

## 目录

第一章 绪论.....	2
第二章 单级平衡过程.....	4
第三章 多组分精馏和特殊精馏.....	17
第四章 气体吸收.....	24
第六章 多组分多级分离的严格计算.....	26

# 第一章 绪论

1. 列出 5 种使用 ESA 和 5 种使用 MSA 的分离操作。

答：属于 ESA 分离操作的有精馏、萃取精馏、吸收蒸出、再沸蒸出、共沸精馏。  
属于 MSA 分离操作的有萃取精馏、液-液萃取、液-液萃取（双溶剂）、吸收、吸附。

2. 比较使用 ESA 与 MSA 分离方法的优缺点。

答：当被分离组分间相对挥发度很小，必须采用具有大量塔板数的精馏塔才能分离时，就要考虑采用萃取精馏（MSA），但萃取精馏需要加入大量萃取剂，萃取剂的分离比较困难，需要消耗较多能量，因此，分离混合物优先选择能量媒介(ESA)方法。

3. 气体分离与渗透蒸发这两种膜分离过程有何区别？

答：气体分离与渗透蒸发式两种正在开发应用中的膜技术。气体分离更成熟些，渗透蒸发是有相变的膜分离过程，利用混合液体中不同组分在膜中溶解与扩散性能的差别而实现分离。

5. 海水的渗透压由下式近似计算：

$$\pi = RTC/M,$$

式中  $C$  为溶解盐的浓度， $\text{g}/\text{cm}^3$ ； $M$  为离子状态的各种溶剂的平均分子量。若从含盐  $0.035 \text{ g}/\text{cm}^3$  的海水中制取纯水， $M=31.5$ ，操作温度为  $298\text{K}$ 。问反渗透膜两侧的最小压差应为多少  $\text{kPa}$ ？

答：渗透压  $\pi = RTC/M = 8.314 \times 298 \times 0.035 / 31.5 = 2.753 \text{ kPa}$ 。

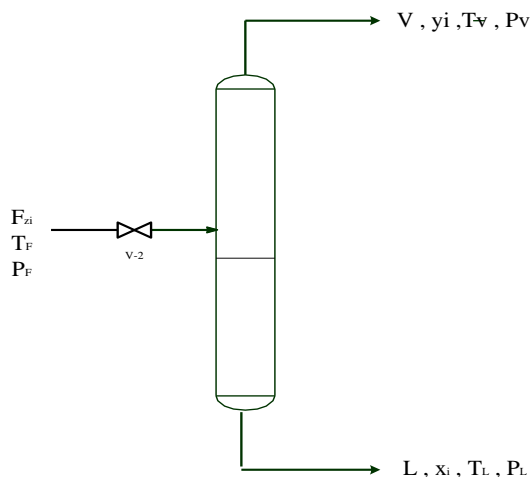
所以反渗透膜两侧的最小压差应为  $2.753 \text{ kPa}$ 。

9. 假定有一绝热平衡闪蒸过程，所有变量表示在所附简图中。求：

- (1) 总变量数  $N_v$ ;
- (2) 有关变更量的独立方程数  $N_c$ ;
- (3) 设计变量数  $N_i$ ;
- (4) 固定和可调设计变量数  $N_x$  ,  
 $N_a$ ;
- (5) 对典型的绝热闪蒸过程，你将推荐规定哪些变量？

思路1:

3股物流均视为单相物流，  
总变量数  $N_v = 3(C+2) = 3c+6$



习题5附图

独立方程数 $N_c$

物料衡算式  $C$ 个

热量衡算式1个

相平衡组成关系式 $C$ 个

1个平衡温度等式

1个平衡压力等式 共 $2C+3$ 个

故设计变量 $N_i$

$$=N_v-N_i=3C+6-(2C+3)=C+3$$

固定设计变量 $N_x=C+2$ ,加上节流后的压力, 共 $C+3$ 个

可调设计变量 $N_a=0$

解:

$$(1) \quad N_v = 3(c+2)$$

(2)	$N_c$	物	$c$
		能	1
		相	$c$
		内在(P, T)	2

$$N_c = 2c+3$$

$$(3) \quad N_i = N_v - N_c = c+3$$

$$(4) \quad N_{xu} = (c+2)+1 = c+3$$

$$(5) \quad N_{au} = c+3 - (c+3) = 0$$

思路2:

输出的两股物流看成是相平衡物流, 所以总变量数 $N_v=2(C+2)$

独立方程数 $N_c$ : 物料衡算式  $C$ 个, 热量衡算式1个, 共  $C+1$ 个

设计变量数  $N_i=N_v-N_c=2C+4-(C+1)=C+3$

固定设计变量 $N_x$ :有  $C+2$ 个加上节流后的压力共 $C+3$ 个

可调设计变量  $N_a$ : 有 0

11. 满足下列要求而设计再沸汽提塔见附图, 求:

(1) 设计变更量数是多少?

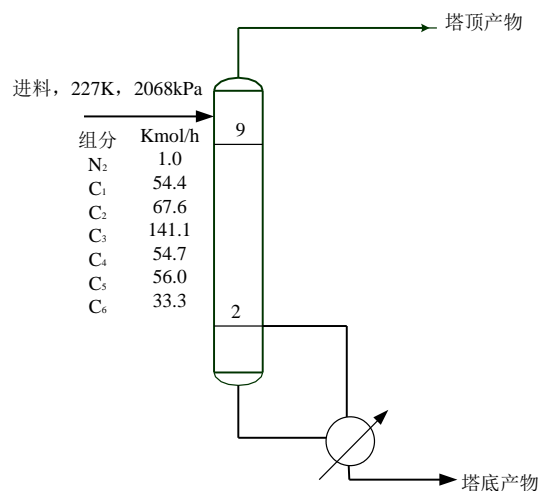
(2) 如果有, 请指出哪些附加变量需要规定?

解:  $N_x^u$  进料  $c+2$

	压力	9
--	----	---

$$c+11=7+11=18$$

$N_a^u$  串级单元 1



习题6附图

传热	1
合计	2

$$N_V^U = N_x^u + N_a^u = 20$$

附加变量：总理论板数。

## 第二章 单级平衡过程

2. 计算在 0.1013MPa 和 378.47K 下苯(1)-甲苯(2)-对二甲苯(3)三元系，当  $x_1=0.3125$ ， $x_2=0.2978$ ， $x_3=0.3897$  时的 K 值。汽相为理想气体，液相为非理想溶液。并与完全理想系的 K 值比较。已知三个二元系的 Wilson 方程参数。

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = -1035.33; \lambda_{12} - \lambda_{22} = 977.83$$

$$\lambda_{23} - \lambda_{22} = 442.15 \quad ; \quad \lambda_{23} - \lambda_{33} = -460.05$$

$$\lambda_{13} - \lambda_{11} = 1510.14 \quad ; \quad \lambda_{13} - \lambda_{33} = -1642.81 \quad (\text{单位: J/mol})$$

在 T=378.47K 时液相摩尔体积为：

$$v_1^L = 100.91 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol} \quad ; \quad v_2^L = 117.55 \times 10^{-3} \quad ; \quad v_3^L = 136.69 \times 10^{-3}$$

安托尼公式为：

$$\text{苯: } \ln P_1^s = 20.7936 - 2788.51/(T - 52.36);$$

$$\text{甲苯: } \ln P_2^s = 20.9065 - 3096.52/(T - 53.67);$$

$$\text{对二甲苯: } \ln P_3^s = 20.9891 - 3346.65/(T - 57.84); \quad (P^s : \text{Pa}; T : \text{K})$$

解 1：由 Wilson 参数方程  $\Lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT]$

$$\begin{aligned} \Lambda_{12} &= \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT] \\ &= \frac{117.55 \times 10^{-3}}{100.91 \times 10^{-3}} \exp[-(-1035.33)/(8.314 \times 378.47)] \\ &= 1.619 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{21} &= \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{22})/RT] \\ &= \frac{100.91 \times 10^{-3}}{117.55 \times 10^{-3}} \exp[-(977.83)/(8.314 \times 378.47)] \\ &= 0.629 \end{aligned}$$

同理：  $\Lambda_{13} = 0.838$  ；  $\Lambda_{31} = 1.244$

$\Lambda_{23} = 1.010$  ；  $\Lambda_{32} = 0.995$

由 Wilson 方程  $\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j \Lambda_{ij} x_j \right) - \sum_k \frac{\Lambda_{ki} x_k}{\sum_j \Lambda_{kj} x_j}$  :

$\gamma_1 = 0.9184$  ；  $\gamma_2 = 0.9718$  ；  $\gamma_3 = 0.9930$

根据安托尼方程：

$P_1^s = 0.2075 \text{ MPa}$  ；  $P_2^s = 8.693 \times 10^4 \text{ Pa}$  ；  $P_3^s = 3.823 \times 10^4 \text{ Pa}$

由式(2-38)计算得：

$K_1 = 1.88$  ；  $K_2 = 0.834$  ；  $K_3 = 0.375$

如视为完全理想系，根据式(2-36)计算得：

$K_1 = 2.048$  ；  $K_2 = 0.858$  ；  $K_3 = 0.377$

解 2：在  $T=378.47\text{K}$  下

苯：  $\ln P_1^s = 20.7936 - 2788.5 / (378.47 - 52.36)$  ；  $\therefore P_1^s = 207.48 \text{ Kpa}$

甲苯：  $\ln P_2^s = 20.9065 - 3096.52 / (378.47 - 53.67)$  ；  $\therefore P_2^s = 86.93 \text{ Kpa}$

对二甲苯：  $\ln P_3^s = 20.9891 - 3346.65 / (378.47 - 57.84)$  ；  $\therefore P_3^s = 38.23 \text{ Kpa}$

