X_L - 1$$

$$Z = X_{Fi}$$

式中： $Y = X_{Di}$

$$X = X_{Wi}$$

由数学模型可得：
$$D = \frac{F \left( \sum_{i=1}^L Z_i - X_L \right)}{1 - Y_H - Y_L}$$

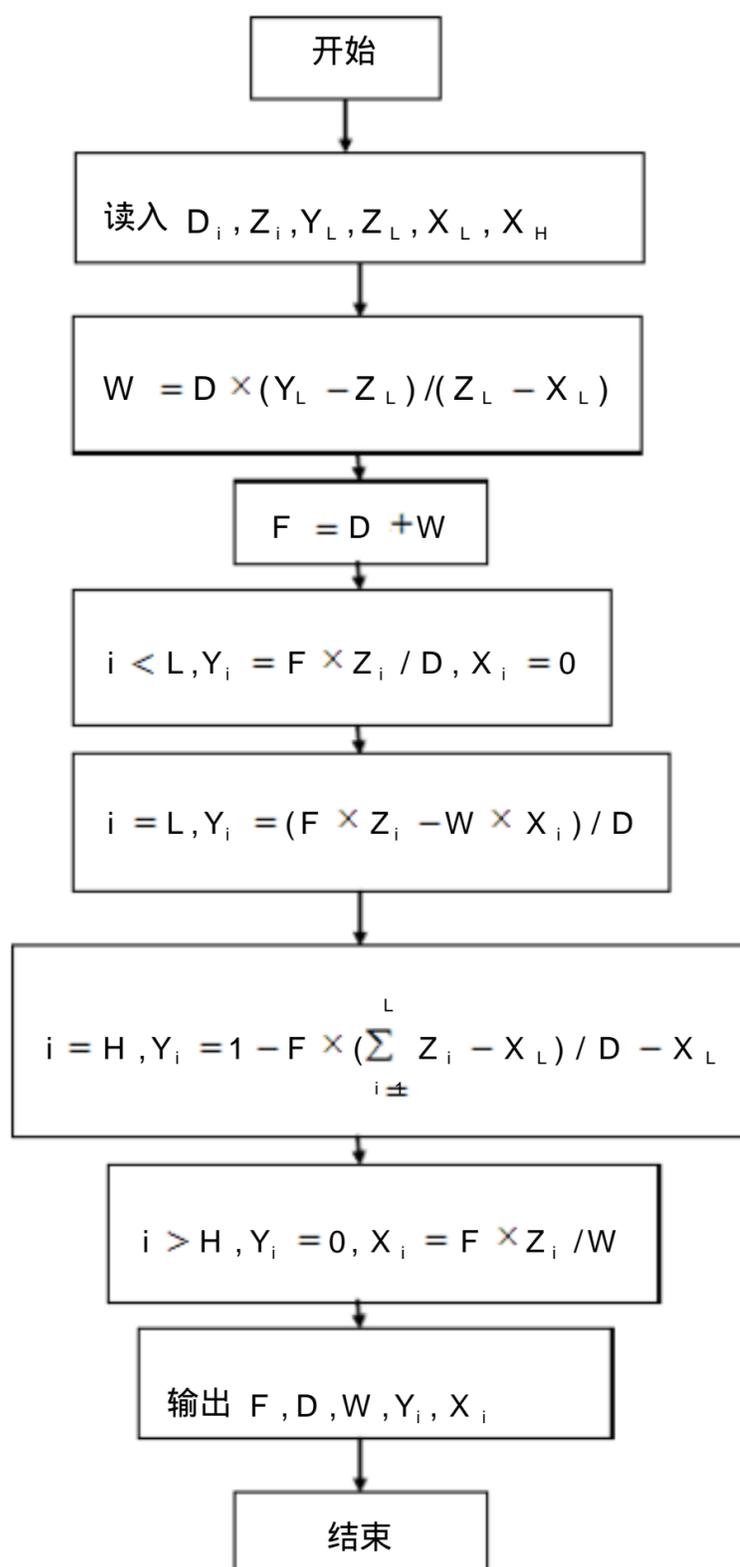
若  $i < L$  , 则  $Y_i = FZ_i / D$  ,  $X_i = 0$  ; ;

若  $i = L$  , 则  $Y_i = (FZ_L - WX_L) / D$  ;

若  $i = H$  , 则  $Y_H = (FZ_H - DY_H) / W$  ;

若  $i > H$  , 则  $Y_i = 0$  ,  $X_H = FZ_i / W$  ;

### 3.2.2 计算机程序框图



计算程序见附件

计算结果如表 3-2

表 3-2 :

摩尔分数	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
塔顶	7.846E-06	0.99994	5.215E-05	0	0
塔底	0	0.3144	0.01878	0.17129	0.4328

轻关键组分：氯乙烯

重关键组分：乙醛

D=

$$\begin{aligned} & \text{由 } F = D + W \quad \text{得： } F = \quad W = \\ & Fx_F = Dx_D + Wx_w \end{aligned}$$

## 第四章 热量衡算

为了计算塔顶冷凝器、塔底再沸器的工艺尺寸及负荷，需要进行热量衡算，所以首先要确定塔顶、塔底及进料的温度。

规定：塔顶温度为露点温度，塔底温度为泡点温度，进料温度为泡点温度。

此混合物看成理想物系，所以在计算温度时相平衡常数可按理想物系的公式进行计算，即相平衡常数表示为组分的饱和蒸汽压和总压之比。

### 4.1 泡点的计算

已知物系的液相组成确定物系温度的计算方法称为泡点计算，此时温度叫泡点。计算过程中物系是平衡物系，求解过程一般用牛顿迭代法。首先选定一个温度作为迭代初值，并给定一个操作压力  $P$ ，用安托因公式计算该组分的饱和蒸汽压  $P_0$ ，安托因常数如表 4-1，则相平衡常数  $K(I) = P_0(I) / P$ ，由此可求出该组分的气相摩尔分率  $Y(I) = K(I) \times X(I)$ 。然后判断  $\sum Y(I)$  的值是否趋近于 1，若不满足要求则  $F(I) = \sum K(I) \times X(I) - 1$  以函数作为迭代函数。其中，一阶导数作为迭代过程的分子，即  $T = T - F / F'$ 。式中左边的  $T$  为迭代的  $T$ ，右边的  $T$  为上次为满足要求的  $T$ 。

对于某组分  $i$ ， $K_i = P_i^0 / P$ 。

由安托因公式： $\log P_i^0 = A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2$  得

$$P_i^0 = \text{EXP} [\ln 10 (A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2)]$$

$$K_i = \text{EXP} [\ln 10 (A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2)] / P$$

$$F = \sum K_i x_i - 1 = \sum \frac{x_i}{P} \text{EXP} [\ln 10 (A_i + B_i / T + C_i \log T + D_i \times T + E_i \times T^2)] - 1$$

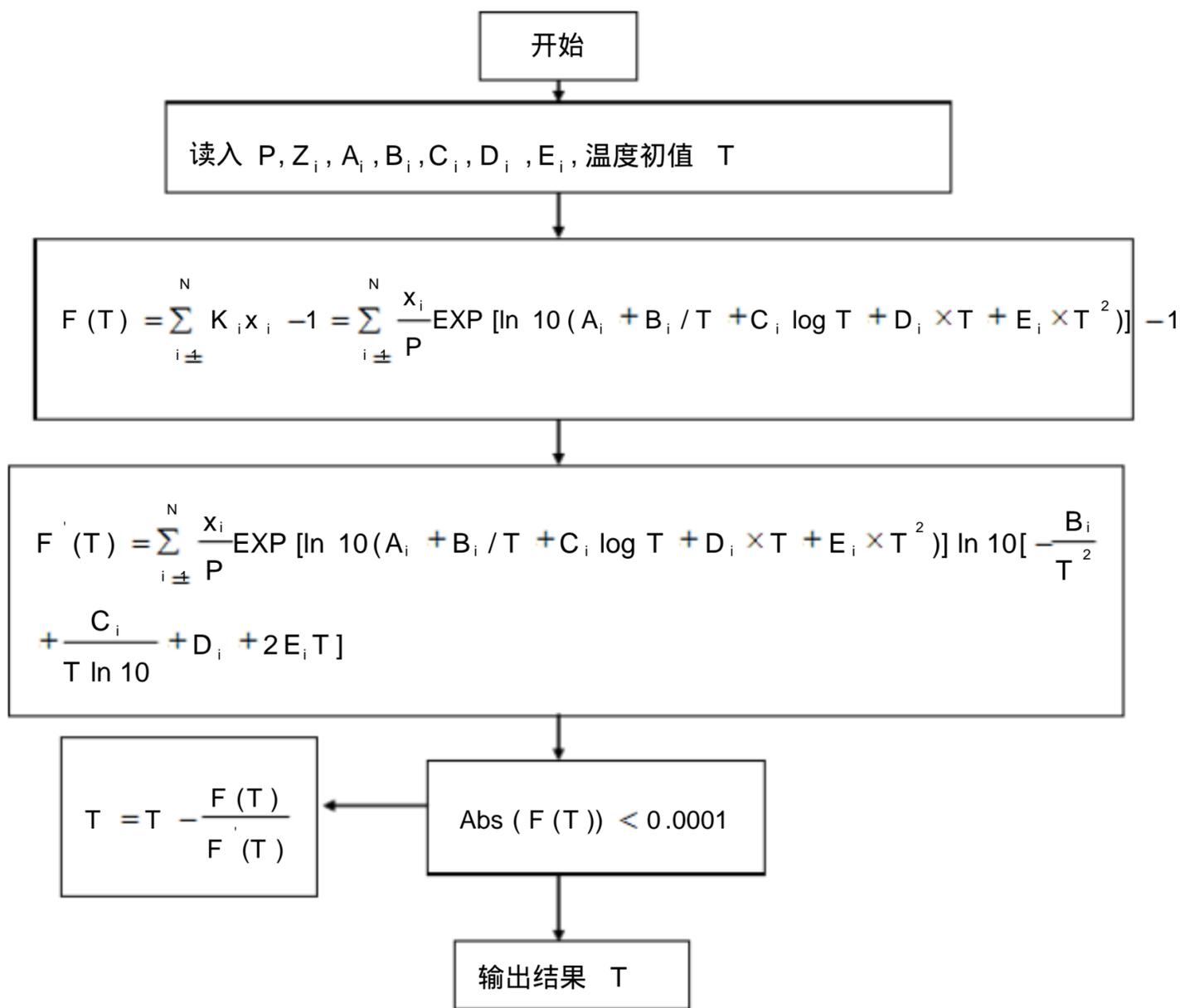
安托因常数如表 4-1

表 4-1 :

组分	A	B	C	D	E
乙炔	72.6005	-2309.8	-27.223	0.023721	-3.9E-10
氯乙烯	52.9654	-2501.6	-17.614	0.010821	-4.5E-14
乙醛	87.3702	-3682.2	-31.548	0.020114	5.53E-13
二氯乙烷	48.4226	-3180.3	-15.37	0.007294	2.68E-14
水	29.8605	-3152.2	-7.3037	2.42E-09	1.81E-06

操作压力： 5.3atm

计算框图如下：



计算机程序见附件

计算结果： 塔底温度： 354K

## 4.2 进料温度的计算

计算方法与塔底温度计算方法相同，程序见附件。

计算结果： 进料温度： 307.42K

## 4.3 露点的计算

与多元泡点计算方法相似，已知气相组成求物系温度的过程叫露点的计算，物系此时的温度成为露点温度。计算露点时用函数：

$$F(I) = \sum Y(I)/K(I) - 1。$$

计算结果： 塔顶温度： 298.83K

## 4.4 回流比的计算

### 4.4.1 最小回流比的确定

当塔的理论板数无限多时的回流比叫最小回流比， 最小回流比的确定常用的方法是 underwood法，此公式推导时有两点假设：

- 塔内液相的摩尔流率均是恒定的。
- 各组分的相对挥发度是常数。

$$\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i Z_{F,i}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \qquad \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i Y_{D,i}}{\alpha_i - \theta} = R_{min} + 1$$

