《分离工程》

第4讲 精馏 – 严格计算

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

① $K_i = \frac{y_i}{x_i} = f_i^0 \gamma_i / P \hat{\phi}_i^V$ ⇧ $\varphi_i, \gamma_i, P_i^{sat}$

② 泡露点计算　等温闪蒸计算

④ 简捷计算

③ 过程模型 ⇩ 过程模拟

⑤ 流程设计　操作条件

⑥ 萃取精馏

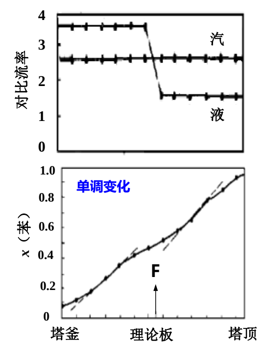
⑦ 恒沸精馏

精馏过程严格计算

- 过程模拟计算的重要性
- 平衡级数学模型
- 计算方法1 – 泡点法
- 计算方法2 – 流率加和法
- 计算方法3 – 全变量迭代法

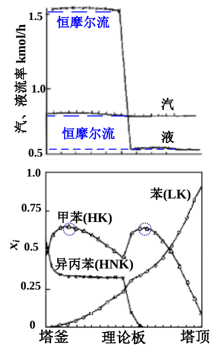
1. 精馏过程严格计算的必要性

二元体系

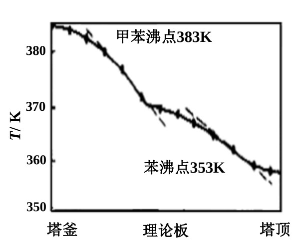


苯(353K) - 甲苯(383K)

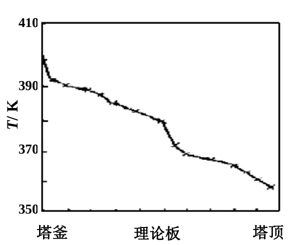
三元体系



苯 - 甲苯-异丙苯



塔板温度
(苯 - 甲苯)



塔板温度
(苯 - 甲苯-异丙苯)

精馏过程严格计算的重要性

- "恒摩尔流或相对挥发度为常数"，在高压及塔顶、塔釜温差很大的情况下，偏差太大。
- 不能给出各塔板上的浓度、温度等信息，也难以处理具有多股进料，多股侧采及有侧线换热等复杂分离过程。
- 特殊精馏，多组分吸收，多组分萃取等过程的非理想性强，也以采用严格计算为宜。

严格计算

解决的问题

- 确定各板上的温度、压力、流率、气液相组成、传热速率等工艺设计所必需的参数
- 考察和改进设备的操作状况，优化工艺参数
- 适用于多组分（特殊）精馏
  多组分吸收（物理和化学）
  多组分萃取（物理和化学）

核心

- 建立描述多组分传质分离过程的**物理模型**
- 根据物理模型建立**MESH方程**
- **求解**MESH方程

设计型与操作型计算

设计型问题（设计一个新的精馏塔）：

已知：关键组分进料组成，回收率（或浓度）要求及相关参数

求解：平衡级数，进料位置，回流比，加热量，顶底出料量等

操作型问题（操作一个现成的精馏塔）：

已知：平衡级数，进料位置，进料组成等

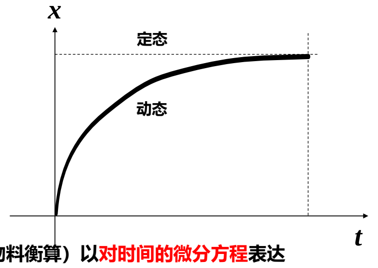
求解：达到的分离程度（回收率或浓度）、操作条件等

设计型和操作型都基于同一个过程模型

过程的定态与动态 不考

动态 $\dfrac{dx}{dt} = f(x)$

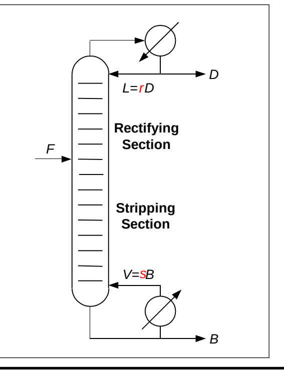
定态 $0 = f(x)$

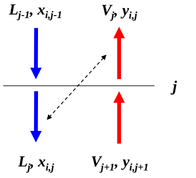


1. 过程特征（如物料衡算）以**对时间的微分方程**表达
2. 对微分方程进行积分，得到动态过程数值
3. 时间足够长，**积分数值趋于定值**，则达到定态（稳态）

