

天津大学“211工程”丛书
TIANJINDAXUE “211 GONGCHENG” CONGSHU

多级分离理论(一)

精馏模拟

宋海华 编著



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

研究生教材：多级分离理论之一

精 馏 模 拟

Distillation Simulation

宋海华 编著



天津大学出版社
Tianjin University Press

图书在版编目(CIP)数据

精馏模拟/宋海华编著. —天津:天津大学出版社,
2005.5

ISBN 7-5618-2130-1

I.精... II.宋... III.精馏—模拟
IV.TQ420.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 042353 号

出版发行	天津大学出版社
出 版 人	杨风和
地 址	天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
网 址	www.tjup.com
电 话	发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷	昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司
经 销	全国各地新华书店
开 本	185mm × 230mm
印 张	20
字 数	452 千
版 次	2005 年 5 月第 1 版
印 次	2005 年 5 月第 1 次
印 数	1 - 3 000
定 价	33.00 元

序

多级分离过程,尤其是精馏过程,对石油和化学工业的能量消耗、产品成本与生产利润有着显著的影响。对精馏过程设备和操作所作的微小改进都可能产生巨大的经济效益,因此准确可靠地模拟和设计精馏过程具有重要的意义。

我的学生宋海华编写的《多级分离理论·精馏模拟》作为硕士研究生教材,已经使用了十几年。这本书较系统地介绍了当今世界上在理论精馏塔和大型工业精馏塔模拟计算领域内,在基础理论研究以及在计算机辅助模拟计算与设计等方面的发展状况,尤其是天津大学在这方面所做的贡献。书中叙述了稳态和非稳态精馏过程模拟计算的基本原理及模拟技巧,以及如何应用于解决化学工业中的实际问题。

当前,有许多模拟化工流程的商用软件可以应用于精馏过程的模拟计算与工程设计,虽然应用比较便利,但是使用者若不能深刻理解精馏模拟计算的基本原理,明晰选择物理性质和热力学性质预测方法的基本原则,也常常会导致模拟计算失败或者设计失误。因此对于商用软件的使用者,本书也具有很好的参考价值。

余国琮

目 录

第一部分 理论精馏塔的模拟计算

第 1 章 预备知识	(2)
1.1 精馏过程的数学模型	(2)
1.2 相平衡计算	(4)
1.3 自由度分析	(47)
第 2 章 二组元精馏过程的模拟计算	(57)
2.1 基于物料衡算的二元精馏计算——McCabe-Thiele 图解方法	(57)
2.2 基于物料衡算和焓衡算的二元精馏计算——Ponchon-Savarit 图解方法	(60)
第 3 章 三组元精馏过程的模拟计算	(65)
3.1 三角形相图	(65)
3.2 全回流的三元精馏过程	(71)
3.3 最小塔内负荷的三组元精馏过程	(73)
3.4 操作回流比下的三组元精馏过程	(76)
第 4 章 多组元精馏的模拟计算	(77)
4.1 简化的多组元精馏计算	(77)
4.2 严格的多组元精馏计算方法概述	(87)
4.3 严格的平衡级精馏模拟计算方法的分类	(89)
4.4 逐板计算方法	(90)
4.5 按方程类型分组的多元精馏计算方法	(104)
4.6 同时校正(SC)方法	(118)
4.7 非稳态方程计算方法——松弛方法	(131)
4.8 多组元精馏过程的设计型计算方法——DSA 方法	(135)
4.9 多组元精馏计算方法的选择	(139)
4.10 平衡级精馏模拟计算技术的发展	(141)
4.11 商用平衡级精馏模拟软件简介	(144)

第二部分 实际精馏塔的模拟计算

第 5 章 概述	(156)
5.1 平衡级模型	(156)

