

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Ю. А. Комиссаров, Дам Куанг Шанг

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

2-е издание



СООТВЕТСТВУЕТ

УМО СПО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **ЮРАЙТ**
издательство

biblio-online.ru

Ю. А. Комиссаров, К. Ш. Дам

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования
в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего
профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 66.048.3(075.32)
ББК 35.111я723
К63

Авторы:

Комиссаров Юрий Алексеевич — доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, профессор кафедры электротехники и электроники факультета инженерной химии Российского государственного химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, лауреат государственной премии Правительства Российской Федерации в области образования;

Дам Куанг Шанг — кандидат технических наук.

Рецензенты:

Писаренко Ю. А. — доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза отделения наукоемких химических технологий Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова Московского технологического университета;

Теляшев Г. Г. — доктор технических наук, профессор, директор проектно-технологического института нефтехимических производств.

Комиссаров, Ю. А.

К63 Химическая технология: многокомпонентная ректификация : учеб. пособие для СПО / Ю. А. Комиссаров, К. Ш. Дам. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 255 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-10976-4

В настоящем учебном пособии рассматривается математическое описание многокомпонентной ректификации, изучаются методы решения систем уравнений, их описывающих, модели и методы расчета парожидкостного равновесия многокомпонентной ректификации DISTIM (как отдельных сложных по потокам пара и жидкости колонн, так и взаимосвязанных систем).

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов среднего профессионального образования, обучающихся по химико-технологическим специальностям.

УДК 66.048.3(075.32)
ББК 35.111я723

Разыскиваем правообладателей и наследников Дам К. Ш.: <https://www.biblio-online.ru/inform>
Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: expert@urait.ru



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

ISBN 978-5-534-10976-4

© Комиссаров Ю. А., Дам К. Ш., 2013
© Комиссаров Ю. А., Дам К. Ш., 2018,
с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2019

Оглавление

| | |
|--|------------|
| Предисловие | 6 |
| Введение..... | 12 |
| Условные обозначения | 16 |
| Глава I. Компьютерное моделирование многокомпонентной ректификации | 20 |
| 1.1. Некоторые понятия компьютерного моделирования | 20 |
| 1.2. Развитие компьютерных программ при расчете многокомпонентной ректификации | 25 |
| 1.3. Математическое описание и методы расчёта многокомпонентной ректификации | 42 |
| 1.4. Модели фазового равновесия для расчёта многокомпонентной ректификации | 52 |
| 1.5. Обеспечение исходной информации для моделирования и расчёта многокомпонентной ректификации | 55 |
| Глава II. Термодинамические модели и методы расчёта фазового равновесия и энтальпии | 60 |
| 2.1. Модели расчёта коэффициента парожидкостного равновесия | 60 |
| 2.2. Модели для коэффициентов активности жидкой фазы | 69 |
| 2.3. Расчёт давления насыщенного пара | 77 |
| 2.4. Методы расчёта энтальпии газовой и жидкой фаз | 79 |
| 2.5. Расчёт теплоты парообразования | 83 |
| 2.6. Определение молярных объёмов жидкости | 84 |
| 2.7. Методы (алгоритмы) расчёта параметров бинарного взаимодействия по моделям Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК | 85 |
| 2.8. Исходные данные для моделирования и расчёта многокомпонентной ректификации (электронный справочник) | 89 |
| Глава III. Математические описания, методы и алгоритмы их решения для расчёта многокомпонентной ректификации в тарельчатых колоннах | 101 |
| 3.1. Математическое описание модели многокомпонентной ректификации системой $N(2C+3)$ уравнений MESH | 104 |
| 3.2. Математическое описание модели многокомпонентной ректификации системой $N(2C+1)$ уравнений MESH..... | 107 |
| 3.3. Выбор исходных данных | 109 |
| 3.4. Основные методы моделирования и расчёта многокомпонентной ректификации | 111 |
| 3.4.1. Последовательное решение системы уравнений MESH | 111 |

| | |
|--|------------|
| 3.4.2. Одновременное решение системы уравнений MESH | 113 |
| 3.4.3. Преимущества и недостатки разных подходов к решению системы уравнений MESH | 116 |
| 3.5. Метод и алгоритм решения трёхдиагональной матрицы | 118 |
| 3.6. Метод 2N-Ньютона и алгоритм его решения | 127 |
| 3.7. Метод одновременного решения (Ньютона—Рафсона) системы уравнений MESH | 131 |
| 3.8. Двухконтурный метод (Inside-Out method) | 138 |
| 3.8.1. Система уравнений MESH для двухконтурного метода | 140 |
| 3.8.2. Простейшая термодинамическая модель для определения коэффициентов фазового равновесия и энтальпии фаз | 143 |
| 3.8.3. Завершающие процедуры расчёта процесса ректификации по двухконтурному методу | 145 |
| 3.9. Метод гомотопии для решения систем уравнений MESH многокомпонентной ректификации | 151 |
| 3.9.1. Решение системы уравнений MESH методом гомотопии | 151 |
| 3.9.2. Процедура расчёта процесса ректификации методом математической гомотопии | 157 |
| 3.10. Выбор метода расчёта многокомпонентной ректификации | 158 |
| 3.11. Расчёт парожидкостного равновесия смесей | 161 |
| 3.11.1. Расчёт температуры кипения жидкости | 161 |
| 3.11.2. Расчёт температуры точки росы паровой фазы | 162 |
| 3.11.3. Расчёт однократного испарителя при известном давлении и температуре | 162 |
| 3.11.4. Расчёт однократного испарителя при известном давлении и Ψ | 165 |
| 3.11.5. Расчёт парожидкостного равновесия смеси в питании | 168 |
| 3.12. Прогноз начальных значений переменных для расчёта многокомпонентной ректификации | 170 |
| 3.13. Проектный расчёт ректификационной колонны | 171 |
| 3.14. Минимальное флегмовое число | 175 |
| Глава IV. Программный комплекс «DISTSIM» для расчёта парожидкостного равновесия и процесса многокомпонентной ректификации | 183 |
| 4.1. Структура и принцип работы программы DISTSIM | 183 |
| 4.2. Расчёт фазового равновесия по программе DISTSIM в тестовых примерах | 186 |
| 4.3. Расчёт параметров бинарного взаимодействия для моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК методами Гаусса—Ньютона и Левенберга—Марквардта | 189 |
| 4.4. Расчёт по программе DISTSIM ректификационных колонн и их систем в тестовых примерах | 199 |
| Литература | 223 |

| | |
|--|------------|
| Рекомендуемая литература | 230 |
| Новые издания по дисциплине «Химическая технология» и смежным дисциплинам | 232 |
| Приложение А. Метод Томаса решения системы линейных уравнений в виде трехдиагональной матрицы | 233 |
| Приложение Б. Фрагмент текста программы DISTSIM | 236 |
| Приложение В. Список компонентов в таблице данных по физико-химическим свойствам веществ | 239 |
| Список подпрограмм комплексного обеспечения «DISTSIM» | 250 |
| Инструкция для пользователей программой DISTSIM..... | 251 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ректификация – это процесс разделения бинарных или многокомпонентных смесей в результате многократного испарения жидкости и конденсации пара по высоте ректификационной колонны при движении жидкости сверху вниз (от дефлегматора к кубу). При этом жидкость, обогащенная тяжелокипящими (труднолетучими) компонентами, поступает в нижнюю часть колонны (куб), а пар поднимается вверх (дефлегматор) колонны, обогащенный легкокипящими (легколетучими) компонентами.

Как известно, наряду с традиционным (зеотропным) процессом разделения бинарных или многокомпонентных смесей существует еще несколько видов процесса ректификации: азеотропный, экстрактивный, абсорбционный, с двумя несмешивающимися жидкостями и совмещенный (с химической реакцией).

В настоящем учебном пособии для зеотропного способа разделения многокомпонентных смесей авторы рассматривают: математическое описание многокомпонентной ректификации; методы решения систем уравнений, их описывающих; модели и методы расчёта парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей с использованием авторских программ расчёта многокомпонентной ректификации DISTIM (как отдельных сложных по потокам пара и жидкости колонн, так и их взаимосвязанных систем).

Как известно, наиболее неэкономичными по затратам энергии из типовых процессов химической технологии являются процессы ректификации. Свыше 65% энергии, расходуемой на ректификацию, потребляется нефтеперерабатывающей промышленностью, до 29% – химической, свыше 5% – газоперерабатывающей. Эффективность полезного использования тепла в процессах ректификации составляет всего 5-10%.

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленности по потреблению тепла занимают первое, а химическая – второе место, что составляет соответственно 12,6 и 11% от общего потребления тепла в народном хозяйстве России.

В результате энергетического кризиса в США (1973–1980 гг.) эксплуатационные затраты возросли на 157%, тогда как стоимость оборудования – на 68%. Цены на нефть повысились на 570%, а на мировом рынке – на 1200%.

Все это явилось толчком для многочисленных исследований, направленных на повышение эффективности потребления и преобразования энергии в массообменных аппаратах химических производств.

Обычно вопрос о замене ректификации другим способом разделения возникает в тех случаях, когда применение ее либо вообще невозможно, либо сопряжено со значительными дополнительными затратами. Например, обычная ректификация не позволяет выделить компоненты, входящие в азеотропную смесь. В этом случае нужно либо изменить давление в системе (тем самым сдвинуть азеотроп), либо применить азеотропную или экстрактивную ректификацию, подобрав соответствующий разделяющий агент.

Применение другого способа разделения (кристаллизация, мембранное и т.д.) может быть экономически выгодно в том случае, когда свойства смеси соответствуют физической основе данного способа.

Интересно отметить, что ректификация долгое время являлась искусством виноделов и смологонеров. Лишь во второй половине XIX века развитие физической химии положило начало научному изучению этого процесса химической технологии.

Большой вклад в дело изучения природы растворов сделали русские ученые Д. Коновалов, М. Вревский и др.

Впервые теоретические основы перегонки были рассмотрены в исследованиях Д. Коновалова, его законы положили начало количественному изучению процесса перегонки. Они послужили основанием для создания М. Вревским, Ф. Брауном и другими исследователями количественных зависимостей теории равновесия бинарных смесей.

Первой попыткой расчета распределения компонентов по высоте колонны применительно к системе этиловый спирт–вода явился метод, предложенный Е. Сорелем. В дальнейшем изучение процесса ректификации осуществлялось по следующим направлениям:

- обобщение полученных на практике данных по равновесию различных смесей и теоретическое исследование этого вопроса на базе классической термодинамики, а в дальнейшем – с привлечением термодинамики необратимых процессов;

- создание и совершенствование методов расчета ректификационных колонн бинарных и многокомпонентных смесей;

- изучение эффективности колонн различной конструкции. Это направление включает в себя, *во-первых*, изучение гидродинамики колонн (т.е. факторов, влияющих на устойчивую работу колонн при различных гидродинамических режимах по пару и жидкости и различной конструкции элементов контактных устройств разделения) и, *во-вторых*, изучение механизма процесса массопередачи в колонных аппаратах с получением эмпирических зависимостей для кинетики процесса массопередачи;

- изучение вопросов автоматического контроля и регулирования процесса разделения в ректификационных колоннах.

В настоящее время по всем этим направлениям накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал.

Последние достижения в развитии термодинамики необратимых процессов позволили выразить и количественно оценить движущую силу

процесса массопередачи (довольно сложную по своей природе) в наиболее распространенном типе тарельчатых ректификационных колонн, а также выявить влияние на эффективность процесса массопередачи ряда факторов (продольное перемешивание жидкости на тарелке, конструктивные особенности колонны, характер движения жидкости на смежных тарелках и т.д.)

Однако несмотря на обширность исследований по ректификации, современные теории массопередачи по-разному рассматривают механизм передачи массы при межфазном контакте.

На основе различных представлений о кинетике процесса массопереноса для расчета ректификационных колонн и анализа их работы используются различные уравнения, как правило, эмпирические.

В настоящем издании предпринята попытка систематизировать имеющийся в литературе материал, дополнив его собственными исследованиями по расчёту многокомпонентной ректификации с использованием возможностей математического моделирования и его программного обеспечения.

Основные трудности математического описания процесса на основе его физико-химических закономерностей в большинстве случаев связаны с многомерностью решаемой задачи и как следствие с большим количеством значимых факторов, определяющих характер его протекания.

В настоящее время в рамках отдельного процесса создано большое число моделей, различающихся точностью, постановкой задачи и т.п., и их число продолжает расти. Однако применение этих моделей сдерживается из-за отсутствия систематизации последних и недоступности для широкого пользователя решений конкретных задач. Например, для процесса ректификации разработано большое число моделей, однако в практике проектирования используют алгоритмы, основанные на упрощенном опи-

сании процесса, типа уравнений Фенске, Андервуда, Джиллиланда и др. Это тормозит внедрение современных методов в повседневную практику и приводит к большим расхождениям между расчетными и экспериментальными данными.

Авторы выражают благодарность рецензентам за ценные замечания и внимание, проявленное при подготовке рукописи к изданию.

Предлагаемое учебное пособие будет полезным при изучении курса «Процессы и аппараты химической технологии», «Математическое моделирование процессов химической технологии» и др. для подготовки бакалавров, магистров и дипломированных специалистов химикотехнологических высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Химическая технология», «Биотехнология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и др.

В результате изучения материалов данного учебного пособия студенты будут:

трудовые действия

- владения навыками расчета параметров бинарного взаимодействия по моделям Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК для расчета коэффициента активности компонентов неидеальных систем;
- основами программного комплекса «DISTSIM» для расчета парожидкостного равновесия и процесса многокомпонентной ректификации;
- методологией исследования и расчета процесса многокомпонентной ректификации для отдельных колонн и взаимосвязанных систем с целью их энерго- и ресурсосбережения;

необходимые умения

- применять системы уравнений $N(C + 3)$ и $N(C + 1)$ для описания процесса ректификации;

- использовать алгоритм расчета процесса ректификации по методу независимого определения концентраций;

- осуществлять проектный расчет ректификационной колонны;

необходимые знания

- компьютерного моделирования многокомпонентной ректификации;

- термодинамических моделей и методов расчета фазового равновесия;

- методов и алгоритмов их решения для расчета многоступенчатой ректификации в тарельчатых колоннах.

ВВЕДЕНИЕ

В современной химической технологии процесс ректификации многокомпонентных систем (МКС) занимает первое место по степени энергозатрат на его проведение при заданном качестве целевых продуктов. Поэтому целью всех исследований процесса ректификации является снижение энергозатрат самого процесса.

Как известно, при анализе и синтезе процесса многокомпонентной ректификации выявляются наиболее оптимальные пути и варианты решения проблемы энергозатрат. Без использования современных методов математического моделирования, оптимизации и системного анализа решить эту проблему невозможно.

За последние 50 лет математическое моделирование и оптимизация процесса многокомпонентной ректификации с использованием современных ЭВМ получили большое развитие. Многие моделирующие программы расчета процесса ректификации применялись не только на лабораторном, но и на промышленном уровнях. Ядром этих программ было решение систем уравнений тепловых и материальных балансов, описывающих поведение технологической системы, с помощью различных методов и соответствующих допущений. Многие компьютерные программы позволяли проводить проверочные расчеты ректификации в стационарном режиме для простых систем с одной колонной или для сложных систем с несколькими колоннами, связанных друг с другом. Другие программы позволяли проводить автоматизированное проектирование химико-технологических систем.

В настоящее время мощные универсальные моделирующие программы (УМП) широко применяются во всем мире (Chemcad, AspenPlus, Hysys, Pro/II). Однако большинство этих программ либо написано на уже

устаревших языках программирования сейчас и не могут работать на современных операционных системах (их программный интерфейс не удобен и решает только определенные задачи) либо очень дороги и трудно применимы для обычного пользователя, а иногда не удовлетворяют требованиям практики. УМП являются фактически черным ящиком (пользователь не может узнать, что происходит в процессе расчета).

Поэтому перед авторами была поставлена *актуальная задача* – построить отечественную, удобную (универсальную) моделирующую программу расчета процесса многокомпонентной ректификации, основанную на современном языке программирования с обобщенным алгоритмом.

Подготовка *конкурентноспособных специалистов* химических, биотехнологических и др. энерго- и ресурсосберегающих технологий требует от них знания концепции интегрированного подхода для анализа и синтеза действующих и вновь проектируемых энергоемких ректификационных колонн и их систем, предусматривающего развитие навыков (у студентов) в построении математического описания процесса разделения, математической модели для расчета фазового равновесия, параметров физико-химических свойств веществ и кинетики массопередачи широкого класса многокомпонентных смесей с их программным обеспечением, что и явилось *целью написания нового поколения учебного пособия*.

Для достижения поставленной цели авторам необходимо было решить *следующие задачи*:

– усовершенствовать алгоритмы, программное обеспечение и методы расчета парожидкостного равновесия с использованием их известных моделей: Чао–Сидера, Грайсона–Стрида, уравнений состояния Соава–Редлиха–Квонга (СРК), Пенга–Ропинсона (ПР) (при высоком давлении) и моделей Ван-Лаара, Маргулеса, Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИФАК и АСОГ (при низком давлении);

– разработать алгоритмы и программное обеспечение оптимального поиска коэффициентов бинарного взаимодействия в моделях парожидкостного равновесия Вильсона, ЮНИКВАК, НРТЛ *при наличии экспериментальных данных* по парожидкостному равновесию бинарных пар. *При отсутствии экспериментальных данных* по парожидкостному равновесию бинарных пар – использовать модели ЮНИФАК и АСОГ;

– усовершенствовать алгоритмы, программное обеспечение и методы расчета процесса ректификации многокомпонентных систем: трехдиагональной матрицы, 2N-Ньютона, Ньютона–Рафсона, двухконтурного метода и метода гомотопии;

– создать базы данных для объединения с программой расчета многокомпонентной ректификации, которая должна содержать следующие таблицы:

- физико-химических параметров (более 600 популярных индивидуальных веществ – см. Приложение В);
- параметров бинарного взаимодействия в уравнениях состояний СРК и ПР;
- параметров моделей Чао–Сидера и Грайсона–Стрида;
- параметров бинарного взаимодействия для расчета коэффициентов активности моделей Ван-Лаара, Маргулеса, Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИФАК и АСОГ;
- групповых параметров для моделей ЮНИФАК и АСОГ;

Все эти параметры вошли в базу данных THERMOBANK (электронный справочник), который может использоваться самостоятельно, либо для соединения с различными программами моделирования и расчета процесса многокомпонентной ректификации;

– создать программный комплекс DISTSIM на языке Visual Basic.Net 2008 для моделирования и расчета процесса многокомпонентной ректификации в сложных ректификационных колоннах или их системах с использованием базы данных THERMOBANK.