➔ **定态结果**可以通过**对动态方程积分**来获得

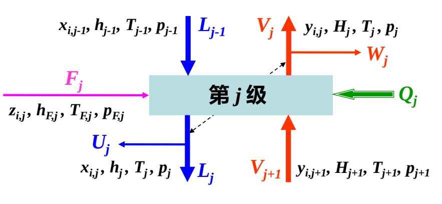
2. 精馏过程的平衡级模型





1. 汽液两相达到平衡 $y_{i,j} = K_i x_{i,j}$
2. 离开的两相流体之间相平衡
3. 液相浓度均一和汽相浓度均一
4. 气流中不夹带雾滴，液流不夹带气泡，也不存在漏液
5. 无化学反应

平衡级模型 (Equilibrium Stage Model)



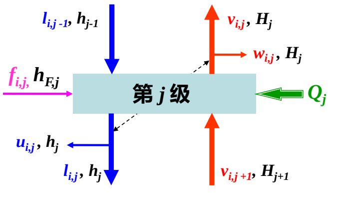
正常进出料：L_{j-1}, L_j, V_{j+1}, V_j

侧线进出料：F_j, U_j, W_j

热交换：Q_j

大写字母 - 物流总流率

基于组分流率的模型

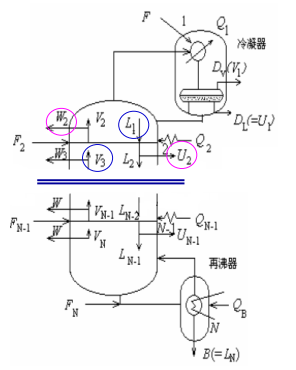


组分的流率：$l_{i,j-1}$, $l_{i,j}$, $u_{i,j}$, $v_{i,j+1}$, $v_{i,j}$, $w_{i,j}$, $z_{i,j}$

例如：$l_{i,j} = L_j x_{i,j}$

小写字母 - 组分 i 的流率

MESH方程



模型方程 - MESH：

M方程 - **M**aterial Balance

E方程 - Phase **E**quilibrium

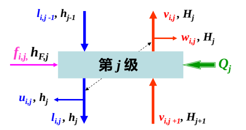
S方程 - Fraction **S**ummation

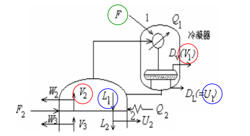
H方程 - **H**eat Balance

冷凝器为1

再沸器为N

M方程（物料衡算定态方程）





$$u_{ij}+l_{ij}+w_{ij}+v_{ij}-v_{i,j+1}-l_{i,j-1}-f_{ij}=0 \qquad (i=1,c,\ j=1,N)$$

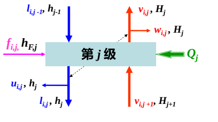
当 j=1时，$l_{i,0}$=0, L_0=0, $w_{i,1}$=W_1=0

$$u_{i,1}+l_{i,1}+v_{i,1}-v_{i,2}-f_{i,1}=0$$

当 j=N时，$v_{i,N+1}$=0, V_{N+1}=0, $u_{i,N}$=U_N=0

$$l_{i,N}+v_{i,N}+w_{i,N}-l_{i,N-1}-f_{i,N}=0$$

MESH方程
(需要能写出)



M方程 $u_{ij}+l_{ij}+w_{ij}+v_{ij}-v_{i,j+1}-l_{i,j-1}-f_{ij}=0 \quad (i=1,c,\ j=1,N)$