Wilson 方程参数求取

$$\Lambda_{12} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) = \frac{100.91 \times 10^{-3}}{117.55 \times 10^{-3}} \exp\left(-\frac{-1035.33}{8.314 \times 378.47}\right) = 1.193$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) = \frac{117.55 \times 10^{-3}}{100.91 \times 10^{-3}} \exp\left(-\frac{977.83}{8.314 \times 378.47}\right) = 0.854$$

$$\Lambda_{23} = \frac{v_2^L}{v_3^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{23} - \lambda_{22}}{RT}\right) = \frac{117.55 \times 10^{-3}}{136.69 \times 10^{-3}} \exp\left(-\frac{442.15}{8.314 \times 378.47}\right) = 0.7472$$

$$\Lambda_{32} = \frac{v_3^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{23} - \lambda_{33}}{RT}\right) = \frac{136.69 \times 10^{-3}}{117.55 \times 10^{-3}} \exp\left(-\frac{-460.05}{8.314 \times 378.47}\right) = 1.346$$

$$\Lambda_{13} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{13} - \lambda_{11}}{RT}\right) = \frac{136.69 \times 10^{-3}}{100.91 \times 10^{-3}} \exp\left(-\frac{1510.14}{8.314 \times 378.47}\right) = 0.457$$

$$\Lambda_{31} = \frac{v_3^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{13} - \lambda_{33}}{RT}\right) = \frac{136.69 \times 10^{-3}}{100.91 \times 10^{-3}} \exp\left(-\frac{-1642.81}{8.314 \times 378.47}\right) = 2.283$$

$$\begin{aligned}\ln r_1 &= 1 - \ln(x_1 + \wedge_{12}x_2 + \wedge_{13}x_3) - \left( \frac{x_1}{x_1 + \wedge_{12}x_2 + \wedge_{13}x_3} + \frac{\wedge_{21}x_2}{\wedge_{21}x_1 + x_2 + \wedge_{23}x_3} + \frac{\wedge_{31}x_3}{\wedge_{31}x_1 + \wedge_{32}x_2 + x_3} \right) \\ &= 1 - \ln(0.3125 + 1.193 \times 0.2978 + 0.457 \times 0.3897) - \left( \frac{0.3125}{0.3125 + 1.193 \times 0.2978 + 0.457 \times 0.3897} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0.854 \times 0.2978}{0.854 \times 0.3125 + 0.2978 + 0.7472 + 0.3897} + \frac{2.283 \times 0.3897}{2.283 \times 0.3125 + 1.346 \times 0.2978 + 0.3897} \right) \\ &= -0.09076\end{aligned}$$

$$\therefore r_1 = 0.9132$$

$$\begin{aligned}\ln r_2 &= 1 - \ln(x_1 \wedge_{21} + x_2 + x_3 \wedge_{23}) - \left( \frac{x_1 \wedge_{12}}{x_1 + \wedge_{12}x_2 + \wedge_{13}x_3} + \frac{x_2}{\wedge_{21}x_1 + x_2 + \wedge_{23}x_3} + \frac{\wedge_{32}x_3}{\wedge_{31}x_1 + \wedge_{32}x_2 + x_3} \right) \\ &= 1 - \ln(0.3125 \times 0.854 + 0.2978 + 0.7472 \times 0.3897) - \left( \frac{0.2125 \times 1.193}{0.3125 + 1.193 \times 0.2978 + 0.457 \times 0.3897} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0.2978}{0.854 \times 0.3125 + 0.2978 + 0.7472 + 0.3897} + \frac{0.3897 \times 1.346}{2.283 \times 0.3125 + 1.346 \times 0.2978 + 0.3897} \right) \\ &= 0.0188\end{aligned}$$

$$\therefore r_2 = 1.019$$

$$\begin{aligned}\ln r_3 &= 1 - \ln(x_1 \wedge_{31} + x_2 \wedge_{23} + x_3) - \left( \frac{x_1 \wedge_{13}}{x_1 + \wedge_{12}x_2 + \wedge_{13}x_3} + \frac{\wedge_{23}x_2}{\wedge_{21}x_1 + x_2 + \wedge_{23}x_3} + \frac{x_3}{\wedge_{31}x_1 + \wedge_{32}x_2 + x_3} \right) \\ &= 1 - \ln(0.3125 \times 0.457 + 0.2987 \times 1.346 + 0.3897) - \left( \frac{0.3125 \times 0.457}{0.3125 + 1.193 \times 0.2978 + 0.457 \times 0.3897} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0.7472 \times 0.2978}{0.854 \times 0.3125 + 0.2978 + 0.7472 + 0.3897} + \frac{0.3897}{2.283 \times 0.3125 + 1.346 \times 0.2978 + 0.3897} \right) \\ &= 0.2431\end{aligned}$$

$$\therefore r_3 = 1.2752$$

故

$$K_1 = r_1 P_1^s / P = 0.9132 \times 207.48 / 101.3 = 1.87$$

$$K_2 = r_2 P_2^s / P = 1.019 \times 86.93 / 101.3 = 0.8744$$

$$K_3 = r_3 P_3^s / P = 1.2752 \times 38.23 / 101.3 = 0.4813$$

而完全理想系：

$$K_1 = P_1^s / P = 207.48 / 101.3 = 2.048$$

$$K_2 = P_2^s / P = 86.93 / 101.3 = 0.8581$$

$$K_3 = P_3^s / P = 38.23 / 101.3 = 0.3774$$

3. 在 361K 和 4136.8kPa 下, 甲烷和正丁烷二元系呈汽液平衡, 汽相含甲烷 0.60387% (mol),

与其平衡的液相含甲烷 0.1304%。用  $R-K$  方程计算  $\hat{\phi}_i^V$ ,  $\hat{\phi}_i^L$ , 和  $K_i$  值。

$$\frac{0.42748R^2 \times T_{c_1}^{2.5}}{P_{c_1}}$$

$$\text{解: } a_{11} = \frac{P_{c_1}}{3.222 \text{ MPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{k}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}}$$

$$a_{22} = \frac{0.42748 R^2 \times T_{c_2}^{2.5}}{P_{c_2}} = 28.9926 \text{ MPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{k}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b_1 = \frac{0.08664 R^2 \times T_{c_1}}{P_{c_1}} = 0.0298 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$b_2 = \frac{0.42748 R^2 \times T_{c_2}^{2.5}}{P_{c_2}} = 0.0806 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1}$$

其中  $T_{c1}=190.6\text{K}$ ,  $P_{c1}=4.60\text{Mpa}$

$T_{c2}=425.5\text{K}$ ,  $P_{c2}=3.80\text{Mpa}$

均为查表所得。

$$a_{12} = \sqrt{a_{11} \cdot a_{22}} = 9.6651 \text{ MPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{k}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

液相:

$$a = a_{11}x_{12} + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_{22} \\ = 3.22 \times 0.1304^2 + 2 \times 9.6651 \times 0.1304 \times 0.8696 + 28.9926 \times 0.8696^2 = 24.1711$$

$$b = b_1x_1 + b_2x_2 = 0.0298 \times 0.1304 + 0.0806 \times 0.8696 = 0.0740$$

由 R-K 方程:  $P = RT/(V-b) - a/[T^{0.5}V(V+b)]$

$$4.1368 = \frac{0.0083145 \times 361}{V_m^l - 0.0740} - \frac{24.1711}{361^{0.5} V_m^l (V_m^l + 0.0740)}$$

$$\text{解得 } V_m^l = 0.1349$$

$$\ln \hat{\phi}_1^l = \ln[V/(V-b)] + [b_i/(V-b)] - 2 \quad \Sigma$$

$$y_i a_{ij} / b_m R T^{1.5} * \ln[(V+b)/V] + a b_i / b^2 R T^{1.5} \{ [\ln[(V+b)/V] - [b/(V+b)]] \} - \ln(PV/RT)$$

$$\ln \hat{\phi}_1^l = \ln \left( \frac{0.1349}{0.1349 - 0.0740} \right) + \frac{0.0298}{0.1349 - 0.0740} -$$

$$\frac{2 \times (0.1304 \times 3.222 + 0.8696 \times 9.6651)}{0.0740 \times 0.0083145 \times 361^{1.5}} \times \ln \left( \frac{0.1349 + 0.0740}{0.1340} \right) +$$

$$\frac{24.1711 \times 0.0298}{0.0740^2 \times 0.0083145 \times 361^{1.5}} \times \left[ \ln \left( \frac{0.1347 + 0.0740}{0.1349} \right) \right]$$

$$- \frac{0.0740}{0.1347 + 0.0740} \ln \frac{4.1368 \times 0.1349}{0.0083145 \times 361}$$

$$= 1.3297$$

$$\hat{\phi}_1^l = 3.7780$$

$$\text{同理 } \ln \hat{\phi}_2^l = -1.16696, \quad \hat{\phi}_2^l = 0.3113$$

$$\text{汽相: } a = 3.222 \times 0.60387^2 + 2 \times 9.6651 \times 0.60387 \times 0.39613 + 28.9926 \times 0.39613^2 = 10.3484$$

$$b = 0.0298 \times 0.60387 + 0.0806 \times 0.39613 = 0.0499$$

$$\text{由 } 4.1368 = \frac{0.0083145 \times 361}{V_m^v - 0.0499} - \frac{10.3484}{361^{0.5} V_m^v (V_m^v + 0.0499)}$$

$$\text{得 } V_m^v = 0.5861$$

$$\begin{aligned} \ln \Phi_1^v &= \ln \left( \frac{0.5861}{0.5861 - 0.0499} \right) + \frac{0.0298}{0.5861 - 0.0499} - \\ &\frac{2 \times (0.60387 \times 3.222 + 0.39613 \times 9.6651)}{0.0499 \times 0.0083145 \times 361^{1.5}} \times \ln \left( \frac{0.5861 - 0.0499}{0.5861} \right) + \frac{10.3484 \times 0.0298}{0.0499^2 \times 0.0083145 \times 361^{1.5}} \\ &\times \left[ \ln \left( \frac{0.5861 + 0.0499}{0.5861} \right) - \frac{0.0499}{0.5861 + 0.0499} \right] - \ln(0.0083145 \times 361) \\ &= 0.0334942 \end{aligned}$$

$$\text{故 } \Phi_1^v = 1.0341$$

$$\text{同理, } \ln \hat{\phi}_2^l = -0.522819, \quad \hat{\phi}_2^l = 0.5928$$

$$\text{故 } K_1 = y_1/x_1 = 0.60387/0.1304 = 4.631 \quad (K_1 = \hat{\phi}_1^l / \Phi_1^v)$$

$$K_2 = y_2/x_2 = \frac{1 - 0.60387}{1 - 0.1304} = 0.4555$$

4.(1) 一液体混合物的组分为：苯 0.50；甲苯 0.25；对-二甲苯 0.25（摩尔分数）。分别用平衡常数法和相对挥发度法计算该物系在 100kPa 时的平衡温度和汽相组成。假设为完全理想物系。