Кроме обычных функций (редактирование, нахождение и просмотр данных), вновь созданный отечественный программный комплекс позволяет рассчитывать и отображать в виде чисел или графиков величины (теплоемкость, давление насыщенного пара и т.др.), зависящие от температуры.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

N – число тарелок ректификационной колонны;

C – число компонентов в системе;

η_j – КПД j -й тарелки;

F_j – количество питания, поступающего на j -ю тарелку, моль/ч;

F_j^L, F_j^V – количество питания в виде жидкости и пара, поступающих на j -ю тарелку соответственно, моль/ч;

P_j^F, T_j^F, P_j, T_j – давление и температура смеси в питании и на j -й тарелке соответственно, МПа, К;

P_{ci}, T_{ci} – критическое давление и температура i -го компонента соответственно, МПа, К;

$P_{ri} = P/P_{ci}, T_{ri} = T/T_{ci}$ – приведенное давление и температура i -го компонента соответственно;

$z_{i,j}$ – состав начальной смеси в питании на j -й тарелке, мольная доля;

$z_{i,j}^L, z_{i,j}^V$ – состав жидкой и паровой фаз смеси в питании на j -й тарелке соответственно, мольная доля;

$H_j^{Fl}, H_j^{Fv}, H_j^L, H_j^V$ – энтальпии жидкости и пара смеси в питании, а также их энтальпии на j -й тарелке соответственно, кал/моль;

L_j, L_{j+1} – жидкостной поток, покидающий j -ю тарелку, поступающий на $(j+1)$ -ю тарелку соответственно, моль/ч;

V_j, V_{j-1} – паровой поток, покидающий j -ю тарелку, поступающий на $(j-1)$ -ю тарелку соответственно, моль/ч;

U_j, W_j – отбор потока жидкости и пара с j -й тарелки соответственно, моль/ч;

L_1 – поток флегмы в колонну, моль/ч;

L_N (или B) – отбор кубового остатка, моль/ч;

V_1, U_1 (или D) – отборы дистиллята в виде пара V_1 и жидкости U_1 соответственно, моль/ч;

x_{ij}, y_{ij} – концентрация (состав) жидкости и пара соответственно, мольная доля;

$y_{i,j}^*$ – равновесный состав i -го компонента по паровой фазе на j -й тарелке, мольная доля;

K_{ij} – константы парожидкостного равновесия i -го компонента на j -й тарелке;

Q_j – количество тепла, отбираемого с j -й тарелки, Дж;

$l_{i,j}, v_{i,j}$ – покомпонентные потоки жидкости ($L_j x_{i,j}$) и пара ($V_j y_{i,j}$) соответственно, моль/ч;

R_j^L, R_j^V ($R_j^L = 1 + U_j/L_j$; $R_j^V = 1 + W_j/V_j$) – доли боковых отборов жидкости и пара соответственно;

d_i, b_i – покомпонентный поток дистиллята и кубового остатка соответственно, моль/ч;

$R_D = \frac{L_1}{D}, R_B = \frac{V_N}{L_N}$ – флегмовое число и число кубового рефлюкса соответственно;

T_D, T_B – температуры дистиллята и кубового остатка соответственно, К;

$y_{i,D}, x_{i,B}$ – состав дистиллята и кубового остатка соответственно, мольная доля;

J – Якобиан;

F – вектор функций;

X – вектор переменных;

ΔX – вектор поправки к значениям переменных;

s_k – демпфирующий фактор;

ε – погрешность;

$S_{i,j} = K_{i,j} v_{i,j} / l_{i,j}$ – стриппинг-фактор;

$\alpha_{i,j}$ – относительная летучесть;

K_b – коэффициент фазового равновесия ключевого компонента;

$S_{b,j}$ – стриппинг-фактор ключевого компонента;

P^{vp} – давление насыщенного пара, МПа (1 МПа=10⁶ Па);

ν^0 – коэффициент фугитивности чистого компонента;

f^0 – стандартная фугитивность;

z – коэффициент сжимаемости;

k_{ij} – параметр бинарного взаимодействия уравнений состояния СРК и ПР;

ω_i – фактор ацентричности i -го компонента;

γ_i – коэффициент активности i -го компонента;

A_0, \dots, A_{14} – коэффициенты моделей Чао-Сидера и Грайсона–Стрида;

A_{ij}, A_{ji} – параметры бинарного взаимодействия модели Маргулеса и Ван-лаара;

$\Delta\lambda_{i,j}, \Delta\lambda_{j,i}$ – параметры бинарного взаимодействия моделей Вильсона и НРТЛ;

V_i^L – молярный объём i -го компонента в жидкости; м³/кмоль;

α_{ji} – параметры бинарного взаимодействия модели НРТЛ;

$\Delta u_{i,j}, \Delta u_{j,i}$ – параметры бинарного взаимодействия модели ЮНИКВАК;

q_i , q'_i и r_i – параметры чистых компонентов, характеризующие молекулярные вандерваальсовские площади и объёмы поверхности молекул соответственно для модели ЮНИКВАК;

v_i^{FH} – число неводородных атомов в i -м компоненте для модели АСОГ;

v_i^k – параметр, связанный с числом неводородных атомов в группе k для i -й молекулы модели АСОГ;

m_{kl}, n_{kl} – параметры группового бинарного взаимодействия между группами k и l для модели АСОГ;

R_k, Q_k – групповые параметры, рассчитанные по значениям вандерваальсовского группового объёма и площадей поверхности соответственно для модели ЮНИФАК;

$\nu_k^{(i)}$ – целое число, которое определяет число групп типа k в i -й молекуле для модели ЮНИФАК;

a_{mn} – параметры группового взаимодействия для модели ЮНИФАК;

ΔH^v – теплоты парообразования, кал/моль;

z_D – суммарная примесь кубовых компонентов в дистилляте, мольная доля;

z_W – суммарная примесь компонентов дистиллята в кубе, мольная доля.

ГЛАВА I

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

1.1. Некоторые понятия компьютерного моделирования

Моделирование – один из прогрессивных методов, широко применяемых в современной науке и, в первую очередь, в её прикладных областях. Моделирование позволяет ускорить технический прогресс, существенно сократить сроки освоения новых производств. В эпоху научно-технического прогресса особенно бурно развиваются два новейших направления – математическое и компьютерное моделирование [1].

В научно-технологических исследованиях нас интересует некоторый объект – назовем его *оригиналом*. Но вместо того, чтобы изучить непосредственно оригинал, мы изучаем другой объект – *модель*, а результаты исследования модели распространяем на оригинал. Процесс создания модели, её исследования и распространения результатов на оригинал называют моделированием. Модель может быть материальной или мысленной (не объект, а мысленная схема оригинала, отражающая его существенные стороны).

Мысленная модель может быть создана как совокупность физических образов и выражена на языке физики, либо математики. Ведь любое математическое описание оригинала есть его схема, записанная на математическом языке. В связи с этим математическое описание объекта часто называют *математической моделью*. Математическая модель записывается чаще всего в виде системы уравнений, неравенств, алгоритмов, графиков, таблиц или других математических структур, описывающих оригинал.

В настоящее время развитие современных персональных и быстродействующих компьютеров позволяет решать научно-технические задачи, которые раньше невозможно было выполнить традиционными методами расчёта или не удовлетворяли современным требованиям. Только *компьютерное моделирование* даёт возможность учесть наибольшее число факторов и явлений, влияющих на протекание реальных процессов, и обеспечить высокую точность предсказания их поведения при расчётах.

В общем случае для любых технологических систем можно выделить *три последовательных этапа* компьютерного моделирования [2]:

- построение модели процесса;
- обеспечение её адекватности;
- реализация процесса моделирования, т.е. проведение расчётных исследований.

Первый этап включает подэтапы, связанные с построением уравнений (которые описывают поведение реального процесса), выбором алгоритмов их решения, реализацией вычислительных программ на компьютерах, их тестированием, исправлением синтаксических и семантических ошибок и т.д.

На втором этапе для обеспечения качественного и количественного соответствия поведения модели и объекта (адекватности модели) параметры модели корректируют на основании экспериментальных данных. При этом корректируются как коэффициенты (параметры) уравнений математического описания (параметрическая идентификация), так и сам вид уравнений (дискриминация моделей), учитывающий механизмы протекающих процессов (структурная идентификация). Решение задач идентификации – параметрической и структурной, обеспечивающих адекватность моделей, возможно с применением статистических методов и аппарата регрессионного анализа.

На третьем этапе исследуется параметрическая чувствительность модели по отношению к реальному процессу (гидродинамики, кинетики, массопередачи и химической реакции и т.д.) и определяются режимные и конструктивные параметры, наиболее сильно влияющие на характер протекающих процессов, которые могут быть управляющими (оптимизирующими) переменными при оптимизации процесса. Также проводятся расчётные исследования модели, адекватной реальному процессу, ставятся различного рода вычислительные эксперименты на компьютере, позволяющие более глубоко понять закономерности протекания исследуемого процесса. Результатами исследований являются статические и динамические характеристики процессов, часто представляемые в виде графиков, анализ которых позволяет принимать решения по усовершенствованию и модернизации работы реальных производств.

При построении моделей процессов в стационарном состоянии (*статических моделей*), переменные уравнений их математического описания не зависят от времени. Для *динамических моделей*, описывающих нестационарные режимы процессов в виде систем дифференциальных уравнений, переменные уравнений математического описания являются функциями времени.

В химии и химической технологии компьютерное моделирование нашло значительное место в 60-е годы XX столетия и бурно развивается с новыми успехами информационной технологии. Компьютерное моделирование решило очень сложные задачи в области нефтепереработки, структуры веществ, фармацевтики, биологии, экологии и др. Ю. Волин и Г. Островский предлагают выделить два этапа компьютерного моделирования химико-технологических систем (ХТС).

Первый этап был связан с переводом материальных и тепловых балансов ХТС с ручного расчёта на компьютерный. Этот этап начался с по-

явлением первой моделирующей системы Flexible Flowsheet в 1958 г., и бурное его развитие проходило на протяжении 60-70-х гг XX столетия. Тогда была выработана общая концепция универсальной моделирующей программы (УМП) для моделирования ХТС, состоящая из четырёх частей:

- организующей программы;
- библиотеки модулей для расчета химико-технологических аппаратов;
- базы физико-химических свойств веществ;
- библиотеки математических модулей.

Было создано несколько десятков УМП: Flexible Flowsheet, Cheops, Chevron, Macsim, Network 67, Chess, Pacer 245, Flowtran, Flowpack, Process и др. Ряд программ для моделирования ХТС был создан в бывших странах-членах СЭВ, причём особенно значительные работы проводились в СССР. В Советском Союзе было разработано несколько моделирующих программ: РСС и РОСС (НИФХИ им. Л. Я. Карпова), АСТР и БАСТР (ГИАП), НЕФТЕХИМ (ВНИПИНЕФТЬ), SYNSYS-78 (МХТИ им. Д. И. Менделеева), САМХТС (НИУИФ) и др.

Начало *второго этапа* в развитии компьютерного моделирования можно условно отнести ко второй половине 80-х гг. XX столетия, когда в течение короткого времени произошёл переход к персональным компьютерам и появились первые прототипы четырёх УМП (AspenPlus, Hysys, ChemCad и Pro/II.). В эти УМП были введены оптимизационные процедуры, и они стали применяться не только для расчёта отдельных вариантов, но и для оптимизации ХТС в статике. Но всё же (вплоть до настоящего времени) УМП гораздо чаще применяются в своей первой функции – для расчёта материальных и тепловых балансов с использованием наиболее полных и совершенных модулей для расчёта аппаратов и базы знаний физико-химических свойств веществ, отвечающих последним достижениям науки. Причина здесь – и в значительно больших математических

трудностях расчёта процесса оптимизации в сравнении с балансовым расчётом, и в непривычности осуществления функции оптимизации для проектировщиков. Но главное и принципиальное затруднение связано с частичной неопределённостью информации, которой располагает проектировщик при решении задачи оптимизации. Решение именно этой проблемы позволит учёным и потребителям сделать очередной прорыв в моделировании и повышении эффективности химического производства.

В настоящее время появилось новое научное направление – *третий этап*, получивший название “*анализ гибкости*”. Основная цель такого анализа получение “гибкой” химико-технологической системы, оптимальной по сравнению с другими возможными вариантами. Гибкая ХТС сохраняет работоспособность при любых значениях параметров с неопределённостью из области возможных значений. Неопределённость практически всегда имеет место на этапе проектирования и часто – на этапе эксплуатации ХТС. Наличие *неопределённости информации* требует как новых математических постановок задач, так и новых методов их решения. Неопределённости бывают двух родов. Одна неопределённость (параметры сырья и температура окружающей среды) может изменяться во время работы ХТС, оставаясь в пределах некоторого диапазона. Для неё невозможно принципиально указать единственное значение. Другие неопределённости могут быть постоянными для данной ХТС, но их значения известны лишь с определённой точностью (например, некоторые коэффициенты в кинетических уравнениях или уравнениях тепло- и массопереноса). Такие проблемы являются основной задачей третьего этапа.

1.2. Развитие компьютерных программ при расчете многокомпонентной ректификации

Ректификация многокомпонентных смесей играет очень важную роль в химико-технологических процессах, особенно в крупнотоннажных производствах. Как известно, главным методом переработки нефти является ректификация. В работе [3] отмечается, что из типовых процессов химической технологии наиболее неэкономичными по потреблению энергии являются процессы разделения (особенно процесс ректификации).

Все это явилось толчком для многочисленных исследований, направленных на повышение эффективности потребления и преобразования энергии в массообменных аппаратах (ректификационных колоннах) химических производств.

В настоящее время известно много методов решения математических моделей, описывающих процесс многокомпонентной ректификации. Компьютерные программы использовались для решения задач ректификации как бинарных, так и многокомпонентных систем. В работе [4] приведен список многих компьютерных программ процесса ректификации из отечественной и зарубежной литературы.

Моделирующая система "FLOWTRAN" [5–7] – одна из первых программ, предназначенных для проведения проектных расчётов, связанных с определением минимального числа тарелок и флегмового числа в статических режимах колонн непрерывной многокомпонентной ректификации. Модулями этой программы являются следующие блоки:

- конструктивного расчёта основных единиц технологического оборудования;
- оценки капитальных и энергетических затрат на реализацию процесса разделения;

- определения режимных и конструктивных параметров установки ректификации, обеспечивающих получение продуктов разделения заданного качества;

- обеспечения сходимости решения систем нелинейных уравнений, описывающих процесс ректификации;

- вывода результатов расчёта в виде проектной документации.

Кроме этого программа имеет подсистему анализа физико-химических свойств, необходимых для расчёта ректификации одной колонны. Для оценки параметров уравнений парожидкостного равновесия в многокомпонентных смесях используется программа VLE, основанная на алгоритме нелинейного регрессионного анализа [7]. Эта система моделирования написана на языке FORTRAN. Её блок-схема показана на рис. 1.1.

Во ВНИИНефть [8] разработан ряд программ [8] для расчёта процессов ректификации в системе автоматизированного проектирования (САПР). Краткий перечень программ:

- упрощённого расчёта колонн по методу Фенске–Андервуда–Джиллиленда. Фазовое равновесие рассчитывается по уравнениям Антуана, Ашворта или Чао-Сидера;

- упрощённого расчёта колонн со стрипингами и острым водяным паром по методу эффективных температур секций;

- потарелочного проверочного расчёта ректификации дискретных смесей с использованием метода трёхдиагональной матрицы для решения системы уравнений покомпонентных материальных балансов. Для ускорения сходимости используется модифицированный θ -z метод;

- потарелочного расчёта ректификации нефтяных смесей с учетом непрерывного состава. Программа основана на аналитическом интегриро-

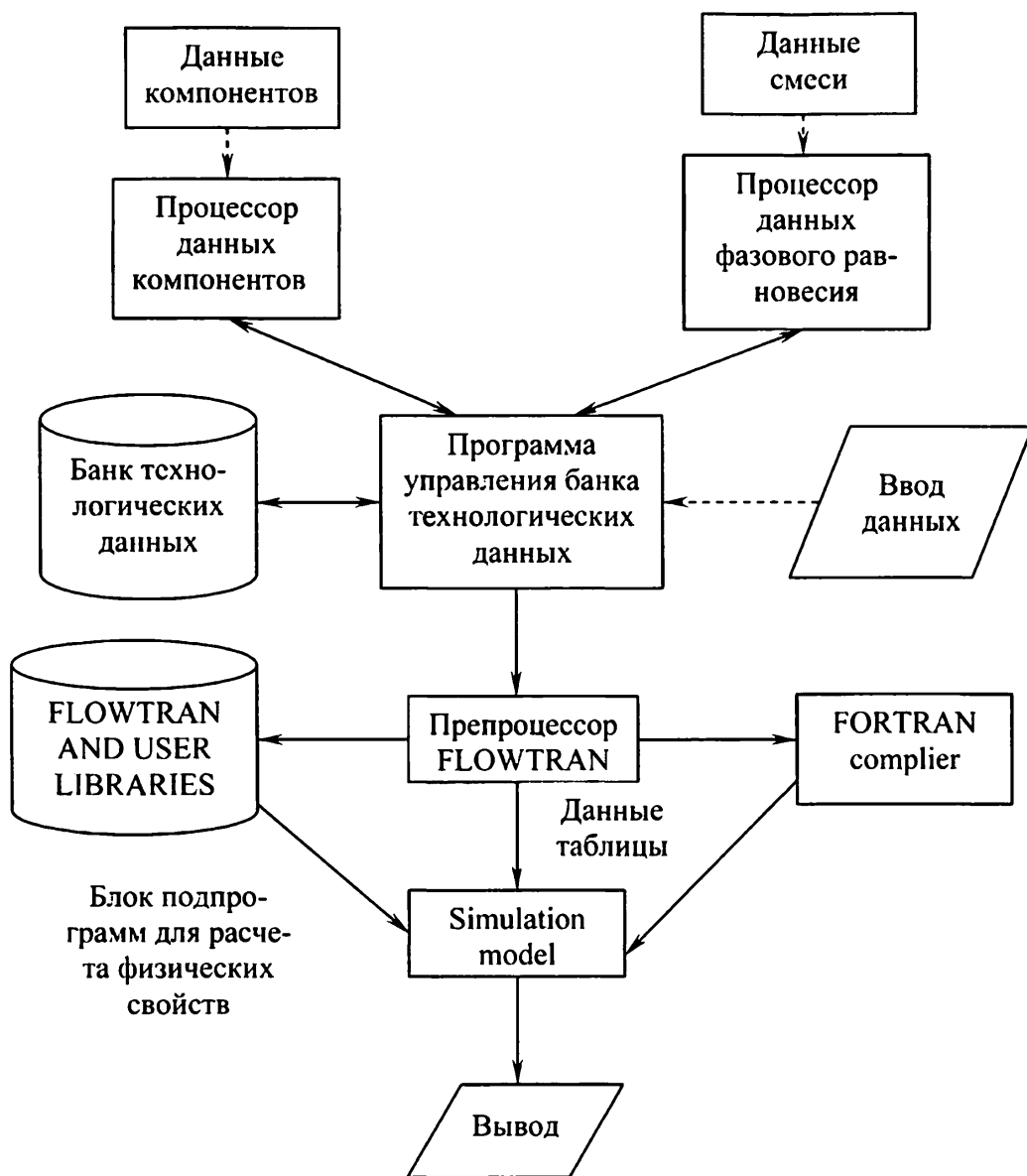


Рис. 1.1. Блок-схема системы моделирования ректификационной колонны FLOWTRAN

вании уравнений фазового равновесия и материального баланса, написанных в дифференциальной форме для каждой ступени разделения;

- потарелочного проектно-проверочного расчёта;

- синтеза оптимальных схем разделения. В качестве критерия оптимальности используются суммарные энергетические и приведенные затраты.

Во ВНИПИнефть также разработана многофункциональная программа потарелочного термодинамического расчёта ректификации многокомпонентных смесей [9]. По этой программе можно рассчитать процесс ректификации сложной колонны с несколькими вводами питания в паровой и жидкой фазах и с несколькими боковыми отборами. Допускается подвод промежуточного тепла или холода по высоте ректификационной колонны. Расчёт ведётся по теоретическим тарелкам в проверочной постановке задачи, т.е. при заданных режимных параметрах (флегмовом числе и числе тарелок) определяются составы продуктов разделения и тепловой баланс колонны. В основу алгоритма расчёта колонн положен модифицированный метод независимого определения концентрации.

В работе [10] приводится описание программы расчёта многокомпонентной (трёхфазной) ректификации на основе одновременного решения системы уравнений процесса. При описании неидеальности смесей используются уравнения NRTL, UNIFAC и UNIQUAC. Для решения системы уравнений используется метод Ньютона–Рафсона.

Моделирующая программа фирмы IBM [11,12]. Одной из наиболее развитых систем этой программы является система моделирования комплексов ректификационных колонн. Программное обеспечение расчёта колонн многокомпонентной ректификации и их комплексов состоит из следующих основных подсистем:

- анализа физико-химических свойств;
- расчёта потоков-связей в комплексе колонн;
- расчёта колонн и вывода его результатов.

В основу расчёта колонн положен потарелочный метод Тиле–Геддеса в матричной форме (системы уравнений математического описания приводятся к трёхдиагональной форме). Для ускорения сходимости итерационных расчётов используется модифицированный θ -метод коррекции или метод Ньютона–Рафсона.

Максимальная размерность решаемой задачи определена следующим образом. Расчёт сложных комплексов ректификационных колонн (с числом колонн в комплексе до 30), для каждой колонны допускается до 15 потоков питания и отбора продуктов разделения, максимальное число компонентов разделяемой смеси – 30, до 250 ступеней разделения и до 15 промежуточных теплообменников для каждой из колонн.

В результате расчёта при заданных величинах (потоков в системе колонн, структуры системы, числа тарелок, флегмового числа, положений тарелок ввода и отбора питания, а также характеристик исходных потоков сырья, подаваемого на разделение) определяются профили концентраций и температур по высоте каждой колонны, составы продуктов разделения и потоков-связей в комплексе, нагрузки на теплообменное оборудование. Система анализа физико-химических свойств предназначена для проверки наличия необходимых свойств.