*Nc*个方程

E方程 $v_{ij}=\dfrac{K_{ij}V_j}{L_j}l_{ij} \quad (i=1,c,\ j=1,N)$

*Nc*个方程

S方程 $\sum\dfrac{l_{ij}}{L_j}=\sum\dfrac{v_{ij}}{V_j}=\sum\dfrac{f_{ij}}{F_j}=1 \quad (j=1,N)$ 3*N*个方程

H方程 $(U_j+L_j)h_j+(W_j+V_j)H_j-V_{j+1}H_{j+1}-L_{j-1}h_{j-1}-F_jh_{Fj}-Q_j=0$

$(j=1,N)$

*N*个方程

(1) 注意组分流率与总流率的区别

(2) 相平衡 $K_{ij}=\dfrac{y_{ij}}{x_{ij}}=\dfrac{v_{ij}/V_j}{l_{ij}/L_j} \Longrightarrow v_{ij}=\dfrac{K_{ij}V_j}{L_j}l_{ij}$

部分变量的特征

$$K_{ij}=K_{ij}(T_j,P_j,v_{ij},l_{ij}) \qquad (i=1,c,\ j=1,N)$$

$$h_j=h_j(T_j,P_j,l_{ij}) \qquad (j=1,N)$$

$$H_j=H_j(T_j,P_j,v_{ij}) \qquad (j=1,N)$$

$$w_{ij}=\frac{W_j}{V_j}v_{ij} \qquad (i=1,c,\ j=2,N)$$

塔顶没有汽相侧线

$$u_{ij}=\frac{U_j}{L_j}l_{ij} \qquad (i=1,c,\ j=1,N-1)$$

塔底没有液相侧线

3. 精馏定态模型计算

非线性方程组求解的求解

对非线性方程组

$$\begin{cases} f_1(x_1,x_2,x_3)=0 & (1)\\ f_2(x_1,x_2,x_3)=0 & (2)\\ f_3(x_1,x_2,x_3)=0 & (3)\end{cases}$$

求解方程组的两种方法：

分块求解 – 迭代变量 x_1, x_2, x_3 在不同方程中解出

联立求解 – 迭代变量 x_1, x_2, x_3 在3个方程中同时解出

精馏MESH模型具有强烈的非线性特征，有两种解法

方程组的求解

MESH操作型计算算法：

- **三对角矩阵法（泡点法, 流率加和法）**
- **全变量迭代法**

算法的区别：

(1) 迭代变量的选择

(2) 迭代算法的组织（分块解法还是联立解法）

(3) 归一方法：计算出x_{ij}，y_{ij}后，其加和往往不等于1，易发散，需要归一化处理

求解：液相组成$x_{i,j}$，汽相组成$y_{i,j}$，温度T_j，流率V_j或L_j

3.1 泡点法（BP法）

BP法求解思路：

将MESH方程分为三个模块：M+E方程，S方程，H方程

内层迭代： M+E方程（三对角线矩阵）➔ l_{ij}
（➔归一为x_{ij}）
S方程 ➔ T_j

外层迭代： H方程 ➔ $L_j\ (V_j)$

收敛判据： 内层 $|\Sigma(l_{ij}/L_j)-1|\le\varepsilon_1$ $\varepsilon_1=0.0001$
外层 $|L_j-L^0_j|/L^0_j\le\varepsilon_2$ $\varepsilon_2=0.001$

用S方程检验 *T*，用H方程检验 *V*

（1）M+E方程（求解l_{ij} ➔ T_j）

M方程： $u_{ij}+w_{ij}+l_{ij}+v_{ij}-v_{i,j+1}-l_{i,j-1}-f_{ij}=0 \quad (i=1,c,j=1,N)$

E方程： $v_{ij}=K_{ij}V_j\,l_{ij}/L_j \quad (i=1,c,j=1,N)$

$$w_{ij}=W_j\frac{v_{ij}}{V_j} \qquad u_{ij}=U_j\frac{l_{ij}}{L_j}$$

M+E方程: $\boxed{-l_{i,j-1}+B_{ij}l_{ij}-C_{ij}l_{i,j+1}=f_{ij} \quad (i=1,c,j=2,N-1)}$

$$\boxed{B_{ij}=K_{ij}\frac{V_j+W_j}{L_j}+1+\frac{U_j}{L_j}} \qquad \boxed{C_{ij}=K_{i,j+1}\frac{V_{j+1}}{L_{j+1}}}$$

