

修正常数法计算 Tb or Td

$$\sum K_i x_i = 1$$

$$\sum y_i / K_i = 1$$

泡点/露点温度的迭代计算中，每计算出某一轮的温度值且尚未收敛。**修正常数法用于泡露点温度计算时，各组分 p_i^s 对温度变化的敏感程度不同，如何从加和值调整温度？**

修正常数法用于泡露点温度计算，是选择混合物中合适组分为**基础组分 (Base Component，记作B)**，以泡点/露点方程的加和值 $\sum K_i x_i$ 或 $\sum y_i / K_i$ （未收敛时加和值偏离1）为依据对基础组分的汽液平衡常数 K_B 进行修正，以修正后的平衡常数值 K_B 去计算新的温度作为泡露点温度，重新进行验证泡点/露点方程。



修正常数法 T_b

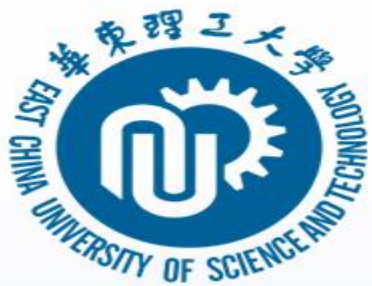
$$K_i = \frac{p_i^s}{P} \quad K_i = \frac{\gamma_i p_i^s}{P}$$

$$\sum K_i x_i = 1 \quad \text{泡点方程}$$

- 1) 初始化 — 泡点初值 T_b^0 ，计算 p_i^s ， K_i ，检查 $\sum K_i x_i$ 是否等于 1
- 2) 选择组分 i 基础组分（考虑含量和沸点位置），校核其 K_B

$$K_B^{(r+1)} = \frac{K_B^{(r)}}{\sum K_i^{(r)} x_i}$$

- 3) 计算新的 T_b 值 — 根据修正的 K_B ，计算对应 p_i^s ，再根据 Antoine 方程，计算新的泡点温度 $T_b^{(r+1)}$
- 4) 重新计算 $T_b^{(r+1)}$ 下基础组分外其他组分 p_i^s 和 K_i ，检查 $\sum K_i x_i = 1$?
- 5) 如满足泡点方程，则计算结束， $T_b = T_b^{(r+1)}$ ；否则，返回第 2) 步，重新修正 K_B 。



修正常数法 T_d

$$K_i = \frac{p_i^s}{P} \quad (\text{完全理想系})$$

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

$$\sum y_i / K_i = 1$$

露点方程

1) 初始化 — 露点初值 T_d^0 , 计算 p_i^s , K_i , 检查 $\sum y_i / K_i$ 是否等于 1

2) 选择组分 i 基础组分 (考虑含量和沸点位置), 校核其 K_B

$$K_B^{(r+1)} = K_B^{(r)} \sum \frac{y_i}{K_i^{(r)}}$$

3) 计算新的 T_d 值 — 根据修正后 K_B , 计算对应 p_i^s , 再根据 Antoine 方程, 计算新的露点温度 $T_d^{(r+1)}$

4) 重新计算 $T_d^{(r+1)}$ 下其他组分 p_i^s 和 K_i , 检查 $\sum y_i / K_i = 1$?

5) 如满足露点方程, 则计算结束, $T_d = T_d^{(r+1)}$; 否则, 返回第 2) 步, 重新修正 K_B 。

例 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)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, 三个组分蒸汽压用下列各式计算)

$$\ln p_1^s = 13.9431 - \frac{2568.5}{t + 231}$$
$$\ln p_2^s = 14.0236 - \frac{2985.1}{t + 221}$$
$$\ln p_3^s = 16.0842 - \frac{4328.4}{t + 273.2}$$

$$p_i^s - \text{kPa}$$

$$t - ^\circ\text{C}$$

解 修正常数法

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

$$\sum y_i = \sum K_i x_i = 1$$

(泡点方程)