式中：  $Z_{F,i}$  - 进料中  $i$  组分的浓度、摩尔分率

$N$  - 组分个数

$\theta$  - underwood 参数

$\alpha_i$  - 塔顶馏出物中  $i$  组分的相对挥发度

本设计为泡点液体进料  $q=1$

其中乙醛为重关键组分即其相对挥发度为 1

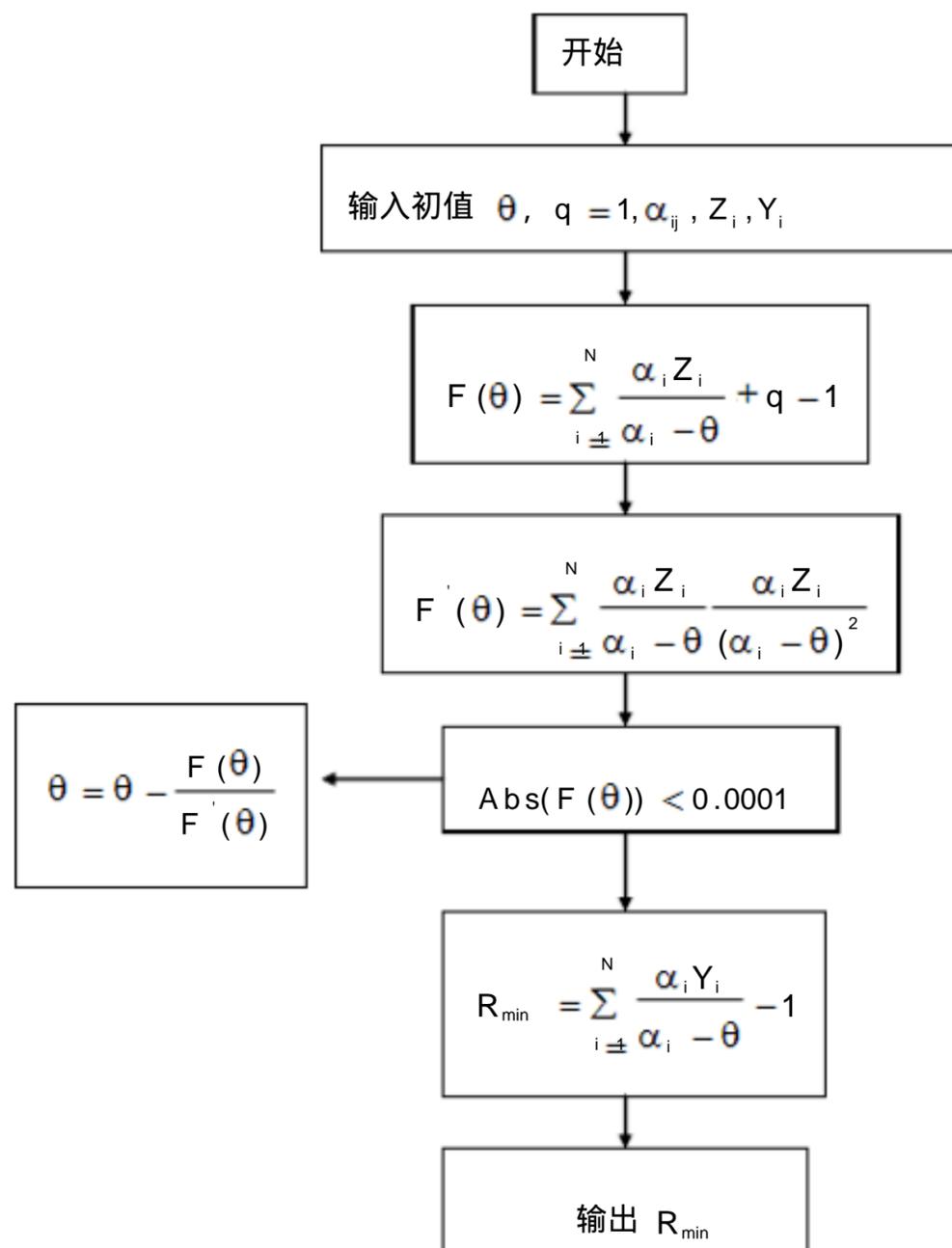
理想混合物的各个组分的相对挥发度为各个组分与重关键组分的饱和蒸汽

压之比。求出各组分的相对挥发度列在下表 4-2

表 4-2 :

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
相对挥发度	30.82	2.541	1.000	0.045	63.045

计算程序框图如下 :



计算结果：  $R_{min} = 0.5592$

#### 4.4.2 回流比的确定

回流比为冷凝液中返回塔顶部分和产品部分的比率，回流比对精流操作有很大的影响，因而精馏过程中要有一个适宜的回流比。从经济角度来选定最优的回流比时，从精馏操作和设备投资费用两方面来考虑。当  $R = R_{min}$  时达到指定分离要求所需要的理论板数  $N$  是无穷大，相应设备费用为无穷大，当  $R$  稍增大，

$N$  从无穷大急剧减小， $R$  增大精馏段上升的蒸汽量随之增大，使冷凝器和再沸器的负荷增大。当这些费用超过塔板减少的费用时，设备费用开始随  $R$  的增加而增加，因此，随着  $R$  的增大设备费用先是急剧减少后经一最小值又重新开始增大。实际回流比一般取最小回流比的 1.1 到 2 倍，本设计取 1.5 倍。即

$$R = 1.5R_{\min} = 0.8388$$

#### 4.5 热量衡算

热量衡算的目的是为了确定冷凝器和再沸器的热负荷及热水和冷却水的用量，衡算范围如图中虚线所示：

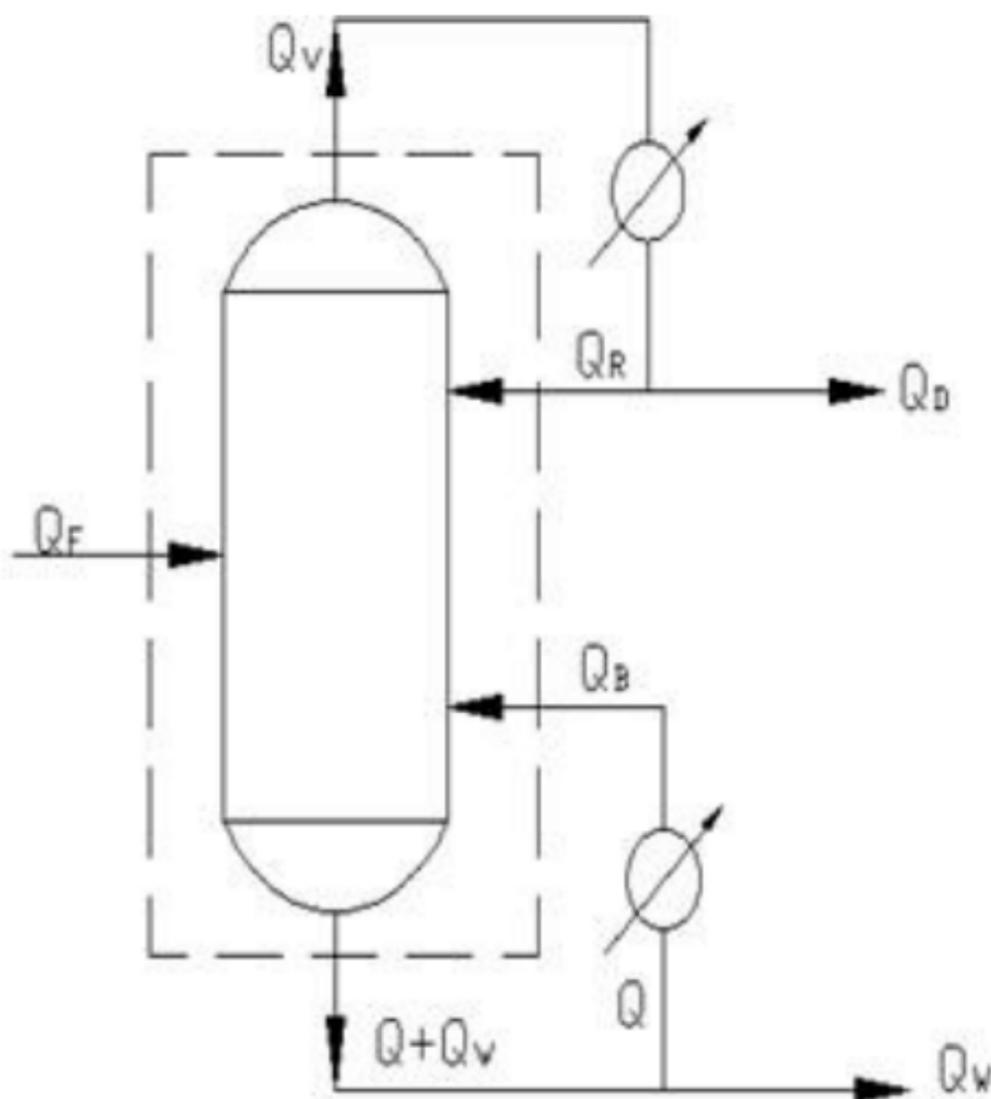


图 4-1

以精馏塔为系统作热量衡算：

$$Q_F - Q_V + Q_R + Q_B - (Q + Q_W) = 0$$

$$\text{或 } Q_F + Q_R + Q_B = Q_V + Q + Q_W$$

其中再沸器加入的热量  $Q_r = Q_B - Q$

(1) 进料带入的热量  $Q_F$

$$Q_F = \sum (F \times x_i \times T_F \times C_{Fi}) \quad F =$$

$$T_F = 307.42 \text{ K}$$

进料组成及其热容如表 4-3

表 4-3 :

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$x_{Fi}$	7.6E-06	0.9784	5.75E-04	5.382E-03	0.0136
$C_{Fi} \text{ ( J / ( mol \cdot K ) )}$	45.032	55.857	56.862	130.108	75.361

$$Q_F =$$

(2) 回流带入的热量  $Q_R$

$$Q_R = R \sum (D \cdot T_R \cdot C_{Di} \cdot x_{Di}) \quad D = \quad T_R = 298.83 \text{ K}$$

$$R = 0.8388$$

塔顶组成及其热容如表 4-4

表 4-4 :

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛
$x_{Di}$	7.8465E-06	0.99994	5.2146E-05
$C_{Di} \text{ ( J / ( mol \cdot K ) )}$	44.531	54.942	56.069

$$Q_R =$$

(3) 塔顶气流带出的热量  $Q_v$

$$Q_v = D(R + 1)H_v = D(R + 1) \sum [(\Delta H_v + C_i T_D) x_i]$$

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \omega (1 - T_r)^{0.456}$$

$$\Delta H_v = 8.314 \times T_c \times [7.08 \times (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \omega (1 - T_r)^{0.456}]$$

$$H_v = \Delta H_v + C_D T_D$$

$$T_D = 298.83 \text{ K}$$

塔顶组成物性数据如表 4-5

表 4-5 :

组分	$T_c$ (K)	$T_r$	$\omega$	$x_i$	$\Delta H_v$ (J / mol )	$C_D$ (J / (mol ·K ))	$H_v$ (J / mol )
乙炔	308.3	0.9693	0.187	7.8465	6359.61	44.531	19666.8
E-06							
氯乙烯	432	0.6917	0.101	0.99994	19088.5	54.942	35506.8
乙醛	461	0.6482	0.317	5.2146	27009.2	56.049	43758.3
E-05							

$Q_v =$

(4) 塔底产品带出的热量  $Q_w$

$$Q_w = W \cdot T_w \cdot C_w = W T_w (C_{wi} x_i)$$

塔底组成及其热容如表 4-6

表 4-6 :

组分	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$x_{wi}$	0.3144	0.01878	0.1712895	0.4328386
$C_{wi}$ (J / (mol ·K ))	60.657	61.346	137.588	75.184

$Q_w =$

(5) 再沸器热负荷

$$Q_r = Q_B - Q = Q_v + Q_w - Q_F - Q_R$$

热水用量：取进口温度为 90 出口温度为 75

$$q_{wr} = \frac{Q_r}{C_r (t_{进} - t_{出})} =$$

(6) 冷凝器热负荷 (全凝器)

$$Q_c = D \times (R + 1) \sum (\Delta H_v \cdot x_i)$$

=

冷却水的用量：取进口温度为 10 出口温度为 20

$$q_{wc} = \frac{Q_c}{C_c (t_{出} - t_{进})} =$$

## 第五章 逐板计算

严格的多元精馏应采用逐板算法，逐板算法不仅可以求得总理论板数  $N_T$  和加料板位置  $N_F$ ，同时还可以清楚各层塔板间的组成变化情况，以及塔内的温度分布情况。但在计算之前要先确定最小回流比、回流比、回流量、塔内汽液量。

- a、 最小回流比前面已经算出为 0.5592
- b、 回流比为 0.8388
- c、 逐板计算理论板数

逐板计算的原则是在给定的条件下，对每一块板同时进行物料衡算、相平衡及热量衡算，计算相当复杂故一般用计算机计算。

相对挥发度如表 5-1

表 5-1：

塔顶	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\alpha_i$	19.726	1.980	1.000	0.077	22.550
塔底	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\alpha_i$	34.111	2.722	1.000	0.032	72.370
进料	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\alpha_i$	38.623	2.920	1.000	0.0267	94.216

计算机程序见附件。

计算结果：

理论板数：4      精馏段：1      提馏段：3      进料板：第二块

塔效率的计算：

$$E_T = 0.17 - 0.616 \log \mu$$

(1) 精馏段：T=303.12K

粘度如表 5-2

表 5-2：

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\mu(\text{cp})$	0.013	0.78	1.24	0.8	0.95