当 $j=1$，$l_{i0}=0$ $\qquad B_{i,1}l_{i,1}-C_{i,1}l_{i,2}=f_{i,1}$

当 $j=N$，$l_{iN+1}=0$ $\qquad -l_{i,N-1}+B_{i,N}l_{i,N}=f_{i,N}$

$$\begin{vmatrix} B_{i1} & -C_{i1} & & & & & \\ -1 & B_{i2} & -C_{i2} & & & & \\ & \cdots & \cdots & \cdots & & & \\ & & -1 & B_{ij} & -C_{ij} & & \\ & & & \cdots & \cdots & \cdots & \\ & & & & -1 & B_{i,N-1} & -C_{i,N-1} \\ & & & & & -1 & B_{i,N} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} l_{i1} \\ l_{i2} \\ \cdots \\ l_{ij} \\ \cdots \\ l_{i,N-1} \\ l_{i,N} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} f_{i1} \\ f_{i2} \\ \cdots \\ f_{ij} \\ \cdots \\ f_{i,N-1} \\ f_{i,N} \end{vmatrix} \quad (i=1,C)$$

利用高斯消去法求解*c*个**M+E方程**，可得到所有板上的l_{ij}。
再用**S方程**计算各板T_j（泡点计算）。

(2) H方程和总物料衡算方程计算各板L_j和V_j

$$(U_j+L_j)h_j+(W_j+V_j)H_j-V_{j+1}H_{j+1}-L_{j-1}h_{j-1}-F_jh_{Fj}-Q_j=0$$

j 板的总物料衡算方程 ：

$$(U_j+L_j)+(W_j+V_j)-V_{j+1}-L_{j-1}-F_j=0$$

整理后，得：

$$\boxed{L_j=\left[(W_j+V_j)(H_j-H_{j+1})+L_{j-1}(H_{j+1}-h_{j-1})+F_j(H_{j+1}-h_{Fj})-Q_j\right]/(H_{j+1}-h_j)-U_j}$$

$$\boxed{V_{j+1}=V_j+W_j+U_j+L_j-L_{j-1}-F_j}$$

将 $L_1=RD$，$V_2=D+L_1$，代入上面方程反复计算，
便可得所有板上的V_j，L_j。

迭代变量T_j、L_j的初值设定

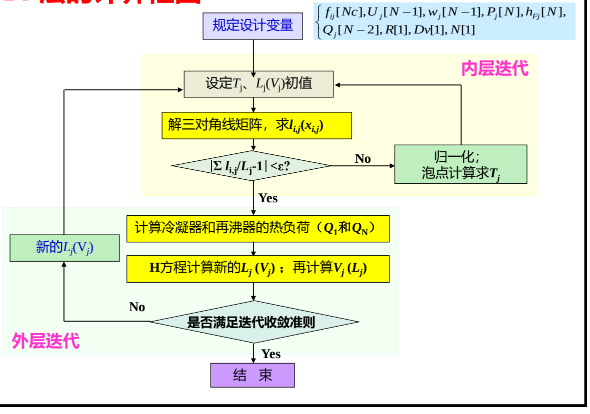
$L_j(V_j)$ - 用指定回流比、馏出量、进料量、侧线采出量，
按恒摩尔流假设给出一组初值。

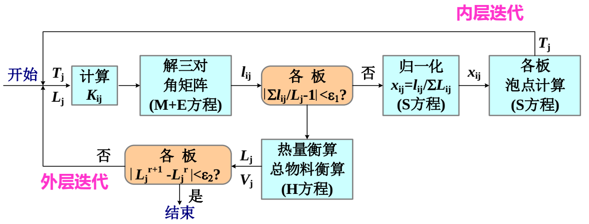
T_j （1）塔顶： 气相采出：露点温度
液相采出：泡点温度

（2）塔釜：釜液泡点温度

（3）中间塔板：顶底间进行线性内插

BP法的计算框图





泡点法三对角线矩阵的特点:

1) 内层迭代变量为l_{ij}，T_j，外层迭代变量是L_j
2) 液相组成是用归一得到
3) 用直接迭代法将新值代替旧值
4) 用泡点计算得到各板的温度，故称之为泡点(BP)法

3.2 流率加和法

流率加和法求解思路:

将MESH方程分为三个模块：M+E方程，S方程，H方程

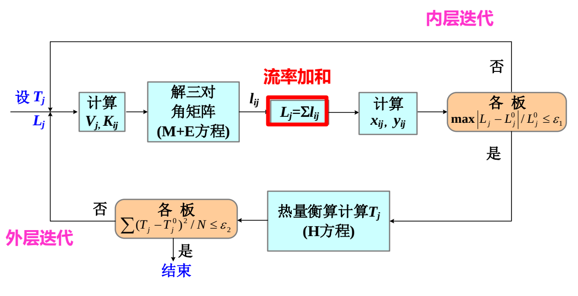
内层迭代：M+E方程（三对角线矩阵）➔ l_{ij} ➔ L_j
S方程 ➔ x_{ij} （归一）

外层迭代： H方程 ➔ T_j

收敛判据： 内层 $\max|L_j - L^0_j|/L^0_j \le \varepsilon_1$ (0.001)
外层 $\Sigma(T_j-T^0_j)^2/N \le \varepsilon_2$ (0.01)

用S方程检验 V，用H方程检验 T

流率加和法的计算框图



泡点法与流率加和法的比较

	内外层迭代变量	适用的过程
泡点法	内层 S方程求温度 T_j 外层 H方程求汽液流率 L_j（V_j）	窄沸程的 精馏
流率加和法	内层 流率加和求汽液流率 L_j（V_j） 外层 H方程求温度 T_j	宽沸程的 吸收或萃取
优点	对非理想性不强的物系，具有相当快的收敛速度	
缺点	对非理想性强的物系，计算振荡或发散	

3.3 全变量迭代法

数学基础:

求解思路，设有下列非线性方程组：

$$\begin{cases} f_1(x_1,x_2,x_3)=0 & (1) \\ f_2(x_1,x_2,x_3)=0 & (2) \\ f_3(x_1,x_2,x_3)=0 & (3) \end{cases}$$

将方程用泰勒级数在初值点 (x_1^0,x_2^0,x_3^0)展开，并取一阶导数的近似值，得：

$$\begin{cases} f_1(x_1,x_2,x_3)=f_1(x_1^0,x_2^0,x_3^0)+(\frac{\partial f_1}{\partial x_1})_0(x_1-x_1^0)+(\frac{\partial f_1}{\partial x_2})_0(x_2-x_2^0)+(\frac{\partial f_1}{\partial x_3})_0(x_3-x_3^0)=0 \\ f_2(x_1,x_2,x_3)=f_2(x_1^0,x_2^0,x_3^0)+(\frac{\partial f_2}{\partial x_1})_0(x_1-x_1^0)+(\frac{\partial f_2}{\partial x_2})_0(x_2-x_2^0)+(\frac{\partial f_2}{\partial x_3})_0(x_3-x_3^0)=0 \\ f_3(x_1,x_2,x_3)=f_3(x_1^0,x_2^0,x_3^0)+(\frac{\partial f_3}{\partial x_1})_0(x_1-x_1^0)+(\frac{\partial f_3}{\partial x_2})_0(x_2-x_2^0)+(\frac{\partial f_3}{\partial x_3})_0(x_3-x_3^0)=0 \end{cases}$$

数学基础:

写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \partial f_1/\partial x_1 & \partial f_1/\partial x_2 & \partial f_1/\partial x_3 \\ \partial f_2/\partial x_1 & \partial f_2/\partial x_2 & \partial f_2/\partial x_3 \\ \partial f_3/\partial x_1 & \partial f_3/\partial x_2 & \partial f_3/\partial x_3 \end{pmatrix}_0 \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta x_3 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} f_1^0 \\ f_2^0 \\ f_3^0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

