第二章 多组分精馏

2.1 概述

2.2 汽液相平衡

2.3 单级精馏计算

2.4 多组份精馏严格计算

2.5 多组份精馏简捷计算

2.6 精馏过程规划

2.3 单级精馏计算

- ☆**2.3.1 多组分泡点计算**
- ☆**2.3.2 多组分露点计算**
- 2.3.3 等温闪蒸计算
- 2.3.4 绝热闪蒸计算

2.3.1 多组分泡点计算

泡点(bubble point) － 给定p(或T)和组成溶液中，刚刚形成第一只气泡的状态。

$$T, p$$

$$y_i$$

$$x_i$$

$$V/F=0$$

泡点计算有两类问题：

1）**已知:** p**和** x_i $\rightarrow$

泡点温度 T_b **和** y_i

2）**已知：** T **和** x_i $\rightarrow$

泡点压力 p_b **和** y_i

相平衡关系 $y_i = K_i x_i$ $i = 1, \cdots, c$ C

归一方程 $\sum_i y_i = 1$ $\sum_i x_i = 1$ 2

相平衡常数式 $K_i = f(T, p, x_i, y_i)$ $i = 1, \cdots, c$ C

方程数 $2C+2$

变　量 x_i, y_i, K_i, T, p $3C+2$

自由度数 = **变量数** − **方程数** = **C**

给定p(或T)和C-1个x_i，则上述方程有唯一解。

涉及非线性方程，需要迭代求解。

泡点温度计算

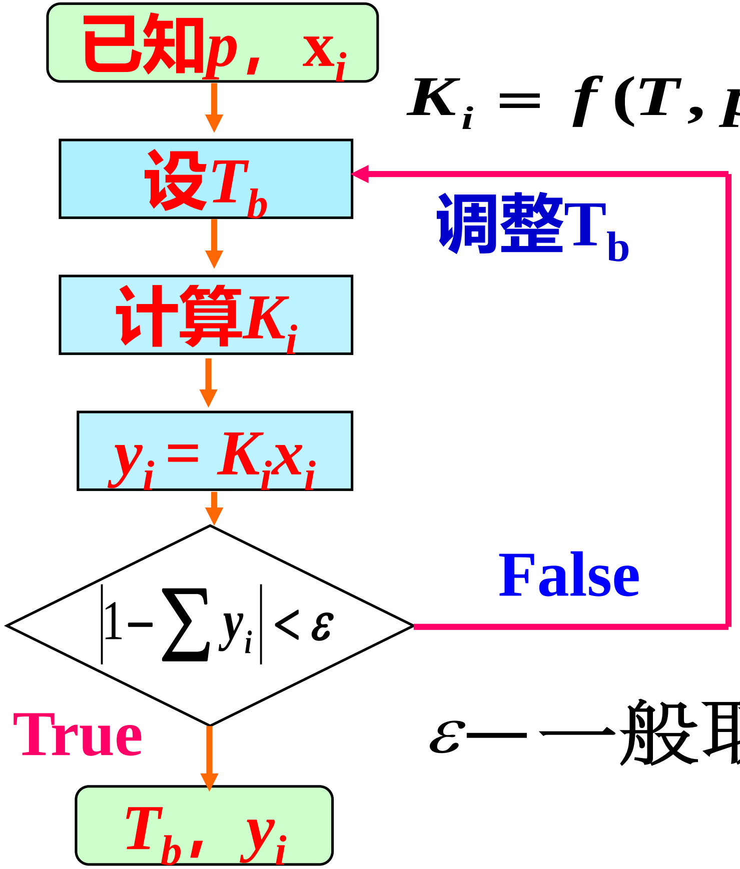
给定p和液相组成[C-1个x_i]，求解泡点温度T_b。

$$\left.\begin{aligned} y_i &= K_i x_i \\ \Sigma y_i &= 1 \end{aligned}\right\} \longrightarrow \boxed{\sum_i K_i x_i = 1} \quad \text{泡点方程}$$

$$K_i = f(T_b, p, x_i, y_i) \qquad \boxed{f(T) = 1 - \sum_i K_i x_i = 0}$$

求解泡点温度时，由于p_i^s与T的非线性关系，**需迭代求解**。对于**非理想系**，还要考虑y_i变化对K_i的影响；这使得准确求解费时费力，需借助计算机。