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \sum \mu_i x_{iF} = 0.0000076 \times 0.013 + 0.9784 \times 0.78 + 0.000575 \times 1.24 + 0.005382 \times 0.8 + \\ &0.0136 \times 0.95 \\ &= 0.7811 \text{ cp} \end{aligned}$$

$$E_T = 0.17 - 0.616 \log(0.7811) = 0.2361$$

实际精馏段塔板数：1/0.2361=4.24 取 5 块

(2) 提馏段：T=330.71K

粘度如表 5-3

表 5-3：

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\mu(\text{cp})$	0.018	0.55	1.0	0.57	0.54

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \sum \mu_i x_{iF} = 0.0000076 \times 0.018 + 0.9784 \times 0.55 + 0.000575 \times 1.0 + 0.005382 \times 0.57 + \\ &0.0136 \times 0.54 \\ &= 0.5491 \text{ cp} \end{aligned}$$

$$E_T = 0.17 - 0.616 \log(0.5491) = 0.3304$$

实际提馏段塔板数：3/0.3304=9.08 取 10 块

塔实际塔板数为：15 块 第 6 块为进料板

## 第六章 塔的工艺计算及水力校核

### 6.1 塔的选择

在较大塔径（1m 以上）的塔设备中，板式塔是化工和炼油生产中广泛采用的传质设备，因为在板式塔中，气泡与液体接触较为充分，传质比较好，板式塔的单位容积的生产强度比填料塔大得多。

板式塔分为多种形式，如：泡罩塔、筛板塔、浮阀塔等，其中泡罩塔是化工生产上应用最早的一种板式塔；筛板塔是最早用于生产的一种塔设备；而浮阀塔是近年来新发展的一种新型塔设备，它综合泡罩塔和筛板塔的特点，将固定在塔板上的泡罩变成可随流速变化而上下浮动的阀门。

浮阀塔的优点是：

- （1）生产能力大，比泡罩塔高 20—40%，与筛板塔相近。
- （2）操作弹性大，在较宽的气速范围内板效率变化小。
- （3）由于气液接触良好，蒸汽以水平方向吹进，雾沫夹带量小，故板效率比泡罩塔高 15%。
- （4）塔板上设有复杂结构的障碍物，因而液体流动阻力小，液面梯度小，蒸汽分布均匀，此外塔板压降比泡罩塔小。
- （5）塔板的结构简单，安装容易，制造费用约为泡罩塔的 60—80%，为筛板塔的 120—130%。
- （6）国内外使用结果表明，对于粘度稍大及有一般聚合现象的系统，浮阀塔也能正常操作。

### 6.2 浮阀塔的工艺计算及流体力学计算

#### 6.2.1 塔径的计算与选择

##### 6.2.1.1 精馏段

$$T = \frac{T_F + T_D}{2} = \frac{307.42 + 298.83}{2} = 303.12 \text{ K}$$

物性数据如表 6-1

表 6-1 :

组分	$\rho(g/m^3)$	$M(g/mol)$	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$T_{br}$	$P_c(MPa)$	$\mu \times 10^3(Pa \cdot s)$
乙炔	0.3475	26.038	189.2	308.3	0.614	6.14	0.013
氯乙烯	0.8942	62.499	259.8	429.7	0.605	5.603	0.78
乙醛	0.7646	44.054	293.6	461	0.637	5.573	1.24
二氯乙烷	1.238	98.96	356.6	561	0.636	5.37	0.8
水	0.9957	18.015	373.2	647.3	0.576	22.048	0.95

$T_{br}$  — 正常沸点的对比温度  $T_{br} = T_b / T_c$

塔顶、进料组成如表 6-2

表 6-2 :

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$x_D$	$7.8465 \times 10^{-6}$	0.99994	$5.2146 \times 10^{-5}$	0	0
$x_F$	$7.6 \times 10^{-6}$	0.9784	$5.75 \times 10^{-4}$	$5.382 \times 10^{-3}$	0.0136
$x_i$	$7.723 \times 10^{-6}$	0.9892	$3.136 \times 10^{-4}$	$2.691 \times 10^{-3}$	0.0068

液相密度：
$$\bar{\rho}_L = \sum_{i=1}^N \rho_i x_i = 0.3475 \times 7.723 \times 10^{-6} + 0.8942 \times 0.9892 + 0.7646 \times$$

$$3.136 \times 10^{-4} + 1.238 \times 2.691 \times 10^{-3} + 0.9957 \times 0.0068$$

$$= 894.89 \text{ kg} / \text{m}^3$$

平均分子量：

$$M = \sum_{i=1}^N M_i x_i = 26.038 \times 7.723 \times 10^{-6} + 62.499 \times 0.9892 + 44.054 \times 3.136 \times 10^{-4}$$

$$+ 98.96 \times 2.691 \times 10^{-3} + 18.015 \times 0.0068$$

$$=62.23 \text{ kg / kmol}$$

$$\text{平均压力: } \bar{P} = \frac{P_D + P_F}{2} = 4.5 \text{ atm} = 455.96 \text{ KPa}$$

$$\text{平均温度: } \bar{T} = \frac{T_D + T_F}{2} = 303.12 \text{ K}$$

$$\text{气相密度: } \bar{\rho}_V = \frac{\bar{P} \bar{M}}{R \bar{T}} = \frac{455.95 \times 62.23}{8.314 \times 303.12} = 11.26 \text{ kg / m}^3$$

$$\text{气相流率: } V_1 = \frac{(R+1) \cdot D \cdot \bar{M}}{3600 \times \bar{\rho}_V} = \frac{(0.8388 + 1) \times 170 \times 62.23}{3600 \times 11.26} = 0.48 \text{ m}^3 / \text{s}$$

$$\text{液相流率: } L_1 = \frac{R \cdot D \cdot \bar{M}}{3600 \times \bar{\rho}_L} = \frac{0.8388 \times 170 \times 62.23}{3600 \times 894.89} = 2.754 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{s}$$

$$\text{全塔气速: } u = (\text{安全系数}) \times u_{\max}$$

$$u_{\max} = C \sqrt{\frac{P_L - P_V}{P_V}} \quad C = C_{20} \left( \frac{\sigma_m}{20} \right)^{0.2}$$

$$\text{式中 } C_{20} \text{ 可由史密斯关联图查得, 横坐标数值为 } \left( \frac{L}{V} \right) \left( \frac{P_L}{P_V} \right)^{0.5}$$

$$\text{取塔板间距 } H_T = 0.4 \text{ m}, \text{ 取板上液层高度 } h_L = 0.07 \text{ m},$$

$$\text{则 } H_L - h_L = 0.4 - 0.07 = 0.33 \text{ m}$$

$$\left( \frac{L}{V} \right) \left( \frac{P_L}{P_V} \right)^{0.5} = \frac{2.754 \times 10^{-3}}{0.48} \left( \frac{894.89}{11.26} \right)^{0.5} = 0.0512 \quad \text{查得 } C_{20} = 0.07$$

$$\text{校正: } C = C_{20} \left( \frac{\sigma_m}{20} \right)^{0.2}$$

$$\sigma_m = P_{cm}^{2/3} T_{cm}^{1/3} Q (1 - T_{rm})^{11/9}$$

$$Q = 0.1207 \times \left( 1 + \frac{T_{br} \cdot \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0.281 \quad \text{其中 } P_c \text{ 的单位为 atm}$$

$$P_{cm} = \sum_{i=1}^N P_{ci} \bar{x}_i = 6.14 \times 7.723 \times 10^{-6} + 5.603 \times 0.9892 + 5.573 \times 3.136 \times 10^{-4}$$

$$+ 5.37 \times 2.691 \times 10^{-3} + 22.048 \times 0.0068$$

$$=5.709 \text{ MPa}$$

$$=56.34 \text{ atm}$$

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^N T_{ci} \bar{x}_i = 308.3 \times 7.723 \times 10^{-6} + 429.7 \times 0.9892 + 461 \times 3.136 \times 10^{-4} \\ + 561 \times 2.691 \times 10^{-3} + 647.3 \times 0.0068 \\ = 431.12 \text{ K}$$

$$Q = 0.1207 \times \left( 1 + \frac{T_{br} \cdot \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0.281$$

计算结果如表 6-3

表 6-3 :

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$Q_i$	0.6277	0.5815	0.6885	0.6770	0.7223

$$Q_m = \sum_{i=1}^N Q_i \bar{x}_i = 0.6277 \times 7.723 \times 10^{-6} + 0.5815 \times 0.9892 + 0.6885 \times 3.136 \times 10^{-4} \\ + 0.6770 \times 2.691 \times 10^{-3} + 0.7223 \times 0.0068 \\ = 0.5822$$

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}} = \frac{303.12}{431.12} = 0.7031$$

$$\sigma_m = P_{cm}^{2/3} T_{cm}^{1/3} Q (1 - T_{rm})^{11/9} \\ = (56.34)^{2/3} \times (431.12)^{1/3} \times 0.5822 \times (1 - 0.7031)^{11/9} \\ = 14.652$$

$$C = C_{20} \left( \frac{\sigma_m}{20} \right)^{0.2} = 0.07 \times \left( \frac{14.652}{20} \right)^{0.2} = 0.0658$$

$$u_{max} = C \sqrt{\frac{P_L - P_V}{P_V}} = 0.0658 \sqrt{\frac{894.89 - 11.26}{11.26}} = 0.583 \text{ m/s}$$

安全系数取 0.8

$$u = 0.8 \times u_{max} = 0.8 \times 0.583 = 0.4664 \text{ m/s}$$

$$\text{塔径: } D = \sqrt{\frac{4V_s}{\pi u}} = \sqrt{\frac{4 \times 0.48}{3.14 \times 0.4663}} = 1.145 \text{ m}$$

按标准圆整为:  $D = 1.2 \text{ m}$

6.2.1.2 提馏段

$$T = \frac{T_F + T_D}{2} = \frac{307.42 + 354}{2} = 330.71 \text{ K}$$

物性数据如表 6-4

表 6-4 :

组分	$\rho(\text{g}/\text{m}^3)$	$M(\text{g}/\text{mol})$	$T_b(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$T_{br}$	$P_c(\text{MPa})$	$\mu \times 10^3(\text{Pa} \cdot \text{s})$
乙炔	0.210	26.038	189.2	308.3	0.614	6.14	0.018
氯乙烯	0.8412	62.499	259.8	429.7	0.605	5.603	0.55
乙醛	0.7256	44.054	293.6	461	0.637	5.573	1.0
二氯乙烷	1.1977	98.96	356.6	561	0.636	5.37	0.57
水	0.9844	18.015	373.2	647.3	0.576	22.048	0.54

$T_{br}$  — 正常沸点的对比温度  $T_{br} = T_b / T_c$

塔顶、进料组成如表 6-5

表 6-5 :

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$x_w$	0	0.3144	0.01878	0.171295	0.43284
$x_F$	$7.6 \times 10^{-6}$	0.9784	$5.75 \times 10^{-4}$	$5.382 \times 10^{-3}$	0.0136
$\bar{x}_i$	$3.8 \times 10^{-6}$	0.6464	$9.678 \times 10^{-3}$	0.08834	0.22322

液相密度：
$$\bar{\rho}_L = \sum_{i=1}^N \rho_i \bar{x}_i = 0.21 \times 3.8 \times 10^{-6} + 0.8412 \times 0.6464 + 0.7256 \times 9.678 \times 10^{-3} + 1.1977 \times 0.08834 + 0.9844 \times 0.22322 = 876.31 \text{ kg}/\text{m}^3$$

平均分子量：

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \sum_{i=1}^N M_i x_i = 26.038 \times 3.8 \times 10^{-6} + 62.499 \times 0.6464 + 44.054 \times 9.678 \times 10^{-3} \\ &\quad + 98.96 \times 0.08834 + 18.015 \times 0.22322 \\ &= 53.59 \text{ kg / kmol}\end{aligned}$$

$$\text{平均压力: } P = \frac{P_W + P_F}{2} = 5.15 \text{ atm} = 521.82 \text{ KPa}$$

$$\text{平均温度: } \bar{T} = \frac{T_W + T_F}{2} = 330.71 \text{ K}$$

$$\text{气相密度: } \bar{\rho}_V = \frac{\bar{P} \bar{M}}{R \bar{T}} = \frac{521.82 \times 53.59}{8.314 \times 330.71} = 10.17 \text{ kg / m}^3$$

$$\bar{L} = L + qF = L + F = RD + F = 0.8388 \times 170 + 175.5148 = 318.11 \text{ kmol / h}$$

$$V = V + (q - 1)F = V = (R + 1)D = (0.8388 + 1) \times 170 = 312.596 \text{ kmol / h}$$

$$\text{气相流率: } V_2 = \frac{\bar{V} \cdot \bar{M}}{3600 \times \bar{\rho}_V} = \frac{312.596 \times 53.59}{3600 \times 10.17} = 0.458 \text{ m}^3 / \text{s}$$

$$\text{液相流率: } L_2 = \frac{\bar{L} \cdot \bar{M}}{3600 \times \bar{\rho}_L} = \frac{318.11 \times 53.59}{3600 \times 876.31} = 5.404 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{s}$$

$$\text{全塔气速: } u = (\text{安全系数}) \times u_{\max}$$

$$u_{\max} = C \sqrt{\frac{\bar{P}_L - \bar{P}_V}{\bar{\rho}_V}} \quad C = C_{20} \left( \frac{\sigma_m}{20} \right)^{0.2}$$