5.2 非平衡级模型	(157)
5.3 三维非平衡混合池模型	(158)
第6章 塔板上液体流动模型及模型参数估计	(159)
6.1 概述	(159)
6.2 塔板上液体流动-混合参数的测量	(159)
6.3 一维涡流扩散模型	(160)
6.4 二维涡流扩散模型	(167)
6.5 二维定数混合池模型	(171)
第7章 非平衡级模型	(176)
7.1 METSH 方程组	(176)
7.2 Krishnamurthy-Taylor 模型——MERSH 方程组	(178)
第8章 塔板效率	(184)
8.1 塔板效率的经验关联	(184)
8.2 由点效率 E_{oc} 计算塔板效率 E_{MV}	(185)
8.3 活塞流模型	(186)
8.4 一维涡流扩散模型	(195)
8.5 一维混合池模型	(196)
8.6 一维流动二维涡流混合模型(双区模型)	(198)
8.7 不均匀速度场的涡流扩散模型	(203)
8.8 二维定数混合池模型	(204)
8.9 雾沫夹带对塔板效率的影响	(205)
8.10 漏液对塔板效率的影响	(207)
第9章 非平衡混合池模型	(210)
9.1 精馏塔内气体和液体的流动与混合	(210)
9.2 模型的数学描述	(212)
9.3 数学模型求解	(214)
第10章 点效率的预测	(216)
10.1 概述	(216)
10.2 二组元系统的精馏点效率——AICHe 模型	(219)
10.3 理想的多组元物系精馏点效率的预测	(227)
10.4 非理想多组元物系精馏点效率的计算	(230)

第三部分 非稳态精馏过程的模拟计算

第11章 概述	(266)
第12章 动态精馏过程的模拟计算	(269)

12.1	概述	(269)
12.2	动态平衡闪蒸模拟	(270)
12.3	持液量为常数的动态精馏模拟	(273)
12.4	持液量非恒定的动态精馏模拟	(277)
第 13 章	常微分方程组初值问题的数值计算方法	(281)
13.1	微分方程组的刚性	(281)
13.2	数值积分方法	(281)
13.3	预估型算法	(282)
13.4	数值计算的稳定性	(283)
13.5	预估-校正型算法	(284)
第 14 章	间歇精馏过程的模拟计算	(287)
14.1	概述	(287)
14.2	具有恒定摩尔持液量的二组元间歇精馏过程的数学模拟	(288)
14.3	恒定体积持液量的多组元间歇精馏过程的数学模拟	(291)
第 15 章	实际精馏塔内非稳态过程的模拟计算	(299)
15.1	实际精馏塔的动态精馏模型	(299)
15.2	平衡级动态精馏模型(模型 I)	(300)
15.3	非平衡级动态精馏模型(模型 II)	(301)
15.4	一维活塞流动态精馏模型(模型 III)	(302)
15.5	一维涡流扩散动态精馏模型(模型 IV)	(302)
15.6	带滞止区的二维涡流扩散动态精馏模型(模型 V)	(303)
15.7	三维非平衡混合池动态精馏模型(模型 VI)	(304)
15.8	精馏塔开工过程的动态模拟计算	(306)
15.9	精馏塔动态过程的模拟计算	(308)

第一部分 理论精馏塔的模拟 计算(平衡级模型)

第 1 章 预备知识

化学工程可以粗略地分为化学反应工程与化学分离工程。在工业生产中分离过程起着重要的作用。例如,从原材料中排除杂质,由化学反应后的混合物中提纯产品,从排空气或排污水中消除污染物等等。在各种工业的投资与操作成本中分离过程约占 40% ~ 70%。化学工业中的分离操作包括单级分离过程和多级分离过程,其中大多数分离操作需要在多级设备中进行。最典型的多级分离过程是精馏过程。

分离操作,尤其是精馏操作显著地影响着石油和化学工业的能量消耗、产品成本与生产利润。例如 1989 年美国全国的能量消耗为 80 quads 多一点(1 quad = 10^{15} Btu; 1 Btu = 1.055 kJ),这些能耗的分布如表 1—1 所示。

表 1—1 1989 年美国能量消耗(单位:quads)

全国能耗 80.135	工业应用 29.138	化学与石油工业 5.826	化学工业 2.923	精馏过程 2.4
			石油工业 2.903	其他过程 3.426
		非化学与石油工业 23.312		
	非工业应用 50.997			

由表 1—1 可见,美国全国约 4 万座精馏塔所消耗的能量占化学与石油工业的 41.2%,占整个工业的 8.24%和全国总能耗的 2.99%。所以精馏过程效率的微小改进都可能产生巨大的经济效益,也说明准确可靠地模拟和设计精馏过程具有重要的意义。