(1) 理想系



$K_i = f(T, p)$

ε——一般取0.002

泡点方程 $\boxed{\sum_i K_i x_i = 1}$

$$\begin{cases} p-T-K \quad \text{列线图} \\ K_i = \dfrac{p_i^s}{p} \\ K_i = \dfrac{f_i^{\circ}}{f_i^V} \end{cases}$$

若 $\Sigma y_i < 1$，T_b 偏低

若 $\Sigma y_i > 1$，T_b 偏高

(2) 非理想系

$$K_i=\frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}=\frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i^V P}$$

$$f_i^\circ=\varphi_i^s p_i^s \exp\left(\frac{V_i^L}{RT}(p-p_i^s)\right)$$

$$\ln f_i^0 \approx \ln p_i^s = A_i-\frac{B_i}{T+C_i}$$

$\ln K_i$ 与 $1/T$ 近似线性关系!!

程序迭代计算时，T_b自动调整，目标函数的选择对收敛速率影响很大。

- **原**: $G(T)=1-\sum y_i = 1-\sum K_i x_i = 0$
- **令**: $\mathbf{G(1/T)=\ln\sum K_i x_i = 0}$
  - $p<1.5\text{MPa}$，**$G\sim 1/T$线性关系**
  - $p>1.5\text{MPa}$，**可仍采用原目标函数**

牛顿切线法

$p < 1.5\text{MPa}$

$$\boxed{K_i = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V} = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\varphi}_i^V p}}$$

$$f_i^\circ = \varphi_i^s p_i^s \exp\left(\frac{V_i^L}{RT}(p - p_i^s)\right)$$

$\ln K_i \sim 1/T$

$$\ln p_i^s = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}$$

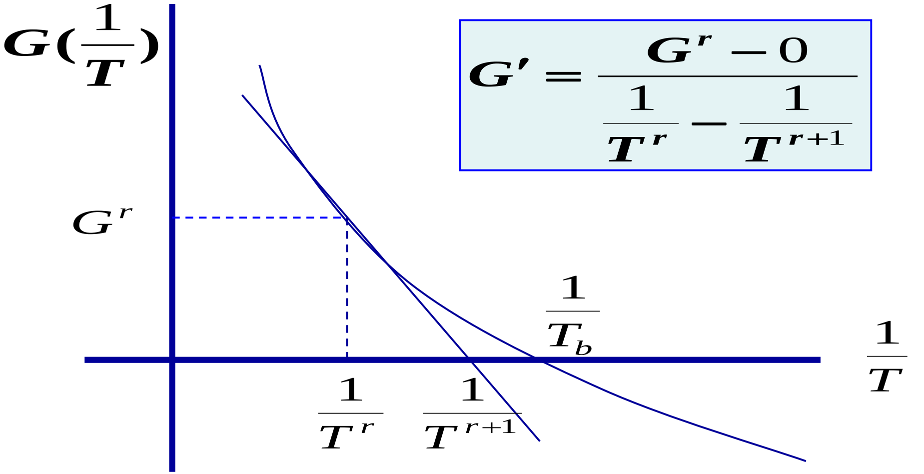
目标函数： $G(1/T) = \ln(\sum K_i x_i) = 0$

泡点温度可用牛顿切线法求解：

$$\frac{1}{T^{(r+1)}} = \frac{1}{T^{(r)}} - \frac{G^{(r)}}{G'^{(r)}}$$

$$\longrightarrow \boxed{T^{(r+1)} = \frac{1}{\left[\frac{1}{T^{(r)}} - \frac{G^{(r)}}{G'^{(r)}}\right]}}$$

$$\boxed{G' = \frac{G^r - 0}{\frac{1}{T^r} - \frac{1}{T^{r+1}}}}$$



非理想系泡点温度计算框图

$$K_i = f(T, p, x_i, y_i)$$

输入p，x

估计初值T_b和y

计算 $K_i = \gamma_i f_i^0 / (\hat{\phi}_i^V p)$

或 $K_i = \dfrac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V}$

计算 $y_i = K_i x_i$

及 $y_i = K_i x_i / \sum K_i x_i$

$G = \ln \sum K_i x_i$

或 $F = 1 - \sum K_i x_i$

$|G| \le \varepsilon$(如0.001)?