式中  $C_{20}$  可由史密斯关联图查得，横坐标数值为  $\left( \frac{L}{V} \right) \left( \frac{\bar{P}_L}{\bar{\rho}_V} \right)^{0.5}$

取塔板间距  $H_T = 0.4 \text{ m}$ ，取板上液层高度  $h_L = 0.07 \text{ m}$ ，

则  $H_L - h_L = 0.4 - 0.07 = 0.33 \text{ m}$

$$\left( \frac{L}{V} \right) \left( \frac{\bar{P}_L}{\bar{\rho}_V} \right)^{0.5} = \frac{5.404 \times 10^{-3}}{0.458} \left( \frac{876.31}{10.17} \right)^{0.5} = 0.11 \quad \text{查得 } C_{20} = 0.063$$

$$\text{校正: } C = C_{20} \left( \frac{\sigma_m}{20} \right)^{0.2}$$

$$\sigma_m = P_{cm}^{2/3} T_{cm}^{1/3} Q (1 - T_{rm})^{11/9}$$

$$Q = 0.1207 \times \left(1 + \frac{T_{br} \cdot \ln P_c}{1 - T_{br}}\right) - 0.281 \quad \text{其中 } P_c \text{ 的单位为 atm}$$

$$P_{cm} = \sum_{i=1}^N P_{ci} \bar{x}_i = 6.14 \times 3.8 \times 10^{-6} + 5.603 \times 0.6464 + 5.573 \times 9.678 \times 10^{-3} \\ + 5.37 \times 0.08834 + 22.048 \times 0.22322 \\ = 9.072 \text{ MPa} \\ = 89.531 \text{ atm}$$

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^N T_{ci} \bar{x}_i = 308.3 \times 3.8 \times 10^{-6} + 429.7 \times 0.6464 + 461 \times 9.678 \times 10^{-3} \\ + 561 \times 0.08834 + 647.3 \times 0.22322 \\ = 476.27 \text{ K}$$

$$Q = 0.1207 \times \left(1 + \frac{T_{br} \cdot \ln P_c}{1 - T_{br}}\right) - 0.281$$

计算结果如表 6-6

表 6-6 :

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$Q_i$	0.6277	0.5815	0.6885	0.6770	0.7223

$$Q_m = \sum_{i=1}^N Q_i \bar{x}_i = 0.6277 \times 3.8 \times 10^{-6} + 0.5815 \times 0.6464 + 0.6885 \times 9.678 \times 10^{-3} \\ + 0.6770 \times 0.08834 + 0.7223 \times 0.22322 \\ = 0.6036$$

$$T_m = \frac{T}{T_{cm}} = \frac{330.71}{476.27} = 0.6944$$

$$\sigma_m = P_{cm}^{2/3} T_{cm}^{1/3} Q (1 - T_m)^{11/9} \\ = (89.531)^{2/3} \times (476.27)^{1/3} \times 0.6036 \times (1 - 0.6944)^{11/9} \\ = 22.153$$

$$C = C_{20} \left(\frac{\sigma_m}{20}\right)^{0.2} = 0.07 \times \left(\frac{22.153}{20}\right)^{0.2} = 0.0643$$

$$u_{max} = C \sqrt{\frac{P_L - P_V}{P_V}} = 0.0643 \sqrt{\frac{876.31 - 10.17}{10.17}} = 0.5934 \text{ m/s}$$

安全系数取 0.8

$$u = 0.8 \times u_{max} = 0.8 \times 0.5934 = 0.4747 \text{ m/s}$$

$$\text{塔径: } D = \sqrt{\frac{4V_s}{\pi u}} = \sqrt{\frac{4 \times 0.458}{3.14 \times 0.47472}} = 1.11\text{m}$$

按标准圆整为:  $D = 1.2\text{m}$

## 6.2.2 其他工艺计算及流体力学计算

### 6.2.2.1 精馏段

#### 6.2.2.1.1 堰及降液管的设计

$$\text{塔截面积: } A_T = \frac{\pi}{4} D^2 = \frac{\pi}{4} \times 1.2^2 = 1.1304 \text{ m}^2$$

$$\text{空塔气速: } u = \frac{V_1}{A_T} = \frac{0.48}{1.1304} = 0.4246 \text{ m/s}$$

板式塔的溢流装置是指溢流堰和降液管，降液管有圆形和弓形之分。圆形降液管的流通截面小，没有足够的空间分离液体中的气泡，气相夹带（气泡被液体带到下层塔板的现象）较严重，降低塔板效率。同时溢流周边的利用也不充分，影响塔的生产能力。所以，一般不采用圆形降液管。弓形降液管具有较大的容积，又能充分利用塔板面积，应用较为普遍。降液管的布置规定了板上液体流动的途径。一般有 U 型流、单溢流、双溢流及阶梯流。目前，凡直径在 2.2m 以下的浮阀塔一般都采用单溢流。

本设计采用单溢流型结构、弓形降液管、不设进口堰。

各项计算如下：

#### a、出口堰尺寸

**堰长** 堰长  $l_w$  是指弓形降液管的弦长，根据液体负荷及溢流形式而定。对于单溢流，一般  $l_w$  为  $(0.6—0.8)D$ ，其中  $D$  为塔径。

$$\text{取堰长 } l_w = 0.7D = 0.7 \times 1.2 = 0.84 \text{ m}$$

**堰高** 为了保证塔板上有一定的液层，降液管上端必须超出塔板板面一定高度，这一高度即为堰高，以  $h_w$  表示。板上液层高度  $h_L$  为堰高  $h_w$  与堰上液层高度  $h_{ow}$  之和，即： $h_w = h_L - h_{ow}$

堰上液层高度可由弗朗西斯经验公式计算，即

$$h_{ow} = \frac{2.84}{1000} E \left( \frac{L_h}{l_w} \right)^{2/3}$$

塔内液体流量： $L_h = L_1 \times 3600 = 2.754 \times 10^{-3} \times 3600 = 9.9144 \text{ m}^3 / \text{h}$

流体收缩系数 E 一般情况下可取 1，所引起的误差不大。

$$h_{ow} = \frac{2.84}{1000} \times 1 \times \left( \frac{9.9144}{0.84} \right)^{2/3} = 0.015 \text{ m}$$

$$h_w = h_L - h_{ow} = 0.07 - 0.015 = 0.055 \text{ m}$$

圆整到 0.06m

$$\text{实际上 } h_L = 0.06 + 0.015 = 0.075 \text{ m}$$

b、降液管底隙高度  $h_o$

确定降液管底隙高度  $h_o$  的原则是：保证液体流经此处的阻力不太大，同

时要有良好的液封。一般按下式计算，即： $h_o = \frac{L_1}{l_w u_o}$

$u_o$  为液体通过降液管底隙时的流速。根据经验一般可取  $u_o = 0.07 - 0.25$ 。

本设计取  $u_o = 0.08$

$$h_o = \frac{2.754 \times 10^{-3}}{0.84 \times 0.08} = 0.04 \text{ m}$$

c、液体在降液管中的停留时间  $\theta$

$$\theta = \frac{A_f \cdot H_T}{L_1} \quad A_f \text{ — 降液管的面积}$$

由  $\frac{l_w}{D} = \frac{0.84}{1.2} = 0.7$  在《化工工艺设计手册》上册 2—191, 10—33 表查

得： $\frac{A_f}{A_T} = 0.0878$        $\frac{W_d}{D} = 0.1430$        $W_d$  — 弓形降液管的宽度

$$A_f = 0.0878 \times A_T = 0.0878 \times 1.1304 = 0.0992 \text{ m}^2$$

$$W_d = 0.1430 \times 1.2 = 0.1716 \text{ m}$$

$$\theta = \frac{A_f \cdot H_T}{L_1} = \frac{0.0992 \times 0.4}{2.754 \times 10^{-3}} = 14.41 > 5 \text{ s}$$

所以降液管尺寸适用。

## 6.2.2.1.2 塔板布置

塔板有整块式和分块式两种。直径在 800mm 以内的小塔采用整块式塔板，直径在 900mm 以上的大塔，通常采用分块式塔板，以便通过人孔装拆塔板。

本设计采用分块式塔板，分为 3 块。

## 6.2.2.1.3 浮阀的数目与排列

浮阀塔的操作性能以板上所有浮阀处于全开时的情况最好，这时塔板的压强降及板上液体的泄露都比较小而操作弹性较大。浮阀的开度与阀孔处气相的动压有关，而动压的大小取决于气体的速度和密度。

阀孔动能因子  $F_0$  一般取 9—12，本设计取  $F_0 = 10$

$$\text{阀孔气速 } u_0 = \frac{F_0}{\sqrt{\rho_v}} = \frac{10}{\sqrt{11.26}} = 2.98 \text{ m/s}$$

由《化工工艺设计手册》查得：  
阀孔数：

$$N = \frac{V_1}{\frac{\pi}{4} u_0 d_0^2} = \frac{0.48}{\frac{\pi}{4} \times 2.98 \times 0.039^2} = 135 \text{ 个}$$

$d_0$ —阀孔直径 取  $d_0 = 0.039 \text{ m}$

$$\text{鼓泡区面积 } A_a = 2(x\sqrt{R^2 - x^2} + \frac{\pi}{180} R^2 \sin^{-1} \frac{x}{R})$$

无效区宽度  $w_c$  取 0.05m 破沫区宽度  $w_s$  取 0.1m

$$x = \frac{D}{2} - (w_d + w_s) = \frac{1.2}{2} - (0.1716 + 0.1) = 0.3284 \text{ m}$$

$$R = \frac{D}{2} - w_c = \frac{1.2}{2} - 0.05 = 0.55 \text{ m}$$

$$A_a = 2(0.3284 \times \sqrt{0.55^2 - 0.3284^2} + \frac{\pi}{180} \times 0.55^2 \sin^{-1} \frac{0.3284}{0.55}) = 0.6767 \text{ m}^2$$

$$t = \frac{A_a}{Nt} = \frac{0.6767}{135 \times 0.075} = 0.067 \text{ m}$$

阀孔采用等腰三角叉排形式，同一排孔间距为 75mm 相邻两排孔间距为 50mm

$$\text{开孔率} = \frac{\text{空塔气速}}{\text{阀孔气速}} = \frac{0.4246}{2.98} \times 100\% = 14\%$$

常压塔的开孔率在 10—14% 之间，所以满足要求。

#### 6.2.2.1.4 浮阀塔板的流体力学验算

##### A 、 气体通过浮阀塔板的压降

$$h_p = h_c + h_l + h_\sigma$$

##### a 、 干板压降 $h_c$

$$h_c = 19.9 \frac{u_0^{0.175}}{\rho_L} \quad (\text{阀全开前}) \quad (u_0 \leq u_{0c})$$

$$h_c = 5.34 \frac{u_0^2 \rho_V}{2 \rho_L g} \quad (\text{阀全开后}) \quad (u_0 \geq u_{0c})$$

将二式联立解得：  $u_{0c} = 2.787 \text{ m/s} < 2.98 \text{ m/s}$

$$h_c = 5.34 \frac{u_0^2 \rho_V}{2 \rho_L g} = 5.34 \times \frac{11.26 \times 2.98^2}{2 \times 894.89 \times 9.81} = 0.0304 \text{ m}$$

##### b 、 板上液层阻力 $h_l$

$$h_l = \varepsilon_0 h_L \quad \varepsilon_0 \text{ 为充气因数取 } 0.5$$

$$h_l = 0.5 h_L = 0.5 \times 0.075 = 0.0375 \text{ m}$$

##### c 、 液体表面张力所造成的阻力 $h_\sigma$

$$h_\sigma = \frac{2\sigma}{\rho_L g} = \frac{2 \times 14.625}{894.89 \times 9.81} = 0.00334 \text{ m}$$

$$h_p = h_c + h_l + h_\sigma = 0.0304 + 0.0375 + 0.00334 = 0.07124 \text{ m}$$

$$\Delta p = \rho_L g h_p = 894.89 \times 9.81 \times 0.07124 = 625.41 \text{ Pa} = 63.76 \text{ mm 水柱}$$