对精馏过程的研究主要包括两个方面:精馏过程模拟(本课程的主要内容)和精馏设备设计。精馏模拟的主要任务就是研究和分析实际工业精馏过程中各相物料的组成、温度和流率在塔内的分布状况,以及影响这些分布的因素,以期通过改进设计、改进操作来改善精馏塔的分离能力,降低能量消耗。最简单的方法是对实际的精馏过程直接测量各个操作参数在塔内的分布情况,但这是不现实的。因此就要利用可靠的方法对实际的精馏过程进行准确的模拟计算。模拟精馏过程首先要建立一个能够正确地描述过程的数学模型,然后求解此数学模型,得出精馏塔内气、液相的组成,温度和流量的分布等等。

1.1 精馏过程的数学模型

精馏过程在由一定数目的塔板以及再沸器和冷凝器等构成的精馏塔内进行。精馏过程的数学模型是一些数学方程式,它们应该能够全面而准确地描述在每一块塔板(包括再沸器

与冷凝器)上的气相和液相流体混合物中发生的动量、热量和质量传递过程的特性。精馏过程的数学模型由若干个基本方程组构成,它们分别描述精馏过程不同方面的特征。

1.1.1 描述精馏过程的基本方程组

对于每块塔板,描述精馏过程特性的基本方程组包括:

- (1)每个组分的相平衡关系式(E-方程);
- (2)每个组分的物料衡算方程式(M-方程);
- (3)塔板的热量衡算方程式(H-方程);
- (4)组分的摩尔分数加和方程式(S-方程);
- (5)气、液两相间的传质速率(传质效率)方程式(R-方程);
- (6)气、液两相的流动与混合特性方程式(F-方程)。

所以,完整地描述精馏过程的数学模型为包括全塔各个塔板的 MEFRSH 方程组。

1.1.2 精馏过程数学模型的分类

描述精馏过程的 MEFRSH 方程组十分复杂,此方程组的建立和求解都非常困难。为了便于实际应用,往往在不同的假设条件下建立一些简化的精馏模型。这些模型比较简明,求解也比较容易,但是对精馏过程模拟的准确性也有不同程度的降低。描述精馏过程的数学模型主要可分为三类,如表 1—2 所示。

表 1—2 精馏过程数学模型的分类

精馏 模型	基本方程式						基本假设		数学 模型
	E	M	H	S	R	F	理论级假设	全混级假设	
平衡级模型	是	是	是	是	否	否	是	是	MESH 方程组
非平衡级模型	是	是	是	是	是	否	否	是	MERSH 方程组
非平衡混合池模型	是	是	是	是	是	是	否	否	MEFRSH 方程组

1.1.2.1 平衡级模型

1. 基本假设(理论精馏塔)

理论级(板)假设:假设气、液两相间的热量和质量传递速率为无穷大,即在每一块塔板上气、液两相经过接触后迅速达到平衡状态,离开塔板的气相混合物与液相混合物之间处于相平衡——所以可以忽略 R-方程。

全混级假设:假设塔板上的液体及塔板间的气体是完全混合的,具有均匀的压力、温度和组成,即每块塔板上的液相混合物或气相混合物都只需要用一个压力、温度或浓度数据来描述——所以可以忽略 F-方程。

2. 基本方程组——MESH 方程组

满足上述两个基本假设的精馏塔板称为理论塔板或平衡级。由若干个平衡级构成的精

馏塔称为理论精馏塔。描述理论精馏塔的数学模型,即 MESH 方程组,称为平衡级模型。平衡级模型比较简单,求解方便,所以获得了广泛的应用。但是,由于作为其基础的两个基本假设都不完全合理,所以它并不能够真实地模拟实际的精馏过程。为了描述实际的精馏塔,必须全部或部分地抛弃上述两个不尽符合实际情况的基本假设。

1.1.2.2 非平衡级模型(小型实际精馏塔)