False

$$T^{(r+1)} = \frac{1}{\left[\dfrac{1}{T^{(r)}} - \dfrac{G^{(r)}}{G'^{(r)}}\right]}$$

True

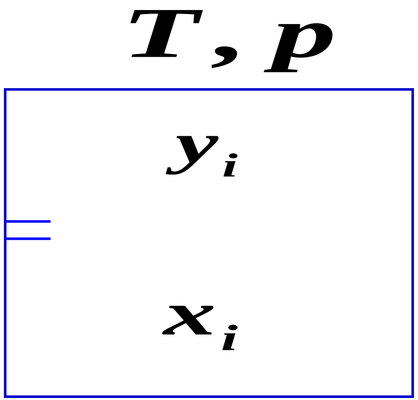
输出计算结果T_b, y

结束

泡点压力计算

给定： T 和液相组成$x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{c-1}$；

计算： 在此T 下，刚开始沸腾的p_b和平衡的y_i。



$V/F=0$

目标函数 $\boxed{f(p)=1-\sum_i K_i x_i=0}$ **泡点方程**

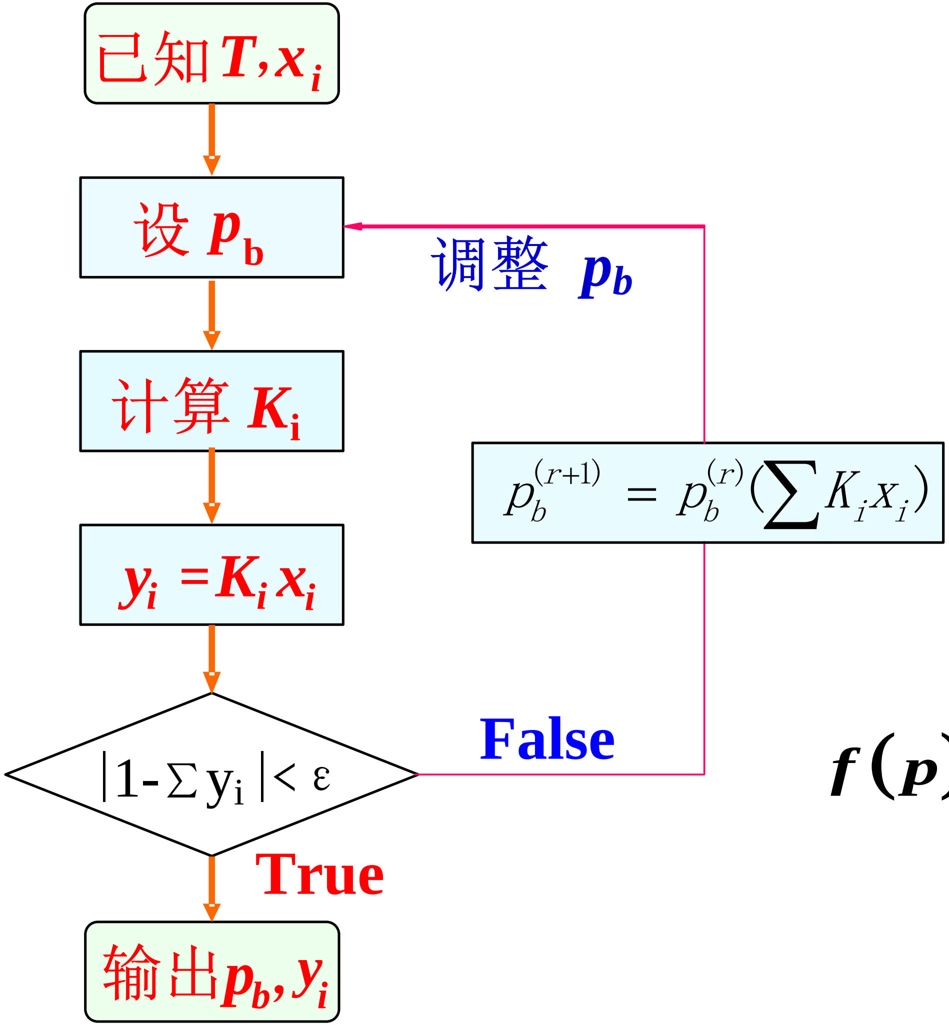
$$K_i=\frac{\gamma_i f_i^\circ}{\hat{\phi}_i^V p}$$