Моделирующая программа PACER [13] представляет широкие возможности для моделирования сложных химико-технологических систем.

Программное обеспечение этой системы состоит из трёх частей:

- набора данных;
- организующей программы;

– набора вычислительных блоков, реализующих различные модели физико-химических процессов.

Программа PACER открыта для расширения путём программирования новых моделирующих блоков. Для кодирования информационной блок-схемы установки используются матрицы процесса и смежности схемы. Большое внимание при разработке PACER уделено вопросам планирования последовательности вычислений с целью выделения рециклов. Приведен алгоритм поиска последовательностей аппаратов, охваченных рециркулируемыми материальными потоками, основанный на анализе матрицы смежности схемы. В работе показаны преимущества совместного расчёта аппаратов, охваченных рециклами, однако, большинство реализованных алгоритмов основывается на методике разрыва рециркулирующих потоков и их последовательном расчёте.

Аннотированный каталог программ расчёта на ЭВМ [14], применяемых при проектировании химических предприятий в странах-членах Совета Экономической Взаимопомощи (СЭВ), содержит краткие сведения о 44 программах расчёта ректификационных колонн, которые реализованы на базе ЭВМ второго поколения. Представленные моделирующие программы предназначены для пакетного моделирования одно-двух колонных установок разделения. В ряде программ используются модели, описывающие неидеальность жидкой и паровой фаз. Приводятся программы гидравлических расчетов тарельчатых аппаратов различной конструкции. Основной недостаток всех программ – отсутствие средств расчёта схем с рециркулирующими потоками. Возможности ведения диалога, ориентированного на изменение некоторых исходных данных, приведены в описании программы “Расчёт ректификационной колонны по расширенному методу Амудсона–Понтинена”.

В сводном обзоре программ расчёта на ЭВМ [15], применяемых при

проектировании химических предприятий в странах-членах СЭВ, приводятся аннотации 45 программ расчёта процессов ректификации. Наиболее широкие возможности при моделировании процессов разделения из перечисленных программ представляет пакет программ, разработанный под руководством Б.С. Сверчинского. Комплекс программ позволяет производить поиск оптимального варианта ректификационной установки разделения многокомпонентной смеси по критерию энергетических затрат. При расчёте коэффициентов активности используется уравнение Вильсона.

В *Гипрокаучуке* [16] разработан пакет программ и модулей для расчёта ректификации на языке FORTRAN. Пакет состоит из следующих программ:

- формулирования библиотеки констант для расчёта физико-химических свойств веществ;
- анализа локальных констант для расчёта физико-химических свойств;
- расчёта коэффициентов уравнения Вильсона по коэффициентам активности компонентов;
- расчёта параметров фазового равновесия бинарных смесей;
- приближенного проектного расчёта многокомпонентной ректификации с помощью эмпирического уравнения Попова–Сверчинского;
- приближенного проектного расчёта двухколонной ректификационной установки;
- проектного расчёта ректификации методом от тарелки к тарелке;
- проектного расчёта многокомпонентной ректификационной установки;
- поиска оптимального варианта схем разделения многокомпонентной смеси;

– гидравлического расчёта тарелок с переливными устройствами.

Пакет позволяет моделировать многоколонные комплексы с рециркулирующими потоками. Расчёт производится методом от тарелки к тарелке при допущении постоянства мольных потоков в секциях и значений летучести компонентов в колонне.

Система “ДИСТИЛЛЯЦИЯ”, разработанная в МХТИ им. Д. И. Менделеева [17], является одной из наиболее перспективных с точки зрения вычислительных аспектов решения задачи расчёта комплекса колонн ректификации многокомпонентных смесей произвольной сложности, а также учёта всех особенностей их математического моделирования. Система предназначена для решения задачи технологического расчёта, в результате которого определяются составы и количества продуктов разделений, профили концентраций и температур компонентов по высоте каждого аппарата системы, тепловые нагрузки на конденсаторы и кипятильники всех колонн. Разработанные программы использовались как основная подсистема анализа возможных вариантов организации процесса на стадии его проектирования, для решения задачи поиска оптимальных параметров технологической схемы и для непосредственного решения задачи проектирования отдельных колонн, под которой понимается определение числа реальных тарелок в колоннах, тарелок питания и тарелок отборов промежуточных продуктов разделения, оптимальных флегмовых чисел.

Комплекс программ расчёта процессов ректификации в тарельчатых колоннах приведен в работе А. Фреденслунда в соавторстве [18]. В работе описаны алгоритмы расчёта и приведены тексты программ на языке Фортран IV:

- вычисления коэффициентов активности по модели UNIFAC;
- определения параметров уравнения UNIQUAC на основании мо-

дели UNIFAC;

- предсказания парожидкостного равновесия в бинарных и многокомпонентных смесях, основанные на экспериментальных данных;
- проверки термодинамической совместимости экспериментальных данных;
- расчёта неидеальных смесей с частичной растворимостью в жидкой фазе;
- оценки избыточной энтальпии неидеальных растворов;
- расчёта многокомпонентной ректификации с использованием метода Ньютона–Рафсона.

Комплекс программ для автоматизированного построения схем разделения многокомпонентных смесей на основе алгоритма последовательного синтеза разработан в МХТИ им. Д. И. Менделеева [19]. В комплексе программ реализован алгоритм синтеза схем разделения в четыре этапа с последовательным повышением точности применяемых методик для расчёта ректификационного оборудования и сокращением множества допустимых схем разделения. На первом этапе используются приближенные методики Андервуда–Фенске–Джиллиленда. На втором этапе используется потарелочный расчет колонны с оптимизацией общего числа ступеней разделения и тарелки ввода питания. На третьем этапе исследуется возможность замены последовательности из простых колонн на ректификационные комплексы со связанными тепловыми потоками. На последнем этапе осуществляется расчёт оставшихся схем разделения путем определения максимальной точности с учетом неидеальности жидкой фазы, после чего производится выбор оптимальной схемы разделения.

В 90-е годы XX столетия большое внимание уделяется *разработке операционных систем для решения задач моделирования сложных химико-технологических схем (СХТС)* [20-23]. Одним из направлений при разра-

ботке операционных систем является создание языков взаимодействия между ЭВМ и химиком-технологом с целью построения диалоговых моделирующих программ. Результаты этих исследований способствуют широкому использованию ЭВМ в повседневной практике химика-технолога, не являющегося специалистом в области вычислительной техники и языков программирования. В работах В. И. Потапова [21], В. И. Положенцева [22] приводится описание реализованного программного и информационного обеспечения диалоговой операционной системы моделирования процессов химической технологии, включающей модули организации функционирования системы, модули управления и обработки баз универсального банка данных, пакет модулей подсистемы моделирования ХТС, модули диалогового взаимодействия, словарь терминов профессионального языка химика-технолога, набор шаблон-таблиц задания элементов химико-технологического объекта. Перспективным направлением этих работ является попытка создания псевдо-естественного языка взаимодействия, связанного с конкретной областью применения, ограниченного по словарному составу и грамматике, а также функциональными возможностями, заданными целями функционирования. Поставленные в работе проблемы несомненно должны получить дальнейшее развитие в последующих работах по созданию диалоговых систем моделирования.

Комплекс программ "РОСС" (для расчёта и оптимизации сложных схем) разработан в Научно-исследовательском физико-химическом институте (НИФХИ) им. Л. Я. Карпова совместно со специалистами Нефтеперерабатывающего комбината г. Шведта (Германская Демократическая Республика), предназначенный для моделирования статических режимов и оптимизации сложных схем произвольной структуры [24, 25]. Для расчёта частных производных при определении критерия оптимизации использовался метод сопряжённых градиентов.

Математическая модель процесса расчёта состоит из двух частей: уравнений блоков и уравнений связи между ними. В состав программ расчёта статических режимов химико-технологических схем входят *библиотеки*: математических процедур; блок-процедур для расчёта конкретных процессов; организационных процедур, содержащих всю логико-организационную часть расчёта схем и набора связующих программ. При расчёте сложных химико-технологических схем используется декомпозиционный подход, основанный на выделении множества потоков с минимальной суммарной размерностью, позволяющий разорвать все обратные связи в схеме и решать систему нелинейных уравнений относительно параметров выделенных потоков. Разрывы потоков в замкнутой схеме либо задаются программистом, либо определяются с помощью алгоритма, осуществляющего поиск разрывающего множества потоков. Такой подход к организации вычислительного процесса требует, как правило, гораздо большего числа итераций по сравнению с совместным решением линеаризованной модели всех блоков, однако позволяет моделировать более широкий класс разнообразных технологических процессов.

Фирмой “Филлипс Петролеум компания” разработана Система “Филлипс” [26], которая представляет комплекс программ на языке Фортран-IV для расчёта химико-технологических схем. Комплекс содержит пакеты программ для расчёта термодинамических свойств чистых веществ и смесей, теплообменной аппаратуры, ректификации, трубопроводных систем, тепловых и материальных балансов ХТС и их оптимизации. Модули расчёта свойств включают корреляционные, табличные и технологические программы, а также библиотеку коэффициентов. Модули расчёта теплообменной аппаратуры позволяют производить проектные, проверочные и конструктивные расчёты большого класса теплообменных аппаратов, а также рассчитывать себестоимость производства. В системе преду-

смотрены модули упрощенного расчёта ректификационных и абсорбционных колонн и несколько модулей точного расчёта процессов ректификации.

В Московском институте тонкой химической технологии (МИТХТ) им. М.В.Ломоносова разработана программа расчёта [27] статического процесса ректификации гетерогенных смесей в сложных колоннах. Для расчёта состава по высоте колонны используется метод Ньютона–Рафсона, применяемый для решения системы уравнений покомпонентного материального баланса гетерогенной смеси на тарелках колонны. Для моделирования фазовых равновесий применяются уравнения локальных составов Ренона–Праунца и Цубока–Катаяма. Программа позволяет моделировать сложные ректификационные колонны с несколькими вводами на тарелки питания и боковыми отборами паровой и жидкой фаз. Программа функционирует в среде ОС ЕС (операционной системы для машин ЕС ЭВМ).

Программа SimSci [28] предназначена для моделирования сложных комплексов ректификационных колонн, включая схемы с рециркулирующими потоками, и позволяет рассчитывать процессы разделения сильно неидеальных многокомпонентных смесей, в том числе азеотропной ректификации. При описании схемы разделения могут быть использованы как простые, так и колонны со стриппинг-секциями, промежуточными теплообменниками, разделительными сосудами. Допускаются ограничения на сложность схемы: до 10 питающих потоков и промежуточных отборов в колонне, до 10 промежуточных нагревателей и холодильников, до 300 тарелок в колонне, что позволяет рассчитывать широкий класс схем разделения многокомпонентных смесей. *Однако описание носит рекламный характер* и алгоритмы расчёта процессов ректификации не приводятся.

Моделирование схем разделения с рекуперацией тепла [28-34]. Особое внимание в химической технологии уделяется разработке высокоэф-

фективных схем разделения многокомпонентных смесей со связанными тепловыми потоками. Задача синтеза оптимальных схем осложняется большой размерностью пространства поиска возможных вариантов организации процесса разделения. Для сокращения пространства поиска вариантов используются: методы динамического программирования, “ветвей и границ”, целочисленного программирования и др. [35]. При построении алгоритмов поиска учитываются термодинамические особенности компонентов и смесей, используется информация о тепловых нагрузках на все кипятильники и дефлегматоры в схеме.

Настоящий расцвет компьютерного моделирования начался с появлением персональных компьютеров. К этому времени в результате длительного процесса из общего числа выделились четыре универсальные моделирующие программы, которые заняли лидирующее положение в мире: *Aspen Plus*, *Hysys*, *ChemCad* и *Pro/II* [3].

Упомянутые программы содержат математические модули для решения задачи нелинейного программирования (обычной оптимизационной задачи). По крайней мере, *Aspen Plus* и *Pro/II* имеют математические программы, основанные на методе последовательного квадратичного программирования, который в настоящее время занимает лидирующее положение среди других методов. В последнее время начинает завоевывать популярность *метод внутренней точки*, который успешно конкурирует с методом последовательного квадратичного программирования. Общая идея метода внутренней точки заключается в выборе начальной точки x_0 внутри области допущенных решений. Затем постепенно находятся следующие точки x_1, x_2, \dots, x_k , которые находятся внутри области. Вероятно, этот метод в скором времени тоже будет введён в УМП.

Последовательное квадратичное программирование SQP (Sequential

Quadratic Programming) является одним из самых современных методов в области нелинейного программирования [36]. По данной версии оптимизации реализованы и проведены тестовые расчёты и получено их превосходство по сравнению с другими тестовыми методами по эффективности, и точности решения большого числа тестовых задач.

Вышеперечисленные УМП имеют много общего. Поэтому ниже представлено несколько основных особенностей программы Aspen HYSYS.

Программный пакет Aspen HYSYS предназначен для моделирования при проектировании химико-технологических производств в стационарном режиме, контроля производительности оборудования, оптимизации технологических режимов, бизнес-планирования и управления активами в области добычи и переработки углеводородов и нефтехимии. Программный пакет HYSYS построен на основе надёжных и проверенных методов расчёта технологических процессов. Уже более 25 лет HYSYS применяется для моделирования процессов добычи нефти и газа, нефте- и газопереработки. Программа с одинаковым успехом используется в проектных и инжиниринговых фирмах, в научно-исследовательских институтах и на заводских установках. Инженеры и технологи используют HYSYS не только как средство построения стационарных моделей при проектировании технологических процессов, но и для мониторинга состояния оборудования и выявления неисправностей.

HYSYS объединяет в себе удобный интерфейс и мощные средства для инженерных расчётов, что позволяет инженерам использовать программный пакет с максимальной эффективностью и получать дополнительные знания о технологических процессах. Ключевыми особенностями его являются:

- *удобный графический интерфейс* (PFD – Process Flowsheet Dia-

gram). В окне программы изображается схема технологического процесса. В программу включены возможности работы с мышью: копирование, вырезание, вставка объектов, а также их соединение. При построении больших схем несколько объектов можно объединить в отдельную подсхему;

- *точные термодинамические модели* позволяют рассчитать физические и транспортные свойства, фазовое равновесие с высокой точностью. Программа содержит обширную базу данных с возможностью добавления необходимых компонентов;

- *открытая архитектура* позволяет создавать пользовательские термодинамические и кинетические модели, а также модели единиц оборудования с помощью встроенного языка программирования (аналога Visual Basic). Можно совместно с программой HYSYS подключать и использовать собственные программы (созданные в среде Visual Basic, C++, Excel), расширяя её стандартные возможности и создавая интегрированные системы технологических расчётов;

- *обширная библиотека модульных операций* включает статические и динамические модели ректификационных колонн, реакторов, теплообменников, циклонов и фильтров, кроме того, можно использовать логические операции. Применение этих моделей даёт очень реалистичные результаты и позволяет выявлять такие ситуации, как опустошение или переполнение резервуара, обратное течение потока;

- *детальный проектный и поверочный расчёт теплообменников*. При поверочном расчёте пользователь может внедрять в HYSYS подробную модель теплообменника из таких специализированных программ, как TASC (детальный конструктивный расчёт кожухотрубчатых теплообменников), ACOL (детальный расчёт воздушных холодильников), MUSE (расчёт пластинчато-ребристых теплообменников). Это позволяет провести в среде HYSYS более точный расчёт теплообменного оборудования;

– *экономическая оценка проекта.* Модели, построенные в пакете HYSYS, могут быть использованы в программах Aspen Icarus Process Evaluator или Aspen Icarus Project Manager с целью экономической оценки проекта. Aspen Icarus предназначен для оценки стоимости основного и дополнительного оборудования отдельных элементов схемы и всей установки в целом;

– *передача данных в конструкторскую программу.* Модели могут быть переведены в программу Aspen Zyqad для дальнейшего использования в конструкторских программах (например, в AutoCAD). Применение Aspen Zyqad позволяет повысить качество и эффективность инженерных расчётов и сократить время на реализацию проекта.

Встроенные модули пакета HYSYS включают:

– *HYSYS Data Rec* модуль позволяет согласовывать данные модели и реальной установки для контроля рабочих характеристик оборудования и on-line оптимизации;

– *HYSYS OLI Interface* – интерфейс к программе расчёта растворов электролитов, разработанной компанией OLI Systems Inc. Добавление данного модуля позволяет расширить базу данных по термодинамическим свойствам, включая в неё свойства более 3000 органических и неорганических электролитов;

– *HYSYS Optimizer* модуль работает на основе метода последовательного квадратичного программирования (SQP).

Дополнительные модули расширяют стандартные возможности HYSYS. Благодаря его открытой архитектуре в качестве дополнительных модулей выступают как собственные программы AspenTech, так и программы компаний-партнёров AspenTech.

Дополнительные модули позволяют настроить HYSYS с учётом специфики конкретного производства:

- *HYSYS Crude Module* для расчёта потоков нефти, колонн АВТ;
- программный пакет *HYSYS Dynamics* – моделирование в динамическом режиме;
- *HYSYS OLGAS* программный пакет для расчёта трубопроводов;
- *HYSYS PIPESYS* программный пакет для расчёта магистральных трубопроводов;
- *HYSYS Upstream* модуль для расчёта процессов добычи нефти;
- *HYSYS Amines* модуль для расчёта процессов аминовой очистки;
- *Aspen RefSYS* программный пакет для расчёта основных установок, применяемых в нефтепереработке.

Как известно, основными программными средствами, используемыми в настоящее время для решения задач моделирования ХТС, являются упомянутые ранее УМП: Aspen Plus, Hysys, ChemCad, Pro/II и DESIGN II. Это программные комплексы, оснащенные библиотеками модулей для расчёта технологического оборудования и физико-химических свойств веществ.

Но, как известно, “наши недостатки есть продолжение наших достоинств”. Эти УМП дорогостоящие, громоздкие, трудны в освоении и жёстки. Часто пользователю не нужны многие средства, которыми они обладают, но нужны те, которыми они не обладают. Узким местом в библиотеке модулей для расчёта аппаратов являются реакторы, а ведь реактор – “сердце” ХТС. Многие пользователи имеют свои программы расчёта реакторов (иногда и других аппаратов), которые дают лучшие результаты, чем стандартные модули. Это же относится и к банкам физико-химических свойств. Однако, хотя упомянутые УМП считаются открытыми, любое добавление в них собственных процедур не так просто. Речь в этом случае может идти лишь о сравнительно небольших и структурно простых добавлениях (например, пополнение библиотеки технологиче-

ских модулей, но не вмешательство в организующую программу).

1.3. Математическое описание и методы расчёта многокомпонентной ректификации

При расчёте процесса многокомпонентной ректификации [35] следует определить:

- число ступеней контакта фаз, необходимых для осуществления ректификации в заданных пределах концентраций;
- минимальное флегмовое число;
- распределение концентраций отдельных компонентов по тарелкам колонны;
- место ввода потока питания в колонну;
- расход тепла в колонне.

Решение этих задач позволит произвести оценку различных вариантов схем ректификационного процесса и выбрать оптимальный. На практике различают поверочную и проектную постановки задачи расчёта. Отличие заключается в заданных и искомым величинах. *В поверочном варианте* задача расчёта сводится к отысканию значений зависимых выходных переменных как функций входных управляющих и возмущающих переменных при известных конструктивных параметрах. *В проектном варианте* определяются конструктивные параметры и управляющие величины при заданной степени разделения и нагрузке.

При поверочной постановке задачи в качестве независимых переменных обычно выбирают следующие величины: состав питания, количество питания, температура питания, количество флегмы и дистиллята, давление в ректификационной колонне, число тарелок, место ввода питания в колонну. Вместо величины количества флегмы и дистиллята может

быть задано значение тепловых нагрузок на дефлегматор и кипятильник или потоки пара и жидкости в кубе или дефлегматоре [36].

Для решения этих задач составляются уравнения материального, теплового балансов и фазового равновесия. Для стационарных условий математическое описание представляется в виде системы алгебраических нелинейных уравнений. Системы нелинейных уравнений решаются только итерационными методами с помощью ЭВМ [37]. Многие методы применяются для расчёта бинарной и многокомпонентной ректификаций. Если теория и расчёт процесса ректификации бинарных систем в настоящее время хорошо разработаны, то для многокомпонентных систем они ещё далеки от завершения [35].