在实际的精馏塔板上气、液两相之间传热和传质的速率都是有限的数值,在很短的接触时间之内不可能达到平衡状态,所以需要利用传质速率方程(R-方程)来计算离开塔板的气、液两相的组成,即不能忽略 R-方程。但是对于小型(直径 $<0.5\text{ m}$)的实际精馏塔,可以近似认为塔板上的液体和塔板间的气体是完全混合的,这样的精馏模型称为非平衡级模型。

(1)基本假设:全混级假设——忽略 F-方程。

(2)基本方程组——MERSH 方程组。

1.1.2.3 非平衡混合池模型(大型工业精馏塔)

在实际的大型工业精馏塔板上,气、液两相不但不处于相平衡,而且它们也不是完全混合的。塔板上各处的液体混合物和气体混合物具有不同的温度和组成,需要利用两相流体的流动与混合方程(F-方程)来计算它们的温度和浓度沿塔板的分布状况,因此不能忽略 F-方程,这样的精馏模型称为非平均混合池模型。

(1)无基本假设:对实际的工业精馏塔进行模拟计算。

(2)基本方程组——MEFRSH 方程组。

1.1.3 稳态精馏模拟计算与非稳态精馏模拟计算

描述精馏过程的数学模型还可以分为稳态模型与非稳态模型两类。

1. 稳态精馏过程

(1)精馏过程中变量不随时间而变化。

(2)M-方程与 H-方程是代数方程式。

2. 非稳态精馏过程

(1)精馏过程中变量随时间而发生变化。

(2)M-方程与 H-方程是微分方程式,包括塔板持料量与焓对时间的导数。

1.2 相平衡计算

在各类精馏模型中都包括描述气、液两相混合物之间相平衡关系的 E-方程,准确地计算气、液两相之间的相平衡关系,对于正确地对精馏过程进行模拟计算具有十分重要的意义。

1.2.1 气、液相平衡(VLE)

1. 相平衡关系

处于平衡的气、液两相混合物必须满足以下关系式:

$$\text{热平衡} \quad T^V = T^L \quad (1-1)$$

$$\text{压力平衡} \quad p^V = p^L \quad (1-2)$$

$$\text{组成平衡} \quad f_i^V = f_i^L, i = 1, 2, \dots, c \quad (1-3)$$

根据相平衡关系式可以计算离开平衡级的气、液两相混合物的组成。

2. 气相逸度

$$\text{气相混合物中组分 } i \text{ 的逸度为} \quad f_i^V = \varphi_i \gamma_i p \quad (1-4)$$

式中: φ_i ——气相组分 i 的逸度系数。

气体混合物中各组分逸度的计算:

- 在较低压力下, 视为理想气体, 可应用 Dalton 定律, 即

$$f_i^V = p_i^V = \gamma_i p \quad (1-5)$$

式中: P_i^V ——气相混合物中组分 i 的分压。

- 在较高压力下, 视为实际气体, 即

$$f_i^V = \varphi_i \gamma_i p \quad (1-6)$$

3. 液相逸度

$$\text{液相混合物中组分 } i \text{ 的逸度为} \quad f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (1-7)$$

式中: γ_i ——液相组分 i 的活度系数;

f_i^0 ——组分 i 的标准态逸度。

- 混合物的温度低于组分 i 的临界温度(亚临界组分 i), 即 $T < T_{ci}$ 时, $f_i^0 = p_i^s$

- 理想液体混合物, 可应用 Raoult 定律, $\gamma_i = 1.0$

$$f_i^L = x_i f_i^0 = x_i p_i^s \quad (1-8)$$

- 非理想液体混合物, 以活度代替浓度, $a_i = \gamma_i x_i$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 = \gamma_i x_i p_i^s \quad (1-9)$$

- 混合物的温度高于组分 i 的临界温度(超临界组分 i), 即 $T > T_{ci}$ 时, $f_i^0 = H_i$

- 理想液体混合物, 可应用 Henry 定律, $\gamma_i = 1.0$

$$f_i^L = x_i f_i^0 = x_i H_i \quad (1-10)$$

- 非理想液体混合物, 以活度代替浓度, $a_i = \gamma_i x_i$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 = \gamma_i x_i H_i \quad (1-11)$$

式中: p_i^s ——温度 T 下纯组分 i 的饱和蒸气压;

γ_i ——液体混合物中组分 i 的活度系数;