T一定时，$p\uparrow$，$K\downarrow$；$p\downarrow$，$K\uparrow$

p与K_i呈负相关，迭代时可通过下式**自动调整**压力p：

$$\boxed{p_b^{(r+1)}=p_b^{(r)}\sum K_i^{(r)} x_i}$$

(1) 理想系



$$K = f(T, p)$$

$$f(p) = 1 - \sum_{i=1}^{c} K_i x_i = 0$$

泡点方程

$$f(p)=1-\sum_{i=1}^{c} K_i x_i = 0$$

汽相为理想气体，液相为理想溶液：

$$K_i = \frac{p_i^s}{p}$$

$$f(p)=1-\sum_{i=1}^{c} \frac{p_i^s}{p} x_i = 0$$

$$p_b = \sum_{i=1}^{c} p_i^s x_i$$

汽相为理想气体，液相为非理想溶液：

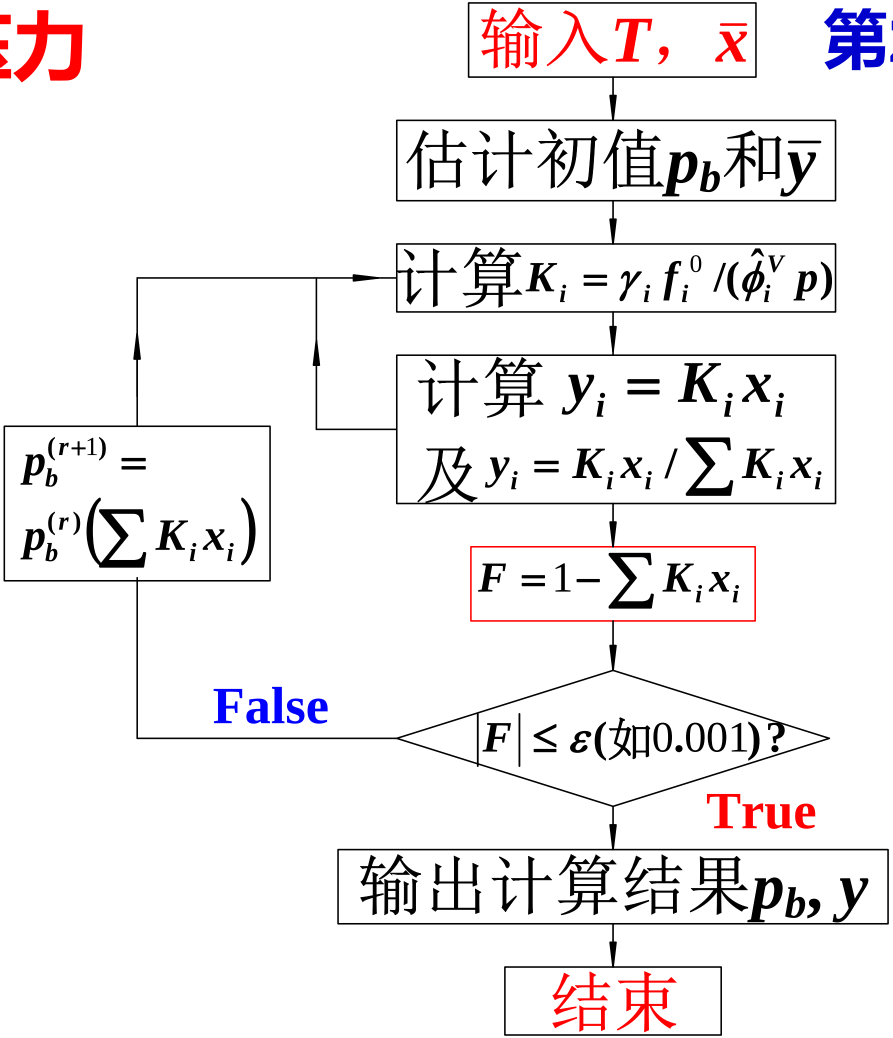
$$K_i = \frac{\gamma_i p_i^s}{p}$$

$$f(p)=1-\sum_{i=1}^{c} \frac{\gamma_i p_i^s}{p} x_i = 0$$

$$p_b = \sum_{i=1}^{c} \gamma_i p_i^s x_i$$

非理想系泡点压力

$$K_i = f(T, p, x_i, y_i)$$



$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}$$

2.3.2 多组分露点计算

露点(**d**ew **p**oint) －给定p(或T)和组成的汽相中，刚刚凝结出第一滴露珠的状态。

露点计算有两类问题：

1）已知：p和y_i $\rightarrow$

露点温度 T_d 和 x_i

2）已知：T 和y_i $\rightarrow$

露点压力 p_d 和 x_i

T, p

y_i

x_i

$V/F = 1$

基本方程

相平衡关系	$y_i = K_i x_i$	$i = 1, \cdots, c$	C
归一方程	$\sum_i y_i = 1 \quad \sum_i x_i = 1$		2
相平衡常数式	$K_i = f(T, p, x_i, y_i)$	$i = 1, \cdots, c$	C

汽相分率V / F= 1，极少液滴的形成不改变汽相组成y_i。

$$\left.\begin{array}{l} x_i = y_i / K_i \\ \sum_i x_i = 1 \end{array}\right\} \longrightarrow \boxed{\sum_i y_i / K_i = 1}$$

