

第3讲 精馏-泡露点计算

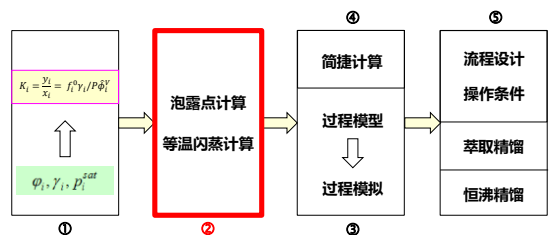
漆志文

德国马普学会过程强化技术伙伴研究团队
化学工程联合国家重点实验室
华东理工大学
zwqi@ecust.edu.cn



精馏那些事

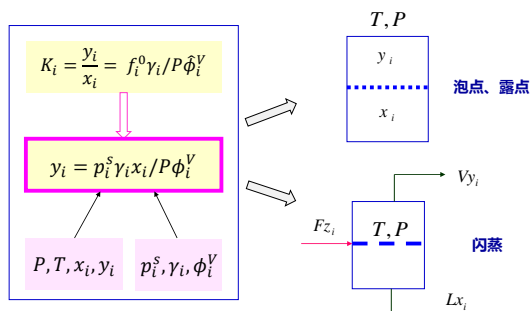
VLE **单级平衡** **多级平衡** **过程与流程**



2



相平衡计算



3



1. 泡点计算基本方程

已知: $P, x_i \rightarrow T_b, y_i$

相平衡关系 $y_i = K_i x_i \quad (i=1, \cdots, c)$

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

相平衡常数式 $K_i = f(T, P, x_i, y_i) \quad (i = 1, \dots, c)$

方程数 $2c + 2$ **变量** x_i, y_i, K_i, T, P $3c + 2$ 个

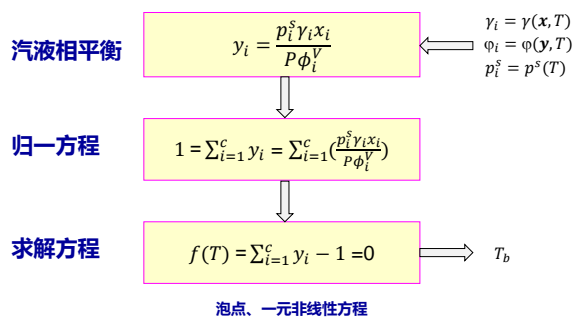
自由度数 = 变量数 - 方程数 = c

给定 P (或 T), $(c-1)$ 个 x_i , 方程有唯一解;
因为是非线性方程组需迭代求解

4



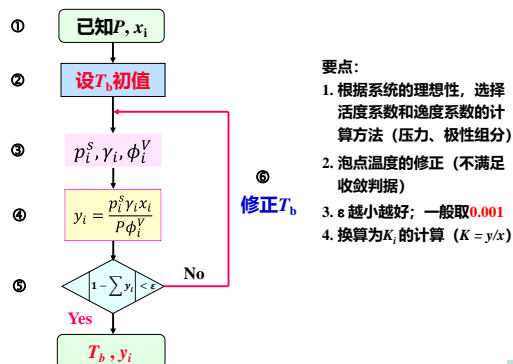
泡点计算



5



泡点温度(T_b)计算的一般流程



6

泡点温度的迭代

	手动计算	计算机
试差法	逐级计算	-
牛顿迭代法	逐级计算 Excel	求解算法 (Matlab、AspenPlus)

7

泡点温度的修正(1) – 试差法

试差法:

T_0 T_2 T_1

T_{min} T_3 T_{max}

若 $1 - \sum y_i < 0$, T_b 偏高

若 $1 - \sum y_i > 0$, T_b 偏低

$y_i = \frac{p_i^s y_i x_i}{P \phi_i^V}$

每一级可半分试差或黄金分割试差

T 的初值可取某组分 i 的沸点或各组分沸点的平均值
(初值的选取不严格)

8

泡点温度的修正(2) – 牛顿迭代法

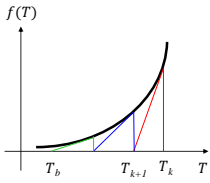
牛顿迭代算法

求解方程
$$f(T) = \sum_{i=1}^c K_i x_i - 1$$

一阶导数
$$f'(T^k) = \frac{f(T^k)}{T^{k-1} - T^k}$$

温度修正
$$T^{k+1} = T^k - \frac{f(T^k)}{f'(T^k)}$$

T 的初值与试差法类似



9

例 题1：完全理想体系

氯丙烯精馏塔釜液中，三元体系混合物中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)下操作, 求解: 塔釜温度。

液相弱极性 - 服从拉乌尔定律;
汽相可视理想气体 (1 atm) ;