解：(1) 平衡常数法

因为汽相、液相均为完全理想物系，故符合乌拉尔定律  $py_i = p_i^s x_i$

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

设  $T$  为  $80^\circ\text{C}$  时，由安托尼公式（见习题 1）求出各组分的饱和蒸汽压。

$$p_1^s = 101.29\text{kPa}, \quad p_2^s = 38.82\text{kPa}, \quad p_3^s = 15.63\text{kPa}$$

$$\text{故 } y_1 + y_2 + y_3 = K_1 x_1 + K_2 x_2 + K_3 x_3$$

$$\begin{aligned} &= \frac{p_1^s}{P} x_1 + \frac{p_2^s}{P} x_2 + \frac{p_3^s}{P} x_3 \\ &= \frac{101.29}{100} \times 0.5 + \frac{38.82}{100} \times 0.25 + \frac{15.63}{100} \times 0.25 \\ &= 0.64 < 1 \end{aligned}$$



故所设温度偏低，重设 T 为 95°C 时

$$P_1^s = 176.00 \text{ kPa}, P_2^s = 63.47 \text{ kPa}, P_3^s = 27.01 \text{ kPa}$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1.11 > 1$$

故所设温度偏高，重设 T 为 91.19°C，

$$P_1^s = 160.02 \text{ kPa}, P_2^s = 56.34 \text{ kPa}, P_3^s = 23.625 \text{ kPa}$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1.0000125 \approx 1$$

故用平衡常数法计算该物系在 100kPa 时的平衡温度为 91.19°C

$$\text{汽相组成: } y_1 = K_1 x_1 = \frac{P_1^s}{P} x_1 = \frac{160.02}{100} \times 0.5 = 0.8001$$

$$y_2 = K_2 x_2 = \frac{P_2^s}{P} x_2 = \frac{56.34}{100} \times 0.25 = 0.1409$$

$$y_3 = K_3 x_3 = \frac{P_3^s}{P} x_3 = \frac{23.625}{100} \times 0.25 = 0.059$$

(2) 相对挥发度法

$$\alpha_{li} = \left( \frac{y_1}{y_i} \right) / \left( \frac{x_1}{x_i} \right), \quad y_i = \frac{y_1}{\alpha_{li} (x_1 / x_i)}$$

由于是理想混合物，所以

$$\text{对于理想混合物，得 } \alpha_{li} = \frac{P_1^s}{P_2^s}$$

设 T 为 80°C 时，

$$P_1^s = 101.29 \text{ kPa}, P_2^s = 38.82 \text{ kPa}, P_3^s = 15.63 \text{ kPa}$$

$$\text{故 } \alpha_{12} = 2.61, \alpha_{13} = 6.48, y_2 = y_1 / 5.22, y_3 = y_1 / 12.96$$

$$\text{因为 } y_1 + y_2 + y_3 = 1, \text{ 故 } y_1 = 0.788$$

$$\text{又因为 } P y_1 = 100 \times 0.788 = 78.8 \text{ kPa}, \text{ 而 } P_1^s x_1 = 101.29 \times 0.5 = 50.645 \text{ kPa} < P y_1$$

故所设温度偏低；

$$\text{重设 } T = 92^\circ\text{C} \text{ 时 } P_1^s = 163.31 \text{ kPa}, P_2^s = 57.82 \text{ kPa}, P_3^s = 24.31 \text{ kPa}$$

$$\text{得故 } \alpha_{12} = 2.824, \alpha_{13} = 6.718, y_2 = y_1 / 5.648, y_3 = y_1 / 13.436$$

$$\text{因为 } y_1 + y_2 + y_3 = 1, \text{ 故 } y_1 = 0.799, y_2 = 0.141, y_3 = 0.0595$$

$$\text{且 } P y_1 = 100 \times 0.799 = 79.9 \text{ kPa}, \text{ 而 } P_1^s x_1 = 163.31 \times 0.5 = 81.655 \text{ kPa}, \text{ 基本相等}$$

因此，由相对挥发度计算该物系平衡温度为 92°C，

此时  $y_1=0.799$ ,  $y_2=0.141$ ,  $y_3=0.0595$

4.(2) 一液体混合物的组成为：苯 0.50；甲苯 0.25；对二甲苯 0.25(摩尔分率)。分别用平衡常数法和相对挥发度法计算该物系在 100kPa 式的平衡温度和汽相组成。假设为完全理想系。

解 1:

(1)平衡常数法:

设  $T=368K$

用安托尼公式得:

$$P_1^s = 156.24kPa \quad ; \quad P_2^s = 63.28kPa \quad ; \quad P_3^s = 26.88kPa$$

由式(2-36)得:

$$K_1 = 1.562 \quad ; \quad K_2 = 0.633 \quad ; \quad K_3 = 0.269$$

$$y_1 = 0.781 \quad ; \quad y_2 = 0.158 \quad ; \quad y_3 = 0.067 \quad ; \quad \sum y_i = 1.006$$

由于  $\sum y_i > 1.001$ ，表明所设温度偏高。

由题意知液相中含量最大的是苯，由式(2-62)得:

$$K_1' = \frac{K_1}{\sum y_i} = 1.553 \quad \text{可得 } T' = 367.78K$$

重复上述步骤:

$$K_1' = 1.553 \quad ; \quad K_2' = 0.6284 \quad ; \quad K_3' = 0.2667$$

$$y_1' = 0.7765 \quad ; \quad y_2' = 0.1511 \quad ; \quad y_3' = 0.066675 \quad ; \quad \sum y_i = 1.0003$$

在温度为 367.78K 时，存在与之平衡的汽相，组成为：苯 0.7765、甲苯 0.1511、对二甲苯 0.066675。

(2)用相对挥发度法:

设温度为 368K，取对二甲苯为相对组分。计算相对挥发度的:

$$\alpha_{13} = 5.807 \quad ; \quad \alpha_{23} = 2.353 \quad ; \quad \alpha_{33} = 1.000$$

组分 i	苯(1)	甲苯(2)	对二甲苯(3)	$\sum$
$x_i$	0.50	0.25	0.25	1.000
$\alpha_{ij}$	5.807	2.353	1.000	
$\alpha_{ij}x_i$	2.9035	0.5883	0.2500	3.7418
$\frac{\alpha_{ij} \cdot x_i}{\sum \alpha_{ij} \cdot x_i}$	0.7760	0.1572	0.0668	1.0000

解 2:

(1)平衡常数法。假设为完全理想系。设  $t=95^\circ C$

$$\text{苯:} \quad \ln P_1^s = 20.7936 - 2788.5 / (95 + 273.15 - 52.36) = 11.96 ;$$

$$\therefore P_1^s = 1.569 \times 10^5 Pa$$

甲苯:  $\ln P_2^s = 20.9065 - 3096.52 / (95 + 273.15 - 53.67) = 11.06$ ;

$$\therefore P_2^s = 6.358 \times 10^4 \text{ Pa}$$

对二甲苯:  $\ln P_3^s = 20.9891 - 3346.65 / (95 + 273.15 - 57.84) = 10.204$ ;

$$\therefore P_3^s = 2.702 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$K_1 = \frac{P_1^s}{P} = 1.569 \times 10^5 / 10^5 = 1.569; \quad K_2 = \frac{P_2^s}{P} = 0.6358$$

$$K_3 = \frac{P_3^s}{P} = 0.2702$$

$$\therefore \sum K_i x_i = 1.569 \times 0.5 + 0.2702 \times 0.25 + 0.6358 \times 0.25 = 1.011$$

选苯为参考组分:  $K_{12} = 1.569 / 1.011 = 1.552$ ; 解得  $T_2 = 94.61^\circ\text{C}$

$$\therefore \ln P_2^s = 11.05; \quad P_2^s = 6.281 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\ln P_3^s = 10.19; \quad P_3^s = 2.6654 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\therefore K_2 = 0.6281 \quad K_3 = 0.2665$$

$$\therefore \sum K_i x_i = 1.552 \times 0.5 + 0.6281 \times 0.25 + 0.2665 \times 0.25 = 0.9997 \approx 1$$