##### B 、 液泛（淹塔）

为使液体能由上一层塔板稳定地流入下一层塔板， 降液管内必须维持有

一定高度的液柱。由伯努利方程可得：

$$H_d = h_p + h_L + h_d$$

$h_p$ —上升气体通过一层塔板的压降所相当的液柱的高度， m

$h_L$ —板上液层高度， m 此处忽略了板上液面落差并认为降液管出口液体中不含气泡。

$h_d$ —液体流过降液管的压降所相当的液柱的高度， m

塔板不设进口堰：

$$h_d = 0.153 \left( \frac{L_1}{l_w h_0} \right)^2 = 0.153 \times (u_0')^2 = 0.153 \times 0.08^2 = 0.00098 \text{ m}$$

$$H_d = h_p + h_L + h_d = 0.07124 + 0.075 + 0.00098 = 0.1472 \text{ m}$$

为了防止液泛，应保证降液管中泡沫液体总高度不能超过上层塔板的出口堰。为此，在设计中令：

$$H_d \leq \Phi(H_T + h_w)$$

$\Phi$ —系数，是考虑到降液管内液体充气及安全操作两种因数的校正系数。对于一般的物系， $\Phi$ 取 0.5；对于发泡严重的物系，取 0.3—0.4；对于不易发泡的物系，取 0.6—0.7。

在这里取 0.5

$$\Phi(H_T + h_w) = 0.5 \times (0.4 + 0.06) = 0.23$$

$H_d = 0.1472 < 0.23$ ，故满足要求。

### C、雾沫夹带

雾沫夹带是指板上液体被上升气体带入上一层塔板的现象。过多的雾沫夹带将导致塔板效率严重下降。为了保证板式塔能维持正常的操作效果，应使每千克上升气体夹带到上一层塔板的液体量不超过 0.1kg，即控制雾沫夹带量  $e_v < 0.1 \text{ kg(液) / kg(气)}$ 。

影响雾沫夹带量的因数很多，最主要的是空塔气速和塔板间距。对于浮阀塔板上雾沫夹带量的计算，迄今上无适用于一般工业的确切公式。通常是间接地用操作时的空塔气速与发生液泛时的空塔气速的比值作为估算雾沫夹带量大小的指标。此比值称为泛点百分率，或称泛点率。

在下列泛点率数值范围内，一般可保证雾沫夹带量达到规定的指标：

大塔 泛点率 <80%

直径 0.9m 以下大塔 泛点率 <70 %

减压塔 泛点率 <75 %

泛点率可按下面的经验公式计算，即：

$$\text{泛点率} = \frac{V_1 \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} + 1.36 L_1 Z_L}{K C_F A_b} \times 100 \%$$

$$\text{泛点率} = \frac{V_1 \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}}}{0.78 K C_F A_T} \times 100 \%$$

$Z_L$  — 板上液体流经长度， m

$$Z_L = D - 2W_d = 1.2 - 2 \times 0.1716 = 0.8568 \text{ m}$$

$A_b$  — 板上液流面积

$$A_b = A_T - 2A_f = 1.1304 - 2 \times 0.0992 = 0.932 \text{ m}^2$$

$C_F$  — 泛点负荷系数，可由《化工工艺设计手册》 2—206 查得

$$\rho_V = 11.26 \text{ kg / m}^3 \quad H_T = 0.4 \text{ m} \quad \text{查得 } C_F = 0.12$$

$K$  — 物性系数，正常系统，无泡沫，  $K = 1.0$

$$\text{泛点率} = \frac{0.48 \times \sqrt{\frac{11.26}{894.89 - 11.26}} + 1.36 \times 2.754 \times 10^{-3} \times 0.8568}{1.0 \times 0.12 \times 0.932} \times 100 \%$$

$$= 51.33 \%$$

$$\text{泛点率} = \frac{0.48 \times \sqrt{\frac{11.26}{894.89 - 11.26}}}{0.78 \times 1.0 \times 0.12 \times 1.1304} \times 100 \% = 51.23 \%$$

均小于 80 %

雾沫夹带量能够满足要求。

#### D 、漏液

当上升气体流速减少，致使气体通过阀孔的动压不足以阻止板上液体经阀孔下流时，便会出现漏液现象。液体经阀孔向下泄露会使塔板效率严重下降。正常操作时，漏液量应不大于液体流量的 10 %。经验表明，当阀孔动能因数  $F_0 = 5 \sim 6$  时，漏液量常接近 10 %，故  $F_0 = 5 \sim 6$  作为控制漏液

量的操作下限。

前已取  $F_0 = 10$ ，故满足要求。

#### 6.2.2.1.5 浮阀塔板的负荷性能图

按前述确定了塔板的工艺尺寸和流体力学验算之后，便可确认所设计的塔板能在任务规定的气、液负荷下正常操作。此时，还有必要进一步揭示该塔板的操作性能，即求出维持该塔板正常操作所允许的气、液负荷波动范围。这个范围通常以塔板负荷性能图的形式表示。

影响板式塔操作状态和分离效果的主要因素包括物料性质、气液负荷及塔板结构尺寸等。在系统物性、塔板结构尺寸已确定的条件下，要维持塔的正常操作，必须把气液负荷限制在一定范围内。在以  $V_s$ 、 $L_s$  分别为纵、横轴的直角坐标系中，标绘各种界限条件下的  $V_s - L_s$  关系曲线，从而得到允许的负荷波动范围图形。这个图形即称为塔板的负荷性能图。

负荷性能图对于检验塔板设计的是否合理及了解塔的操作稳定、增产的潜力及减负荷运转的可能性，都有一定的指导意义。

##### a、雾沫夹带上限线 AA'

雾沫夹带上限线表示雾沫夹带量  $e_v < 0.1 \text{ kg (液) / kg (气)}$  时的  $V_s - L_s$  关系，塔板的适宜操作区应在此线以下，否则将因为过多的雾沫夹带而使板效率严重下降。此线可根据泛点率公式求出，即：

取泛点率为 80% 作为上限，则：

$$V_s \times \frac{\sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v} + 1.36 L_s Z_L}}{K C_F A_b} = 80\%$$

$$\frac{V_s \times \sqrt{\frac{11.26}{894.89 - 11.26} + 1.36 \times L_s \times 0.8568}}{1.0 \times 0.12 \times 0.932} = 80\%$$

$$V_s = 1.651 - 21.498 L_s$$

计算结果列表表 6-7

表 6-7：

$L_s$	0.002	0.005	0.008	0.009	0.01
$V_s$	1.608	1.544	1.479	1.458	1.436

### b、液泛线 BB'

液泛线表示降液管内泡沫层达到最大允许值时的  $V_s - L_s$  关系，塔板的适宜操作区也应在此线以下，否则将可能发生液泛现象，破坏塔的正常操作。

液泛线可由下式得到：

$$aV_s^2 = b - cL_s^2 - dL_s^{2/3}$$

$$a = 1.91 \times 10^5 \times \frac{P_v}{P_L N^2} = 1.91 \times 10^5 \times \frac{11.26}{894.89 \times 135^2} = 0.132$$

$$b = \Phi H_T + (\Phi - 1 - \epsilon_0) h_w = 0.5 \times 0.4 + (0.5 - 1 - 0.5) \times 0.06 = 0.14$$

$$c = \frac{0.153}{l_w^2 h_0^2} = \frac{0.153}{0.84^2 \times 0.041^2} = 128.993$$

$$d = (1 + \epsilon_0) E (0.667) \frac{1}{l_w^{2/3}} = (1 + 0.5) \times 1 \times 0.667 \times \frac{1}{0.84^{2/3}} = 1.124$$

$$0.132 V_s^2 = 0.14 - 128.993 L_s^2 - 1.124 L_s^{2/3}$$

$$V_s^2 = 1.0606 - 977.22 L_s^2 - 8.5152 L_s^{2/3}$$

计算结果列表表 6-8

表 6-8：

$L_s$	0.002	0.005	0.008	0.009	0.01
$V_s$	0.96	0.887	0.811	0.783	0.753

### c、液相负荷上限线 CD

液相负荷上限线又称为降液管超负荷线。此线反映对于液体在降液管内停留时间的起码要求。对于尺寸已经确定的降液管，若液体流量超过某一限度，使液体在降液管内的停留时间过短，则其中的气泡来不及放出就进入下层塔板，造成气相的返混，降低塔板效率。

$$\text{液体在降液管内的停留时间为：} \quad \theta = \frac{A_f \cdot H_T}{L_s}$$

$\theta$  不应小于 2~3s，即按  $\theta = 5s$  计算，则：

$$L_s = \frac{A_f \cdot H_T}{5} = \frac{0.0992 \times 0.4}{5} = 0.00796$$

#### d、漏液线 DE (气相负荷下限线)

漏液线又叫气相负荷下限线，此线表明不发生严重漏液现象的最低气体负荷，是一条平行于横轴的直线。塔板的适宜操作区应在此线的上方。

前已述及，对于  $F_1$  型重阀，当阀孔动能因数  $F_0 = 5 \sim 6$  时，泄漏量接近 10%，这可作为确定气相负荷下限值的依据。即按  $F_0 = u_0 \sqrt{\rho_V} = 5$  计算，则：

$$u_0 = \frac{5}{\sqrt{\rho_V}}$$

$$\text{由公式： } V_s = \frac{\pi}{4} d_0^2 N u_0$$

$$\text{可得： } V_s = \frac{\pi}{4} d_0^2 N \frac{5}{\sqrt{\rho_V}} = \frac{\pi}{4} \times 0.039^2 \times 135 \times \frac{5}{\sqrt{11.26}} = 0.24 \text{ m}^3 / \text{s}$$

#### e、液相负荷下限线 EE'

对于平堰，一般取堰上液层高度  $h_{ow} = 0.006 \text{ m}$  作为液相负荷下限条件，低于此限时，便不能保证板上液流的均匀分布，降低气液接触效果。根据公式：

$$h_{ow} = \frac{2.84}{1000} E \left( \frac{3600 L_s}{l_w} \right)^{2/3}$$

$$0.006 = \frac{2.84}{1000} \times 1 \times \left( \frac{3600 L_s}{0.84} \right)^{2/3}$$

$$L_s = 0.00072 \text{ m}^3 / \text{s}$$

在负荷性能图上，由上述 AA'、BB'、CD、DE、EE' 所包围的阴影区域，应是所设计的塔板用于处理指定物系时的适宜操作区。在此区域内，塔板上的流体力学状况是正常的，但该区域内各点处的板效率并不完全相同。代表塔的预定气、液负荷的设计点 P 如能落在该区域内的适中的位置，则可望稳定良好的操作效果。如果操作点紧靠某一条边界线，则当负荷稍有波动时便会使效率急剧下降，甚至完全破坏塔的操作。

通常把气相负荷上、下限的比值称为塔板的操作弹性系数，简称弹性。

浮阀塔的操作弹性一般为 3 ~ 4。

在某些精馏操作中，当负荷波动时，液、气流量之比维持大体不变，故可在负荷性能图上以过原点 O 及设计点 P 的直线表示塔内气、液负荷变化的对应关系。在这种情况下，塔的气相负荷上、下限要根据此直线 OP 与适宜操作区边界线的上下交点来确定。

负荷性能图见附录。

由负荷性能图可得： $(V_s)_{\max} = 0.885$                        $(V_s)_{\min} = 0.24$

$$\text{操作弹性} = \frac{(V_s)_{\max}}{(V_s)_{\min}} = \frac{0.885}{0.24} = 3.69$$

### 6.2.2.2 提馏段

#### 6.2.2.2.1 堰及降液管的设计

$$\text{塔截面积：} \quad A_T = \frac{\pi}{4} D^2 = \frac{\pi}{4} \times 1.2^2 = 1.1304 \text{ m}^2$$

$$\text{空塔气速：} \quad u = \frac{V_2}{A_T} = \frac{0.458}{1.1304} = 0.4052 \text{ m/s}$$

板式塔的溢流装置是指溢流堰和降液管，降液管有圆形和弓形之分。圆形降液管的流通截面小，没有足够的空间分离液体中的气泡，气相夹带（气泡被液体带到下层塔板的现象）较严重，降低塔板效率。同时溢流周边的利用也不充分，影响塔的生产能力。所以，一般不采用圆形降液管。弓形降液管具有较大的容积，又能充分利用塔板面积，应用较为普遍。降液管的布置规定了板上液体流动的途径。一般有 U 型流、单溢流、双溢流及阶梯流。目前，凡直径在 2.2m 以下的浮阀塔一般都采用单溢流。

本设计采用单溢流型结构、弓形降液管、不设进口堰。

各项计算如下：

#### a、出口堰尺寸

堰长      堰长  $l_w$  是指弓形降液管的弦长，根据液体负荷及溢流形式而定。对于单溢流，一般  $l_w$  为  $(0.6—0.8) D$ ，其中  $D$  为塔径。

$$\text{取堰长 } l_w = 0.7 D = 0.7 \times 1.2 = 0.84 \text{ m}$$

堰高      为了保证塔板上有一定的液层，降液管上端必须超出塔板板面一

定高度，这一高度即为堰高，以  $h_w$  表示。板上液层高度  $h_L$  为 堰高  $h_w$  与堰上

液层高度  $h_{ow}$  之和，即： $h_w = h_L - h_{ow}$

堰上液层高度可由弗朗西斯经验公式计算，即

$$h_{ow} = \frac{2.84}{1000} E \left( \frac{L_h}{l_w} \right)^{2/3}$$

塔内液体流量： $L_h = L_2 \times 3600 = 5.404 \times 10^{-3} \times 3600 = 19.454 \text{ m}^3 / \text{h}$