三组分的饱和蒸汽压 ($P_i^s - kPa$; $t - ^\circ C$) :

$\log P_1^s = 6.05543 - \frac{1115.5}{t + 231}$ $T_b = 44.45 ^\circ C$

$\log P_2^s = 6.09036 - \frac{1296.4}{t + 221}$ $T_b = 96.38 ^\circ C$

$\log P_3^s = 6.98530 - \frac{1879.8}{t + 273.2}$ $T_b = 104.30 ^\circ C$

10

问题分析:

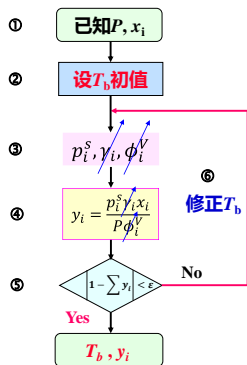
(1) 塔釜 – 泡点计算

(2) 无极性组分 – 理想液相

$$y_i = \frac{p_i^s}{P} x_i$$

$$f(T) = \sum_{i=1}^c y_i - 1$$

或
$$f(T) = \sum_{i=1}^c K_i x_i - 1$$



11

解法一：手动试差 (半分)

(1) 液相组成: $x_1=0.0215$, $x_2=0.3732$, $x_3=0.6053$ (必须归一)

(2) 常压

Antoine方程	x_i	A	B	C	Tb (1atm)	
3- 氯丙烯(1)	0.0215	6.05543	1115.5	231	44.45	最小值
1,2二氯丙烷(2)	0.3732	6.09036	1296.4	221	96.38	
1,3二氯丙烯(3)	0.6053	6.9853	1879.8	273.2	104.30	最大值
104.3	T	Ps1	Ps2	Ps3	1-sum(yi)	
0 (Tb1+Tb2+Tb3)/3	82.37	313.1412	65.61912	49.95481	0.393444513	Tb偏小
1 (T0+Tmax)/2	93.335	413.1282	92.49062	71.90037	0.142155968	Tb偏小
2 (T1+Tmax)/2	98.8175	471.2556	108.8424	85.5681	-0.01205389	Tb偏大
3 (T2+T1)/2	96.07625	441.4792	100.4046	78.48778	0.067639308	Tb偏小
4 (T3+T2)/2	97.446875	456.1866	104.5566	81.9646	0.028456022	Tb偏小
5 (T4+T2)/2	98.1321875	463.6756	106.6826	83.7503	0.008368951	Tb偏小
6 (T5+T2)/2	98.4748438	467.4542	107.7582	84.65516	-0.00180024	Tb偏大
7 (T6+T5)/2	98.3035156	465.562	107.2193	84.20172	0.003294881	Tb偏小
8 (T7+T6)/2	98.3891797	466.5074	107.4885	84.42819	0.000749957	OK
	98.414				0.000012	

12

解法二：牛顿迭代法

已知 $\ln p_i^s = A_i - \frac{B_i}{t + C_i} \quad K_i = \frac{p_i^s}{P}$

目标函数 $f(t) = \sum K_i x_i - 1 = \sum \frac{x_i}{P} \exp(A_i - \frac{B_i}{t + C_i}) - 1$

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

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

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

解法二：牛顿迭代法

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

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

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

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⁾) -

例 题2: 非理想体系

例 题2: 含80%(mol) 醋酸乙酯(A)和20%乙醇(E)的二元体系, 液相活度系数用Van Laar方程计算, 参数 $A_{AE}=0.144, A_{EA}=0.170$ 。

试计算: 在101.3kPa压力下的泡点温度和露点温度。

安托因方程为(P^s - Pa ; T - K):

醋酸乙酯: $\ln P_A^s = 21.0444 - \frac{2790.50}{T - 57.15}$

乙醇: $\ln P_E^s = 23.8047 - \frac{3803.98}{T - 41.68}$

问题分析:

(1) 压力101.3kPa \rightarrow 低压, 理想气体 \rightarrow 忽略逸度系数

(2) 体系极性组分 - 非理想液体

泡点计算(1)

汽: 理想气体; 液: 非理想溶液。

解: (1) 计算泡点温度 $K_i = \frac{r_i P_i^s}{P}$

Step1: 计算活度系数【Van Laar 方程与温度无关】

$$\ln r_A = \frac{A_{AE}}{(1 + \frac{A_{AE} x_A}{A_{EA} x_E})^2} = \frac{0.144}{(1 + \frac{0.144 \times 0.8}{0.17 \times 0.2})^2} = 0.0075$$

$$r_A = 1.0075$$

$$\ln r_E = \frac{A_{EA}}{(1 + \frac{A_{EA} x_E}{A_{AE} x_A})^2} = \frac{0.17}{(1 + \frac{0.17 \times 0.2}{0.144 \times 0.8})^2} = 0.10137$$

$$r_E = 1.107$$

泡点计算(2)