露点方程

$$\boxed{f(T) = 1 - \sum_i y_i / K_i = 0}$$

或

$$\boxed{f(p) = 1 - \sum_i y_i / K_i = 0}$$

露点温度计算

给定p和**汽相组成**[C-1个y_i]，求解**露点温度**T_d。

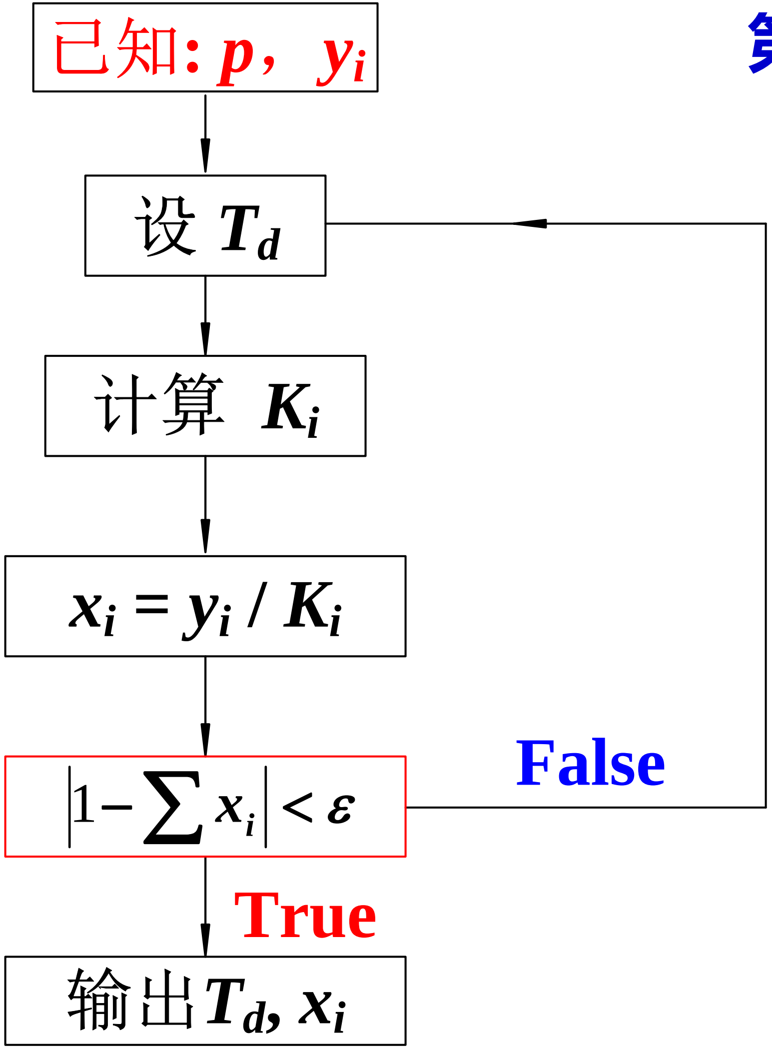