流体收缩系数  $E$  一般情况下可取 1，所引起的误差不大。

$$h_{ow} = \frac{2.84}{1000} \times 1 \times \left( \frac{19.454}{0.84} \right)^{2/3} = 0.023 \text{ m}$$

$$h_w = h_L - h_{ow} = 0.07 - 0.023 = 0.047 \text{ m}$$

圆整到 0.05m

实际上  $h_L = 0.05 + 0.023 = 0.073 \text{ m}$

#### b、降液管底隙高度 $h_o$

确定降液管底隙高度  $h_o$  的原则是：保证液体流经此处的阻力不太大，同

时要有良好的液封。一般按下式计算，即： $h_o = \frac{L_2}{l_w u_o}$

$u_o$  为液体通过降液管底隙时的流速。根据经验一般可取  $u_o = 0.07 - 0.25$ 。

本设计取  $u_o = 0.15$

$$h_o = \frac{5.404 \times 10^{-3}}{0.84 \times 0.15} = 0.043 \text{ m}$$

#### c、液体在降液管中的停留时间 $\theta$

$$\theta = \frac{A_f \cdot H_T}{L_2} \quad A_f \text{ — 降液管的面积}$$

由  $\frac{l_w}{D} = \frac{0.84}{1.2} = 0.7$  在《化工工艺设计手册》上册 2—191, 10—33 表查

得： $\frac{A_f}{A_T} = 0.0878$        $\frac{W_d}{D} = 0.1430$        $W_d$  — 弓形降液管的宽度

$$A_f = 0.0878 \times A_T = 0.0878 \times 1.1304 = 0.0992 \text{ m}^2$$

$$W_d = 0.1430 \times 1.2 = 0.1716 \text{ m}$$

$$\theta = \frac{A_f \cdot H_T}{L_2} = \frac{0.0992 \times 0.4}{5.404 \times 10^{-3}} = 7.343 > 5s$$

所以降液管尺寸适用。

#### 6.2.2.2.2 塔板布置

塔板有整块式和分块式两种。直径在 800mm 以内的小塔采用整块式塔板，直径在 900mm 以上的大塔，通常采用分块式塔板，以便通过人孔装拆塔板。

本设计采用分块式塔板，分为 3 块。

#### 6.2.2.2.3 浮阀的数目与排列

浮阀塔的操作性能以板上所有浮阀处于全开时的情况最好，这时塔板的压强降及板上液体的泄露都比较小而操作弹性较大。浮阀的开度与阀孔处气相的动压有关，而动压的大小取决于气体的速度和密度。

阀孔动能因子  $F_0$  一般取 9—12，本设计取  $F_0 = 10$

$$\text{阀孔气速 } u_0 = \frac{F_0}{\sqrt{\rho_v}} = \frac{10}{\sqrt{10.17}} = 3.136 \text{ m/s}$$

由《化工工艺设计手册》查得：

阀孔数：

$$N = \frac{V_2}{\frac{\pi}{4} u_0 d_0^2} = \frac{0.458}{\frac{\pi}{4} \times 3.136 \times 0.039^2} = 123 \text{ 个}$$

$d_0$ —阀孔直径 取  $d_0 = 0.039\text{m}$

$$\text{鼓泡区面积 } A_a = 2(x\sqrt{R^2 - x^2} + \frac{\pi}{180} R^2 \sin^{-1} \frac{x}{R})$$

无效区宽度  $W_c$  取 0.05m 破沫区宽度  $W_s$  取 0.1m

$$x = \frac{D}{2} - (W_d + W_s) = \frac{1.2}{2} - (0.1716 + 0.1) = 0.3284 \text{ m}$$

$$R = \frac{D}{2} - W_c = \frac{1.2}{2} - 0.05 = 0.55 \text{ m}$$

$$A_a = 2(0.3284 \times \sqrt{0.55^2 - 0.3284^2} + \frac{\pi}{180} \times 0.55^2 \sin^{-1} \frac{0.3284}{0.55}) = 0.6767 \text{ m}^2$$

$$t = \frac{A_a}{Nt} = \frac{0.6767}{123 \times 0.075} = 0.0734 \text{ m}$$

阀孔采用等腰三角叉排形式，同一排孔间距为 75mm 相邻两排孔间距为 60mm.

$$\text{开孔率} = \frac{\text{空塔气速}}{\text{阀孔气速}} = \frac{0.4052}{3.136} \times 100\% = 12.9\%$$

常压塔的开孔率在 10—14% 之间，所以满足要求。

#### 6.2.2.2.4 浮阀塔板的流体力学验算

##### A、气体通过浮阀塔板的压降

$$h_p = h_c + h_l + h_\sigma$$

##### a、干板压降 $h_c$

$$h_c = 19.9 \frac{u_0^{0.175}}{\rho_L} \quad (\text{阀全开前}) \quad (u_0 \leq u_{0c})$$

$$h_c = 5.34 \frac{u_0^2 \rho_V}{2 \rho_L g} \quad (\text{阀全开后}) \quad (u_0 \geq u_{0c})$$

将二式联立解得： $u_{0c} = 2.947 \text{ m/s} < 3.136 \text{ m/s}$

$$h_c = 5.34 \frac{u_0^2 \rho_V}{2 \rho_L g} = 5.34 \times \frac{10.17 \times 3.136^2}{2 \times 876.31 \times 9.81} = 0.03106 \text{ m}$$

##### b、板上液层阻力 $h_l$

$$h_l = \varepsilon_0 h_L \quad \varepsilon_0 \text{ 为充气因数取 } 0.5$$

$$h_l = 0.5 h_L = 0.5 \times 0.073 = 0.0365 \text{ m}$$

##### c、液体表面张力所造成的阻力 $h_\sigma$

$$h_\sigma = \frac{2\sigma}{\rho_L g} = \frac{2 \times 22.153}{876.31 \times 9.81} = 0.00515 \text{ m}$$

$$h_p = h_c + h_l + h_\sigma = 0.03106 + 0.0365 + 0.00515 = 0.07271 \text{ m}$$

$$\Delta p = \rho_L g h_p = 876.31 \times 9.81 \times 0.07271 = 625.06 \text{ p}_a = 63.72 \text{ mm 水柱}$$

##### B、液泛（淹塔）

为使液体能由上一层塔板稳定地流入下一层塔板，降液管内必须维持有

一定高度的液柱。由伯努利方程可得：

$$H_d = h_p + h_L + h_d$$

$h_p$ —上升气体通过一层塔板的压降所相当的液柱的高度， m

$h_L$ —板上液层高度， m 此处忽略了板上液面落差并认为降液管出口液体中不含气泡。

$h_d$ —液体流过降液管的压降所相当的液柱的高度， m

塔板不设进口堰：

$$h_d = 0.153 \left( \frac{L_2}{l_w h_0} \right)^2 = 0.153 \times (u_0')^2 = 0.153 \times 0.08^2 = 0.00098 \text{ m}$$

$$H_d = h_p + h_L + h_d = 0.07271 + 0.073 + 0.00098 = 0.1467 \text{ m}$$

为了防止液泛，应保证降液管中泡沫液体总高度不能超过上层塔板的出口堰。为此，在设计中令：

$$H_d \leq \Phi(H_T + h_w)$$

$\Phi$ —系数，是考虑到降液管内液体充气及安全操作两种因数的校正系数。对于一般的物系， $\Phi$ 取 0.5；对于发泡严重的物系，取 0.3—0.4；对于不易发泡的物系，取 0.6—0.7。

在这里取 0.5

$$\Phi(H_T + h_w) = 0.5 \times (0.4 + 0.05) = 0.225$$

$H_d = 0.1467 < 0.225$ ，故满足要求。

### C、雾沫夹带

雾沫夹带是指板上液体被上升气体带入上一层塔板的现象。过多的雾沫夹带将导致塔板效率严重下降。为了保证板式塔能维持正常的操作效果，应使每千克上升气体夹带到上一层塔板的液体量不超过 0.1kg，即控制雾沫夹带量  $e_v < 0.1 \text{ kg(液) / kg(气)}$ 。

影响雾沫夹带量的因数很多，最主要的是空塔气速和塔板间距。对于浮阀塔板上雾沫夹带量的计算，迄今上无适用于一般工业的确切公式。通常是间接地用操作时的空塔气速与发生液泛时的空塔气速的比值作为估算雾沫夹带量大小的指标。此比值称为泛点百分率，或称泛点率。

在下列泛点率数值范围内，一般可保证雾沫夹带量达到规定的指标：

大塔 泛点率 <80%

直径 0.9m 以下大塔 泛点率 <70%

减压塔 泛点率 <75%

泛点率可按下面的经验公式计算，即：

$$\text{泛点率} = \frac{V_2 \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} + 1.36 L_2 Z_L}{K C_F A_b} \times 100\%$$

$$\text{泛点率} = \frac{V_2 \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}}}{0.78 K C_F A_T} \times 100\%$$

$Z_L$ —板上液体流经长度， m

$$Z_L = D - 2W_d = 1.2 - 2 \times 0.1716 = 0.8568 \text{ m}$$

$A_b$ —板上液流面积

$$A_b = A_T - 2A_f = 1.1304 - 2 \times 0.0992 = 0.932 \text{ m}^2$$

$C_F$ —泛点负荷系数，可由《化工工艺设计手册》 2—206 查得

$$\rho_V = 10.17 \text{ kg/m}^3 \quad H_T = 0.4 \text{ m} \quad \text{查得 } C_F = 0.122$$

$K$ —物性系数，正常系统，无泡沫，  $K = 1.0$

$$\text{泛点率} = \frac{0.458 \times \sqrt{\frac{10.17}{876031 - 10.17}} + 1.36 \times 5.404 \times 10^{-3} \times 0.8568}{1.0 \times 0.122 \times 0.932} \times 100\%$$

$$= 49.2 \%$$

$$\text{泛点率} = \frac{0.458 \times \sqrt{\frac{10.17}{876.31 - 10.17}}}{0.78 \times 1.0 \times 0.122 \times 1.1304} \times 100\% = 46.14 \%$$

均小于 80%

雾沫夹带量能够满足要求。

#### D 、漏液

当上升气体流速减少，致使气体通过阀孔的动压不足以阻止板上液体经

阀孔下流时，便会出现漏液现象。液体经阀孔向下泄露会使塔板效率严重下降。正常操作时，漏液量应不大于液体流量的 10%。经验表明，当阀孔动能因数  $F_0 = 5 \sim 6$  时，漏液量常接近 10%，故  $F_0 = 5 \sim 6$  作为控制漏液量的操作下限。

前已取  $F_0 = 10$ ，故满足要求。

#### 6.2.2.2.5 浮阀塔板的负荷性能图

按前述确定了塔板的工艺尺寸和流体力学验算之后，便可确认所设计的塔板能在任务规定的气、液负荷下正常操作。此时，还有必要进一步揭示该塔板的操作性能，即求出维持该塔板正常操作所允许的气、液负荷波动范围。这个范围通常以塔板负荷性能图的形式表示。

影响板式塔操作状态和分离效果的主要因素包括物料性质、气液负荷及塔板结构尺寸等。在系统物性、塔板结构尺寸已确定的条件下，要维持塔的正常操作，必须把气液负荷限制在一定范围内。在以  $V_s$ 、 $L_s$  分别为纵、横轴的直角坐标系中，标绘各种界限条件下的  $V_s - L_s$  关系曲线，从而得到允许的负荷波动范围图形。这个图形即称为塔板的负荷性能图。

负荷性能图对于检验塔板设计的是否合理及了解塔的操作稳定、增产的潜力及减负荷运转的可能性，都有一定的指导意义。

##### a、雾沫夹带上限线 AA'

雾沫夹带上限线表示雾沫夹带量  $e_v < 0.1 \text{kg (液) / kg (气)}$  时的  $V_s - L_s$  关系，塔板的适宜操作区应在此线以下，否则将因为过多的雾沫夹带而使板效率严重下降。此线可根据泛点率公式求出，即：

取泛点率为 80% 作为上限，则：

$$V_s \frac{\sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v}} + 1.36 L_s Z_L}{K C_F A_b} = 80\%$$

$$\frac{V_s \times \sqrt{\frac{10.17}{876.31 - 10.17}} + 1.36 \times L_s \times 0.8568}{1.0 \times 0.122 \times 0.932} = 80\%$$

$$V_s = 0.84 - 10.75 L_s$$

计算结果列表表 6-9  
表 6-9 :