故泡点温度为  $94.61^\circ\text{C}$ , 且  $y_1 = 1.552 \times 0.5 = 0.776$ ;

$$y_2 = 0.6281 \times 0.25 = 0.157; \quad y_3 = 0.2665 \times 0.25 = 0.067$$

(2)相对挥发度法

设  $t = 95^\circ\text{C}$ , 同上求得  $K_1 = 1.569$ ,  $K_2 = 0.6358$ ,  $K_3 = 0.2702$

$$\therefore \alpha_{13} = 5.807, \quad \alpha_{23} = 2.353, \quad \alpha_{33} = 1$$

$$\therefore \sum \alpha_i x_i = 5.807 \times 0.5 + 2.353 \times 0.25 + 1 \times 0.25 = 3.74$$

$$\sum y_i = \sum \frac{\alpha_i x_i}{\sum \alpha_i x_i} = \frac{5.807 \times 0.5}{3.74} + \frac{2.353 \times 0.25}{3.74} + \frac{1 \times 0.25}{3.74} = 1.0$$

故泡点温度为  $95^\circ\text{C}$ , 且  $y_1 = \frac{5.807 \times 0.5}{3.74} = 0.776$ ;

$$y_2 = \frac{2.353 \times 0.25}{3.74} = 0.157; \quad y_3 = \frac{1 \times 0.25}{3.74} = 0.067$$

6. 一烃类混合物含甲烷 5%(mol), 乙烷 10%, 丙烷 30%及异丁烷 55%, 试求混合物在  $25^\circ\text{C}$ 时的泡点压力和露点压力。

解 1: 因为各组分都是烷烃, 所以汽、液相均可以看成理想溶液,  $K_i$ 值只取决于温度和压力。可使用烃类的 P-T-K 图。

(1)泡点压力的计算: 75348

假设  $P = 2.0 \text{ MPa}$ , 因  $T = 25^\circ\text{C}$ , 查图求  $K_i$

组分 i	甲烷(1)	乙烷(2)	丙烷(3)	异丁烷(4)	$\sum$
$x_i$	0.05	0.10	0.30	0.55	1.00

$K_i$	8.5	1.8	0.57	0.26	
$y_i = K_i x_i$	0.425	0.18	0.171	0.143	0.919

$\sum K_i x_i = 0.919 < 1$ , 说明所设压力偏高, 重设  $P=1.8\text{MPa}$

组分 i	甲烷(1)	乙烷(2)	丙烷(3)	异丁烷(4)	$\Sigma$
$x_i$	0.05	0.10	0.30	0.55	1.00
$K_i$	9.4	1.95	0.62	0.28	
$y_i = K_i x_i$	0.47	0.195	0.186	0.154	1.005

$\sum K_i x_i = 1.005 \approx 1$ , 故泡点压力为  $1.8\text{MPa}$ 。

(2)露点压力的计算:

假设  $P=0.6\text{MPa}$ , 因  $T=25^\circ\text{C}$ , 查图求  $K_i$

组分 i	甲烷(1)	乙烷(2)	丙烷(3)	异丁烷(4)	$\Sigma$
$y_i$	0.05	0.10	0.30	0.55	1.00
$K_i$	26.0	5.0	1.6	0.64	
$x_i = y_i / K_i$	0.0019	0.02	0.1875	0.8594	1.0688

$\sum y_i / K_i = 1.0688 > 1.00$ , 说明压力偏高, 重设  $P=0.56\text{MPa}$ 。

组分 i	甲烷(1)	乙烷(2)	丙烷(3)	异丁烷(4)	$\Sigma$
$y_i$	0.05	0.10	0.30	0.55	1.00
$K_i$	27.8	5.38	1.69	0.68	
$x_i = y_i / K_i$	0.0018	0.0186	0.1775	0.8088	1.006

$\sum y_i / K_i = 1.006 \approx 1$ , 故露点压力为  $0.56\text{MPa}$ 。

解 2: (1)求泡点压力:

设  $P_1=1000\text{KPa}$ , 由  $25^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{KPa}$ , 查  $P$ - $T$ - $K$  列线图得  $K_i$

$$K_1=16.5 \quad K_2=3.2 \quad K_3=1.0 \quad K_4=0.43$$

所以  $\sum y_i = 0.05 \times 16.5 + 0.1 \times 3.2 + 0.3 \times 1.0 + 0.55 \times 0.43 = 1.68 > 1$

选异丁烷为参考组分

$$K_{43} = \frac{K_{42}}{\sum y_i} = \frac{0.256}{0.907} = 0.282, \text{ 查得 } P=1771\text{KPa}$$

在此条件下求得  $\sum y_i = 1.02 \neq 1$ , 继续调整

$$K_{44} = \frac{K_{43}}{\sum y_i} = \frac{0.282}{1.02} = 0.279, \text{ 查得 } P=1800\text{KPa}$$

求得:  $\sum y_i = 1.001 \approx 1$ , 故混合物在  $25^\circ\text{C}$  的泡点压力为  $1800\text{KPa}$

序号	组分	$x_i$	1000KPa		2000KPa		1770KPa		1800KPa	
			$K_i$	$y_i$	$K_i$	$y_i$	$K_i$	$y_i$	$K_i$	$y_i$
1	甲烷	0.05	16.5	0.825	8.4	0.42	9.6	0.48	9.4	0.47
2	乙烷	0.10	3.2	0.32	1.75	0.175	1.95	0.195	1.92	0.192
3	丙烷	0.30	1.0	0.30	0.57	0.171	0.63	0.189	0.62	0.186
4	异丁烷	0.55	0.43	0.24	0.256	0.141	0.285	0.157	0.279	0.153
	$\Sigma$	1.00		1.68		0.907				1.001

(2)求露点压力

设  $P_1=1000\text{KPa}$ , 由  $25^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{KPa}$ , 查 P-T-K 列线图得  $K_i$

$$K_1=16.5 \quad K_2=3.2 \quad K_3=1.0 \quad K_4=0.43$$

$$\text{所以 } \sum x_i = \sum \frac{y_i}{K_i} = \frac{0.05}{16.5} + \frac{0.10}{3.2} + \frac{0.55}{0.43} = 1.614$$

选异丁烷为参考组分

$$K_{42} = K_{41} \cdot \sum x_i = 0.43 \times 1.614 = 0.694$$

由  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_{42}=0.694$  查得  $P=560\text{KPa}$ , 查得各组分的  $K_i$  值

求得  $\sum x_i = 0.990 \approx 1$  故混合物在  $25^\circ\text{C}$  时的露点压力为  $560\text{KPa}$

序号	组成	组成	1000KPa		560KPa	
			$K_i$	$x_i$	$K_i$	$x_i$
1	甲烷	0.05	16.5	0.003	27.5	0.002
2	乙烷	0.10	3.2	0.031	5.20	0.019
3	丙烷	0.30	1.0	0.30	1.70	0.176
4	异丁烷	0.55	0.43	1.28	0.694	0.793
	$\Sigma$			1.614		0.990

7. 含有 80% (mol) 醋酸乙酯 (A) 和 20% (mol) 乙醇 (E) 的二元物系。液相活度系数用 Van Laar 方程计算,  $A_{AE}=0.144$ ,  $A_{EA}=0.170$ 。试计算在  $101.3\text{kPa}$  压力下的泡点温度和露点温度。

解: 由 Vanlaar 方程得:

$$\ln r_A = \frac{A_{AE}}{(1 + \frac{x_{AE} A_{AE}}{x_{EA} A_{EA}})^2} = \frac{0.144}{(1 + \frac{0.144 \times 0.8}{0.17 \times 0.2})^2}, \text{ 得 } r_A = 1.0075$$

$$\ln r_E = \frac{A_{EA}}{(1 + \frac{x_{EA} A_{EA}}{x_{AE} A_{AE}})^2} = \frac{0.170}{(1 + \frac{0.170 \times 0.2}{0.144 \times 0.8})^2}, \text{ 得 } r_E = 1.1067$$

因为低压气体可视为理想气体, 故

$$py_i = r_i p_i^s x_i, \text{ 得 } y_i = \frac{r_i p_i^s x_i}{p}$$

(1) 泡点温度时, 设  $T=348.15\text{K}$ , 由安托尼方程得

$$p_A^s = 94.377\text{kPa}, \quad p_E^s = 88.651\text{kPa}$$

$$\text{故 } \sum y_i = y_A + y_E = \frac{r_A p_A^s x_A}{p} + \frac{r_E p_E^s x_E}{p} = \frac{1.0075 \times 94.377 \times 0.8}{101.3} + \frac{1.1067 \times 88.651 \times 0.2}{101.3}$$

$= 0.945 < 1$ , 可知所设温度偏低, 重设  $T=349.82\text{K}$ :

$$\text{此时 } p_A^s = 99.685\text{kPa}, \quad p_E^s = 94.819\text{kPa}$$

$$\sum y_i = y_A + y_E = \frac{r_A p_A^s x_A}{p} + \frac{r_E p_E^s x_E}{p} = \frac{1.0075 \times 99.685 \times 0.8}{101.3} + \frac{1.1067 \times 94.819 \times 0.2}{101.3} =$$

$$1.00033 \approx 1$$

故泡点温度为  $349.82\text{K}$

$$(2) \text{ 求露点温度, 此体系可视为理想气体, 由 } py_i = r_i p_i^s x_i, \text{ 得 } x_i = \frac{py_i}{p_i^s r_i}$$

设  $T=349.8\text{K}$

$$\text{由安托尼方程得 } p_A^s = 99.620\text{kPa}, \quad p_E^s = 94.743\text{kPa},$$

$$\text{故 } \sum x_i = x_A + x_B = \frac{101.3 \times 0.8}{99.620 \times 1.0075} + \frac{101.3 \times 0.2}{94.743 \times 1.1067} = 1.4 > 1, \text{ 故所设温度偏低}$$

$$\text{重设 } T=350.1\text{K} \text{ 时 } \sum x_i = x_A + x_B = 0.992 \approx 1$$

故露点温度为  $350.1\text{K}$

11. 组成为 60 % 苯, 25 % 甲苯和 15 % 对-二甲苯(均为 mol 百分数)的液体混合物  $100\text{kmol}$ , 在  $101.3\text{kPa}$  和  $100^\circ\text{C}$  下闪蒸。试计算液体和气体产物的数量和组成。假设该物系为理想溶液。用安托尼方程计算蒸汽压。