H_i ——温度 T 下组分 i 在溶剂中的 Henry 系数。

4. 相平衡参数

习惯用于表示相平衡关系的参数如下。

$$\text{相平衡常数(相平衡比)} \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (1-12)$$

$$\text{相对挥发度} \quad \alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\gamma_i x_i}{x_i \gamma_j} \quad i, j = 1, 2, \dots, c \quad (1-13)$$

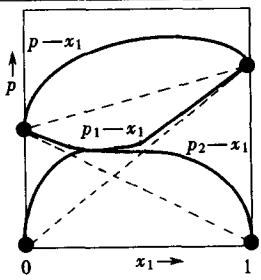
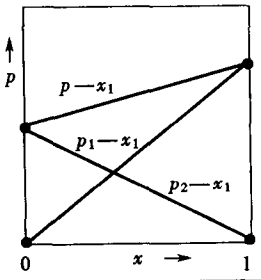
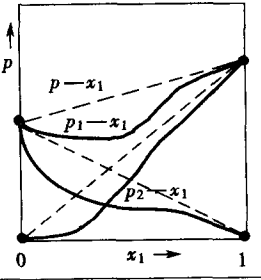
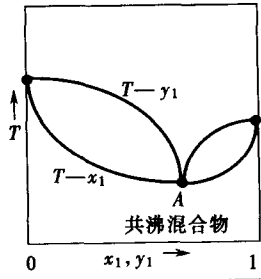
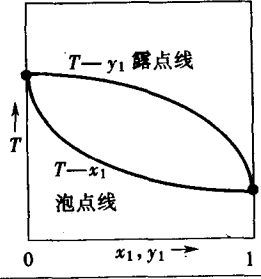
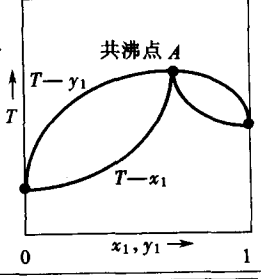
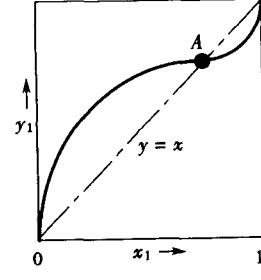
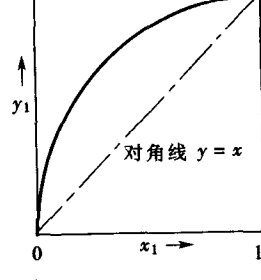
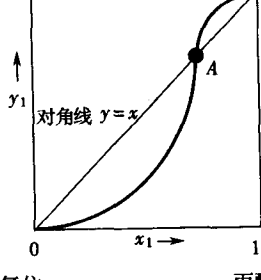
1.2.2 气、液相平衡的实验数据

影响气液相平衡(VLE)的因素很多,最准确的相平衡关系由相平衡实验获得,但相平衡实验数据的适用范围受实验条件的限制。相平衡实验数据的表达方法包括数据表格、关联式、相平衡图等。

1.2.2.1 二组元混合物

只有1个独立的组成变量(一般用易挥发组分的浓度表示),常常使用相平衡图来表示(见表1—3)。

表 1—3 二组元混合物的相平衡关系

物系	有正偏差的二元混合物	理想的二元混合物	有负偏差的二元混合物
示例	二异丙醚(1)/2-丙醇(2)	苯(1)/甲苯(2)	丙酮(1)/氯仿(2)
分子间作用力	异类分子间相互排斥	异类分子间的作用力与同类分子间的作用力相近	异类分子间相互吸引
$p-x$ 图			
$T-y-x$ 图			
$y-x$ 图			
	2-丙醇 二异丙醚	甲苯 苯	氯仿 丙酮

1.2.2.2 三组元混合物

可以用三角形相图表示相平衡关系,以后在三元精馏计算部分说明。

1.2.2.3 多组元($c > 3$)混合物

多组元物系的相平衡数据通常以数据表格的形式表示。

1.2.2.4 气液相平衡数据的来源

获得气液相平衡数据最有效的方法是查阅化学文摘 CA (Chemical Abstracts)。也可查阅 VLE 数据汇编,常用的文献如下。

(1) Wichterle I, Linek J, Hala E. (eds.). Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography. Elsevier, Amsterdam, 1973. Suppl. 1, 1976; Suppl. 2, 1979; Suppl. 3, 1982; Suppl. 4, 1985。