$L_s$	0.002	0.005	0.008	0.009	0.01
$V_s$	0.818	0.786	0.754	0.743	0.732

b、液泛线 BB'

液泛线表示降液管内泡沫层达到最大允许值时的  $V_s - L_s$  关系，塔板的适宜操作区也应在此线以下，否则将可能发生液泛现象，破坏塔的正常操作。

液泛线可由下式得到：

$$aV_s^2 = b - cL_s^2 - dL_s^{2/3}$$

$$a = 1.91 \times 10^5 \times \frac{\rho_v}{\rho_L N^2} = 1.91 \times 10^5 \times \frac{10.17}{876.31 \times 123^2} = 0.1465$$

$$b = \Phi H_T + (\Phi - 1 - \epsilon_0) h_w = 0.5 \times 0.4 + (0.5 - 1 - 0.5) \times 0.05 = 0.15$$

$$c = \frac{0.153}{l_w^2 h_0^2} = \frac{0.153}{0.84^2 \times 0.0804^2} = 33.54$$

$$d = (1 + \epsilon_0) E (0.667) \frac{1}{l_w^{2/3}} = (1 + 0.5) \times 1 \times 0.667 \times \frac{1}{0.84^{2/3}} = 1.124$$

$$0.1465 V_s^2 = 0.15 - 33.54 L_s^2 - 1.124 L_s^{2/3}$$

$$V_s^2 = 1.024 - 228.942 L_s^2 - 7.672 L_s^{2/3}$$

计算结果列表表 6-10  
表 6-10 :

$L_s$	0.002	0.005	0.008	0.009	0.01
$V_s$	0.9013	0.891	0.838	0.821	0.803

c、液相负荷上限线 CD

液相负荷上限线又称为降液管超负荷线。此线反映对于液体在降液管内停留时间的起码要求。对于尺寸已经确定的降液管，若液体流量超过某一限度，使液体在降液管内的停留时间过短，则其中的气泡来不及放出就进入下层塔板，造成气相的返混，降低塔板效率。

$$\text{液体在降液管内的停留时间为： } \theta = \frac{A_f \cdot H_T}{L_s}$$

$\theta$  不应小于 2~3s, 即按  $\theta = 5\text{s}$  计算, 则:

$$L_s = \frac{A_f \cdot H_T}{5} = \frac{0.0992 \times 0.4}{5} = 0.00796$$

#### d、漏液线 DE (气相负荷下限线)

漏液线又叫气相负荷下限线, 此线表明不发生严重漏液现象的最低气体负荷, 是一条平行于横轴的直线。塔板的适宜操作区应在此线的上方。

前已述及, 对于  $F_1$  型重阀, 当阀孔动能因数  $F_0 = 5 \sim 6$  时, 泄漏量接近 10%, 这可作为确定气相负荷下限值的依据。即按  $F_0 = u_0 \sqrt{\rho_v} = 5$  计算, 则:

$$u_0 = \frac{5}{\sqrt{\rho_v}}$$

$$\text{由公式： } V_s = \frac{\pi}{4} d_0^2 N u_0$$

$$\text{可得： } V_s = \frac{\pi}{4} d_0^2 N \frac{5}{\sqrt{\rho_v}} = \frac{\pi}{4} \times 0.039^2 \times 123 \times \frac{5}{\sqrt{10.17}} = 0.2302 \text{ m}^3 / \text{s}$$

#### e、液相负荷下限线 EE'

对于平堰, 一般取堰上液层高度  $h_{ow} = 0.006 \text{ m}$  作为液相负荷下限条件, 低于此限时, 便不能保证板上液流的均匀分布, 降低气液接触效果。根据公式:

$$h_{ow} = \frac{2.84}{1000} E \left( \frac{3600 L_s}{l_w} \right)^{2/3}$$

$$0.006 = \frac{2.84}{1000} \times 1 \times \left( \frac{3600 L_s}{0.84} \right)^{2/3}$$

$$L_s = 0.00072 \text{ m}^3 / \text{s}$$

在负荷性能图上, 由上述 AA'、BB'、CD、DE、EE' 所包围的阴影区域, 应是所设计的塔板用于处理指定物系时的适宜操作区。在此区域内, 塔板上的流体力学状况是正常的, 但该区域内各点处的板效率并不完全相同。代表塔的预定气、液负荷的设计点 P 如能落在该区域内的适中的位置, 则可

望稳定良好的操作效果。如果操作点紧靠某一条边界线，则当负荷稍有波动时便会使效率急剧下降，甚至完全破坏塔的操作。

通常把气相负荷上、下限的比值称为塔板的操作弹性系数，简称弹性。

浮阀塔的操作弹性一般为 3 ~ 4。

在某些精馏操作中，当负荷波动时，液、气流量之比维持大体不变，故可在负荷性能图上以过原点 O 及设计点 P 的直线表示塔内气、液负荷变化的对应关系。在这种情况下，塔的气相负荷上、下限要根据此直线 OP 与适宜操作区边界线的上下交点来确定。

负荷性能图见附录。

由负荷性能图可得： $(V_s)_{\max} = 0.754$        $(V_s)_{\min} = 0.23$

$$\text{操作弹性} = \frac{(V_s)_{\max}}{(V_s)_{\min}} = \frac{0.754}{0.23} = 3.24$$

## 第七章 塔及其附属设备的计算与选型

### 7.1 塔顶冷凝器的设计与选型

因为被冷凝的气相介质的饱和蒸汽压不是很高，且腐蚀性不严重，冷凝膜系数也不高，所以选用管壳式换热器中的固定管板式卧式换热器。

具体的说明：

- (1) 冷凝量相同，用相同型号冷凝器时，卧式壳程冷凝膜传热系数比立式管内或管外的膜传热系数高数倍。
- (2) 在壳程冷凝时，饱和气体的压力降比管程小。
- (3) 冷却水走管内便于清除水垢，且水走管内容易保持较高流速，这样对于降低水垢的生成速度与提高水膜的传热系数都有好处。

虽然浮头式有壳体和管束的温度不受限制，管束便于更换，壳程可以用机械法清除等优点，但其造价高且结构复杂，同时固定管板式具有结构简单造价低的优点，故选用固定管板式卧式冷凝器（全凝器）。

冷却介质为 10℃ 水，升温 10℃，出口温度为 20℃，冷却水走管程，物料走壳程。

物料蒸汽进口温度为 26℃，回流露点温度为 25.68℃。

冷凝器热负荷前已算出  $Q_c = 5.9671 \times 10^6 \text{ kJ/h}$ ， $q_{mc} = 1.42754 \times 10^5 \text{ kg/h}$

$$\Delta t_m = \frac{(25.68 - 10) - (26 - 20)}{\ln \frac{25.68 - 10}{26 - 20}} = 10.08$$

取总传热系数为： $K = 500 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}) = 2090 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$

$$\text{传热面积为：} A = \frac{Q_c}{K \Delta t_m} = \frac{5.9671 \times 10^6}{2090 \times 10.08} = 283.24 \text{ m}^2$$

根据传热面积选择设备型号：G1000 -6-350

碳钢标准图号为：JB1145-71-1-08

公称直径：1000mm

管程数：管子数：750个 管长 6000mm 公称压力：6 公斤/厘米<sup>2</sup>

## 7.2 塔底再沸器的设计与选型

塔底物体粘度值较大，且不易受热分解清洁介质，管程和壳程温差大于 30 所以可以用立式热虹吸式再沸器。其优点：

- (1) 占地面积小
- (2) 连接管线长
- (3) 管程流体不易结垢
- (4) 传热面积较小时，再沸器的金属耗量最低
- (5) 在加热段的停留时间短
- (6) 出塔产品的缓冲容积较大，流率稳定性较高

故采用固定管板式热虹吸式再沸器。

加热介质为：90 热水      出口温度为：75

物料进口温度为 52      出口温度为：80.85

热水走管程，物料走壳程。

$$Q_r = 5.86359 \times 10^6 \text{ kJ / h}$$

$$\Delta t_m = \frac{(75 - 52) - (90 - 80.85)}{\ln \frac{75 - 52}{90 - 80.85}} = 15.026$$

取总传热系数为：  $K = 600 \text{ kcal / (m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{C)} = 2508 \text{ kJ / (m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{C)}$

$$\text{传热面积： } A = \frac{Q_r}{K \Delta t_m} = \frac{5.86359 \times 10^6}{2508 \times 15.026} = 155.6 \text{ m}^2$$

根据传热面积选择设备型号： GCH1400-6-160

碳钢标准图号为 :JB1146-71-1-04

公称直径： 1400mm

管程数：      管子数： 711 个      管长 2000mm 公称压力： 6 公斤 / 厘米<sup>2</sup>

## 7.3 泵的选型与计算

本设计采用 Y 型卧式离心油泵。

- (1) 回流泵

$$\bar{M} \approx M_{\text{氯乙烯}} = 62.5 \text{ kg / kmol} \quad \bar{\rho} \approx \rho_{\text{氯乙烯}} = 894.2 \text{ kg / m}^3$$

$$L = RD = 0.8388 \times 170 = 142.6 \text{ kmol / h}$$

$$q_v = \frac{L \bar{M}}{\bar{\rho}} = \frac{142.6 \times 62.5}{894.2} = 9.967 \text{ m}^3 / \text{h}$$

为了保证安全通常取  $q_v$  的 1.1 倍, 则  $1.1q_v = 1.1 \times 9.967 = 10.963 \text{ m}^3 / \text{h}$

泵型号: 50Y-60A

流量:  $11.2 \text{ m}^3 / \text{h}$

扬程: 53m

转数: 2950r/min

效率: 35%

轴功率: 4.68KW

电机功率: 7.5KW

## (2) 进料泵

进料温度: 307.42K

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \sum M_i x_i = 26.038 \times 7.6 \times 10^{-6} + 62.499 \times 0.9784 + 44.054 \times 5.757 \times 10^{-4} \\ &\quad + 98.96 \times 5.382 \times 10^{-3} + 18.015 \times 0.0136 \\ &= 61.952 \text{ kg / kmol} \end{aligned}$$

密度如表 7-1

表 7-1:

组分	乙炔	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\rho$ (kg / m <sup>3</sup> )	302.5	886.3	758.75	1232.02	994.21

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_L &= \sum \rho_{iF} x_i = 302.5 \times 7.6 \times 10^{-6} + 886.3 \times 0.9784 + 758.75 \times 5.757 \times 10^{-4} \\ &\quad + 1232.02 \times 5.382 \times 10^{-3} + 994.21 \times 0.0136 \\ &= 887.75 \text{ kg / m}^3 \end{aligned}$$

$$q_v = \frac{F \bar{M}}{\bar{\rho}_L} = \frac{175.5148 \times 61.952}{887.75} = 12.25 \text{ m}^3 / \text{h}$$

为了保证安全通常取  $q_v$  的 1.1 倍, 则  $1.1q_v = 1.1 \times 12.25 = 13.48 \text{ m}^3 / \text{h}$

泵型号: 50Y-60A

流量:  $14.4 \text{ m}^3 / \text{h}$

扬程: 49m

转数: 2950r/min

效率: 37%

轴功率: 5.2KW

电机功率: 7.5KW

## (3) 塔釜液泵

塔釜温度：354K

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \sum M_i x_i = 62.499 \times 0.3144 + 44.054 \times 0.01878 + 98.96 \times 0.1712895 \\ &\quad + 18.015 \times 0.4328386 \\ &= 45.23 \text{ kg / kmol}\end{aligned}$$

密度如表 7-2

表 7-2 :

组分	氯乙烯	乙醛	二氯乙烷	水
$\rho$ ( kg / m <sup>3</sup> )	792.7	691	1163	971.8

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_L &= \sum \rho_{iw} x_i = 792.7 \times 0.3144 + 691 \times 0.01878 + 1163 \times 0.1712895 \\ &\quad + 971.8 \times 0.4328386 \\ &= 882.04 \text{ kg / m}^3\end{aligned}$$

$$q_v = \frac{W \bar{M}}{\bar{\rho}_L} = \frac{5.5148 \times 45.23}{882.04} = 0.283 \text{ m}^3 / \text{h}$$

为了保证安全通常取  $q_v$  的 1.1 倍, 则  $1.1q_v = 1.1 \times 0.283 = 0.311 \text{ m}^3 / \text{h}$

泵型号：40Y-40x2B

流量：2.16 m<sup>3</sup> / h

扬程：65m

转数：2950r/min

效率：17 %

轴功率：2.25KW

电机功率：4.0KW

## 7.4 主要接管

## (1) 塔顶蒸汽出口管

D =

$$\bar{M} \approx M_{\text{氯乙烯}} = 62.5 \text{ kg / kmol}$$

$$\rho_{DV} = \frac{P_D \bar{M}}{RT_D} = \frac{4 \times 101.325 \times 62.5}{8.314 \times 298.83} = 10.196 \text{ kg / m}^3$$