Step2: 设 $T=353.15K$

$$\ln P_A^s = 21.0444 - \frac{2790.50}{353.15 - 57.15} = 11.617$$

$$\therefore P_A^s = 1.1097 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\ln P_E^s = 23.8047 - \frac{3803.98}{353.15 - 41.68} = 11.5917$$

$$\therefore P_E^s = 1.082 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\therefore K_A = \frac{r_A P_A^s}{P} = \frac{1.0075 \times 1.1097 \times 10^5}{1.013 \times 10^5} = 1.1037$$

$$K_E = \frac{r_E P_E^s}{P} = \frac{1.107 \times 1.082 \times 10^5}{1.013 \times 10^5} = 1.1821$$

$$\therefore \sum K_i x_i = 1.1037 \times 0.8 + 1.1821 \times 0.2 = 1.1194 \quad (T_b \text{ 设高了})$$

泡点计算(3)

Step3: 利用牛顿切线法 (也可以用试差法)

$$f(t) = \sum \frac{y_i x_i}{P} \exp(A_i - \frac{B_i}{t + C_i}) \frac{B_i}{(t + C_i)^2}$$

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

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

t / K	f(t)	f'(t)
t ⁽⁰⁾ 353.15	f(t ⁽⁰⁾) 0.119368	f'(t ⁽⁰⁾) 0.0365
t ⁽¹⁾ 349.8794	f(t ⁽¹⁾) 0.002360	f'(t ⁽¹⁾) 0.0334
t ⁽²⁾ 349.8088	f(t ⁽²⁾) -0.000054	f'(t ⁽²⁾) 0.0333
t ⁽³⁾ 349.8104	f(t ⁽³⁾) 0.000001	f'(t ⁽³⁾) 0.0333



泡点计算对比 (理想系/非理想系)

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

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

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

t / K	f(t)	f'(t)
t ⁽⁰⁾ 353.15	f(t ⁽⁰⁾) 0.090002	f'(t ⁽⁰⁾) 0.0363
t ⁽¹⁾ 350.6698	f(t ⁽¹⁾) 0.002950	f'(t ⁽¹⁾) 0.0339
t ⁽²⁾ 350.5829	f(t ⁽²⁾) 0.000004	f'(t ⁽²⁾) 0.0338

按完全理想系计算: $T_b = 350.58 \text{ K}$, $y_A = 0.807$ (醋酸乙酯为轻组分)
按非理想系计算: $T_b = 349.81 \text{ K}$, $y_A = 0.793$ (乙醇为轻组分)

19



2. 多组分体系露点计算

基本方程 已知: $y_i, P \rightarrow T_d, x_i$ 或 $y_i, T \rightarrow P_d, x_i$

相平衡关系 $y_i = K_i x_i \quad (i = 1, \dots, c)$

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

相平衡常数 $K_i = f(T, P, x_i, y_i), i = 1, \dots, c$

露点方程

$$F(T) = 1 - \sum_i y_i / K_i = 0$$

或

$$F(P) = 1 - \sum_i y_i / K_i = 0$$

给定: 压力 P (或温度 T) 和汽相组成

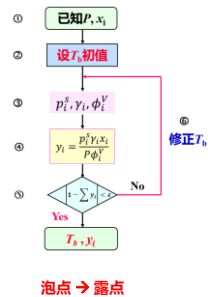
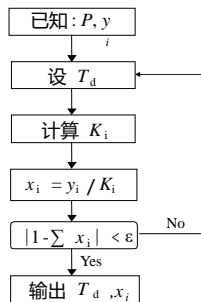
计算: 凝结出第一滴露珠时 T_d (或 P_d), 以及此露珠的组成

20



多组分系统露点计算

露点计算步骤与泡点计算类似

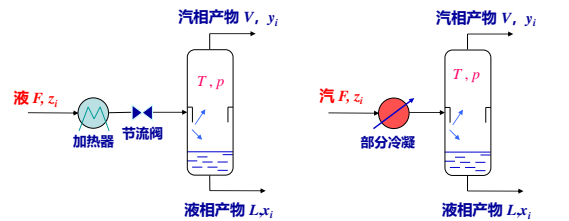


21



3. 等温闪蒸计算

已知 $F, z_i, T, P \rightarrow V, y_i, L, x_i$



部分汽化: $L \xrightarrow{P \downarrow} L + V$ 部分冷凝: $V \xrightarrow{T \downarrow} L + V$