(2) 平田光穗, 大江修造, 长浜邦雄. 电子计算机による气液平衡データ. 东京: 讲谈社サイエティフィク, 1975。

(3) Gmehling J, Onken U, et al. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema: Frankfurt, 1977. vol. 1, 1a, 2abcd, 3, 4, 5, 6abc, 7, 8。

(4) Knapp H, Doring R, Oellich L, Plockner U, Prausnitz J M. Vapor-Liquid Equilibrium for Mixtures of Low-Boiling Substances. Chemistry Data Serve. vol. 6, Dechema: Frankfurt, 1982。

(5) 化学工程杂志, 如 Journal of Chemical Engineering Data 和 Fluid Phase Equilibrium 等有关的化学工程学术期刊。

1.2.3 气液相平衡的预测

在很多情况下找不到必要的相平衡实验数据,就需要利用适宜的相平衡关系式进行预测。

1.2.3.1 预测方法概述

对于不同的精馏物系可以采用不同的方法预测气、液两相之间的相平衡关系,如表 1—4 所示。

表 1—4 相平衡的预测方法

	液相为理想溶液 $f_i^L = x_i \cdot p_i^S$	液相为非理想溶液 $f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0$
气相为理想气体 $f_i^V = y_i p$	$K_i = \frac{p_i^S}{p}; \alpha_{ij} = \frac{p_i^S}{p_j^S}$	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^0}{p}; \alpha_{ij} = \frac{\varphi_i \gamma_i f_i^0}{\gamma_j f_j^0}$
气相为实际气体 $f_i^V = \varphi_i y_i p$	$K_i = \frac{p_i^S}{\varphi_i p}; \alpha_{ij} = \frac{\varphi_i p_i^S}{\varphi_j p_j^S}$	$K_i = \frac{\gamma_i f_i^0}{\varphi_i p}; \alpha_{ij} = \frac{\varphi_i \gamma_i f_i^0}{\varphi_j \gamma_j f_j^0}$

具体的预测方法可以分为两大类。

(1) 利用状态方程式的相平衡计算方法。

(2) 分别计算气、液两相混合物逸度的一般性相平衡计算方法。

1.2.3.2 利用状态方程式的相平衡计算

若存在一个合适的表示 pVT 关系的状态方程式同时可以适用于气相混合物和液相混合物,则可以利用此方法计算气、液两相之间的相平衡关系。

1. 计算逸度的热力学关系式

$$RT \ln \frac{f_i^V}{y_i p} \text{ (或 } RT \ln \frac{f_i^L}{x_i p} \text{)} = \int_0^p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (1-14)$$

$$= \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (1-15)$$

将表示 pVT 关系的状态方程式代入上式,便可以求出气相或液相混合物中 i 组分的逸度 f_i^V, f_i^L , 或逸度系数 ϕ_i^V, ϕ_i^L 。

2. 常用的状态方程式

表示气、液相的 pVT 关系的状态方程式有许多,分别适用于不同的物系或条件,适用范围比较广而且经常使用的有以下 3 个。

1) SRK 状态方程 (Soave-Redlich-Kwong)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad (1-16)$$

包括 2 个参数: a, b 。

2) PR 状态方程 (Peng-Robinson)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (1-17)$$

包括 2 个参数: a, b 。

3) SHBWR 状态方程 (Starling-Han-Benedict-Webb-Rubin)

$$p = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 \\ + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (1-18)$$

包括 11 个参数: $A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, a, b, c, d, \gamma, \alpha$ 。

式中: ρ ——气相或液相的密度, kmol/m^3 。

3. 利用状态方程进行相平衡计算

以 PR 状态方程为例说明。PR 方程与 SRK 方程适用于非极性组分的混合物, PR 方程的精度高于 SRK 方程,若系统中含有 H_2 ,需要对液相的 PR 参数进行修正。