$$\boxed{f(T)=1-\sum_i y_i/K_i=0}$$

露点计算步骤与泡点计算类同。

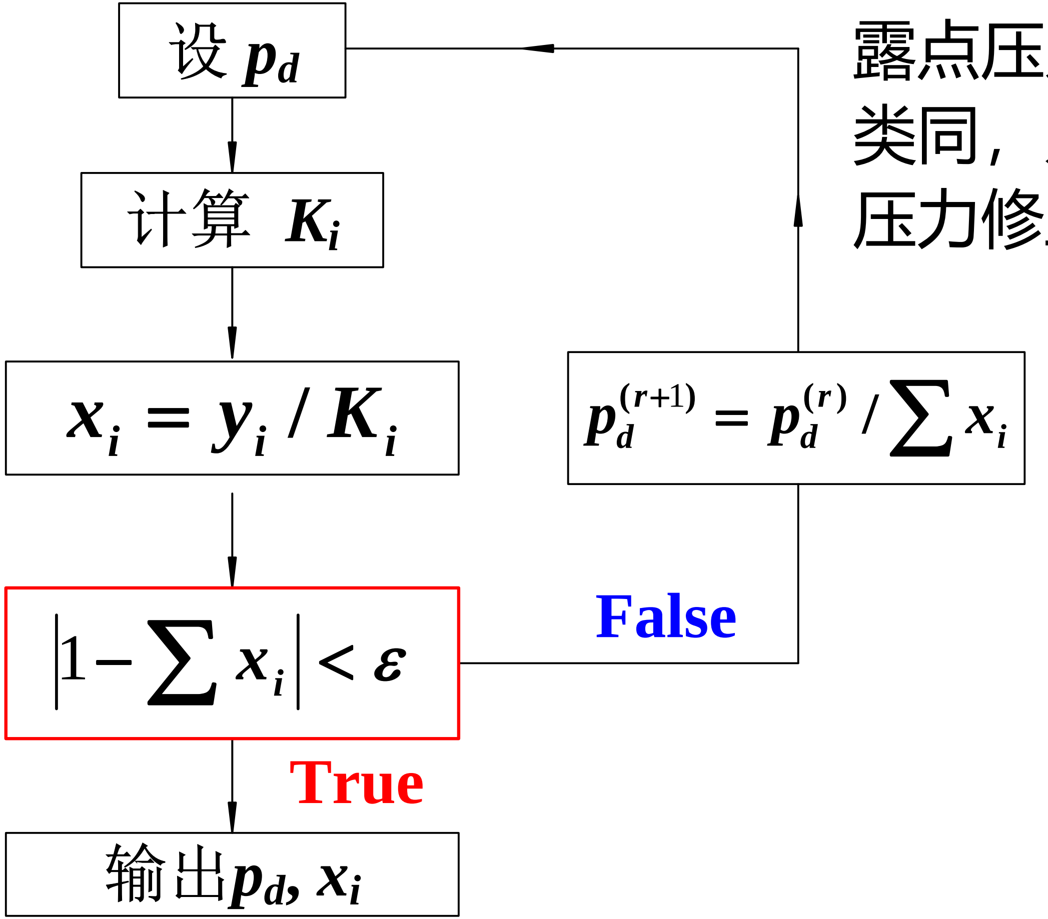
主要区别在于，**露点**计算收敛的判据是**露点方程**，而**泡点**计算收敛的判据是**泡点方程**