22



等温闪蒸基本方程

相平衡关系 (E) $y_i = K_i x_i \quad (i = 1, \dots, c)$

组分物料衡算 (M) $F z_i = L x_i + V y_i \quad (i = 1, \dots, c)$

归一方程 (S) $\sum_i z_i = \sum_i x_i = \sum_i y_i = 1 \quad 3$

相平衡常数式 $K_i = f(T, P, x_i, y_i) \quad (i = 1, \dots, c)$

变量数 $F, V, L, T, P, x_i, y_i, z_i, K_i \quad (4C+5)$

方程数 $(3C+3)$

自由度 = 变量数 - 方程数 = C + 2

如果给定 $F, T, P, z_i (i=1, \dots, C-1)$, 则可以得到唯一解

23



等温闪蒸基本方程

汽化率 $e = V/F \rightarrow V = F e; L = (1-e)F$

由M方程得到 $x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1)e + 1} \quad (2-97)$


$y_i = \frac{K_i z_i}{(K_i - 1)e + 1} \quad (2-98)$

闪蒸方程 $\sum (y_i - x_i) = 0$

$G(e) = \sum (y_i - x_i) = \sum \frac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)e + 1}$

进行闪蒸计算之前, 要核实问题是否成立, 即针对进料条件的 $T_b < T < T_d$, 构成闪蒸。

24



等温闪蒸计算

泡露点方程判断相态

已知 z_i, T, P

BP

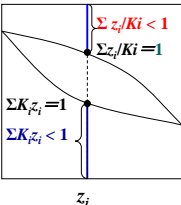
$\rightarrow \Sigma K_i z_i$

- < 1 , 过冷液体
- $= 1$, 泡点
- > 1 , 不能确定

DP

$\rightarrow \Sigma z_i / K_i$

- < 1 , 过热蒸汽
- $= 1$, 露点
- > 1 , 不能确定



$\Sigma z_i / K_i < 1$

$\Sigma K_i z_i = 1$


$\Sigma K_i z_i < 1$

z_i

两相区: $T_d > T > T_b$

$\Sigma K_i z_i > 1$ 且 $\Sigma z_i / K_i > 1$

25



等温闪蒸计算步骤

① 先设定汽化率 e 初值

$\begin{cases} e = 0.5 \\ e = \frac{T - T_b}{T_d - T_b} \end{cases}$

② 计算 V, L, x_i, y_i

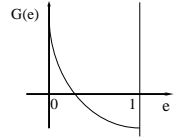
③ 目标函数:

$$G = \sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1)e + 1} \quad (2-99)$$


★ 牛顿迭代法:

$$G' = - \sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + e(K_i - 1)]^2} \quad (2-101)$$

$$e^{(r+1)} = e^{(r)} - \frac{G^{(r)}}{G'^{(r)}} \quad (2-100)$$



26



等温闪蒸计算框图

输入 T, P, F, z_i

计算泡点 T_b

$T < T_b$ True (过冷液体)

计算露点 T_d

$T > T_d$ True (过热蒸汽)

$e = (T - T_b) / (T_d - T_b)$

计算 x_i, y_i (2-97, 98)

计算 k (2-85, 99)

计算 G (2-85, 99)

$|G| < \epsilon$ True

$e^{(r+1)} = e^{(r)} - \frac{G^{(r)}}{G'^{(r)}}$

打印结束


等温闪蒸计算框图

$$G(e) = \sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1)e + 1}$$

$$e^{r+1} = e^r - \frac{G^r}{G'^{(r)}}$$

$$G'^{(r)} = - \sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[1 + e(K_i - 1)]^2}$$

27



例题3：等温闪蒸计算

进料中，丙烷(1) - 正丁烷(2) - 正戊烷(3) - 正己烷(4) 的摩尔分数分别为 0.3, 0.1, 0.15, 0.45。求进料温度为 50°C ，200kPa 条件下的进料状态。

已知: 50°C ，200kPa 下的 $K_1=7.0$ $K_2=2.4$ $K_3=0.8$ $K_4=0.3$

解: 设 50°C 为泡点温度, 则:


由 $\Sigma y_i = \Sigma K_i z_i = 2.595 > 1$ 说明料液温度 T 高于泡点温度

设 50°C 为露点温度, 则:

由 $\Sigma x_i = \Sigma z_i / K_i = 1.376 > 1$ 说明料液温度 T 低于露点温度

可判断 50°C 进料时, 是汽液两相混合进料。

28



复习思考题

2-9 如何比较简单地判别一个混合物状态? 试归纳相态判别的关式。

2-10 等温闪蒸计算机的计算, 采用目标函数和迭代变量是什么? 用它们有什么优点?


补充思考题:

1. 教材介绍的泡点计算的框图用来计算压力不高系统的泡点十分有效, 试分析原因。

2. 试计算第28页闪蒸过程。

习题: 2-1, 2-3, 2-4题

29



本讲结束

30