↪ 设 $t=70^\circ\text{C}$, 计算 p_i^s , K_i

3- 氯丙烯(1) — $p_1^s=223.60 \text{ kPa}$, $K_1= 223.60 / 101.325 = 2.2068$

1,2二氯丙烷(2) — $p_2^s=43.186 \text{ kPa}$, $K_2= 43.186 / 101.325 = 0.4262$

1,3二氯丙烯(3) — $p_3^s=32.211 \text{ kPa}$, $K_3= 32.211 / 101.325 = 0.3179$

↪ $\sum y_i = \sum K_i x_i = 0.3989 < 1$

↪ 实际泡点温度要高于 $t = 70^\circ\text{C}$ 。

实际 T_b 下, 对应的 K_i 也要高于 70°C 下的计算值。利用 70°C 下 $\sum K_i x_i$ 与1.0的差距, 对 K_i 进行修正, 可以较快接近真正的 T_b 。

1) 沸点居中的**1,2二氯丙烷(2)**为基础组分，修正平衡常数

修正后，**1,2二氯丙烷**平衡常数

$$K_2^{(1)} = \frac{K_2^{(0)}}{\sum K_i^{(0)} x_i} = \frac{0.4262}{0.3989} = 1.0684$$

$$p_2^s = K_2^{(1)} \times p = 1.0684 \times 101.325 = 108.26 \text{ kPa}$$

求对应温度：

$$\ln p_2^s = 14.0236 - \frac{2985.1}{t + 221} = \ln 108.26$$

解得 **T=98.63°C**

3- 氯丙烯(1) — $p_1^s = 469.20 \text{ kPa}$, $K_1^{(1)} = 469.20 / 101.325 = 4.6306$

1,3二氯丙烯(3) — $p_3^s = 85.06 \text{ kPa}$, $K_3^{(1)} = 85.06 / 101.325 = 0.8395$

$$\hookrightarrow \sum y_i = \sum K_i x_i = 1.006 \approx 1$$

☺ 塔釜温度 $T_b = 98.63^\circ\text{C}$ (一轮计算)

2) 沸点最高的**1,3-二氯丙烯(3)**为基础组分，修正平衡常数

修正后，**1,3-二氯丙烯**平衡常数

$$K_3^{(1)} = \frac{K_3^{(0)}}{\sum K_i^{(0)} x_i} = \frac{0.3179}{0.3989} = 0.7969$$

$$p_3^s = K_3^{(1)} \times p = 0.7969 \times 101.325 = 80.75 \text{ kPa}$$

求对应温度：

$$\ln p_3^s = 16.0842 - \frac{4328.4}{t + 273.2} = \ln 80.75 \longrightarrow$$

解得 **T=96.98°C**

3- 氯丙烯(1) — $p_1^s = 451.16 \text{ kPa}$, $K_1^{(1)} = 451.16 / 101.325 = 4.4526$

1,2二氯丙烷(2) — $p_2^s = 103.12 \text{ kPa}$, $K_2^{(1)} = 103.12 / 101.325 = 1.0177$

$$\hookrightarrow \sum y_i = \sum K_i x_i = 0.9579 < 1$$

↪ 在 $\Sigma y_i = \Sigma K_i x_i = 0.9579$ 的基础上，继续修正

修正后，**1, 3-二氯丙烯**平衡常数

$$K_3^{(2)} = \frac{K_3^{(1)}}{\sum K_i^{(1)} x_i} = \frac{0.7969}{0.9579} = 0.8319$$

$$p_3^s = K_3^{(2)} \times p = 0.8319 \times 101.325 = 84.29 \text{ kPa}$$

求对应温度：

$$\ln p_3^s = 16.0842 - \frac{4328.4}{t + 273.2} = \ln 84.29 \longrightarrow$$

解得 **T=98.34°C**

3-氯丙烯(1) — $p_1^s = 465.99 \text{ kPa}$, $K_1^{(2)} = 465.99 / 101.325 = 4.5990$

1,2二氯丙烷(2) — $p_2^s = 107.33 \text{ kPa}$, $K_2^{(2)} = 107.33 / 101.325 = 1.0592$

↪ $\Sigma y_i = \Sigma K_i x_i = 0.9977 \approx 1$

☺ 塔釜温度 $T_b = 98.34^\circ\text{C}$ (二轮计算)