解: 设苯为组分 1, 甲苯为组分 2, 对二甲苯为组分 3。  $100^\circ\text{C}$  时, 【P33 例 2-7】

$$p_1^s = 198.929\text{kPa}, \quad p_2^s = 74.165\text{kPa}, \quad p_3^s = 32.039\text{kPa}$$

对于低压气体, 气相可视为理想气体, 液相可视为理想溶液,

$$\text{故 } K_i = \frac{p_i^s}{p}, \text{ 得 } K_1 = \frac{p_1^s}{p} = 1.964, \quad K_2 = \frac{p_2^s}{p} = 0.732, \quad K_3 = \frac{p_3^s}{p} = 0.316$$

(1) 核实闪蒸温度

假设  $100^\circ\text{C}$  为进料的泡点温度, 则

$$\sum (K_i z_i) = 1.964 \times 0.6 + 0.732 \times 0.25 + 0.316 \times 0.15 = 1.41 > 1$$

假设 100°C 为进料的露点温度，则

$$\sum (z_i / K_i) = 1.21 > 1$$

说明实际的进料泡点温度和露点温度分别低于和高于规定的闪蒸温度，闪蒸问题成立。

(2) 求  $\psi$ ，令  $\psi = 0.1$

$$f(\psi) = \frac{(0.964-1) \times 0.6}{1+\psi \times (1.964-1)} + \frac{(0.732-1) \times 0.25}{1+\psi \times (0.732-1)} + \frac{(0.316-1) \times 0.15}{1+\psi \times (0.316-1)}$$

$$f(0.1) = \frac{(0.964-1) \times 0.6}{1+0.1 \times (1.964-1)} + \frac{(0.732-1) \times 0.25}{1+0.1 \times (0.732-1)} + \frac{(0.316-1) \times 0.15}{1+0.1 \times (0.316-1)}$$

$$= 0.366$$

$f(0.1) > 0$ ，应增大  $\psi$  值。

计算 R-K 方程导数公式为：

$$f'(\psi) = - \left\{ \frac{(K_1-1)^2 z_1}{[1+\psi(K_1-1)]^2} + \frac{(K_2-1)^2 z_2}{[1+\psi(K_2-1)]^2} + \frac{(K_3-1)^2 z_3}{[1+\psi(K_3-1)]^2} \right\}$$

$$= - \left\{ \frac{0.558}{(1+0.964\psi)^2} + \frac{0.018}{(1-0.2684\psi)^2} + \frac{0.07}{(1-0.6844\psi)^2} \right\}$$

$$\text{而 } \psi_{i+1} = \psi_i - \frac{f(\psi_i)}{df(\psi_i)/d\psi}$$

以  $\psi = 0.1$  为初值进行迭代，得下表

迭代次数	$\psi$	$f(\psi)$	$df(\psi)/d\psi$
1	0.1	0.366	0.564
2	0.75	0.0436	0.511
3	0.84	0.0092	—

可知  $f(\psi_3)$  数值已达到 P-T-K 图的精确度

(3) 计算  $x_i$ ， $y_i$

$$x_1 = \frac{z_1}{1+\psi(K_1-1)} = \frac{0.6}{1+0.84 \times (0.964-1)} = 0.332$$

$$y_1 = \frac{K_1 z_1}{1+\psi(K_1-1)} = \frac{1.964 \times 0.6}{1+0.84 \times (0.964-1)} = 0.651$$

同理， $x_2 = 0.323$ ， $y_2 = 0.236$

$$x_3=0.353, \quad y_3=0.112$$

(4) 计算  $V$ ,  $L$

$$V = \psi F = 0.84 \times 100 = 84 \text{ kmol}$$

$$L = F - V = 100 - 84 = 16 \text{ kmol}$$

(5) 核实  $\sum y_i$ ,  $\sum x_i$

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 0.999, \quad \sum_{i=1}^3 y_i = 1.008, \quad \text{结果以满意 98}$$

14. 在 101.3 kPa 下, 对组成为 45 % (摩尔百分数, 下同) 正己烷, 25 % 正庚烷及 30 % 正辛烷的混合物计算。

(1) 泡点和露点温度

(2) 将此混合物在 101.3 kPa 下进行闪蒸, 使进料的 50 % 汽化。求闪蒸温度, 两相的组成。

解: 因为各组分都是烷烃, 所得的汽、液相均可看成理想溶液,  $K_i$  只取决于温度和压力, 若计算精度不要求非常高可使用烃类的 P-T-K 图, 见图 2-1

假设  $T=82^\circ\text{C}$ , 由  $P=101.3\text{kPa}$  得下表:

组分	$x_i$	$K_i$	$y_i = K_i x_i$
正己烷	45%	1.5	0.675
正庚烷	25%	0.63	0.158
正辛烷	30%	0.28	0.084

$$\sum K_i x_i = 0.917 < 1, \quad \text{说明所设温度偏低, 重设 } T=85.8^\circ\text{C}, \text{ 得}$$

组分	$x_i$	$K_i$	$y_i = K_i x_i$
正己烷	45%	1.6	0.72
正庚烷	25%	0.7	0.175
正辛烷	30%	0.31	0.093

$$\sum K_i x_i = 1.008 \approx 1, \quad \text{故泡点温度为 } 85.8^\circ\text{C}。$$

同理, 可迭代求出露点温度设  $T=95^\circ\text{C}$ , 此时

组分	$y_i$	$K_i$	$x_i = y_i / K_i$
正己烷	45%	2.0	0.225
正庚烷	25%	0.9	0.278
正辛烷	30%	0.425	0.705

$$\sum y_i / K_i = 1.2068 > 1, \quad \text{所设温度偏低, 重设 } T=102.4^\circ\text{C}, \text{ 得}$$



组分	$y_i$	$K_i$	$x_i = y_i / K_i$
正己烷	45%	2.35	0.1915
正庚烷	25%	1.08	0.2315
正辛烷	30%	0.520	0.5769

$\sum y_i / K_i = 0.9999 \approx 1$ , 满足精度要求, 故露点温度为 102.4°C。

$$\psi = \frac{T - T_B}{T_D - T_B}$$

(1) 进料 50% 气化, 则由公式 得  $T = 94.1^\circ\text{C}$  为闪蒸温度, 查表 2-1 得:

组分	$x_i$	$y_i$
正己烷	31.0%	58.90%
正庚烷	27.0%	22.45%
正辛烷	42.85%	17.14%

结果

(1) 泡点: 85.8°C, 露点: 102.4°C;

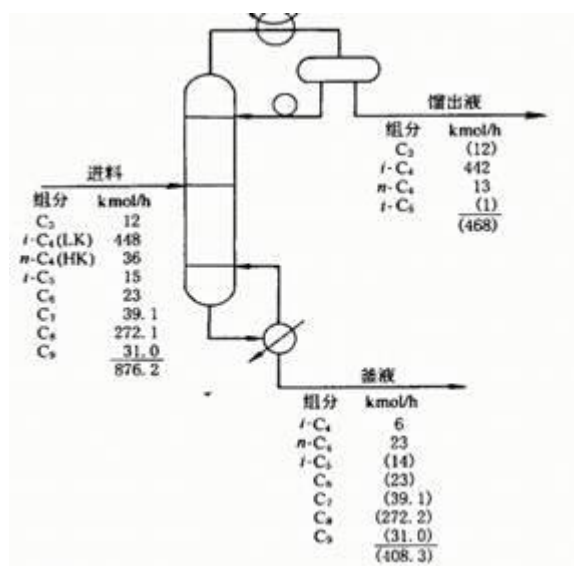
(2) 闪蒸温度 94.1°C;

气相组成: 正己烷—0.31, 正庚烷—0.27, 正辛烷—0.43;

液相组成: 正己烷—0.59, 正庚烷—0.23, 正辛烷—0.17。(均为摩尔分数)

### 第三章 多组分精馏和特殊精馏

1. 附图是脱丁烷塔物料平衡图。全塔平均操作压力为 522kPa。求①最小理论塔板数; ②估计非分配组分的分配。【P75 例 3-4】



习题 6 附图

解: (1) 根据题意可列表如下:

编号	组分	$X_{i,F}$	$X_{i,FF}$	$X_{i,D}$	$X_{i,DD}$	$X_{i,B}$	$X_{i,BB}$
1	C <sub>3</sub>	0.0139	12	0.0256	12	0	0
2	iC <sub>4</sub>	0.511	448	0.944	442	0.0147	6
3	nC <sub>4</sub>	0.0411	36	0.0278	13	0.0563	23
4	iC <sub>5</sub>	0.0171	15	$2.137 \times 10^{-3}$	1	0.0343	14
5	C <sub>6</sub>	0.0262	23	0	0	0.0563	23
6	C <sub>7</sub>	0.0446	39.1	0	0	0.0958	39.1
7	C <sub>8</sub>	0.311	272.1	0	0	0.667	272.2
8	C <sub>9</sub>	0.0354	31.0	0	0	0.0759	31
$\Sigma$		1.000	F=876.2	1.000	468	1.000	408.3

(2) 塔顶温度和塔釜温度的计算:

塔顶温度的计算:

第一次试差: 假设  $T_D=37.5^\circ\text{C}$ , 查  $K_i(37.5^\circ\text{C}, 522\text{kPa})$