На самом деле, задачи расчета процесса ректификации многокомпонентных смесей очень сложны, и для облегчения решения систем уравнений, их описывающих, могут быть приняты следующие допущения:

- на тарелках, в конденсаторе и кубе колонны принимается модель полного перемешивания по жидкой фазе;
- в межтарельчатом пространстве пар полностью перемешан;
- унос жидкости с тарелки отсутствует;
- распределение давления в колонне подчиняется линейному закону;
- тарелки колонны (за исключением тарелки питания) работают в адиабатическом режиме;
- теплота смешения потоков пара и жидкости равна нулю;

Для близкок кипящих смесей принимаются следующие дополнительные допущения:

- относительные летучести по высоте колонны постоянны;
- паровые и жидкостные потоки по высоте колонны постоянны;
- коэффициенты массопередачи между различными бинарными парами компонентов равны между собой в пределах одной тарелки;

- паровая и жидкая фазы рассматриваются как идеальные.

Существующие *методы расчёта ректификации многокомпонентных систем* [35] позволяют производить расчеты с различной степенью точности и могут быть классифицированы следующим образом:

- метод расчёта от тарелки к тарелке (потарелочный);
- метод, основанный на сведении многокомпонентной системы к бинарной. Является приближённым и может дать только ориентировочные результаты;
- метод, основанный на выборе наиболее трудноразделяемой пары компонентов. Этот метод является как бы прототипом предыдущего;
- точные методы расчёта на ЭВМ (Тиле–Геддеса, Матисона, Ньютона–Рафсона, релаксации, комбинированные, гомотопии и т.д.);

В настоящее время в связи с бурным развитием информационных технологий (IT) методы расчёта на ЭВМ широко применяются в практике, что позволяет экономить время расчёта, решать и оптимизировать сложные системы уравнений процесса ректификации. Поэтому проанализируем только методы расчёта на ЭВМ.

В работах [35, 38] большинство предложенных методик расчёта многокомпонентной ректификации можно разделить на две различные группы, отличающиеся выбором независимых переменных: *составов продуктов разделения и температур кипения на каждой тарелке*.

К первой группе относится метод расчёта “от тарелки к тарелке” (потарелочный), *ко второй* – метод Ньютона, а также метод релаксации. Кроме того, разработаны комбинированные методы, включающие как метод первой группы, так и второй [39].

В одной из первых опубликованных программ, в которой использовалась классическая потарелочная итерационная процедура Тиле–Геддеса [35, 38, 40], был применен θ -метод сходимости, который даёт удовлетво-

рительные результаты при расчёте простых ректификационных колонн. Использование θ -метода сходимости в сочетании с методом Тиле–Геддеса возможно и для метода Льюиса–Матисона [35, 38], реализованного в матричной форме на ЭВМ. Однако использование *методов разреженных матриц* было неэкономично с точки зрения затрат машинного времени и памяти ЭВМ (в то время – 70-е годы XX столетия, скорость переработки и память ЭВМ были малы), поэтому метод сначала не нашёл широкого применения. В ряде последующих работ впервые для уменьшения размерности матричных уравнений были использованы *методы декомпозиции*. Однако их применение сильно ограничивало диапазон решаемых задач, возможную степень учёта неидеальности жидкой фазы и диапазон летучестей компонентов в питании. В настоящее время вышеперечисленные методы почти не используются из-за их неточности и узкого диапазона применения (используются только для простых колонн).

В зарубежной литературе [41-45] все методы расчета ректификации разделяются на две группы: разрывную и одновременную коррекцию. *Разрывной коррекцией* является метод, который разрывает систему уравнений описания процесса ректификации на несколько групп и последовательно решает их. А по методу *одновременной коррекции* решаются одновременно все уравнения. К *первой группе* относятся методы независимого определения концентрации с использованием трёхдиагональной матрицы (Bubble-Point method), 2N-Ньютона (2N-Newton method) и двух циклов (Inside-Out method). Ко *второй группе* относятся методы Ньютона–Рафсона (Simultaneous correction method) и гомотопии (Homotopy-continuation method). Кроме этого существует метод релаксации (relaxation method).

Амундсон (Amundson) и Понтинен (Pontinen) явились первыми исследователями, которые решили задачу расчёта многокомпонентной рек-

тификации с помощью матриц для разрывных систем уравнений [46]. В своей программе они использовали эмпирические уравнения расчёта энтальпии и коэффициентов равновесия компонентов. Эта программа использовалась для расчёта сырой нефти в АВТ с одной стриппинг-секцией.

Метод “Bubble-Point” впервые предложен Вангом и Хенком в работе [47]. Его сущность заключается в том, что система уравнений, описывающая процесс ректификации, разрывается и профиль состава жидкой фазы определяется решением системы линейных уравнений в виде трехдиагональной матрицы. Потом определяется температура на каждой тарелке решением уравнения температуры кипения смеси на этой тарелке. Этот метод может использоваться для близкокипящих и слабо неидеальных систем, в противном случае алгоритм не обеспечивает сходимость решения. В работе [48] развит этот метод для расчета процесса ректификации с ширококипящими смесями.

Для преодоления недостатка метода “Bubble-Point”, Томич [49] использовал *метод Бройдена* (модификация метода Ньютона–Рафсона) для решения системы $2N$ уравнений (где N – число тарелок), поэтому его называли методом $2N$ -Ньютона. Однако как и метод “Bubble-Point”, его использование ограничивается числом исходных данных.

В 1971 г. Нафтали и Сандолм [50] линеаризовали систему уравнений описания процесса ректификации, сгруппированных по ступеням контакта (тарелки), и решили её одновременно методом Ньютона–Рафсона. Его преимуществом является большая точность и скорость сходимости. С обзором этого метода и его модификацией можно ознакомиться в работах [35, 40–45, 51–53].

Во всех перечисленных выше методах, коэффициенты равновесия и энтальпия фаз рассчитываются по точным термодинамическим моделям. На это затрачивается много времени и вызывает нестабильность алгорит-

ма, особенно для сильно неидеальных систем.

В работах [54-56] авторы предложили **новый** подход для решения системы уравнений описания процесса ректификации. По этому алгоритму расчёт производится через 2 различных цикла (внутренний и внешний). Во *внутреннем цикле* применяется простая приближённая термодинамическая модель при решении системы уравнений, а *во внешнем цикле* коэффициенты этой модели корректируются точными моделями. В настоящее время этот метод используется в УМП, благодаря большой скорости сходимости и стабильности (для большинства случаев).

Основная трудность расчёта массообменных аппаратов заключается в обеспечении сходимости решения систем уравнений материального и теплового балансов, а также фазового равновесия. Причём сложности расчёта возрастают с неидеальностью свойств компонентов и/или при наличии в системе взаимосвязанных колонн.

Решение систем уравнений производится итерационно исходя из некоторого начального приближения для зависимых переменных. Такой подход свойственен всем методам решения систем нелинейных уравнений. Метод Ньютона–Рафсона и его модификации дают более быструю сходимость решения (6...15 итераций) и высокую точность, *но требуют достаточно хорошего начального приближения*. При неудачном начальном приближении процесс сходимости медленный или вообще не происходит [35, 57].

В настоящее время итерационные и другие методы обычно применяют для расчёта одиночных многокомпонентных многостадийных операций разделения с различными типами схем разделения. Они могут быть легко использованы для расчёта схем с последовательным расположением оборудования. Их можно применять также для расчёта взаимосвязанных систем разделения, используя последовательно-итерационный подход, ко-

торый предполагает поочерёдный расчёт отдельных колонн и аппаратов с полученными параметрами связанных потоков до достижения общей сходимости схемы.

Однако последовательно-итерационные методы расчёта сходятся медленно или вообще не работают без некоторой форсирующей стадии, когда система разделения имеет множественные рецикловые потоки и/или разделяемая смесь сильно неидеальна.

Поэтому в последние годы (конец XX столетия) некоторые авторы пытались применить другие подходы для решения задачи ректификации с *взаимосвязанными системами*. В работах [35, 58-60] использовался новый подход с целью разработки устойчивого и эффективного метода решения общей системы взаимосвязанных многостадийных колонн, который называется *методом гомотопии* (homotopy continuation method). Метод гомотопии основывается на новых успехах теории гомотопии и *обладает глобальной сходимостью независимо от начального приближения* (существенный недостаток метода Ньютона и его модификаций). Суть метода заключается в увеличении области сходимости при решении нелинейных уравнений или их систем. Метод разделяется на два различных метода: метод *традиционной гомотопии* (метод продолжения по параметру) и метод *дифференциальной гомотопии* (метод дифференцирования по параметру) [57, 58, 60, 61].

Идея метода гомотопии была предложена Lahaye (1934 г.) для решения нелинейных уравнений. Полный обзор использования метода гомотопии в проектировании с помощью компьютеров предложили Wayburn и Seader [59, 60]. В химической технологии W. J. Lin [62] рассчитал взаимосвязанные ректификационные колонны. Kovach и Seider [63] с помощью метода гомотопии при моделировании промышленной гетерогенной азеотропной ректификационной колонны нашли пять решений (с помощью

метода Ньютона–Рафсона нашли только три решения). Краткое изложение методов гомотопии приведено ниже.

Метод традиционной гомотопии. Если x^* — известное приближение к решению системы $f(x) = 0$. Полагаем $f(x, \lambda) = f(x) - \lambda f(x^*)$.

Введём на отрезке $[0, 1]$ набор точек $1 = \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N = 0$.

Используя тот или иной итерационный метод, решим систему уравнений $f(x, \lambda_k) = 0$ для $k = 0, 1, 2, \dots, N$. При этом за начальное приближение для $\bar{x}(\lambda_k)$ будем принимать решение $\bar{x}(\lambda_{k-1})$, которое будет достаточно хорошим начальным приближением для $\bar{x}(\lambda_k)$, обеспечивающим сходимость используемого итерационного метода.

Метод дифференциальной гомотопии. Предположим, что решение системы $f(x) = 0 - \bar{x}(\lambda)$ является гладкой функцией параметра λ .

Дифференцируя тождество $f(\bar{x}(\lambda), \lambda) = 0$ по λ , получим:

$$f'_x(\bar{x}(\lambda), \lambda) \bar{x}'(\lambda) + f'_\lambda(\bar{x}(\lambda), \lambda) = 0.$$

Здесь $f'_x(x, \lambda)$ — матрица с элементами $\frac{\partial f_i}{\partial x_j}(x, \lambda)$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$), а

$f'_\lambda(x, \lambda)$ — вектор-столбец с элементами $\frac{\partial f_i}{\partial \lambda}(x, \lambda)$ ($i = 1, 2, \dots, n$); λ — параметр гомотопии для обеспечения сходимости системы нелинейных уравнений.

Таким образом, если матрица $f'_x(x, \lambda)$ невырождена (не сингулярна), то $\bar{x}(\lambda)$ — решение задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$x'(\lambda) = -\left\{f'_x[x(\lambda), \lambda]\right\}^{-1} f'_\lambda[x(\lambda), \lambda]; \quad x(0) = \bar{x}(0).$$

Хотя метод гомотопии имеет многие достоинства по сравнению с методом Ньютона–Рафсона, но его применение требует значительного числа функций оценки, чтобы отыскать все решения (в этом методе существует более одного решения). Авторы [61-67] предложили новый метод, который называется *топографическим методом* (terrain method).

Главные идеи топографического метода основываются на том, что соседние стационарные точки (т.е. решения и седлообразные точки) соединяются по долинам. Эти долины определяются следующим условием:

$$V = \{ \min g^T g \text{ such that } F^T F = L \text{ for all } L \in \mathcal{L} \}, \quad (1.1)$$

где V – долины вектора функций F неизвестных переменных Z ; $g = 2 J^T F$ является градиентом наименьшей квадратичной функции $F^T F$ (J^T – транспонированная матрица Якоби вектора F); L – данный уровень контура наименьшей квадратичной функции; \mathcal{L} – набор уровней L .

Применение возможного локального метода решения уравнения используется для нахождения первой стационарной точки. Топографические движения заключаются в грамотном перемещении по долинам наименьшего квадрата для отыскания других решений или седлообразной точки. *Спускающееся* движение основывается на выравнивании решения в то время как *поднимающееся* перемещение используется как прогнозирующий корректирующий расчет для определения сингулярной точки. Прогнозирующие шаги являются поднимающимися ньютоновскими (или квазиньютоновскими) шагами, потому что они проходят по долинам, но иногда проходят по другим направлениям. С другой стороны, корректирующий шаг используется только периодически для того, чтобы заставить вернуться к данной долине путём решения проблемы нелинейной вынужденной оптимизации, которая определяется уравнением (1.1).

Другие авторы [68–71] применили аппарат нейронных сетей и полу-

чили очень хорошие результаты для прогноза парожидкостного равновесия и решения задачи оптимизации ректификации азеотропных и химически взаимодействующих смесей.

Автор работы [58] составил обзор некоторых методов расчёта взаимосвязанных систем разделения и их области применения [72–79].

Так в частности:

- *алгоритмы решения уравнений*: индивидуально с альтернативной последовательностью итераций, одновременно;

- *процедуры расчёта*: разрывные уравнения типа Тиле–Геддеса для сложных колонн, матричные уравнения, метод разрывных уравнений Холланда, метод блочной релаксации [73], одновременная коррекция методом Ньютона или Броуден–Беннета [74], метод Ньютона–Шибберта [75], разрывные уравнения с использованием FLOWTRAN блок FRAKB [72];

- *методы сходимости*: θ -метод, релаксационный фактор, демпфирующий фактор с ограничениями на максимальное [76], метод Вейстена для коррекции связей [72].

- *корреляции термодинамических свойств*: эмпирические уравнения идеальных растворов, пригодные для К-диаграмм Брауна, Ян-Александрова и корреляции энтальпии [77]; уравнения Редлиха–Квонга и Ренона–Прауэница для К-величин [72]; уравнения регулярных растворов, Ван-лаара, табличные данные [78]; корреляция Чао-Сидера; уравнение ИРТЛ, уравнения состояния, Вильсона, Антуана [79].

- *области применения*: ректификационная колонна с одной стриппинг секцией; отпарной абсорбер с ректификационной колонной для регенерации абсорбента; система из двух отпарных и двух ректификационных колонн, каждая колонна связана с тремя другими, и каждая продуцирует дистиллят и боковые потоки; ректификационные колонны с отпарной секцией, взаимосвязь по кубовому продукту [77]; последовательно упорядо-

ченные системы разделения [76]; азеотропная ректификация с отпарной секцией для регенерации азеотропопреобразователя [72]; две взаимосвязанные ректификационные колонны с рециклом кубового продукта колонны 2 на верх колонны 1 [73]; ректификационная колонна со стриппинг секцией; система Петлюка для разделения смеси на три продуктовых потока; ректификационная колонна с отпарной стриппинг секцией; АВТ с тремя стриппинг секциями; отпарной абсорбер с двумя ректификационными колоннами; две отпарные колонны взаимосвязанные верхними продуктовыми потоками [78]; АВТ с 3-мя боковыми стриппинг и одной отпарной секциями; отпарной абсорбер с ректификационной колонной для регенерации абсорбента; ректификационная колонна с абсорбером; абсорбер с отпарной секцией; две ректификационные колонны с двумя абсорберами; колонна экстрактивной ректификации с восстановлением азеотропопреобразователя ректификацией [79]; две ректификационные колонны с рециклом по кубовым потокам, отпарной абсорбер с ректификационной колонной для регенерации абсорбента (обе колонны имеют боковые потоки, система включает рецикловый теплообмен) [74].;

В работах [72-79] исходной информацией являются: температура, давление, количество и составы питания всех систем, число равновесных стадий каждой колонны, типы и расположение всех теплообменных устройств, конфигурация потоков питания, боковых отборов и всех связанных потоков.

1.4. Модели фазового равновесия для расчёта многокомпонентной ректификации

При расчёте многокомпонентной ректификации важной проблемой является выбор модели фазового равновесия. Выбор модели фазового

равновесия зависит не только от существа системы (идеальная или неидеальная), но и от их температуры и давления.

При невысоком давлении используется самая простая модель фазового равновесия для систем, подчиняющихся законам Рауля и Дальтона [3]. Тогда коэффициенты фазового равновесия зависят только от давления насыщенных паров и общего давления. Если система отклоняется от идеальной, то это отклонение можно учесть при помощи коэффициента активности γ_i .

В настоящее время существует много моделей определения коэффициента активности. Уравнения *Маргулеса* и *Ван-Лаара* [3, 80] являются самыми простыми моделями описания фазового равновесия. Они давно использовались, но результаты расчёта точны только для бинарных систем [42].

В 1963 г. М. Вильсон предложил уравнение предсказания коэффициента активности многокомпонентных систем при наличии только параметров бинарного взаимодействия [81]. *Модель Вильсона* является одним из наиболее широко используемых в расчётах парожидкостного равновесия. Важными достоинствами уравнения Вильсона является: точность результатов при представлении поведения коэффициентов активности полярных и неполярных смесей и возможность представлять поведение многокомпонентных смесей при наличии параметров бинарного взаимодействия. Однако характерен ряд недостатков [80]:

- множественность корней при $\gamma_i < 1$ обуславливает необходимость автоматизированного выбора, который непросто ввести в компьютерную программу;
- отрицательные величины параметров недопустимы в том случае, если требуется представить данные во всём диапазоне концентрации;

– уравнения Вильсона неприменимы для несмешиваемых жидкостей (система жидкость – жидкость).

Ренон и Праусниц в работах [82, 83] развили концепцию модели Вильсона применительно к уравнению *НРТЛ* (Non-Random Two Liquids – две несмешивающиеся жидкости). Это уравнение используется для многокомпонентных систем пар–жидкость и пар–жидкость–жидкость. Уравнение *НРТЛ* даёт самые лучшие результаты для водных систем, хотя во многих случаях вполне пригодны уравнения Вильсона и Маргулеса для этих систем.

В работе [84] авторы использовали статистическую термодинамику для получения нового выражения для избыточной энергии Гиббса. Их модель называется *ЮНИКВАК* (UNiversal QUAsi Chemical – универсальная квазихимическая). Они заметили, что для систем пар–жидкость уравнение *ЮНИКВАК* по точности соответствует уравнению Вильсона.

Уравнения *НРТЛ* и *ЮНИКВАК* хорошо описывают равновесие системы жидкость–жидкость (уравнение *ЮНИКВАК* предпочтительнее для смесей, компоненты которых значительно различаются по размерам). Основные недостатки уравнения *ЮНИКВАК* – несколько большая алгебраическая сложность, а также более низкая степень точности по сравнению с некоторыми менее сложными уравнениями.

Многие свойства сложных молекул можно оценить хотя бы приближенно, исходя из того, что меньшая группа атомов в молекуле определённым образом воздействует на это свойство независимо от природы других групп атомов, которые могут в ней присутствовать. Два известных метода в этом направлении – методы *ЮНИФАК* [85] и *АСОГ* [86]. Несмотря на то, что сравнительный анализ методов *АСОГ* и *ЮНИФАК* в литературе отсутствует, считается, что они в равной степени надёжны. Методу *ЮНИФАК* было уделено несколько больше внимания, и, в частно-

сти, был проанализирован вклад большего числа функциональных групп [80].

Для описания фазового равновесия углеводородных и лёгких газовых смесей *Чао* и *Сидер* развили модель, носящую их имя [87]. В этой модели авторы использовали уравнение Гильдебранда и Скэтчарда [3] для расчёта коэффициента активности жидкой фазы. Этот метод пригоден для представления равновесия систем, насыщенных водородом (нефть, синтетические топлива). Диапазон допустимых температур составляет от -20 до 450 °С при давлении не выше 20 МПа.

При высоком давлении можно использовать уравнение состояния для нахождения коэффициентов фугитивности газовой фазы, а также коэффициентов активности жидкой фазы. В настоящее время уравнения *Соавы–Редлиха–Квонга* (СРК) [88] и *Пенга–Ропинсона* (ПР) [89] используются для описания парожидкостного равновесия при высоком давлении.

Подробно о методах расчёта коэффициента парожидкостного равновесия изложено в работах [35, 90].