理想系露点温度

$$K_i = f(T, p)$$



露点压力计算



露点压力计算步骤与泡点压力计算类同，只是露点压力迭代计算时，压力修正迭代式形式略有变化：

$$y_1, y_2, \cdots, y_{C-1}$$

$$p_d^{r+1} = \frac{p_d^r}{\sum y_i / K_i}$$

露点方程

$$f(p)=1-\sum_{i=1}^{c} y_i / K_i = 0$$

汽相为理想气体，液相为理想溶液：

$$K_i = \frac{p_i^s}{p}$$

$$f(p)=1-\sum_{i=1}^{c} \frac{p}{p_i^s} y_i = 0$$

$$p_d = (\sum_{i=1}^{c} \frac{y_i}{p_i^s})^{-1}$$

汽相为理想气体，液相为非理想溶液：

$$K_i = \frac{\gamma_i p_i^s}{p}$$

$$f(p)=1-\sum_{i=1}^{c} \frac{p}{\gamma_i p_i^s} y_i = 0$$

$$p_d = \left(\sum_{i=1}^{c} \frac{y_i}{\gamma_i p_i^s}\right)^{-1}$$

例题2-1

氯丙烯精馏塔釜液中，3- 氯丙烯(1) - 1,2二氯丙烷(2) - 1,3二氯丙烯(3)的摩尔分数分别为0.0215，0.3732, 0. 6053。常压(1atm)操作, 求解：塔釜温度。(假设液相服从拉乌尔定律，汽相可作为理想气体，三个组分的蒸汽压分别用下列各式计算)

$$\ln p_1^s = 13.9431 - \frac{2568.5}{t+231}$$

$$\ln p_2^s = 14.0236 - \frac{2985.1}{t+221}$$

$$\ln p_3^s = 16.0842 - \frac{4328.4}{t+273.2}$$

p_i^s - kPa

t - ^{o}C

解一

塔釜温度，即釜液组成的**泡点温度。**

$$K_i = \frac{p_i^S}{P}$$ **（完全理想系）**

$$\sum K_i x_i = 1$$ **（泡点方程）**

- 设$t = 70°C$，计算p_i^s，K_i，$\Sigma K_i x_i = 0.3989 < 1$，$t$ **设低了**
- 设$t = 102°C$，计算p_i^s，K_i，$\Sigma K_i x_i = 1.1114$，t **设高了**
- 设$t = 98.417°C$，计算p_i^s，K_i，$\Sigma K_i x_i = 1.00003 \approx 1$，

☺ **达到收敛！**

解二　　牛顿切线法

已知　$\ln p_i^S = A_i - \dfrac{B_i}{t+C_i}$　　$K_i = \dfrac{p_i^S}{p}$　（完全理想系）

目标函数

$$f(t) = \sum K_i x_i - 1 = \sum \frac{x_i}{p} \exp(A_i - \frac{B_i}{t+C_i}) - 1 \quad \text{(A)}$$

$$f'(t) = \sum \frac{x_i}{p} [\exp(A_i - \frac{B_i}{t+C_i})] \frac{B_i}{(t+C_i)^2} \quad \text{(B)}$$

温度迭代

$$t^{(k+1)} = t^{(k)} - \frac{f(t^{(k)})}{f'(t^{(k)})} \quad \text{(C)}$$

迭代结束　$|f(t)| \le 0.001$　或　$|t^{(k+1)} - t^{(k)}| \le 0.01$

收敛进程

$$f'(t)=\sum\frac{x_i}{p}\exp(A_i-\frac{B_i}{t+C_i})\frac{B_i}{(t+C_i)^2}$$

$$t^{(k+1)}=t^{(k)}-\frac{f(t^{(k)})}{f'(t^{(k)})}$$

$$f(t)=\sum\frac{x_i}{p}\exp(A_i-\frac{B_i}{t+C_i})-1$$

t / °C		f(t)		f '(t)	
$t^{(0)}$	70	$f(t^{(0)})$	-0.6011	$f'(t^{(0)})$	0.01402
$t^{(1)}$	112.86	$f(t^{(1)})$	0.5115	$f'(t^{(1)})$	0.04155
$t^{(2)}$	100.550	$f(t^{(2)})$	0.06528	$f'(t^{(2)})$	0.03132
$t^{(3)}$	98.469	$f(t^{(3)})$	0.00160	$f'(t^{(3)})$	0.02980
$t^{(4)}$	98.416	$f(t^{(4)})$	0.000001	$f'(t^{(4)})$	0.02976
$t^{(5)}$	98.416	$f(t^{(5)})$	-	$f'(t^{(5)})$	-