$K_1=2.91$ ,  $K_2=0.93$ ,  $K_3=0.68$ ,  $K_4=0.30$ ,

$A_1=3.22$ ,  $a_2=1.368$ ,  $a_3=1.0$   $a_4=0.441$ ,

再由  $y_{i,D}=X_{i,D}$   $a_c=1$   $a_i \longrightarrow y_i/a_i \longrightarrow \Sigma y_i/a_i \longrightarrow K_c=\Sigma y_i/a_i=0.727$

查得  $K_c$  值相应于  $37.5^\circ\text{C}$ 。故假设正确, 露点温度  $T_D=37.5^\circ\text{C}$

塔釜温度的计算: 第一次试差温度: 假设  $T_B=155^\circ\text{C}$

编号	组分	$X_{i,DD}$	$X_{i,B}$	$K_i$	$a_i$	$a_i x_i$
1	C <sub>3</sub>	12	0	9.80	1.842	0
2	iC <sub>4</sub>	442	0.0147	6.14	1.154	0.0169
3	nC <sub>4</sub>	13	0.0563	5.32	1.0	0.0563
4	iC <sub>5</sub>	1	0.0343	3.0	0.564	0.0193
5	C <sub>6</sub>	0	0.0563	1.42	0.267	0.0150
6	C <sub>7</sub>	0	0.0958	0.79	0.148	0.01418
7	C <sub>8</sub>	0	0.667	0.47	0.0883	0.0589
8	C <sub>9</sub>	0	0.0759	0.28	0.0526	$3.99 \times 10^{-3}$

所以:  $K_c=5.414$ ; 再有 P-T-K 图查塔釜温度为  $T_B=155^\circ\text{C}$ , 因与假设值符合, 结束试差。

(3) 最小理论塔板数和组分分配:

首先计算  $a$  值,  $a_{LH,D}=1.368$ ,  $a_{LH,B}=1.154$

$a_{LH,w}=(a_{LH,D} a_{LH,B})^{0.5}=1.265$ ;

$$\text{代入芬斯克方程 } Nm = \frac{\lg \left[ \frac{x_{iD,L} / x_{iB,L}}{x_{iD,H} / x_{iB,H}} \right]}{\lg \alpha_{LH,av}} \quad \text{有}$$

$$Nm = \lg[(0.944/0.0147) \cdot (0.0563/0.0278)] / \lg 1.256 = 21.37$$

其他组分的分配:  $a_{13,w}=(3.22 \cdot 1.842)^{0.5}=2.435$

$$X_{1,DD} / X_{1,BB} = (a_{13,w})^{Nm} \cdot X_{3,DD} / X_{3,BB} = (2.435)^{Nm} \cdot (13/23) = 1.0273 \cdot 10^8$$

又  $X_{1,FF}=12 = X_{1,DD} + X_{1,BB}$

由以上两式得:  $d_1=12$

同理可得:  $d_2=447$ ,  $d_3=13$ ,  $d_4=2.138 \cdot 10^{-7}$

$$d_5=d_6=d_7=d_8\approx 0$$

3. 估计习题 6 脱丁烷塔的最小回流比。已知进料的液相分率  $q=0.8666$ 。【P77 例 3-5】

解：由恩特伍德公式计算最小回流比

$$\sum \frac{\alpha_i x_{i,F}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q$$

$$\sum \left( \frac{2.4216 \times 12}{876.2 \times (2.4216 - \theta)} + \frac{1.2395 \times 448}{876.2 \times (1.2395 - \theta)} + \frac{1 \times 36}{876.2 \times (1 - \theta)} + \frac{0.6965 \times 15}{876.2 \times (1 - \theta)} \right) +$$

$$\sum \left( \frac{0.1779 \times 23}{876.2 \times (0.1779 - \theta)} + \frac{39.1 \times 0.0804}{876.2 \times (0.0804 - \theta)} + \frac{272.1 \times 0.0418}{876.2 \times (0.0418 - \theta)} + \frac{31 \times 0.0226}{876.2 \times (0.0226 - \theta)} \right) = 1 - 0.8666$$

解得  $\theta = 1.013$

$$\sum \frac{\alpha_i (x_{i,D})_m}{\alpha_i - \theta} = R_m + 1$$

将  $\theta$  代入式，其中  $x_1 = \frac{12}{12 + 442 + 13 + 0.0023} = 0.0257$ ，

$$x_2 = \frac{442}{12 + 442 + 13 + 0.0023} = 0.9465 \quad x_3 = \frac{13}{12 + 442 + 13 + 0.0023} = 0.0278$$

$$\frac{2.4216 \times 0.0257}{2.4216 - 1.013} + \frac{1.2395 \times 0.9465}{1.2395 - 1.013} + \frac{1 \times 0.0278}{1 - 1.013} = R_m + 1$$

$$R_m = 2.0854$$

7. 在一精馏塔中分离苯(B)，甲苯(T)，二甲苯(X)和异丙苯(C)四元混合物。进料量 200mol/h，进料组成  $z_B=0.2, z_T=0.3, z_X=0.1, z_C=0.4$ 。塔顶采用全凝器，饱和液体回流。相对挥发度数据为： $\alpha_{BT}=2.25$ ， $\alpha_{TT}=1.0$ ， $\alpha_{XT}=0.33$ ， $\alpha_{CT}=0.21$ 。规定异丙苯在釜液中的回收率为 99.8%，甲苯在馏出液中的回收率为 99.5%。求最少理论板数和全回流操作下的组分分配。

解：根据题意顶甲苯(T)为轻关键组分，异丙苯(C)为重关键组分，

则苯(B)为轻组分，二甲苯(X)为中间组分。

以重关键组分计算相对挥发度。

$$\alpha_{BC} = \frac{2.25}{0.21} = 10.71$$

$$\alpha_{TC} = \frac{1.0}{0.21} = 4.762$$

$$\alpha_{XC} = \frac{0.33}{0.21} = 1.5714$$

$$\alpha_{CC} = 1$$

由分离要求计算关键组分在塔顶釜的分配。

$$W_C = 200 \times 0.4 \times 0.998 = 79.84 \text{ kmol/h}$$

$$D_C = 200 \times 0.5 - 79.84 = 0.16 \text{ kmol/h}$$

$$D_T = 200 \times 0.3 \times 0.995 = 59.7 \text{ kmol/h}$$

$$W_T = 200 \times 0.3 - 59.7 = 0.3 \text{ kmol/h}$$

$$\text{所以 } N_m = \frac{\lg \left[ \frac{D_T}{D_C} \cdot \frac{W_C}{W_T} \right]}{\lg \alpha_{TC}} = \frac{\lg \left[ \frac{59.7}{0.16} \times \frac{79.84}{0.3} \right]}{\lg 4.762} = 7.37$$

$$\frac{D_i}{W_i} = \alpha_{iH}^{Nm} \cdot \frac{D_H}{W_H} \text{ 与 } F_i = D_i + W_i \text{ 求出非关键组分的分布}$$

$$\text{苯: } \frac{D_B}{W_B} = 10.71^{7.37} \times \frac{0.16}{79.84} = 7.8 \times 10^4 \quad \therefore W_B = 0, \quad D_B = 200 \times 0.2 = 40 \text{ kmol/h}$$

$$\text{二甲苯: } \frac{D_X}{W_X} = 1.5714^{7.37} \times \frac{0.16}{79.84} = 0.056, \quad D_X + W_X = 200 \times 0.1 = 20$$

$$\text{求得 } D_X = 1.06, \quad W_X = 18.94,$$

物料平衡结果见下表:

组分	$x_{Fi}$	$D_i$	$x_{Di}$	$W_i$	$x_{Wi}$
苯(B)	0.2	40	0.396	0	0
甲苯(T)	0.3	59.9	0.592	0.3	0.003
异丙苯(C)	0.4	0.16	0.002	79.84	0.806
$\Sigma$		100.92	1.00	99.08	1.00

12. 在 101.3Kpa 压力下氯仿(1)-甲醇(2)系统的 NRTL 参数为:  $\tau_{12}=8.9665\text{J/mol}$ ,  $\tau_{12}=-0.83665\text{J/mol}$ ,  $\alpha_{12}=0.3$ 。试确定共沸温度和共沸组成。

安托尼方程( $P^S$ : Pa; T: K)

$$\text{氯仿: } \ln P_1^S = 20.8660 - \frac{2696.79}{(T - 46.16)}$$

$$\text{甲醇: } \ln P_2^S = 23.4803 - \frac{3626.55}{(T - 34.29)}$$

解: 设 T 为 53.5°C

$$\text{则 } \ln P_1^S = 20.8660 - \frac{2696.79}{(326.65 - 46.16)}$$

$$\ln P_2^S = 23.4803 - \frac{3626.55}{(326.65 - 34.29)}$$

$$P_1^S = 76990.1 \quad P_2^S = 64595.6$$

$$\text{由 } G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}), \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) = \exp(-0.3 \times 8.9665) = 0.06788$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}) = \exp(0.3 \times 0.8365) = 1.2852$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ &= (1 - x_1)^2 \left[ \frac{(-0.8365) \times 1.2852^2}{[x_1 + (1 - x_2) \times 1.2852]^2} + \frac{8.9665 \times 0.06788}{[(1 - x_1) + 0.06788 x_1]^2} \right] \\ &= (1 - x_1)^2 \left[ \frac{-1.3817}{(1.2852 - 0.2852 x_1)^2} + \frac{0.6086}{(1 - 0.93212 x_1)^2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[ \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \\ &= x_1^2 \left[ \frac{8.9665 \times 0.06788^2}{(1 - x_1 + 0.06788 x_1)^2} + \frac{-0.8365 \times 1.2852}{[x_1 + 1.2852(1 - x_1)]^2} \right] \\ &= x_1^2 \left[ \frac{0.04131}{(1 - 0.93212 x_1)^2} + \frac{-1.07507}{(1.2852 - 0.2852 x_1)^2} \right] \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln \frac{P_1^S}{P_2^S} = \ln \frac{76990.1}{64595.6} = 0.1755$$

$$\text{求得 } x_1 = 0.32 \quad \gamma_1 = 1.2092 \quad \gamma_2 = 0.8971$$

$$\begin{aligned} \sum x_i P_i^S \gamma_i &= x_1 P_1^S \gamma_1 + x_2 P_2^S \gamma_2 \\ &= 0.32 \times 76990.1 \times 1.2092 + 0.68 \times 64595.6 \times 0.8971 \\ &= 69195.98 \text{ Pa} < 101.3 \text{ kPa} \end{aligned}$$