1.5. Обеспечение исходной информации для моделирования и расчёта многокомпонентной ректификации

Одним из условий успешного функционирования комплекса программ моделирующих химико-технологический процесс, является наличие необходимой исходной информации, в частности данных, характеризующих сырьё, целевые продукты, оборудование, энергетику, экономику и т.д. Причем точность этих данных имеет решающее значение для определения оптимальных параметров процесса на стадии решения проектной задачи. Совокупность данных, характеризующих проектируемый объект и его место в сфере производства и потребления (физико-химические, тер-

модинамические свойства веществ, параметры оборудования и технологических схем, показатели эффективности производства и т.д.) составляют информационную базу математического моделирования объекта исследования. Важнейшей особенностью информационной базы системы проектирования является её полнота, в противном случае это приводит к нерешимым проблемам.

Все свойства компонентов, которые обычно применяются при расчёте процессов многокомпонентной ректификаций, можно разделить на две группы [91, 92]:

- *свойства – константы*: молярная масса, температура кипения, критическая температура, критическое давление, критический молярный объём, критический коэффициент сжимаемости, энтальпия испарения при температуре кипения:

- *свойства – зависимости от температуры*: давления пара, энтальпии испарения, плотности жидкости и пара, теплоемкости жидкости и пара.

Для аппроксимации температурных зависимостей свойств использовались ортогональные полиномы. Помимо обеспечения требуемой точности, формулы подбирались таким образом, чтобы иметь возможность расчёта недостающих свойств по минимальному числу известных. При отсутствии экспериментальных данных по свойствам для некоторых веществ они могут быть рассчитаны при известных числах атомов в молекуле, молярной массы и температуры кипения.

Во многих системах информационное обеспечение проводилось традиционным способом, т.е. необходимая информация отыскивалась в литературе, наносилась в требуемой форме на машинные носители [91] (перфокарты) и использовалась в лучшем случае несколько раз для решения одной задачи. В других системах часто используемые исходные дан-

ные объединялись в файлы, что давало возможность многократно использовать и накапливать информацию [91]. Файл логически представляет собой поименованную совокупность описания однородных предметов, каждой записи соответствует один предмет. Отдельные элементы записи, представляющие определённую характеристику предмета, называются полями или элементами данных. При разработке новой программы, как правило, требуется новый файл данных. Состав полей записи этого файла может почти полностью совпадать с составом полей какого-либо из уже имеющихся файлов и отличаться от него только одним или несколькими элементами данных либо формой их представления. Расширение существующего файла введением в каждую запись нового поля или изменением его характеристик являлось сложной и трудоёмкой работой для программиста. Однако эта работа в настоящее время может быть легко осуществлена с помощью мощных программ управления базами данных: **SQL Server, Oracle, Microsoft Access** [93].

В частности, программа **Microsoft Access** легко используется в любых ситуациях, в которых может оказаться пользователь. Файл данных, созданный **Microsoft Access**, соединяется с программой, которая написана современным языком программирования **Visual C, Visual Basic**. В данном учебном пособии использовался **Microsoft Access 2007** для создания банка данных физико-химических свойств, программа написана на языке **Visual Basic** (версия 2008). В **Microsoft Access** каждый банк данных содержит несколько таблиц, с различными необходимыми данными. Эти данные могут соединяться друг с другом по определённому правилу, что позволяет эффективно их эксплуатировать.

Таким образом анализ отечественных и зарубежных источников показал, что первый этап компьютерного моделирования можно отнести к периоду возникновения цифровых ЭВМ, второй этап — к

возникновению персональных компьютеров. В настоящее время (XXI век) мы находимся в начале третьего этапа компьютерного моделирования.

Кроме того анализ показал, что большинству компьютерных программ для моделирования и расчёта многокомпонентной ректификации, написанных на разных языках программирования (Алгол, Фортран, Бейсик и т.д.) и для разных поколений ЭВМ (от Минска-22 до IBM) присущи недостатки. Большинство программ утратили свою значимость, не удобны и не могут использоваться на современных ЭВМ, либо требуют их полной переработки. Некоторые современные универсальные моделирующие программы (УМП) слишком дороги и трудны для индивидуального использования в научных исследованиях, так как в процессе расчёта невозможно узнать промежуточный результат операций. Отечественными и зарубежными учеными предложено много методов решения систем нелинейных уравнений для расчёта многокомпонентной ректификации, однако в большинстве из них используются простые термодинамические модели для расчёта парожидкостного равновесия и энтальпии или решаются только определённые задачи. Опубликованные материалы о методах решения систем уравнений, используемых в УМП очень скудны, недоступны к пониманию, в том числе по экономическим причинам, и не совсем пригодны к реализации на ЭВМ в исследовательских и аспирантских работах, требующих частых изменений программ.

Все перечисленные недостатки относятся и к расчету парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей с использованием моделей Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИФАК, АСОГ и т.д.

Несмотря на то, что вопрос обеспечения информацией для моделирования и расчёта процесса многокомпонентной ректификации был решён давно, использование современных программ управления информацией (Microsoft Access, SQL Sever и т.д.) в настоящее время невозможен для создания банка данных по термодинамическим свойствам веществ, парожидкостного равновесия, методов и алгоритмов расчёта процесса многокомпонентной ректификации. Поэтому авторы настоящего издания поставили перед собой задачу разрешения вышеуказанных проблем, о чём будет сказано в следующих главах.

ГЛАВА II

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЁТА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ЭНТАЛЬПИИ

В этой главе предложены основные термодинамические модели, используемые при расчёте коэффициента фазового равновесия и энтальпии паровой и жидкой фаз. Также приведены принципы создания и структура банка данных, обеспечивающие расчёт процесса многокомпонентной ректификации.

2.1. Модели расчёта коэффициента парожидкостного равновесия

Во многокомпонентных системах условие термодинамического равновесия для i -го компонента выражается следующим уравнением:

$$f_i^L = f_i^V, \quad (2.1)$$

где f – фугитивность; индекс V обозначает отношение к пару, L – к жидкости.

Фугитивность компонента в смеси зависит от температуры, давления и состава смеси (состав почти всегда выражается в мольных долях). В работе [41] предлагаются две пары формул (2.2) – (2.5) для определения фугитивности фаз.

| Первая пара | | Вторая пара | |
|---------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| $f_i^V = \Phi_i^V y_i P,$ | (2.2) | $f_i^V = \gamma_i^V y_i f_i^{0V},$ | (2.4) |
| $f_i^L = \Phi_i^L x_i P,$ | (2.3) | $f_i^L = \gamma_i^L x_i f_i^{0L},$ | (2.5) |

где Φ_i – коэффициент фугитивности компонента в смеси, обычно описываемый уравнением состояния. Для смеси идеальных газов $\Phi^V = 1$, для идеальных растворов $\Phi^L = P^{vp}/P$;

P^{vp} – давление насыщенного пара; P – общее давление; x, y – мольная доля компонента в жидкой и газовой (паровой) фазах; γ – коэффициент активности ($\gamma = 1$ для идеальных газов и растворов); f_i^0 – стандартная фугитивность, т.е. фугитивность i -го компонента при температуре системы, т.е. при некоторых произвольно выбранных давлении и составе.

Из уравнений (2.2)–(2.5) можно получить две *симметричные* и две *несимметричные* формулы расчёта коэффициента парожидкостного равновесия K_i .

| Симметричные формулы | Несимметричные формулы |
|--|--|
| $K_i = \frac{\frac{f_i^{\text{v}}}{\Phi_i^{\text{v}} P}}{\frac{f_i^{\text{L}}}{\Phi_i^{\text{v}} P}} = \left(\frac{\Phi_i^{\text{L}}}{\Phi_i^{\text{v}}} \right), \quad (2.6)$ | $K_i = \frac{\Phi_i^{\text{L}} P}{\gamma_i^{\text{v}} f_i^{\text{ov}}} = \frac{\Phi_i^{\text{L}}}{\gamma_i^{\text{v}} \nu_i^{\text{ov}}}, \quad (2.8)$ |
| $K_i = \frac{\frac{f_i^{\text{v}}}{\gamma_i^{\text{v}} f_i^{\text{ov}}}}{\frac{f_i^{\text{L}}}{\gamma_i^{\text{L}} f_i^{\text{ol}}}} = \left(\frac{\gamma_i^{\text{L}}}{\gamma_i^{\text{v}}} \right) \left(\frac{f_i^{\text{ol}}}{f_i^{\text{ov}}} \right), \quad (2.7)$ | $K_i = \frac{\gamma_i^{\text{L}} f_i^{\text{ol}}}{\Phi_i^{\text{v}} P} = \frac{\gamma_i^{\text{L}} \nu_i^{\text{ol}}}{\Phi_i^{\text{v}}}, \quad (2.9)$ |

где ν^0 – коэффициент фугитивности чистого компонента.

Уравнением (2.6) пользуются многие авторы: Соав (Soave) [88], Бенедикт–Вебб–Рубин (Benedict-Webb-Rubin) [96], Старлинг–Хан (Starling-Han) [97]. Уравнение (2.7) предложено Хоугеном (Hougen) и Ватсоном (Watson) [98]. Уравнение (2.8) не используется в практике расчётов. Уравнение (2.9) используется в работах Чао (Chao) и Сидера (Seader) [87], Грейсона (Grayson) и Стирида (Streed) [99]

Для идеальных газов, $f_i^{\text{ov}} \rightarrow P$ и $\nu_i^{\text{ov}} = 1$. Подобно $f_i^{\text{v}} \rightarrow p_i$ и $\Phi_i^{\text{v}} = 1$. Для идеальных растворов $f_i^{\text{ol}} \rightarrow P_i^{\text{vp}}$ и $\nu_i^{\text{ol}} = P_i^{\text{vp}} / P$. Подобно

$f_i^L \rightarrow x_i P_i^{vp}$ и $\Phi_i^L = P_i^{vp} / P$ (где P_i^{vp} – давление насыщенных паров i -го компонента).

В данной работе были использованы вышеприведенные зависимости для разных моделей парожидкостного равновесия различных систем при различных условиях (давлении и температуре).

Модель идеальной смеси при низком давлении (закон Рауля)

Для идеальной модели коэффициент фазового равновесия не зависит от состава фаз, а зависит только от давления и температуры. При низком давлении (приближённо насыщенное давление) при условии: $\gamma_i^L = \gamma_i^V = 1$, $f_i^{0V} \rightarrow P$ и $f_i^{0L} \rightarrow P_i^{vp}$, уравнение (2.7) будет соответствовать закону Рауля:

$$K_i = \frac{P_i^{vp}}{P}. \quad (2.10)$$

Модель идеальной смеси при умеренном давлении

Для этой модели уравнение (2.7) следует переписать при выполнении условий: $\gamma_i^L = \gamma_i^V = 1$ и использовании коррекции Пойнтинга:

$$K_i = \frac{P_i^{vp}}{P} \exp \left[\left(\frac{0,0867}{T_{ri} P_{ci}} - \frac{0,4278}{T_{ri}^{2,5} P_{ci}} - \frac{v_i^L}{RT} \right) (P_i^{vp} - P) \right], \quad (2.11)$$

где $P_{ri} = P/P_{ci}$; $T_{ri} = T/T_{ci}$; P_{ci} , T_{ci} – критические давление и температура i -го компонента; v_i^L – мольный объём жидкости i -го компонента.

Модель расчёта K по уравнению состояния (EOS)

Коэффициент парожидкостного равновесия K определяется по формуле (2.6). При этом коэффициенты Φ_i^L, Φ_i^V рассчитываются по одному из уравнений состояния СРК или ПР (см. ниже). Эта модель расчёта равновесия ориентирована на углеводородные смеси и лёгкие газы (водород, углекислый газ, азот и т.д.). Она не рекомендуется для реальных смесей

при низком давлении. Кроме того, уравнение состояния должно хорошо прогнозировать коэффициент фугитивности как жидкости, так и пара.

Кубические уравнения состояния:

Уравнение Соава–Редлиха–Квонга (СРК)

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0, \quad (2.12)$$

Фугитивность:

$$\ln \Phi_i = (z-1)B'_i - \ln(z-B) - \frac{A}{B} \left[A'_i - B'_i \right] \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right), \quad (2.13)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2};$$

$$B = \frac{bP}{RT};$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij});$$

$$b = \sum_i x_i b_i;$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i;$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}};$$

$$a_{ci} = 0.42748 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}};$$

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

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}};$$

$$m_i = 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2;$$

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i^{0.5} \sum_j x_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right];$$

$$B'_i = \frac{b_i}{b}.$$

Грабошки (Graboski) и Дауберт (Daubert) улучшили коэффициенты a_i в уравнении СРК и получили специальное соотношение для водорода. Эта модификация уравнения СРК рекомендована Американским нефтяным институтом (American Petroleum Institute - API). Коэффициенты a_i рассчитываются по формулам:

$$\alpha_i = \left[1 + (0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2)(1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2,$$

а для водорода

$$\alpha_i = 1.202 \exp(-0.30288T_{ri}).$$

Уравнение Пенга–Ропинсона (ПР)

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (2.14)$$

Фугитивность:

$$\ln \Phi_i = (z-1)B'_i - \ln(z-B) - \frac{A}{2^{1.5}B} (A'_i - B'_i) \ln \left[\frac{z + (2^{0.5} + 1)B}{z - (2^{0.5} - 1)B} \right], \quad (2.15)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2};$$

$$B = \frac{bP}{RT};$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij});$$

$$b = \sum_i x_i b_i;$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i;$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}};$$

$$a_{ci} = 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}};$$

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

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}};$$

$$m_i = 0.37646 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2;$$

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i^{0.5} \sum_j x_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right];$$

$$B'_i = \frac{b_i}{b}.$$

где z – коэффициент сжимаемости, найденный путём решения кубических уравнений (2.12) и (2.14) методом Кардано [100]; k_{ij} – параметр бинарного взаимодействия, равен приблизительно нулю для углеводородных пар, которые имеют число атомов углерода меньше 10; ω_i – фактор ацентричности компонента i .

Для того чтобы точность результатов уравнений СРК и ПР была максимальной, желательно иметь параметры бинарного взаимодействия k_{ij} . В этом случае использование уравнений обеспечивает удовлетворительные результаты при проектировании установок по переработке газов, в которых отсутствуют как активные соединения серы, так и газов (высокосернистых), содержащих до 25% H_2O . При помощи этих уравнений можно прогнозировать поведение фаз в критической области, хотя для са-

мой этой точки расчёты относительно нестабильны. Результаты описания уравнений состояния для смесей *водорода и насыщенных углеводородов* отличаются высокой точностью, для *ароматических соединений* точность несколько снижается, но её можно улучшить путем введения соответствующих параметров бинарного взаимодействия. Прогнозы сжимаемости жидкостей достаточно точны для расчета фугитивностей, чего нельзя сказать о расчётах плотностей жидкостей. Так, уравнение СРК может дать результат на 10 – 20 % ниже действительного, а уравнение ПР является чуть более точным. Эти методы эффективны при проведении расчетов режимов охлаждения, очистки смесей и фазовых равновесий при давлениях до 35 МПа.

При использовании уравнения СРК (или ПР) следует обратить внимание на то, что в качестве z для жидкой фазы принимается *минимальное* решение кубического уравнения из трёх возможных, а для газовой фазы – *максимальное*.

Модель реальной смеси при низком давлении

$$K_i = \gamma_i \frac{P_i^{vp}}{P}, \quad (2.16)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента в жидкой фазе определяется по одному из уравнений: Маргулеса, Ван-Лаара, Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИФАК, АСОГ [3].

Модель Чао-Сидера (или Грейсона–Стрида)

Согласно рассматриваемой методике константа фазового равновесия определяется тремя факторами (формула (2.9)):

$$K_i = v_i^{0L} \frac{\gamma_i^L}{\Phi_i}, \quad (2.17)$$

где v_i^0 – коэффициент летучести (фугитивности) чистого i -го компонента в жидкой фазе; γ_i – коэффициент активности i -го компонента в жидкой фазе, рассчитанный по теории

регулярных растворов; Φ_i – коэффициент летучести i -го компонента в паровой фазе, рассчитанный по уравнению состояния Соави-Редлиха-Квонга.

Коэффициент активности γ_i рассчитывается по теории регулярных растворов по уравнению Скэтчарда-Гильдебранда (СГ). Регулярными называют растворы, в которых отсутствуют межмолекулярные взаимодействия, такие, как дипольное, ассоциативное или химическое, тогда:

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^L (\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT}. \quad (2.18)$$

Для определения γ_i , необходимо знать для каждого компонента значения молярного объема жидкости v_i^L и параметра растворимости i -го компонента смеси δ_i . Величина усредненного значения параметра растворимости смеси:

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_i x_i v_i^L \delta_i}{\sum_i x_i v_i^L}. \quad (2.19)$$

Величина δ_i определяется по формуле Гильдебранда:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i}{V_i^L} \right)^{1/2}, \quad (2.20)$$

где ΔU_i – теплота для перевода жидкости (изотермический процесс) из состояния насыщения в состояние идеального газа; V_i^L – молярный объем i -й жидкости [см³/моль].

При температурах значительно ниже критических теплота

$$\Delta U_i \approx \Delta H_{vi} - RT, \quad (2.21)$$

где ΔH_{vi} – молярная теплота парообразования чистой i -й жидкости при температуре T .

Модификацию уравнения СГ для расчёта коэффициента активности, предложенную Флори и Хаггинсом (ФХ), называют расширенным уравнением СГ или уравнением СГФХ:

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^L (\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} + \ln \theta_i + 1 - \theta_i, \quad \theta_i = \frac{v_i^L}{\sum x_i v_i^L}, \quad (2.22)$$

Обычно значения v_i^L и δ_i принимаются константами при определенной температуре (например при 25 °C), так как $\ln \gamma_i$ обратно пропорциональна температуре.

Для определения Φ_i в уравнении (2.17) используется уравнение Редлиха-Квонга (РК)

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0, \quad (2.23)$$

$$\ln \Phi_i = (z - 1)B'_i - \ln(z - B) - \frac{A}{B} [A'_i - B'_i] \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right), \quad (2.24)$$

где z – коэффициент сжимаемости, найденный путем решения кубического уравнения (2.23) методом Кардано [100].

Коэффициенты уравнений (2.23) и (2.24) рассчитываются по формулам:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2};$$

$$B = \frac{bP}{RT};$$

$$a = \left[\sum_i y_i a_i^{0.5} \right]^2;$$

$$b = \sum_i y_i b_i;$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i;$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}};$$

$$a_{ci} = 0.42748 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}};$$

$$\alpha_i = \frac{1}{\sqrt{T_{ri}}}; \quad T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}};$$

$$A'_i = 2\sqrt{\frac{a_i}{a}};$$

$$B'_i = \frac{b_i}{b}.$$

Коэффициент ν_i^0 в уравнении (2.17) вычисляется по формуле:

$$\lg \nu_i^0 = \lg \nu_i^{(0)} + \omega_i \lg \nu_i^{(1)}. \quad (2.25)$$

Значения $\nu_i^{(0)}$ и $\nu_i^{(1)}$ зависят только от приведенных параметров состояния $T_r = T/T_c$ и $P_r = P/P_c$; T_c , P_c – критические температура и давление, соответственно.

$$\begin{aligned} \lg \nu^{(0)} = & A_0 + \frac{A_1}{T_r} + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 T_r^3 + (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r + \\ & + (A_8 + A_9 T_r) P_r^2 - \lg P_r, \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\lg \nu^{(1)} = A_{10} + A_{11} T_r + \frac{A_{12}}{T_r} + A_{13} T_r^3 + A_{14} (P_r - 0.6), \quad (2.27)$$

где $\nu^{(0)}$ – коэффициент летучести в жидкой фазе для простых жидкостей, характеризующихся нулевым значением ацентрического фактора ω ; $\nu^{(1)}$ – корреляционный параметр; A_0, \dots, A_{14} – коэффициенты, сохраненные в банке данных программы (см. раздел 2.8).

По мнению авторов работ [38, 90] область использования модели **Чео-Сидера** следующая:

- для углеводородов (кроме метана) диапазон изменения приведённой температуры T_r по отношению к критической T_c температуре чистых компонентов ($T_r = T/T_c$) составляет $0,5 \div 1,3$; давление – до 14 МПа, но приведённое давление ($P_r = P/P_c$) – не выше 0,8 от критического давления;

- для легких газов (водород и метан) в диапазоне температур от -73 °С до <260 °С приведенная температура T_r от псевдокритической T_c составит 0,93 (псевдокритическая температура смеси $T_c=260$ °С рассчитывается, как среднемольная от критических температур компонентов

смеси); давление – не выше 56 МПа. Мольная доля метана должна быть < 0,3, а мольная доля других растворённых газов < 0,2;

– для *парафинов* или *олефинов*, мольная доля ароматической жидкой фазы должна быть < 0,5. А в случае, если определяется коэффициент фазового равновесия ароматических соединений, мольная доля ароматической жидкой фазы должна быть > 0,5.