出口气体体积流量：

$$q_v = \frac{(R+1) \cdot D \cdot \overline{M}}{3600 \times \rho_{DV}} = \frac{(0.8388+1) \times 170 \times 62.5}{3600 \times 10.196} = 0.5323 \text{ m}^3/\text{s}$$

取流速  $u = 10 \text{ m/s}$

$$D_{\text{出}} = \sqrt{\frac{q_v}{\frac{\pi}{4}u}} = \sqrt{\frac{0.5323}{\frac{\pi}{4} \times 10}} = 0.26 \text{ m} = 260 \text{ mm}$$

无缝钢管：325×8mm 标准号：GB8163-87

公称直径：300mm

### (2) 回流管径

$$q_v = \frac{\overline{LM}}{\rho} = \frac{142.6 \times 62.5}{894.2} = 9.967 \text{ m}^3/\text{h} = 2.7686 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

取流速  $u = 1 \text{ m/s}$

$$D_R = \sqrt{\frac{q_v}{\frac{\pi}{4}u}} = \sqrt{\frac{2.7686 \times 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} \times 1}} = 0.0594 \text{ m} = 59.4 \text{ mm}$$

查得无缝钢管标准系列选取：76×4mm 公称直径：70mm

### (3) 加料管径

$$q_v = \frac{FM}{\rho_L} = \frac{175.5148 \times 61.952}{887.75} = 12.25 \text{ m}^3/\text{h} = 3.403 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

取流速  $u = 1 \text{ m/s}$

$$D = \sqrt{\frac{q_v}{\frac{\pi}{4}u}} = \sqrt{\frac{3.403 \times 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} \times 1}} = 0.06584 \text{ m} = 65.8 \text{ mm}$$

查得无缝钢管标准系列选取：76×4mm 公称直径：70mm

### (4) 塔釜出料管径

$$q_v = \frac{\overline{LM}}{\rho_L} = \frac{318.11 \times 45.23}{882.04} = 0.0045312 \text{ m}^3/\text{s} = 4.5312 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

取流速  $u = 1 \text{ m/s}$

$$D = \sqrt{\frac{q_v}{\frac{\pi}{4}u}} = \sqrt{\frac{4.5312 \times 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} \times 1}} = 0.076 \text{ m} = 76 \text{ mm}$$

查得无缝钢管标准系列选取： 89×4mm      公称直径： 80mm

(5) 塔釜进气管径

塔釜温度： 354K

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \sum M_i x_i = 62.499 \times 0.3144 + 44.054 \times 0.01878 + 98.96 \times 0.1712895 \\ &\quad + 18.015 \times 0.4328386 \\ &= 45.23 \text{ kg / kmol}\end{aligned}$$

$$\rho_{wv} = \frac{P_w \bar{M}}{RT_w} = \frac{5.3 \times 101.325 \times 45.23}{8.314 \times 354} = 8.253 \text{ kg / m}^3$$

$$q_v = \frac{(L - W) \cdot \bar{M}}{3600 \times \rho_{Dv}} = \frac{(318.11 - 5.5148) \times 45.23}{3600 \times 8.253} = 0.4759 \text{ m}^3 / \text{s}$$

取流速  $u = 10 \text{ m / s}$

$$D = \sqrt{\frac{q_v}{\frac{\pi}{4} u}} = \sqrt{\frac{0.4759}{\frac{\pi}{4} \times 10}} = 0.246 \text{ m} = 246 \text{ mm}$$

无缝钢管： 273×8mm      标准号： GB8163-87

公称直径： 250mm

## 7.5 塔体结构

(1) 塔顶空间： 取  $H_b = 1000 \text{ mm}$

(2) 塔底空间： 取  $H_B = 1500 \text{ mm}$

(3) 人孔： 第七、八块板间设人孔一个，间距为 700mm塔顶设人孔一个，裙座设人孔一个，共三个人孔，人孔直径为 450mm

(4) 塔高（不包括封头和裙座）

$$\begin{aligned}H &= (15 - 1 - 1) \times H_T + H_b + H_B + H_R \\ &= 13 \times 400 + 1000 + 1500 + 700 \\ &= 8400 \text{ mm}\end{aligned}$$

## 浮阀塔精馏段和提馏段设计结果

项目	精馏段	提馏段
塔径 $D$	1200mm	1200mm
塔板间距 $H_T$	400mm	400mm
塔板形式	单流型	单流型
空塔气速	0.4246 m / s	0.4052 m / s
堰长 $l_w$	0.84m	0.84m
外堰高 $h_w$	0.06m	0.05m
板上清液层高 $h_L$	0.075m	0.073m
降液管底与板距 $h_o$	0.041m	0.043m
浮阀数 $N$	135	123
浮阀孔径 $d_o$	0.039m	0.039m
阀孔间距	75mm	75mm
液体在降液管中停留时间	14.41s	7.343s
塔板形式	分块式 3块	分块式 3块
阀孔排列方式	等腰三角形叉排	等腰三角形叉排
降液管内清液层高度 $H_d$	0.1472m	0.1467m
泛点率	51.33 %	49.2 %
塔板压降	0.07124m	0.07271m
操作弹性	3.69	3.24

## 第八章 安全与环保

### 8.1 电石法 PVC 生产需要注意的问题

电石是生产 PVC 的重要原料，电石的用途中有 65 % 用于 PVC 生产。在 20 世纪 60 年代初，世界电石总产量达到 1000 万吨。这一时期是世界电石生产的极盛时期，以后由于生产醋酸、醋酸乙烯和聚氯乙烯等产品的原料路线由乙炔转为乙烯，使电石的生产迅速下降。70 年代初期出现了世界电石生产的低潮。近年来，由于乙烯与乙炔相比反应活性差，且必须采用大型设备，所以人们对于乙炔化学及电石生产又开始重新认识。

从 2002 年开始，电石增长幅度已远远超过 PVC 的增长速度。而电石行业又是高耗能、高污染产业，每年生产 1 吨电石平均综合电耗约为 3450kw/h，并排放大量烟气，大部分电石炉粉尘严重超标。据不完全统计，2003 年我国的电石年生产能力已达 700 万吨，产量达到 530 万吨，规模和产量均居世界第一。从长远的经济效益来看，今后电石乙炔能否与石油乙烯并存，关键在于电石乙炔的成本必须大幅度地降低。为此，许多国家都在寻找制取电石乙炔的新工艺流程，并对电石生产的炉气、排出物以及电石渣进行有效利用。但在电石新的应用领域还没有开发之前，电石将会严重过剩。

### 8.2 电石原料的管理

电石本身不燃烧，但电石遇水或受潮湿空气作用即放出乙炔气体，与空气混合能形成爆炸性混合物。倘若室内或容器内的水渗入电石中就可以放出大量的乙炔气体，同时放出大量热量，因电石中含有硫化物、磷化物，因此遇水反应生成的粗乙炔气中含有硫化氢和磷化氢均为有毒气体，且磷化氢在空气中极易自燃，会同时使粗乙炔气燃烧和爆炸。另外，乙炔是一种窒息剂。容器受损时，由于降低有限区域内空气中氧含量，可能引起窒息。通过电石的化学性质可以看出，因受地域、气候等方面的影响，给电石管理与使用带来许多困难。通常使

用的电石有散装电石、袋装电石及箱装电石。电石应存放在专用的仓库或防雨棚内，仓库内应保持干燥，通风良好，不受水淹淋。在运输与装卸中应轻搬轻放，且运输工具必须有防雨防水设备。

### 8.3 节能降耗，加强环保治理

降低制冷系统的动能消耗，另外冷冻盐水的设备管道的冷保温也很重要，保温正常时其表面温度不得低于周围介质的露点温度，其冷损失控制在 20%左右，而不正常时，其表面温度太低，以至结霜，使冷损失可能达 100-260%。冷冻水在满足工艺控制要求的前提下，尽量提高冷冻盐水的供应温度，控制冷冻盐水的供水与回收温度在  $t \pm 3$  范围内。工业冷却水尽量多次循环使用，并加强循环回收，如预热器、转化器、精馏塔循环及用水系统。

合成反应是强放热反应，需要用冷剂，这种冷剂吸热后，可用预热器和各塔釜给热，混合后的石墨冷却器两组，也是减少制冷时的消耗，另外为了节省费用，可在总管上先设置一个脱钢冷却器，而后只需采取一个石墨冷却器

在PVC生产中，为了进一步加强环保治理，做到节能降耗，减少“三废”排放，目前国内许多生产厂家不断通过改进工艺、回收再利用生产中的部分能源来达到目的。譬如，在乙炔工序，乙炔发生器溢流液经过初次沉淀除去砂铁等杂质后，送压滤装置压滤得到的电石渣作为建筑材料出售；滤液则排至废水槽经泵送入发生器，回收利用。这样一方面避免废水、废渣排放造成的环境污染，另一方面也节约冷却水的用量。又如，许多生产厂家采用全过程自动化控制系统，对生产工艺进行监控。这不仅使各工序能更加平稳易控，达到高效安全生产，而且从很大程度上减轻了操作人员的劳动强度。

PVC是目前世界上五大通用塑料品种之一，其塑料制品广泛地应用于工业、农业、交通运输、国防、公用民用建筑及人民生活等各个方面。PVC分子量的 56.8% 是制碱工业必然伴生的副产物氯气，不仅原料来源丰富，而且也是发展氯碱工业平衡氯气很重要的产品之一。因此，正确面对 PVC 行业的形势，从生产工艺入手，通过加强环保治理、实施节能降耗的措施，不断地提高产品质量是有利于国内采用电石法 PVC 生产工艺厂家生存发展的。

## 附录

### 1. 符号说明

$A_a$  — 鼓泡区面积

$A_T$  — 塔截面积

$C_R, C_W$  — 回流液和塔底产品的比热

$D$  — 塔顶产品流率；塔径

$d_0$  —  $F_1$  型浮阀的孔径

$e$  -- 雾沫夹带量

$F$  — 进料量

$F_0$  — 阀孔动能因子

$h_c$  — 干板压降， $m$ 液柱

$h_d$  — 降液管中清液层的高度

$h_L$  -- 板上液层高度

$h_l$  — 板上液层阻力， $m$ 液柱

$H_T$  — 板间距

$h_p$  — 气体通过塔板时的压降， $m$ 液柱

$h_0$  — 降液管底隙的高度

$h_w$  — 溢流堰高度

$h_{ow}$  — 堰上液层高度

$l_w$  — 溢流堰长

$M$  — 平均分子量

$N$  — 阀孔数

$K$  —安全系数

$P$  —压力

$R_{\min}$  —最小回流比

$R$  —回流比

$T$  —温度

$T_{br}$  —正常沸点的对比温度

$u$  —空塔气速

$u'_0$  —液体通过降液管底隙时的流速

$Q_C$  —冷凝器热负荷

$Q_F$  —进料带入的热量

$Q_R$  —回流带入的热量

$Q_V$  —塔顶蒸汽带出的热量

$Q_r$  —再沸器的热负荷

$W$  —塔釜出料量

$x_D$  —塔顶组成

$x_F$  —进料组成

$x_W$  —塔底组成

$\sigma_m$  —液体表面张力

$\rho_L$  —液相密度

$\rho_V$  —气相密度

$V_s$  —气相流率

$L_s$  —液相流率

$\theta$  —液体在降液管中的停留时间

## 2.主要参考文献

- 【1】 张国民，我国 PVC技术进展、供求分析及发展预测，《塑胶工业》  
No.5,2004,44-48
- 【2】 毕海静，国内聚氯乙烯行业现状及发展方向， 聚氯乙烯， No.9,2005,7-11
- 【3】 薛之化，国内聚氯乙烯生产技术的进展，中国氯碱， No.2,2005.1-5
- 【4】 曹文鑫，西欧 PVC近两年发展概况， 上海氯碱化工信息， No.6,2002,21-22
- 【5】 上海氯碱化工， No.5,2006,31-31
- 【6】 国家医药管理局上海医药设计院编，《化工工艺设计手册》（第二版），  
北京：化工工业出版社， 1996
- 【7】 夏清、陈常贵主编，《化工原理》修订版（上、下），天津大学出版社，  
2005
- 【8】 王国胜主编，《化工原理课程设计》，大连理工大学出版社， 2005
- 【9】 路秀林，王者相等编，《塔设备》，北京：化学工业出版社， 2003
- 【10】 刘家祺主编，《分离过程》，北京：化学工业出版社， 2000
- 【11】 马沛生，《石油化工基础数据手册（续编）》，北京：化学工业出版社，  
1993.3
- 【12】 《化工设备手册》，技术设备（ 2），上海人民出版社， 1975
- 【13】 北京化工大学硕士学位论文， 题目《聚氯乙烯精馏过程的研究》， 作者：  
徐钧，工作单位：锦化化工集团有限公司， 2004.4