设 T 为 60°C

$$\text{则 } \ln P_1^S = 20.8660 - \frac{2696.79}{333.15 - 46.16}$$

$$\ln P_2^S = 23.4803 - \frac{3626.55}{333.15 - 34.29}$$

$$P_1^S = 95721.9 \quad P_2^S = 84599.9$$

$$\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln \frac{P_1^S}{P_2^S} = \ln \frac{95721.9}{84599.9} = 0.1235$$

设 T 为 56°C

$$\text{则 } \ln P_1^S = 20.8660 - \frac{2696.79}{329.15 - 46.16}$$

$$\ln P_2^S = 23.4803 - \frac{3626.55}{329.15 - 34.29}$$

$$P_1^S = 83815.2 \quad P_2^S = 71759.3$$

$$\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = \ln \frac{P_1^S}{P_2^S} = \ln \frac{83815.2}{71759.3} = 0.1553$$

当  $\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = 0.1553$  时求得  $x_1 = 0.30$      $\gamma_1 = 1.1099$      $\gamma_2 = 0.9500$

$$\begin{aligned} \sum x_i P_i^S \gamma_i &= x_1 P_1^S \gamma_1 + x_2 P_2^S \gamma_2 \\ &= 0.30 \times 83815.2 \times 1.1099 + 0.70 \times 71759.3 \times 0.9500 \\ &= 75627.8 \text{ Pa} < 101.3 \text{ kPa} \end{aligned}$$

14. 某 1、2 两组分构成二元系，活度系数方程为  $\ln \gamma_1 = Ax_2^2$ ， $\ln \gamma_2 = Ax_1^2$ ，端值常数与温度的关系： $A = 1.7884 - 4.25 \times 10^{-3}T$  (T, K)

蒸汽压方程为 
$$\ln P_1^S = 16.0826 - \frac{4050}{T}$$

$$\ln P_2^S = 16.3526 - \frac{4050}{T} \quad (\text{P: kPa; T: K})$$

假设汽相是理想气体，试问 99.75 Kpa 时 ① 系统是否形成共沸物？② 共沸温度是多少？

解：设 T 为 350 K

$$\text{则 } A = 1.7884 - 4.25 \times 10^{-3} \times 350 = 1.7884 - 1.4875 = 0.3009$$

$$\ln P_1^S = 16.0826 - \frac{4050}{350}; \quad \therefore P_1^S = 91.0284 \text{ kPa}$$

$$\ln P_2^S = 16.3526 - \frac{4050}{350}; \quad P_2^S = 119.2439 \text{ kPa}$$

因为在恒沸点

$$\text{由 } \alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^S}{\gamma_2 P_2^S} = 1 \quad \text{得 } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^S}{P_1^S}$$

$$\therefore \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{P_1^S}{P_2^S} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 = A (x_2^2 - x_1^2) = A (1 - 2x_1)$$

$$\ln \frac{91.0284}{119.2439} = 0.3009(1 - 2x_1)$$

$$\text{解得: } x_1 = 0.9487 \quad x_2 = 0.0513$$

$$\therefore \ln \gamma_1 = 0.3009 \times 0.0513^2; \quad \gamma_1 = 1.0008$$

$$\ln \gamma_2 = 0.3009 \times 0.9487^2; \quad \gamma_2 = 1.3110$$

$$P = \sum \gamma_i x_i P_i^S = 1.0008 \times 0.9487 \times 91.0284 + 1.3110 \times 0.0513 \times 119.2439$$

$$=95.0692 \neq 99.75 \text{ kPa}$$

设 T 为 340K

$$\text{则 } A=1.7884-4.25 \times 10^{-3} \times 340=0.3434$$

$$\ln P_1^s = 16.0826 - \frac{4050}{340} ; \quad P_1^s = 64.7695 \text{ kPa}$$

$$\ln P_2^s = 16.3526 - \frac{4050}{340} ; \quad P_2^s = 84.8458 \text{ kPa}$$

$$\text{由 } \ln \frac{P_1^s}{P_2^s} = A (1 - 2x_1) ; \quad \ln \frac{64.7695}{84.8458} = 0.3434(1 - 2x_1)$$

$$\text{解得: } x_1 = 0.8931 \quad x_2 = 1 - 0.8931 = 0.1069$$

$$\therefore \ln \gamma_1 = 0.3434 \times 0.1069^2 ; \quad \gamma_1 = 1.0039$$

$$\ln \gamma_2 = 0.3434 \times 0.8931^2 ; \quad \gamma_2 = 1.3151$$

$$P = \sum \gamma_i x_i P_i^s = 1.0039 \times 0.8931 \times 64.7695 + 1.3151 \times 0.1069 \times 84.8458 \\ = 69.9992 \neq 99.75 \text{ kPa}$$

设 T 为 352K

$$\text{则 } A=1.7884-4.25 \times 10^{-3} \times 352=0.2924$$

$$\ln P_1^s = 16.0826 - \frac{4050}{352} ; \quad P_1^s = 97.2143 \text{ kPa}$$

$$\ln P_2^s = 16.3526 - \frac{4050}{352} ; \quad P_2^s = 127.3473 \text{ kPa}$$

$$\text{由 } \ln \frac{P_1^s}{P_2^s} = A (1 - 2x_1) ; \quad \ln \frac{97.2143}{127.3473} = 0.2924(1 - 2x_1)$$

$$\therefore x_1 = 0.9617 \quad x_2 = 1 - 0.9617 = 0.0383$$

$$\therefore \ln \gamma_1 = 0.2924 \times 0.0383^2 ; \quad \gamma_1 = 1.0004$$

$$\ln \gamma_2 = 0.2924 \times 0.9617^2 ; \quad \gamma_2 = 1.3105$$

$$P = \sum \gamma_i x_i P_i^s = 1.0004 \times 0.9617 \times 97.2143 + 1.3105 \times 0.0383 \times 127.3473 \\ = 99.9202 \approx 99.75 \text{ kPa}$$

说明系统形成共沸物，其共沸温度为 352K。

$$\text{判断 } \therefore \frac{P_2^s}{P_1^s} = 99.13 / 75.6738 = 1.31, \text{ 而 } \gamma_1 = 1.313, \gamma_2 = 1.002$$

$$\therefore \gamma_1 > \frac{P_2^s}{P_1^s} > \gamma_2, \text{ 且 } P > P_1^s, P_2^s,$$

∴ 故形成最低沸点恒沸物，恒沸物温度为 344.5K。

## 第四章 气体吸收

9. 某原料气组成如下：

组分	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
y <sub>0</sub> (摩尔分率)	0.765	0.045	0.035	0.025	0.045	0.015	0.025	0.045

先拟用不挥发的烃类液体为吸收剂在板式塔吸收塔中进行吸收，平均吸收温度为 38°C，压力为 1.013Mpa，如果要求将 i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 回收 90%。试求：

- (1) 为完成此吸收任务所需的最小液气比。
- (2) 操作液气比为组小液气比的 1.1 倍时，为完成此吸收任务所需理论板数。
- (3) 各组分的吸收分率和离塔尾气的组成。
- (4) 求塔底的吸收液量

解：(1)最小液气比的计算：

在最小液气比下  $N=\infty$ ， $A_{\text{关}}=\varphi_{\text{关}}=0.085$

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = K_{\text{关}} \cdot A_{\text{关}} = 0.56 \times 0.85 = 0.476$$

(2)理论板数的计算：

操作液气比  $\frac{L}{V} = 1.2 \left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = 1.2 \times 0.476 = 0.5712$

$$A_{\text{关}} = \frac{L}{K_{\text{关}} V_{\text{关}}} = \frac{0.5712}{0.56} = 1.02$$

$$N = \frac{\log\left(\frac{A-\varphi}{1-\varphi}\right)}{\log A} - 1 = \frac{\log\left(\frac{1.02-0.85}{1-0.85}\right)}{\log 1.02} - 1 = 5.32$$

(3)尾气的数量和组成计算：

$$\text{非关键组分的 } A_i = \frac{L}{VK_i}$$

$$\text{吸收率 } \varphi_i = \frac{A_i^{N+1} - A}{A_i^{N+1} - 1}$$

被吸收的量为  $v_{N+1} \cdot \varphi_i$ ，塔顶尾气数量  $v_{N+1} \cdot (1 - \varphi_i) = v_i$

$$\text{塔顶组成 } y_{li} = \frac{v_i}{V}$$

按上述各式计算，将结果列于下表



组分	$v_{N+1}$ Kmol/h	$K_i$	$A_i$	$\phi_i$	$v_{N+1}\phi_i$	$v_i$	$y_i$
CH <sub>4</sub>	76.5	17.4	0.033	0.032	2.524	73.98	0.920
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.5	3.75	0.152	0.152	0.684	3.816	0.047
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.5	1.3	0.439	0.436	1.526	1.974	0.025
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.5	0.56	1.02	0.85	2.125	0.375	0.0047
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.5	0.4	1.428	0.95	4.275	0.225	0.0028
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.5	0.18	3.17	1.00	1.500	0.0	0.0
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2.5	0.144	3.97	1.00	2.500	0.0	0.0
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.5	0.056	10.2	1.00	4.500	0.0	0.0
合计	100.0	-	-	-	19.810	80.190	