– для *углеводородных смесей с водородом, окисью углерода* (давление до 21 МПа), *сероводородом* (несколько процентов) и др.

Модель Грейсона–Стирида является расширенным вариантом модели Чао-Сидера. Она ориентирована на системы, содержащие углеводороды при очень высоком давлении (до 20 МПа) и температуре (до 4700 К).

2.2. Модели для коэффициентов активности жидкой фазы

Коэффициенты активности жидкой фазы γ_i находятся из выражения для избыточной энергии Гиббса G^E . Для системы, которая содержит N компонентов,

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \gamma_i, \quad (2.28)$$

где n_i – число молей i -го компонента.

Мольная избыточная энергия Гиббса g^E

$$g^E = \frac{G^E}{\sum_{i=1}^N n_i} = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i. \quad (2.29)$$

При постоянных температуре и давлении уравнение Гиббса–Дюгсма имеет следующий вид:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(\ln \gamma_i) = 0. \quad (2.30)$$

Коэффициенты активности γ_i находятся из обобщенного уравнения

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{dg^E}{dx_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}}. \quad (2.31)$$

В настоящее время пространственно используют модели определения коэффициентов активности, приведенные в таблице 2.1.

Можно привести несколько оценок этих моделей:

– *модель Вильсона* применяется даже для смесей с неполной смешиваемостью, но в основном для гомогенной жидкой фазы. Лучше всего она описывает системы, в состав которых входят спирты с малой молекулярной массой (число атомов углерода не превышает три). Эту модель нельзя применять для равновесия систем жидкость–жидкость;

– *модели НРТЛ и ЮНИКВАК* применимы как для описания равновесия систем жидкость–пар, а также жидкость–жидкость (уравнение ЮНИКВАК предпочтительно для смесей, компоненты которых значительно различаются по размерам). Модель ЮНИКВАК точнее модели НРТЛ, но и более сложнее. А модель НРТЛ дает самые лучшие результаты для водных систем.

При помощи уравнения НРТЛ можно достаточно хорошо представить данные о равновесии бинарных пар системы. Преимущество в сравнении с уравнениями Маргулеса и Ван-Лаара состоит в том, что его можно применять к многокомпонентным смесям, основываясь только на параметрах бинарных пар. По сравнению с уравнениями Вильсона уравнение НРТЛ можно использовать для расчёта равновесия систем жидкость–жидкость.

Табл. 2.1. Уравнения моделей расчета коэффициентов активности

| Модель | Уравнение модели расчета коэффициентов активности | Параметры модели |
|------------------------|--|---|
| Для идеальной жидкости | $\gamma_i = 1$ (2.32) | Нет |
| Маргулеса | $\ln \gamma_i = [A_y + 2(A_n - A_y)x_i]x_i^2$ (2.33) | A_y, A_n – параметры бинарного взаимодействия моделей, зависящие от температуры, но на практике их обычно принимают постоянными. В данной работе эти модели используются только для бинарных систем ($i = 1; j = 2$ и $i = 2; j = 1$) |
| Ван-Лаара | $\ln \gamma_i = \frac{A_y}{\left(1 + \frac{A_y x_i}{A_n x_i}\right)^2}$ (2.34) | |
| Вильсона | $\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}}$ (2.35) $\Lambda_{ij} = \frac{V_i^L}{V_j^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) = \frac{V_i^L}{V_j^L} \exp \left(-\frac{\Delta \lambda_{ij}}{RT} \right); \quad \Lambda_{ii} = 1$ $\Delta \lambda_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ii}; \quad \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ (2.36) (2.37) | $\Delta \lambda_{ij}, \Delta \lambda_{ji}$ – параметры бинарного взаимодействия модели; V_i^L – молярный объём i -го компонента в жидкости |

| Модель | Уравнение модели расчета коэффициентов активности | Параметры модели |
|--|---|--|
| НРТЛ (Non-Random Two Liquids) | $\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{jn} G_{jn} x_j}{\sum_j G_{jn} x_j} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (2.38)$ $\tau_{jn} = \frac{\lambda_{jn} - \lambda_{nn}}{RT} = \frac{\Delta \lambda_{jn}}{RT}; G_{jn} = \exp(-\alpha_{jn} \tau_{jn}) \quad (2.39)$ $\tau_{nn} = 0; \quad G_{nn} = 1 \quad (2.40)$ | <p>где $\Delta \lambda_{ij}$, $\Delta \lambda_{ji}$ и α_{jn} – параметры бинарного взаимодействия модели;</p> <p>$\alpha_{jn} = \alpha_{ij}$ – определяемые константы, зависящие от природы компонентов, но значения активности незначительно изменяются если α_{jn} находится в пределе $[-1; 0,3]$</p> |
| ЮНИКВАК (UN- IQUAC Universal QUAsi Chemical) | $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.41)$ $\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.42)$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j^i \tau_{jn} \right) - \sum_j \frac{\theta_j^i \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k^i \tau_{kj}} \right] \quad (2.43)$ | <p>Δu_{ij}, Δu_{ji} – параметры бинарного взаимодействия модели; q_i, q_j и r_i – параметры модели чистых компонентов, характеризующие молекулярные вандерваальсовские площади и объёмы поверхности молекул соответственно. В оригинальной формуле, $q_i^* = q_i$. Для систем, содержащих воду и низкие спирты, $q_i^* < q_i$;</p> |

| Модель | Уравнение модели расчета коэффициентов активности | Параметры модели |
|--------|--|--|
| | $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{k=1}^z r_k x_k}; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{k=1}^z q_k x_k};$ $l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $\tau_b = \exp\left(-\frac{u_y - u_x}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta u_y}{RT}\right)$ | <p>В модели ЮНИКВАК авторы работы в своей программе приводят два варианта модели: UNIQUAC и UNIQUAC_P. Первый вариант применяется для остаточных систем. Вторым вариантом применен к системам, содержащим воду и низкие алкоholes. $z = 10$ – координационное число (число молекул, соприкасающихся с центральной молекулой).</p> |

Примечание: Значения коэффициентов бинарного взаимодействия вышеуказанных моделей для нескольких бинарных пар компонентов приведены в банке данных (см. раздел 2.8)

В некоторых случаях какое-либо одно из уравнений даёт лучшие результаты при описании равновесия систем пар–жидкость, но поскольку уравнение НРТЛ трёхпараметрическое, оно обычно предпочтительнее уравнения Вильсона или ЮНИКВАК. Однако при наличии экспериментальных данных в двух точках и программы для ЭВМ это преимущество становится незначительным.

Уравнения Вильсона и ЮНИКВАК используются для расчёта коэффициента активности методом групповых вкладов: уравнение Вильсона положено в основу метода АСОГ, уравнение ЮНИКВАК – в основу метода ЮНИФАК (см. ниже).

Модель АСОГ (ASOG – Analytical Solution of Group)

Основная идея модели *“раствора групп”* заключается в использовании существующих данных по фазовому равновесию для расчёта фазового равновесия систем, по которым отсутствуют экспериментальные данные бинарных пар. При этом коэффициент активности разделяется на две части. Одна часть характеризует вклад, обусловленный различиями в размере молекул γ_i^C , а другая отражает вклад, обусловленный молекулярными взаимодействиями γ_i^R .

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R; \quad (2.47)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i}; \quad \Phi_i = \frac{x_i v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^C x_j v_j^{FH}}; \quad (2.48)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}); \quad (2.49)$$

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_{l=1}^N X_l a_{kl} + 1 - \sum_{l=1}^N \frac{X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^N X_m a_{lm}}; \quad (2.50)$$

$$X_i = \frac{\sum_{i=1}^C v_i^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^C \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} x_i}; \quad \ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}, \quad (2.51)$$

где v_i^{FH} – число неводородных атомов в i -ом компоненте; v_i^k – параметр, связанный с числом неводородных атомов в группе k -й молекулы; m_{kl} , n_{kl} – параметры группового бинарного взаимодействия между группами k и l ; Γ_k – коэффициент групповой активности группы k ; $\Gamma_k^i = \Gamma_k$ для раствора, содержащего только чистый i -й компонент; N – число групп в системе.

В модели АСОГ первая часть определяется при использовании произвольно выбранного уравнения (2.48) Флори–Хаггинса для атермических систем. Вторая часть определяется по уравнению Вильсона (2.49) в приложении к функциональным группам.

Модель ЮНИФАК (UNIFAC – UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) имеет несколько преимуществ по сравнению с другими моделями “раствора групп”:

–теоретической основой модели является применение уравнения UNIQUAC;

–параметры модели по существу не зависят от температуры;

–параметры бинарного взаимодействия используются для широкого типа групп;

– модель можно использовать в диапазоне температур от 275 до 425 К и давлений до нескольких атмосфер;

– модель хорошо представляет равновесие как систем пар–жидкость, так и жидкость–жидкость.

Коэффициент активности для модели ЮНИФАК имеет вид:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (2.52)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j ; \quad (2.53)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^c x_k r_k} ; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^c x_k q_k} ; \quad l_i = \left(\frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad (2.54)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^N \nu_k^{(i)} Q_k ; \quad r_i = \sum_{k=1}^N \nu_k^{(i)} R_k ; \quad (2.55)$$

где R_k , Q_k – групповые параметры, рассчитанные по значениям вандервальсовского группового объема и площадей поверхности соответственно; $\nu_k^{(i)}$ – целое число, определяющее число групп типа k в i -й молекуле.

При использовании концепции “растворов групп”, остаточная часть рассчитывается по формуле:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^N \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}); \quad (2.56)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^N \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^N \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^N \theta_n \Psi_{nm}} \right]; \quad (2.57)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^N Q_n X_n}; \quad X_m = \frac{\sum_{i=1}^c \nu_m^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^c \sum_{n=1}^N \nu_n^{(i)} x_i}; \quad (2.58)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right), \quad (2.59)$$

где N – число типов групп в смеси; Γ_k – остаточный коэффициент активности группы k ; $\Gamma_k^{(i)}$ – остаточный коэффициент активности группы k в некотором растворе, служащем

для сравнения, который содержит только i -й компонент; θ_m – поверхностная доля группы m ; X_m – мольная доля группы m в смеси; ψ_{mn} – параметры группового взаимодействия между группами m и n ; U_{mn} – мера энергии взаимодействия групп m и n .

Параметры группового взаимодействия a_{mn} рассчитываются по экспериментальным данным фазового равновесия, $a_{mn} \neq a_{nm}$, $a_{mm} = 0$.

Таким образом параметрами расчёта коэффициента активности по модели ЮНИФАК являются R_k , Q_k , a_{mn} , a_{nm} . Если значения R_k и Q_k различны для каждой группы, то значения a_{mn} равны для всех подгрупп, находящихся в главной группе. Например, главная группа CH_2 включает в себя подгруппы CH_3 , CH_2 , CH и C , тогда $a_{\text{CH}_3.\text{CHO}} = a_{\text{CH}_2.\text{CHO}} = a_{\text{CH}.\text{CHO}} = a_{\text{C}.\text{CHO}}$.

В банк данных своей программы авторы этого издания ввели таблицу, содержащую значения параметров R_k , Q_k , a_{mn} и a_{nm} для 70 функциональных групп (см. раздел 2.8).

2.3. Расчёт давления насыщенного пара

Уравнение Фроста–Колкуорфа–Тодоса (Frost–Kalkwarf–Thodos)

$$\ln(P_{vp}) = A - \frac{B}{T} + C \ln(T) + \frac{D \cdot P_{vp}}{T^2}, \quad (2.60)$$

или

$$\ln\left(\frac{P_{vp}}{P_r}\right) = B\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + C \ln(T_r) + \frac{27}{64}\left(\frac{P_{vp}}{P_r T_r^2} - 1\right), \quad (2.61)$$

где P_{vp} – давление насыщенного пара; T – температура; $T_r = T/T_c$ – приведённая температура; $P_r = P/P_c$ – приведенное давление; T_c , P_c – критические температура и давление соответственно; A , B , C , D – константы.

Уравнение (2.61) решается методом итерации, так как давление насыщенных паров содержится в обеих частях уравнения. Его можно использовать в интервале 10 мм рт. ст. $< P_{vp} < P_c$. При расчёте давления паров вблизи критической области следует проверить, действительно ли табулированные константы обеспечивают надёжное определение критического давления.

Уравнение Антуана

$$\ln(P_{vp}) = A - \frac{B}{C + T}, \quad (2.63)$$

где A, B, C – константы.

Диапазон использования уравнения Антуана по температуре невелик. Во многих случаях оно соответствует интервалу давлений приблизительно от 10 до 1500 мм рт. ст. Вне указанных пределов температур уравнение Антуана использовать нельзя.

Уравнение Вагнера (Wagner)

$$\ln\left(\frac{P_{vp}}{P_r}\right) = \frac{a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6}{1 - \tau}, \quad (2.62)$$

где $\tau = 1 - T_r$; a, b, c, d – константы.

Это уравнение расчета давления насыщенного пара является одним из самых точных среди приведенных выше.

Константы вышеприведенных уравнений для более 600 компонентов приведены в банке данных данной работы для использования их в программе моделирования и расчета процесса ректификации (см. раздел 2.8).

2.4. Методы расчёта энтальпии газовой и жидкой фаз

Энтальпии газовой и жидкой фаз вычисляются по уравнениям [35]:

$$H^V = \sum y_i H_i^0 + \Delta H^V; \quad H^L = \sum x_i H_i^0 + \Delta H^L \quad (2.64)$$

Энтальпия идеального газового состояния H_i^0 :

$$H_i^0 = (\Delta H_{298.1}^0)_i + \int_{298.1}^T C_{p_i} dT, \quad (2.65)$$

где $(\Delta H_{298.1}^0)_i$ – стандартная теплота образования i -го компонента (в справочниках). В практике расчётов эта величина обычно игнорируется, C_{p_i} – теплоёмкость i -го компонента, представленная полиномом

$$C_{p_i} = A + BT + CT^2 + DT^3. \quad (2.66)$$

Тогда

$$\begin{aligned} H_i^0 = & A(T - 298.1) + \frac{B}{2}(T^2 - 298.1^2) + \\ & + \frac{C}{3}(T^3 - 298.1^3) + \frac{D}{4}(T^4 - 298.1^4). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Изотермические коррекции энтальпии газовой ΔH^V и жидкой фаз ΔH^L вычисляются на основании различных моделей (при невысоких давлениях) или по уравнениям состояния (при высоких давлениях): РК, СРК или ПР. В обобщенном виде значения ΔH^V и ΔH^L можно получить по формулам:

$$\Delta H^V = \sum_{i=1}^C y_i \left[-RT^2 \left(\frac{\partial f_i^V}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (2.68)$$

$$\Delta H^L = \sum_{i=1}^C x_i \left[-RT^2 \left(\frac{\partial f_i^L}{\partial T} \right)_p \right], \quad (2.69)$$

Для идеальной смеси при низком давлении

Изотермические коррекции энтальпии по газу и жидкости

$$\Delta H^V = 0; \quad \Delta H^L = -\sum x_i (\Delta H_v)_i. \quad (2.70)$$

Здесь $(\Delta H_v)_i$ – теплота парообразования i -го компонента:

$$(\Delta H_v)_i = RT^2 \left(\frac{d \ln P_i^{vp}}{dT} \right), \quad (2.71)$$

где P_i^{vp} – давление насыщенного пара.

Для идеальной смеси при умеренном давлении

Энтальпии по газу и жидкости рассчитываются в соответствии с уравнениями (2.64), в которых

$$\Delta H^V = -\sum_{i=1}^c y_i \frac{1,0695 R T P_{ri}}{T_{ri}^{2,5}}; \quad (2.72)$$

$$\Delta H^L = \sum_{i=1}^c x_i (H_i^L - H_i^{0V}) = -RT^2 \sum_{i=1}^c x_i \left(\frac{\partial \ln f_i^{0L}}{\partial T} \right)_P. \quad (2.73)$$

Фугитивность чистого компонента в жидкой фазе:

$$\ln f_i^{0L} = \ln v_i^{0L} + \ln P = \ln P_i^{vp} + \ln v_i^{0V} + \frac{v_i^L (P - P_i^{vp})}{RT}, \quad (2.74)$$

где v_i^{0L} – коэффициент фугитивности чистого компонента в жидкой фазе; v_i^{0V} – коэффициент фугитивности чистого компонента в паровой фазе при давлении насыщенного пара (т.е. $P = P_i^{vp}$), рассчитывается по формуле:

$$\ln v_i^{0V} = \frac{0,0867 P_{ri}}{T_{ri}} - \frac{0,4278 P_{ri}}{T_{ri}^{2,5}}. \quad (2.75)$$

Для реальной системы при низком давлении изотермическая коррекция энтальпии по жидкости ΔH^L рассчитывается по формуле (2.70), так как при низком давлении газ можно считать идеальным ($\Delta H^V = 0$):

$$\Delta H^L = -\sum x_i (\Delta H_v)_i + \sum x_i \left(\overline{H}_i^E \right)_i, \quad (2.76)$$

где $(\Delta H_v)_i$ – теплота парообразования i -го компонента, \overline{H}_i^E – избыточная мольная энтальпия i -го компонента рассчитывается по формуле:

$$\overline{H}_i^E = \overline{H}_i^L - H_i^L = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^L}{\partial T} \right)_{p, x_i}, \quad (2.77)$$

Избыточная энтальпия смеси H^E для моделей *Маргулеса* и *Ван-Лаара* рассчитывается следующим образом:

$$H^E = \sum_{i=1}^{C-2} x_i \overline{H}_i^E = RT \sum_{i=1}^{C-2} x_i \ln \gamma_i^L. \quad (2.78)$$

Для модели Вильсона

$$H^E = \sum_{i=1}^C x_i \overline{H}_i^E = \sum_{i=1}^C \left\{ x_i \left[\frac{\sum_{j,j \neq i}^C x_j \left(\frac{\partial \Lambda_{i,j}}{\partial T} \right) RT^2}{x_i + \sum_{j,j \neq i}^C x_j \Lambda_{i,j}} \right] \right\}, \quad (2.79)$$

$$\left(\frac{\partial \Lambda_{i,j}}{\partial T} \right) RT^2 = (\lambda_{i,j} - \lambda_{i,i}) \Lambda_{i,j}. \quad (2.80)$$

Для моделей *НРТЛ*, *ЮНИКВАК*, *ЮНИФАК*, *АСОГ* при расчёте \overline{H}_i^E можно использовать формулу (2.77). Тогда вычисление частных производных в формулах (2.77), (2.79) и (2.80) осуществляются разностными методами.

Модели Чао-Сидера (или Грайсона–Стирида)

ΔH^L определяется по формуле для регулярной системы:

$$\Delta H^L = - \sum_{i=1}^c x_i RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln \nu_{iL}^0}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right], \quad (2.81)$$

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln \nu_{iL}^0}{\partial T} \right)_P = \frac{2.30258}{T_{ci}} \left[-\frac{A_0}{T_{ri}^2} + A_1 + T_{ri} (2A_2 + 3A_4 T_{ri}) + P_{ri} (A_5 + 2A_6 T_{ri}) + \right. \\ \left. + A_9 P_{ri} + \omega_i \left(A_{10} + \frac{A_{11}}{T_{ri}^2} - A_{12} T_{ri}^2 \right) \right], \quad (2.82)$$

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial T} \right)_{P, x_i} = -v_{iL} (\delta_i - \bar{\delta}). \quad (2.83)$$

ΔH^V вычисляется по уравнению состояния РК:

$$\frac{\Delta H^V}{RT} = z - 1 - \frac{1.5A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right). \quad (2.84)$$

Коэффициенты и обозначения в формулах (2.81) – (2.83) приведены в уравнениях (2.26) – (2.27), а в формуле (2.84) – в уравнениях (2.23) – (2.24).