1) 求解 PR 状态方程

PR 状态方程为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$$

$$\text{令 } A = \frac{ap}{R^2 T^2}; B = \frac{bp}{RT}; V = \frac{ZRT}{p}$$

则 PR 状态方程可以写成

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1-19)$$

这是压缩因子 Z 的三次方程式, 有 3 个实根, 设为: $Z_1 > Z_2 > Z_3$ 。

对于气体, 取 $Z^V = Z_1$ 表示气相的压缩因子。

而对于液体, 取 $Z^L = Z_3$ 表示液相的压缩因子。

所以, 若已知 a, b 及 T, p 或已知 A, B , 求解一元三次方程, 可求出 Z^V 或 Z^L , 便可进一步计算混合物中各组元的逸度, 关键在于如何求得 a, b 等参数。

(附) 求解一元三次方程 $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$ ($a \neq 0$)

令 $x = y - \frac{b}{3a}$, 一元三次方程转化为 $y^3 + py + q = 0$ (卡尔丹方程)

应用卡尔丹公式求解:

$$\text{判别式: } \Delta = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3$$

(1) $\Delta > 0$ 有 1 个实根和 2 个共轭复根;

(2) $\Delta = 0$ 有 3 个实根: 当 $p = q = 0$ 时, 三重零根,

当 $\left(\frac{q}{2}\right)^2 = -\left(\frac{p}{3}\right)^3 \neq 0$ 时, 3 个实根中有 2 个相等;

(3) $\Delta < 0$ 有 3 个不等实根

$$y_1 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}}$$

$$y_2 = \omega \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} + \omega^2 \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}}$$

$$y_3 = \omega^2 \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} + \omega \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}}$$

其中

$$\omega = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i, \omega^2 = -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i, i = \sqrt{-1}$$

若 $p < 0$ 有三角函数表达式

$$y_1 = 2\sqrt[3]{r} \cos \theta$$

$$y_2 = 2\sqrt[3]{r} \cos \left(\theta + \frac{2}{3}\pi \right)$$

$$y_3 = 2\sqrt[3]{r} \cos \theta \left(\theta + \frac{4}{3}\pi \right)$$

其中

$$r = \sqrt{-\left(\frac{p}{3}\right)^3}, \theta = \frac{1}{3} \arccos \left(-\frac{q}{2r} \right)$$

求出后 y_i 再换算为 x_i ($i=1,2,3$)

$$x_1 = y_1 - \frac{b}{3a}, x_2 = y_2 - \frac{b}{3a}, x_3 = y_3 - \frac{b}{3a}$$

2) 纯组分 i 的参数 a, b, A, B 和速度 f

纯组分 i 的参数 a, b 为温度和临界性质的函数

$$a = a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (1-20)$$

其中
$$a_{ci} = a_i(T_{ci}) = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \quad (\text{仅是临界性质的函数}) \quad (1-21)$$

而
$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})$$

其中
$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}; m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.2699\omega_i^2 \quad (1-22)$$

$$b = b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (\text{仅与临界性质有关}) \quad (1-23)$$

则
$$A = A_i = 0.45724 \alpha_i \frac{p_{ri}}{T_{ri}^2}; p_{ri} = \frac{p}{p_{ci}} \quad (1-24)$$

$$B = B_i = 0.07780 \frac{p_{ri}}{T_{ri}} \quad (1-25)$$

A 和 B 是温度 T 、压力 p 和临界性质的函数, 将它们代入一元三次方程求出压缩因子 Z^V 和 Z^L , 可以分别计算纯组分 i 的气相与液相逸度

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (1-26)$$

3) 混合物的参数 a, b, A, B 和组分 i 的逸度 f_i^V 和 f_i^L

(1) 气相混合物混合规则为

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j a_{ij} \quad b = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (1-27)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (k_{ij} \text{ 为二元交互作用参数})$$

然后计算 A 和 B , 代入一元三次 PR 方程求出 Z^V 。

则气相混合物中组分 i 的逸度

$$\ln \frac{f_i^V}{y_i p} = \frac{b_i}{b} (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^c y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z^V + 2.414B}{Z^V - 0.414B} \right) \quad (1-28)$$

(2) 液相混合物混合规则为

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum_{i=1}^c x_i b_i \quad (1-29)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})$$