求解步骤：

设$(x_1^0,x_2^0,x_3^0) \rightarrow$ 建立Jacobion矩阵 $\rightarrow$ 解(5)得$\Delta x_i \rightarrow x_i = x_i^0 + \Delta x_i$

f

$\sqrt{(f_1^2+f_2^2+f_3^2)/3} \le \varepsilon \leftarrow$ 计算$f_i(x_1,x_2,x_3)$

t

结束

全变量迭代法求解思路：

- 取 T_j，l_{ij}，v_{ij} 为迭代变量，全塔共(2C+1)N个迭代变量；
- L_j，V_j，K_{ij}，H_j，h_j 都是迭代变量的函数，跟随迭代；
- 全塔方程组由*MEH*方程整理为（剩余函数形式）
  即公式（2-123～125）M_{ij}，Q_{ij}，E_j；
- 用S方程求总摩尔流率 $L_j=\Sigma l_{ij}$，$V_j=\Sigma v_{ij}$。
- 归一方程作为收敛判据
- 全部剩余函数随着迭代计算趋向收敛而趋于零。

全变量迭代法求解步骤

1. 迭代变量矩阵

$$\bar{x}_j = \left[v_{1j}, v_{2j} \cdots v_{cj}, T_j, l_{1j}, l_{2j} \cdots l_{cj}\right]^T$$

$$\bar{X} = \left[\bar{x}_1^T, \bar{x}_2^T \cdots \bar{x}_j^T \cdots \bar{x}_N^T\right]^T$$

2. 剩余函数矩阵

$$\bar{\varphi}_j = \left[E_j, M_{1j}, M_{2j} \cdots M_{cj}, Q_{1j}, Q_{2j} \cdots Q_{cj}\right]^T$$

$$\bar{\varphi} = \left[\bar{\varphi}_1^T, \bar{\varphi}_2^T \cdots \bar{\varphi}_j^T \cdots \bar{\varphi}_N^T\right]^T$$

3. Jacobian矩阵

$$[\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x}] = \left[[\bar{\varphi}_1'],[\bar{\varphi}_2'] \cdots [\bar{\varphi}_j'] \cdots [\bar{\varphi}_N']\right]^T$$

4. 迭代

$$\bar{\varphi} = \bar{\varphi}^0 + (\frac{d\bar{\varphi}}{dx})\Delta\bar{x} = 0$$

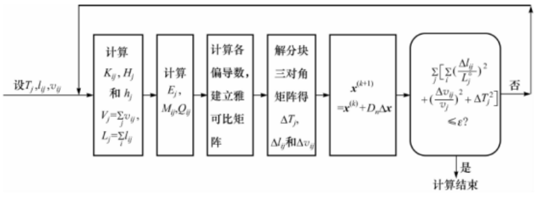
$$\Delta\bar{x} = -(\frac{d\bar{\varphi}}{dx})^{-1} \cdot \bar{\varphi}^m$$

$$\bar{x}^{m+1} = \bar{x}^m + \varepsilon\Delta\bar{x}^{m+1}$$

(ε为阻尼因子，在0～1之间)

联立方程求解步骤

- 采用*Newton-Raphson*法对全部 M_{ij}，Q_{ij}，E_j 线性化；
- 通过解线性化方程，求得全部变量的修正值 $\triangle x_i$；
- 得到新的迭代变量值(结合适当阻尼) $x_i^{r+1}=x_i^r+ \alpha \triangle x_i$。



全变量迭代模拟计算

基本特点：

1）可计算精馏、吸收、萃取等各种平衡级过程
2）可计算强非理想系统（极性体系、强非线性）
3）对初值要求不严格，较易收敛，是通用算法

计算平台：

1）Aspen Plus，Pro/II；Matlab，gPROMS
2）详细的过程机理模型（平衡级模型、速率模型）
3）完善的求解数学算法（非线性方程组算法）
4）完善的活度系数等性质计算

本课小结

- 基于严格模型的设计型和操作型计算
- 过程的定态与动态
- 平衡级过程及塔板模型（物流、MESH）
- 精馏过程求解方法（泡点法、流率加和法、全变量迭代法）属于精馏操作的定态模拟
- 求解方法的原理和计算流程
- 各种操作型定态模拟计算的困难不在于算法，而在于获得准确的相平衡关系

本讲结束