По уравнению состояния СРК

$$\frac{H - H^0}{RT} = z - 1 - \frac{A}{B} \left[1 - \frac{T}{a} \left(\frac{da}{dT} \right) \right] \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right), \quad (2.85)$$

$$T \left(\frac{da}{dT} \right) = - \sum_i \sum_j x_i x_j m_j (a_i a_{cj} T_{rj})^{0.5} (1 - k_{ij}). \quad (2.86)$$

Коэффициенты и обозначения в формулах (2.85) и (2.86) приведены в уравнениях СРК (2.12) – (2.13).

По уравнению состояния Пенга–Робинсона (ПР)

$$\frac{\Delta H^L}{RT} = z - 1 - \frac{A}{2^{1.5}B} \left[1 - \frac{T}{a} \left(\frac{da}{dT} \right) \right] \ln \left[\frac{z + (2^{0.5} + 1)B}{z - (2^{0.5} - 1)B} \right], \quad (2.87)$$

$$T \left(\frac{da}{dT} \right) = - \sum_i \sum_j x_i x_j m_j (a_i a_j T_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij}). \quad (2.88)$$

Коэффициенты и обозначения в формулах (2.87) и (2.88) приведены в уравнениях ПР (2.14) – (2.15).

2.5. Расчёт теплоты парообразования

Корреляция с использованием фактора ацентricности Питцера

В работе [101] авторы показали, что теплоту парообразования ΔH^V можно записать в виде её зависимости от T_r и фактора ацентricности ω с помощью уравнения, сходного с зависимостью используемой для расчета коэффициентов сжимаемости z .

Для этой корреляции в диапазоне приведенной температуры $0.6 < T_r \leq 1.0$ хорошее приближение даёт зависимость:

$$\frac{\Delta H^V}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}. \quad (2.89)$$

Расчёт ΔH^V в зависимости от уравнений определения давления паров

$$\Delta H^V = RT^2 \left(\frac{dP_{vp}}{dT} \right), \quad (2.90)$$

или

$$\Psi = \frac{\Delta H^v}{RT_c \Delta z_v} = - \frac{d(\ln P_{vp})}{d\left(\frac{1}{T_r}\right)}, \quad (2.91)$$

где Δz_v – изменение коэффициента сжимаемости от температуры; P_{vp} – давление насыщенного пара.

Формулы по определению величины Ψ для разных уравнений расчёта давления паров приведены ниже в таблице:

| Уравнения расчёта давления паров | | |
|---|--|--|
| Антуана | Вагнера | Фроста–Колкуорфа–Тодоса |
| $\Psi = \frac{B}{T_c} \left(\frac{T_r}{T_r + \frac{C}{T_c}} \right)^2$ | $\Psi = -a + b\tau^{0.5}(0.5\tau - 1.5) + c\tau^2(2\tau - 3) + d\tau^5(5\tau - 6),$ $\tau = 1 - T_r$ | $\Psi = \frac{-B + CT_r - \left(\frac{27}{32}\right)\frac{P_r}{T_r}}{1 - \left(\frac{27}{64}\right)\frac{P_r}{T_r^2}}$ |

2.6. Определение молярных объёмов жидкости

Значение молярного объема жидкости при расчете коэффициентов активности играет важную роль. Ямадой и Ганном предложена модификация уравнения Рекета [100] в виде:

$$V = V^R Z_{cr}^{\left[\Phi(T_r, T_r^R)\right]}; \quad Z_{cr} = 0.29056 - 0.08775\omega, \quad (2.92)$$

$$\Phi(T_r, T_r^R) = (1 - T_r)^{2/7} - (1 - T_r^R)^{2/7}, \quad (2.93)$$

где V^R – молярный объём жидкости при опорной (приведенной) температуре T_r^R ;
 ω – ацентрический фактор.

Для большинства неполярных насыщенных жидкостей погрешность расчёта по уравнению (2.92) составляет менее 1 %.

2.7. Методы (алгоритмы) расчёта параметров бинарного взаимодействия по моделям Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК

При расчёте коэффициента активности компонентов неидеальных систем рекомендуется использовать модели Вильсона, НРТЛ или ЮНИКВАК. Для применения этих моделей необходимо знать параметры бинарного взаимодействия, информация о которых зачастую отсутствует. В настоящее время существует много экспериментальных данных по парожидкостному равновесию бинарных пар. Авторы издания с помощью алгоритма Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt Algorithm, LMA) [102] определили параметры бинарного взаимодействия для моделей Вильсона, НРТЛ или ЮНИКВАК с использованием известных из литературы экспериментальных данных по равновесию бинарных пар. Ниже приводится алгоритм решения задачи.

Постановка задачи

Пусть заданы экспериментальные данные парожидкостного равновесия бинарной пары при определенных условиях (например, давление P в N точках):

| | | | | |
|--|--------------|--------------|-----|--------------|
| Температура | T_1 | T_2 | ... | T_N |
| Состав жидкой фазы (молярная доля) | $x_1^{(1)}$ | $x_2^{(1)}$ | ... | $x_N^{(1)}$ |
| Состав равновесной паровой фазы (молярная доля) | $y_1^{(1)*}$ | $y_2^{(1)*}$ | ... | $y_N^{(1)*}$ |

Индекс (1) означает, что соответствующие данные относятся к первому компоненту бинарной пары.

Сумма квадратичных отклонений между экспериментальными и теоретическими данными состава паровой фазы будет иметь вид:

$$S = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^2 (y_k^{(j)\varepsilon} - y_k^{(j)*})^2 \rightarrow \min, \quad (2.94)$$

где $y_k^{(j)\varepsilon}$, $y_k^{(j)*}$ – экспериментальное и теоретическое значения равновесного состава паровой фазы j -го компонента в k -й точке соответственно.

Теоретическое значение $y_k^{(j)*}$ определяется по формуле:

$$y_k^{(j)*} = \frac{\gamma_k^{(j)} P_k^{(j)vp}}{P} x_k^{(j)}, \quad (2.95)$$

где $\gamma_k^{(j)}$ – коэффициент активности j -го компонента в жидкой фазе, определенный по уравнениям Вильсона, НРТЛ или ЮНИКВАК; $P_k^{(j)vp}$ – давление насыщенного пара j -го компонента в k -й точке; P – общее давление смеси.

Для бинарных пар коэффициенты активности $\gamma_k^{(j)}$ [3] определяются:

– по модели Вильсона

$$\ln \gamma_k^{(1)} = -\ln(x_k^{(1)} + \Lambda_k^{(12)} x_k^{(2)}) + x_k^{(2)} \left(\frac{\Lambda_k^{(12)}}{x_k^{(1)} + \Lambda_k^{(12)} x_k^{(2)}} - \frac{\Lambda_k^{(21)}}{\Lambda_k^{(21)} x_k^{(1)} + x_k^{(2)}} \right);$$

$$\ln \gamma_k^{(2)} = -\ln(x_k^{(2)} + \Lambda_k^{(21)} x_k^{(1)}) - x_k^{(1)} \left(\frac{\Lambda_k^{(12)}}{x_k^{(1)} + \Lambda_k^{(12)} x_k^{(2)}} - \frac{\Lambda_k^{(21)}}{\Lambda_k^{(21)} x_k^{(1)} + x_k^{(2)}} \right);$$

$$\Lambda_k^{12} = \frac{v_k^{(2)}}{v_k^{(1)}} \ln \left(-\frac{\Delta \lambda^{(12)}}{RT_k} \right); \quad \Lambda_k^{21} = \frac{v_k^{(1)}}{v_k^{(2)}} \ln \left(-\frac{\Delta \lambda^{(21)}}{RT_k} \right);$$

$\Delta \lambda^{(12)}$ и $\Delta \lambda^{(21)}$ – параметры бинарного взаимодействия;

– по модели НРТЛ

$$\ln \gamma_k^{(1)} = \left(x_k^{(2)}\right)^2 \left[\tau_k^{(21)} \left(\frac{G_k^{(21)}}{x_k^{(1)} + x_k^{(2)} G_k^{(21)}} \right)^2 + \frac{\tau_k^{(12)} G_k^{(12)}}{(x_k^{(2)} + x_k^{(1)} G_k^{(12)})^2} \right];$$

$$\ln \gamma_k^{(2)} = \left(x_k^{(1)}\right)^2 \left[\tau_k^{(12)} \left(\frac{G_k^{(12)}}{x_k^{(2)} + x_k^{(1)} G_k^{(12)}} \right)^2 + \frac{\tau_k^{(21)} G_k^{(21)}}{(x_k^{(1)} + x_k^{(2)} G_k^{(21)})^2} \right];$$

$$\tau_k^{(ij)} = \frac{\Delta g^{(ij)}}{RT_k}; \quad G_k^{(ij)} = \exp(-\alpha^{(ij)} \tau_k^{(ij)}).$$

$\Delta g^{(12)}$, $\Delta g^{(21)}$ и $\Delta \tau^{(12)} = \Delta \tau^{(21)}$ – параметры бинарного взаимодействия;

– по модели ЮНИКВАК

$$\ln \gamma_k^{(i)} = \ln \frac{\Phi_k^{(i)}}{x_k^{(i)}} + \frac{z}{2} q^{(i)} \ln \frac{\theta^{(i)}}{\Phi^{(i)}} + \Phi_k^{(i)} \left(l^{(i)} - \frac{r}{r^{(j)}} l^{(j)} \right) - q^{(i)} \ln(\theta^{(i)} + \theta^{(j)} \tau^{(ji)}) +$$

$$+ \theta^{(j)} q^{(i)} \left(\frac{\tau^{(ji)}}{\theta^{(i)} + \theta^{(j)} \tau^{(ji)}} - \frac{\tau^{(ij)}}{\theta^{(j)} + \theta^{(i)} \tau^{(ij)}} \right), \quad i=1, j=2 \text{ или } i=2, j=1;$$

$$l^{(i)} = \frac{z}{2} (r^{(i)} - q^{(i)}) - (r^{(i)} - 1);$$

$$\Phi^{(1)} = \frac{x^{(1)} r^{(1)}}{x^{(1)} r^{(1)} + x^{(2)} r^{(2)}};$$

$$\theta^{(1)} = \frac{x^{(1)} q^{(1)}}{x^{(1)} q^{(1)} + x^{(2)} q^{(2)}};$$

$$\ln \tau^{(21)} = -\frac{\Delta u^{(21)}}{RT_k};$$

$$\ln \tau^{(12)} = -\frac{\Delta u^{(12)}}{RT_k}.$$

$\Delta u^{(12)}$ и $\Delta u^{(21)}$ – параметры бинарного взаимодействия.

Если параметры бинарного взаимодействия обозначить вектором β , а $(y_k^{(j)s} - y_k^{(j)*})$ – функцией r , то из уравнения (2.94) получим:

$$S = S(\beta) = \sum_{k=1}^{2N} r_k^2(\beta), \quad (2.96)$$

Задача нахождения вектора β сводится к минимизации функции S . В настоящее время эта задача решается различными методами (например,

Гаусса–Ньютона, наискорейшего спуска и. т.д.). Однако эти методы не обеспечивают сходимости, если начальное значение переменных выбрано недостаточно близким к решению задачи.

Поэтому в данном издании авторы выбрали алгоритм Левенберга–Марквардта, обладающий большой скоростью счета и сходимостью решения задачи.

Алгоритм Левенберга–Марквардта

Алгоритм решения задачи (2.96) получается в виде следующей итерации:

$$\beta^{(k*)} = \beta^{(k)} + \Delta\beta^{(k)}, \quad (2.97)$$

Из [102]

$$(J_r^T J_r - \mu I) \Delta\beta = -J_r^T r, \quad (2.98)$$

откуда

$$\Delta\beta = -J_r^T r (J_r^T J_r - \mu I)^{-1}.$$

где $\Delta\beta$ – решение системы нелинейных уравнений (2.97); r – вектор функций; J_r –

матрица Якоби, элементы которой $[J_r]_{i,j} = \frac{\partial r_i}{\partial \beta_j}$; J_r^T – транспонированная матрица

Якоби; I – единичная матрица.

На первой итерации демпфирующий коэффициент μ уравнения (2.98) определяется по формуле:

$$\mu = \tau \max_i \{a_{ii}\}, \quad (2.99)$$

где τ – коэффициент, принимаемый в диапазоне $10^{-6} \dots 10^{-3}$; a_{ii} – элементы главной диагонали матрицы $A = J_r^T J_r$.

На второй и последующих итерациях μ обновляется в зависимости от значения Q (см. ниже).

Величина Q определяется следующим образом:

$$Q = \frac{S(\beta^{(k)}) - S(\beta^{(k^*)})}{L(0) - L(\Delta\beta)}; \quad (2.100)$$

$$L(0) - L(\Delta\beta) = \frac{1}{2}(\Delta\beta)^T (\mu\Delta\beta - g); \quad g = J_r^T r(\beta). \quad (2.101)$$

Если $Q > 0$, то принимается новое значение $\beta^{(k+1)} = \beta^{(k^*)}$, а μ обновляется следующим образом:

$$\mu = \mu \max \left\{ \frac{1}{3}; 1 - (2Q - 1)^3 \right\} \text{ и принимается } \nu = 2. \quad (2.102)$$

В противном случае, если $Q < 0$, то необходимо обновить μ и ν следующим образом:

$$\mu = \mu \cdot \nu; \quad \nu = 2\nu, \quad (2.103)$$

где, $\nu = 2$ для первой итерации.

Затем вычисляется новое значение $\beta^{(k^*)}$ по формуле (2.97).

Алгоритм решения задачи (2.96) заканчивается при условии:

$$\|g\| \leq \varepsilon_1, \quad \text{или} \quad \|\Delta\beta\| \leq \varepsilon_2 (\|\beta\| + \varepsilon_2),$$

где ε_1 и ε_2 – заданные погрешности; $\|g\|$ и $\|\Delta\beta\|$ – норма векторов g и $\Delta\beta$.

Блок-схема алгоритма Левенберга–Марквардта приведена на рис. 2.1.

2.8. Исходные данные для моделирования и расчёта многокомпонентной ректификации (электронный справочник)

Как было показано выше, при моделировании и расчёте процесса ректификации требуются данные о физических и термодинамических свойствах индивидуальных компонентов. Кроме того, для расчёта по некоторым моделям парожидкостного равновесия необходимы данные по коэффициентам бинарного взаимодействия.

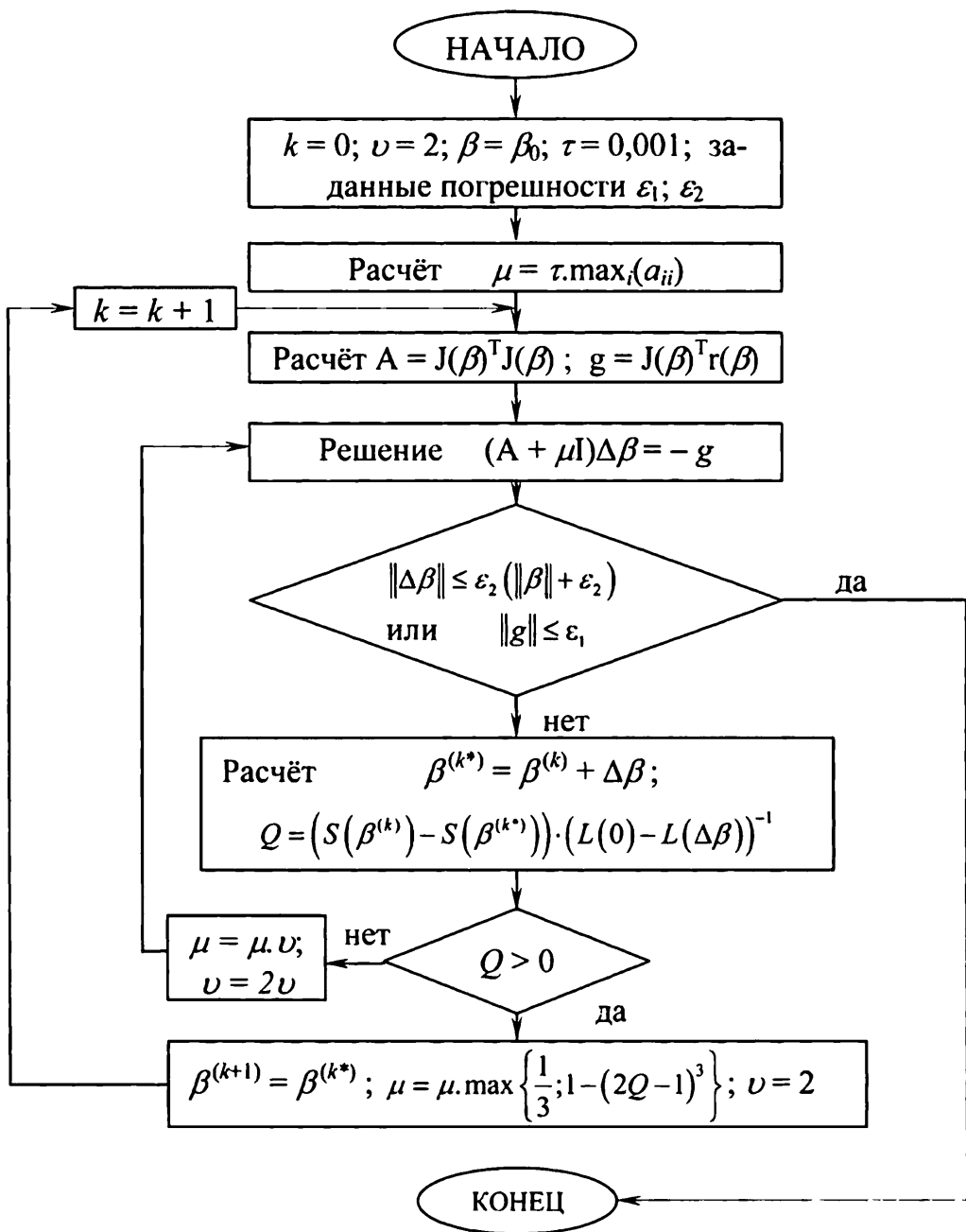


Рис. 2.1. Блок-схема алгоритма Левенберга-Марквардта

В принципе такие данные перед началом расчёта можно вводить в программу из справочников. Однако это требует много времени по следующим причинам:

- количество исходных данных растёт прямо пропорционально числу компонентов в системе;
- отсутствуют справочники, содержащие все необходимые данные при моделировании процесса многокомпонентной ректификации. Как правило, эти данные часто взяты из различных источников с разными единицами измерения;
- для обычного пользователя нахождение этой информации затруднено.

Поэтому перед авторами издания возникла необходимость создания единого “*электронного справочника*” (базы данных), сохраняющего всю необходимую информацию для расчета равновесия. Он может быть представлен в виде отдельного независимого пакета программ, либо объединён с компьютерным обеспечением для расчёта процесса ректификации.

В данном издании собрана информация по термодинамическим коэффициентам отдельных компонентов и другим физико-химическим свойствам из разных источников и создан *электронный банк данных*, названный “*THERMOBANK*”. С помощью программы управления данными Microsoft Access 2003 он используется при расчёте многокомпонентной ректификации.

Для того, чтобы удобно управлять данными при моделировании и расчете процесса ректификации бинарных и многокомпонентных смесей все данные сохраняются в виде некоторых таблиц данных. Блок-схема структуры банка данных приведена на рис. 2.2. Каждая таблица содержит единственную определенную группу информации. Список этих таблиц приведен ниже:

- таблица “tblSub” (табл. 2.2) параметров физико-химических свойств (больше 600) популярных индивидуальных веществ.