(4)塔底的吸收量  $L_N$

$$\text{塔内气体平均流率: } v = \frac{100 + 80.37}{2} = 90.185 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{塔内液体平均流率: } L_{\text{均}} = \frac{L_0 + L_N}{2} = \left(\frac{L}{V}\right) \cdot V_{\text{均}} = 0.5712 \times 90.185 = 51.514$$

$$\text{而 } V_{N+1} + L_0 = V_1 + L_N, \text{ 即 } 100 + L_0 = 80.37 + L_N$$

$$\text{联立求解得 } L_N = 61.33 \text{ Kmol/h}, L_0 = 41.70 \text{ Kmol/h}$$

解 2: 由题意知, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 为关键组分

由  $P=1.013\text{Mpa}$ ,  $t_{\text{平}}=38^\circ\text{C}$

查得  $K_{\text{关}}=0.56$  (P-T-K 图)

(1)在最小液气比下  $N=\infty$ ,  $A_{\text{关}}=A_{\text{中关}}=0.9$

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = K_{\text{关}} \cdot A_{\text{关}} = 0.56 \times 0.9 = 0.504$$

$$(2) \frac{L}{V} = 1.1 \left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = 1.1 \times 0.504 = 0.5544$$

$$A_{\text{关}} = \frac{L}{K_{\text{关}} V_{\text{关}}} = \frac{0.5544}{0.56} = 0.99$$

所以 理论板数为

$$N = \frac{\log\left(\frac{A - \phi}{1 - \phi}\right)}{\log A} - 1 = \frac{\log\left(\frac{0.99 - 0.9}{1 - 0.9}\right)}{\log 0.99} - 1 = 9.48$$

(3)它组分吸收率公式  $A_i = \frac{L}{VK_i}$ ,  $\phi_i = \frac{A_i^{N+1} - A}{A_i^{N+1} - 1}$

计算结果如下:

组分	进料量	相平衡常数 $K_i$	$A_i$	$\phi_i$	被吸收量	塔顶尾气	
						数量	组成
CH <sub>4</sub>	76.5	17.4	0.032	0.032	2.448	74.05	0.923
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.5	3.75	0.148	0.148	0.668	3.834	0.048
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.5	1.3	0.426	0.426	1.491	2.009	0.025
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.5	0.56	0.99	0.90	2.250	0.250	0.003
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.5	0.4	1.386	0.99	4.455	0.045	0.0006
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.5	0.18	3.08	1.00	1.500	0.0	0.0
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2.5	0.144	3.85	1.00	2.500	0.0	0.0
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.5	0.056	9.9	1.00	4.500	0.0	0.0
合计	100.0	-	-	-	19.810	80.190	

以 CH<sub>4</sub> 为例:

$$A_i = \frac{L}{VK_i} = \frac{0.5544}{17.4} = 0.032$$

$$\phi_i = \frac{0.032^{9.48+1} - 0.99}{0.032^{9.48+1} - 1} = 0.32$$

$$V_1(\text{CH}_4) = (1 - \phi_i) V_{N+1} = (1 - 0.032) \times 76.5 = 74.05$$

$$Y_{1(\text{CH}_4)} = \frac{V_{1(\text{CH}_4)}}{V_1} = \frac{74.05}{76.5} = 0.923$$

(4) 塔内气体平均流率:  $v = \frac{100 + 80.190}{2} = 90.10 \text{ Kmol/h}$

$$\text{塔内液体平均流率: } L = \frac{L_0 + (L_0 + 19.81)}{2} = L_0 + 9.905$$

$$\text{由 } \frac{1}{v} = 0.5544$$

$$\therefore L_0 = 40.05 \text{ Kmol/h}$$

## 第六章 多组分多级分离的严格计算

1. 某精馏塔共有三个平衡级，一个全凝器和一个再沸器。用于分离由 60%(mol)

的甲醇，20%乙醇和 20%正丙醇所组成的饱和液体混合物。在中间一级上进料，进料量为 1000kmol/h。此塔的操作压力为 101.3kPa。馏出液量为 600kmol/h。回流量为 2000kmol/h。饱和液体回流。假设恒摩尔流。用泡点法计算一个迭代循环，直到得出一组新的  $T_i$  值。

安托尼方程：

$$\text{甲醇: } \ln P_1^S = 23.4803 - 3626.5/(T - 34.29)$$

$$\text{乙醇: } \ln P_2^S = 23.8047 - 3803.98/(T - 41.68)$$

$$\text{正丙醇: } \ln P_3^S = 22.4367 - 3166.38/(T - 80.15) \quad (T: K ; P^S: Pa)$$

提示：为开始迭代，假定馏出液温度等于甲醇的正常沸点，而塔釜温度等于其它两个醇的正常沸点的算术平均值，其它级温按线性内插。

解：馏出液量  $D = U_1 = 600\text{kmol/h}$ ， $L_1 = 2000\text{kmol/h}$ ，由围绕全凝器的总物料衡算得  $V_2 = L_1 + U_1 = 2600\text{kmol/h}$ 。

由安托尼方程算出物料的沸点得：

$$T_{\text{甲醇}} = 337.65\text{K}, T_{\text{乙醇}} = 351.48\text{K}, T_{\text{正丙醇}} = 370.35\text{K}。$$

假定馏出液温度等于甲醇的正常沸点，而塔釜温度等于其它两个醇的正常沸点的算术平均值，其它级温按线性内插。

迭代变量的初值列于下表

级序号, j	$V_j$ , mol/h	$T_j$ , K	级序号, j	$V_j$ , mol/h	$T_j$ , K
1	0	337.65	4	2600	355.01
2	2600	343.44	5	2600	360.79
3	2600	349.22			

在假定的级温度及 101.3kPa 压力下，由安托尼方程得到的 K 值为：

组分	$K_{ij}$				
	1	2	3	4	5
甲醇	1	1.25	1.55	1.91	2.33
乙醇	0.56	0.72	0.91	1.15	1.43
正丙醇	0.25	0.33	0.42	0.54	0.69

第 1 个组分甲醇的矩阵方程推导如下

当  $V_1 = 0$ ， $G_j = 0 (j = 1, \dots, 5)$  时，从式(4-19)可得

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - U_m)$$

所以， $A_5 = V_5 + F_3 - U_1 = 2600 + 1000 - 600 = 3000$

类似得， $A_4 = 3000$ ， $A_3 = 2000$  和  $A_2 = 2000$

当  $V_1 = 0$  和  $G_j = 0$  时，由式(4-20)可得

$$B_j = - \left[ V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m) + U_j + V_j K_{ij} \right]$$

因此,  $B_5 = -[F_3 - U_1 + V_5 K_{1,5}] = -[1000 - 600 + 2600 \times 2.33] = -6458$

同理,  $B_4 = -7966$ ,  $B_3 = -7030$ ,  $B_2 = -5250$  和  $B_1 = -2600$

由式(4-21)得:  $D_3 = -1000 \times 0.60 = -600 \text{ kmol/h}$

相类似  $D_1 = D_2 = D_4 = D_5 = 0$

将以上数值代入式(4-23), 得到:

$$\begin{bmatrix} -2600 & 3250 & 0 & 0 & 0 \\ 2000 & -5250 & 4030 & 0 & 0 \\ 0 & 2000 & -7030 & 4966 & 0 \\ 0 & 0 & 3000 & -7966 & 6058 \\ 0 & 0 & 0 & 3000 & -6458 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1,1} \\ x_{1,2} \\ x_{1,3} \\ x_{1,4} \\ x_{1,5} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -600 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

用式(4-26)和(4-27)计算  $p_j$  和  $q_j$

$$p_1 = \frac{C_1}{B_1} = \frac{3250}{-2600} = -1.25$$

$$q_1 = \frac{D_1}{B_1} = \frac{0}{-2600} = 0$$

$$p_2 = \frac{C_2}{B_2 - A_2 p_1} = \frac{4030}{-5250 - 2000(-1.25)} = -1.465$$

按同样方法计算, 得消元后的方程

$$\begin{bmatrix} 1 & -1.25 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1.465 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1.210 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1.397 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1,1} \\ x_{1,2} \\ x_{1,3} \\ x_{1,4} \\ x_{1,5} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.146 \\ 0.101 \\ 0.134 \end{bmatrix}$$

显然, 由式(4-28b)得  $x_{1,5} = 0.134$

依次用式(4-28a)计算, 得

$$x_{1,4} = 0.288, x_{1,3} = 0.494, x_{1,2} = 0.723, x_{1,1} = 0.904$$

以类似方式解乙醇和正丙醇的矩阵方程得到  $x_{ij}$

组分	$x_{ij}$				
	1	2	3	4	5
甲醇	0.904	0.723	0.494	0.288	0.134
乙醇	0.155	0.216	0.223	0.189	0.138

正丙醇	0.035	0.106	0.214	0.329	0.450
$\Sigma$	1.094	1.045	0.931	0.806	0.722

在这些组成归一化以后，用式(4-3)迭代计算 101.3kPa 压力下的泡点温度并和初值比较。

	1	2	3	4	5
$T^{(1)}$	337.65	343.44	349.22	355.01	360.79
$T^{(2)}$	339.94	342.23	345.82	350.81	357.40

第 1 次迭代结束。