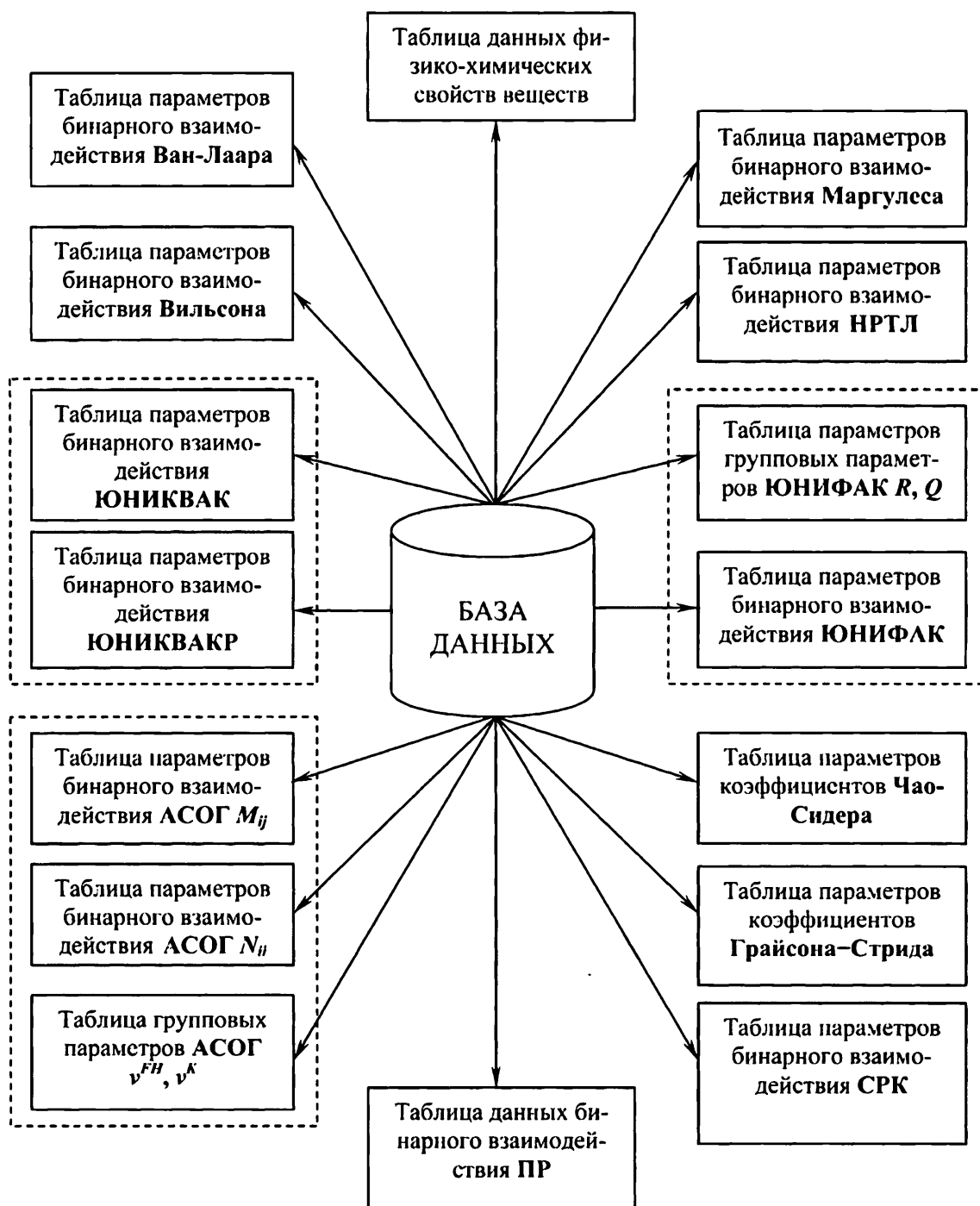


Рис. 2.2. Блок-схема структуры базы данных

Список веществ приведен в приложении В;

- таблица “tblMargules” (табл. 2.3) параметров бинарного взаимодействия A_{ij} и A_{ji} по модели Маргулеса

- таблица “tblVanlaar” (табл. 2.4) параметров бинарного взаимодействия A_{ij} и A_{ji} по модели Ван-Лаара;

- таблица “tblWilson” (табл. 2.5) параметров бинарного взаимодействия $\Delta\lambda_{ij}$ и $\Delta\lambda_{ji}$ по модели Вильсона;

- таблица “tblNRTL” (табл. 2.6) параметров бинарного взаимодействия $\Delta\lambda_{ij}$, $\Delta\lambda_{ji}$ и α_{ij} по модели НРТЛ;

- таблица “tblUNIQUAC” (табл. 2.7) параметров бинарного взаимодействия Δu_{ij} и Δu_{ji} по модели ЮНИКВАК, для систем, не содержащих воду и низкие спирты;

- таблица “tblUNIQUACP” (табл. 2.8) параметров бинарного взаимодействия Δu_{ij} и Δu_{ji} по модели ЮНИКВАК, для систем, содержащих воду и низкие спирты;

- таблица “tblUNIFACRQ” (табл. 2.9) групповых параметров R , Q по модели ЮНИФАК;

- таблица “tblUNIFACVL” (табл. 2.10) параметров бинарного взаимодействия a_{mn} и a_{nm} по модели ЮНИФАК для парожидкостного равновесия;

- таблица “tblASOGM” (табл. 2.11) параметров бинарного взаимодействия m_{ij} и m_{ji} по модели АСОГ;

- таблица “tblASOGN” (табл. 2.12) параметров бинарного взаимодействия n_{ij} и n_{ji} по модели АСОГ;

- таблица “tblASOGVV” (табл. 2.13) данных групповых параметров v_i^{FH} и v_i^k по модели АСОГ;

- таблица “tblChao_Seader” (табл. 2.14) коэффициентов $A_0 \dots A_{14}$ по

модели Чао-Сидера;

– таблица “tblGrayson_Streed” (табл. 2.15) коэффициентов $A_0 \dots A_{14}$ по модели Грайсона–Стрида;

– таблица “tblSRK” (табл. 2.16) параметров бинарного взаимодействия k_{ij} по уравнению состояния СРК;

– таблица “tblPR” (табл. 2.17) параметров бинарного взаимодействия k_{ij} по уравнению состояния ПР;

Табл. 2.2. Структура таблицы “tblSub” (618 записей)

| № | Поле | Значение |
|----|---------|--|
| 1 | No | номер записи |
| 2 | Formula | формула вещества |
| 3 | Name | название вещества |
| 4 | MM | молярная масса |
| 5 | TP | нормальная температура плавления, К |
| 6 | TB | нормальная температура кипения, К |
| 7 | TC | критическая температура, К |
| 8 | PC | критическое давление, Па |
| 9 | VC | критический объём, см ³ /моль |
| 10 | ZC | критический коэффициент сжимаемости |
| 11 | OMEGA | фактор ацентричности Питцера |
| 12 | DIPM | дипольный момент, дебай |
| 13 | CPVAP_A | коэффициенты уравнения расчёта идеально-газовой теплоёмкости СР: $CP = CPVAP_A + (CPVAP_B) * T +$ $+ (CPVAP_C) * T^2 + (CPVAP_D) * T^3,$ где СР – джоуль/(моль. К), температура Т – в Кельвинах |
| 14 | CPVAP_B | |
| 15 | CPVAP_C | |
| 16 | CPVAP_D | |

| | | |
|----|--------|--|
| 17 | DELHF | стандартная теплота парообразования при 298 К, джоуль/моль |
| 18 | DELGF | стандартная энергия парообразования Гиббса при 298 К для идеального газа при 1 атм, джоуль /моль |
| 19 | EQ | <p>обозначение уравнения давления насыщенных паров:</p> <p>“1” – уравнение Вагнера</p> $\ln\left(\frac{P_{vp}}{P_r}\right) = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau}$ <p>“2” – уравнение Фроста–Колкуорфа–Тодоса</p> $\ln(P_{vp}) = A - \frac{B}{T} + C \ln(T) + \frac{D \cdot P_{vp}}{T^2}$ <p>“3” – уравнение Антуана</p> $\ln(P_{vp}) = A - \frac{B}{C + T}$ <p>В этих уравнениях $\tau = 1 - T_r$; $T_r = T/T_c$; $P_r = P/P_c$; P_{vp} – давление насыщенных паров; P_c, T_c – критические давление и температура; P, T – давление и температура системы; A, B, C, D – коэффициенты.</p> |
| 20 | VPA | коэффициенты A , B , C , D для соответствующих уравнений давления насыщенных паров, где P_{vp} , P_c (в Па), критическая температура T_c (в Кельвинах) |
| 21 | VPB | |
| 22 | VPC | |
| 23 | VPD | |
| 24 | TMIN | верхний и нижний пределы по температуре в уравнениях давления насыщенных паров |
| 25 | TMAX | |
| 26 | LDEN | плотность жидкости при температуре LDEN, г/см ³ |
| 27 | TDEN | опорное значение температуры для TDEN, К |
| 28 | UNIR | параметр объёма r модели ЮНИКВАК |
| 29 | UNIQ | параметр площади q модели ЮНИКВАК |
| 30 | UNIQI | параметр площади q' модели ЮНИКВАК |
| 31 | UNIFAC | групповая структура модели ЮНИФАК |
| 32 | ASOG | групповая структура модели АСОГ |

Табл. 2.3. Структура таблицы “tblMargules” (358 записей)

| Поле | Значение |
|------------|--|
| ID | Номер записи |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| A12 | Параметр A_{12} бинарного взаимодействия |
| A21 | Параметр A_{21} бинарного взаимодействия |

Табл. 2.4. Структура таблицы “tblVanlaar” (336 записей)

| Поле | Значение |
|------------|--|
| ID | Номер записи |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| A12 | Параметр A_{12} бинарного взаимодействия |
| A21 | Параметр A_{21} бинарного взаимодействия |

Табл. 2.5. Структура таблицы “tblWilson” (372 запись)

| Поле | Значение |
|------------|--|
| ID | Номер записи |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| A12 | Параметр $\Delta\lambda_{12}$ бинарного взаимодействия, кал/моль |
| A21 | Параметр $\Delta\lambda_{21}$ бинарного взаимодействия, кал/моль |

Табл. 2.6. Структура таблицы “tblNRTL” (357 записей)

| Поле | Значение |
|------------|--|
| ID | Номер записи |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| A12 | Параметр $\Delta\lambda_{12}$ бинарного взаимодействия, кал/моль |
| A21 | Параметр $\Delta\lambda_{21}$ бинарного взаимодействия, кал/моль |
| ALPHA12 | Параметр τ_{12} |

Табл. 2.7. Структура таблицы “tblUNIQUEAC” (281 запись)

| Поле | Значение |
|------------|---|
| ID | Номер |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| A12 | Параметр Δu_{12} бинарного взаимодействия, кал/моль |
| A21 | Параметр Δu_{21} бинарного взаимодействия, кал/моль |

Табл. 2.8. Структура таблицы “tblUNIQUEACP” (208 записей)

| Поле | Значение |
|------------|--|
| ID | Номер записи |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| A12 | Параметр Δu_{12} бинарного взаимодействия, К |
| A21 | Параметр Δu_{21} бинарного взаимодействия, К |

Табл. 2.9. Структура таблицы “tblUNIFACRQ” (108 записей)

| Поле | Значение |
|-----------|----------------------------|
| SubGroup | Номер подгруппы |
| NameSub | Название подгруппы |
| MainGroup | Номер главной группы |
| NameMain | Название главной группы |
| R | Групповой параметр объема |
| Q | Групповой параметр площади |

Табл. 2.10. Структура таблицы “tblUNIFACVL” (570 записей)

| Поле | Значение |
|--------|--------------------------------------|
| ID | Номер записи |
| i | Номер первой главной группы |
| name_i | Название первой главной группы |
| j | Номер второй главной группы |
| name_j | Название второй главной группы |
| Aij | Параметр бинарного взаимодействия, К |
| Aji | Параметр бинарного взаимодействия, К |

Табл. 2.11. Структура таблицы “tblASOGM” (335 записей)

| Поле | Значение |
|--------|---|
| ID | Номер записи |
| i | Номер первой главной группы |
| name_i | Название первой главной группы |
| j | Номер второй главной группы |
| name_j | Название второй главной группы |
| Aij | Параметр бинарного взаимодействия $m_{i,j}$ |
| Aji | Параметр бинарного взаимодействия $m_{j,i}$ |

Табл. 2.12. Структура таблицы “tblASOGN” (328 записей)

| Поле | Значение |
|--------|---|
| ID | Номер записи |
| i | Номер первой главной группы |
| name_i | Название первой главной группы |
| j | Номер второй главной группы |
| name_j | Название второй главной группы |
| Aij | Параметр бинарного взаимодействия $n_{i,j}$, K |
| Aji | Параметр бинарного взаимодействия $n_{j,i}$, K |

Табл. 2.13. Структура таблицы “tblASOGVV” (59 записей)

| Поле | Значение |
|-----------|-----------------------------|
| Sub | Номер подгруппы |
| SubGroup | Название подгруппы |
| Main | Номер главной группы |
| MainGroup | Название главной группы |
| vFH | Групповой параметр v^{FH} |
| vKI | Групповой параметр v^{KI} |

Табл. 2.14. Структура таблицы “tblChao_Seader” (15 записей)

| Поле | Значение |
|------------|---|
| A | Номер коэффициентов модели Чао-Сидера |
| SIMPLIQUID | Коэффициент модели Чао-Сидера для простых жидкостей |
| CH4 | Коэффициент модели Чао-Сидера для метана |
| H2 | Коэффициент модели Чао-Сидера для водорода |

Табл. 2.15. Структура таблицы “tblGrayson_Streed” (15 записей)

| Поле | Значение |
|-------------|--|
| A | Номер коэффициентов модели Грайсона–Стрида |
| SIMPLIQU-ID | Коэффициент модели Грайсона–Стрида для простых жидкостей |
| CH4 | Коэффициент модели Грайсона–Стрида для метана |
| H2 | Коэффициент модели Грайсона–Стрида для водорода |

Табл. 2.16. Структура таблицы “tblSRK” (39 записей)

| Поле | Значение |
|------------|--|
| ID | Номер записи |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| K12 | Параметр бинарного взаимодействия k_{12} |

Табл. 2.17. Структура таблицы “tblIPR” (292 записи)

| Поле | Значение |
|------------|--|
| ID | Номер записи |
| COMPONENT1 | Первый компонент |
| COMPONENT2 | Второй компонент |
| K12 | Параметр бинарного взаимодействия k_{12} |

Таким образом авторами предложены и развиты: *методы* определения коэффициентов парожидкостного равновесия, энтальпии фаз и диапазон их применения. Разработан *пакет прикладных программ* точных термодинамических моделей (Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИФАК, АСОГ, Чао-Сидера, Грайсона–Стрида, уравнений состояния СРК и ПР) для различных систем (идеальных, регулярных или реальных) и различных условий (низком, высоком давлении и температуре), который может использоваться при расчётах процесса парожидкостного равновесия и ректификации; *методы и алгоритмы* (Гаусса–Ньютона и Левенберга–Маквардта) поиска *коэффициентов бинарного взаимодействия* для определения коэффициента активности многокомпонентной смеси в мо-

делях Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК при наличии экспериментальных данных парожидкостного равновесия бинарных пар. Это позволяет использовать точные модели расчёта коэффициентов активности при отсутствии (в банке данных) коэффициентов бинарного взаимодействия, но наличии экспериментальных данных парожидкостного равновесия бинарной пары. Метод Левенберга–Маквардта при определении параметров бинарного взаимодействия более предпочтителен в сравнении с методом Гаусса–Ньютона из-за его быстродействия и хорошей сходимости решения. При отсутствии экспериментальных данных фазового равновесия бинарных пар используются модели ЮНИФАК и АСОГ, которые требуют наличия параметров бинарного взаимодействия пар групп, что позволит определить зависимость $y_i^* = f(x_i)$. Обратная задача позволит найти коэффициенты бинарного взаимодействия по моделям Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК. При высоком давлении используются уравнения состояния СРК и ПР.

Создана и представлена общая *база данных* (THERMOBANK) по важным *физико-химическим свойствам* (для более чем 600 индивидуальных веществ) и другим параметрам термодинамических моделей, необходимых для моделирования и расчёта процесса ректификации. Эта база данных заменяет трудоёмкую рутинную (ручную) работу и играет роль “электронного справочника”, позволяющего использовать исходные данные в непрерывном автоматизированном режиме (online). При необходимости пользователь может обновить данные базы. База данных включает 16 таблиц с числом записей 4291.

Отличительными признаками методов, алгоритмов и их программного обеспечения, от разработанных ранее отечественными и зарубежными авторами, заключаются в единообразии языка программирования (Visual Basic.Net) и возможности сочетания его с более сложными программными комплексами.

ГЛАВА III

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОПИСАНИЯ, МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ ИХ РЕШЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ В ТАРЕЛЬЧАТЫХ КОЛОННАХ

Рассмотрим ректификационную колонну (рис. 3.1 и 3.2 а, б, в) с произвольным числом вводов питания, боковых отборов и промежуточных теплообменников, имеющую N тарелок и снабжённую кипятильником и дефлегматором.

Для построения математической модели процесса непрерывной многокомпонентной ректификации в тарельчатой колонне, необходимо принять следующие допущения:

- в колонне контактируют только две фазы – жидкость и пар;
- рассматривается стационарный режим процесса;
- в межтарельчатом пространстве пар движется в режиме идеального вытеснения;
- изменением кинетической и потенциальной энергий можно пренебречь;
- на тарелках колонны между паром и жидкостью протекает только процесс массопередачи;
- эффективность массопередачи многокомпонентных смесей на тарелке оценивается модифицированным КПД Мерффри:

$$\eta_{i,j} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}^*}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}^*}; \quad y_{i,j}^* = K_{i,j} x_{i,j}, \quad (3.1)$$

где y_{ij}^* – равновесный состав i -го компонента по паровой фазе на j -х тарелках; y_{ij} , y_{ij+1}

– состав паровой фазы i -го компонента на j -х и $(j+1)$ -х тарелках; $K_{i,j}$ – коэффициент фазового равновесия.

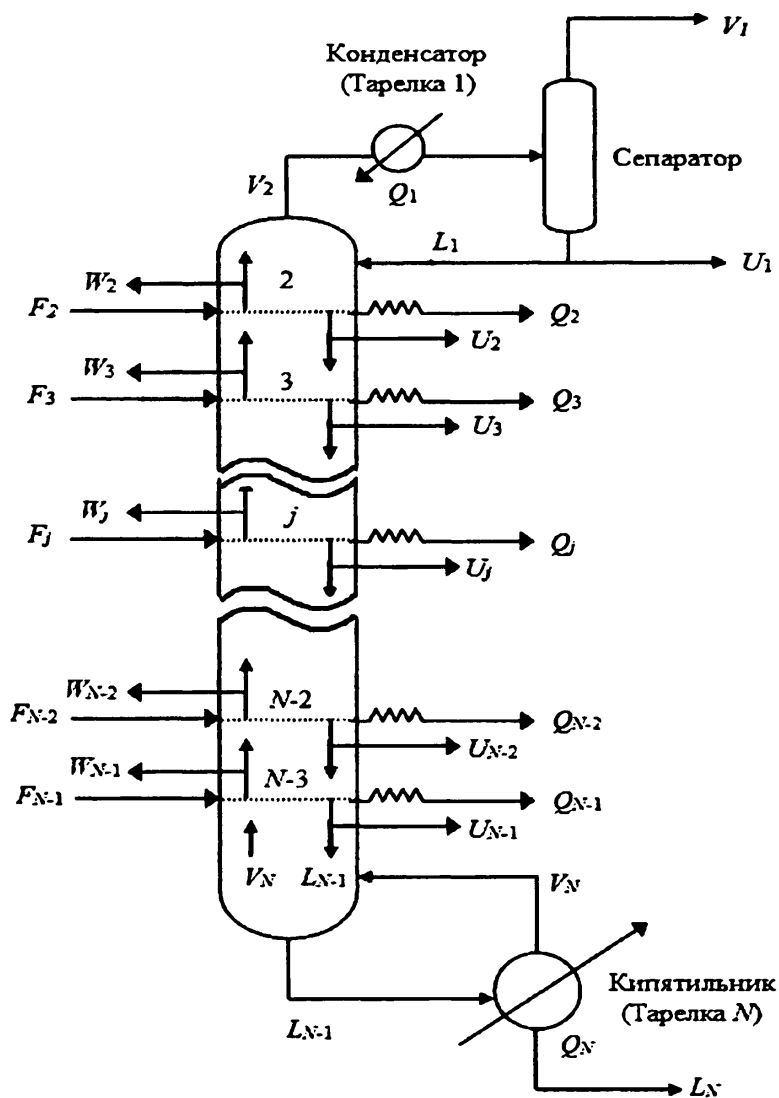


Рис. 3.1. Структурная схема парожидкостных и тепловых потоков в тарельчатой ректификационной колонне: F_j – поток в питании j -й тарелки; W_j – отбор потока пара с j -й тарелки; U_j – отбор потока жидкости с j -й тарелки; Q_j – количество тепла, отбираемого с j -й тарелки; L_1, L_N – поток флегмы в колонну, отбор кубового остатка соответственно; V_1 – отбор дистиллята в виде пара; U_1 – отбор дистиллята в виде жидкости

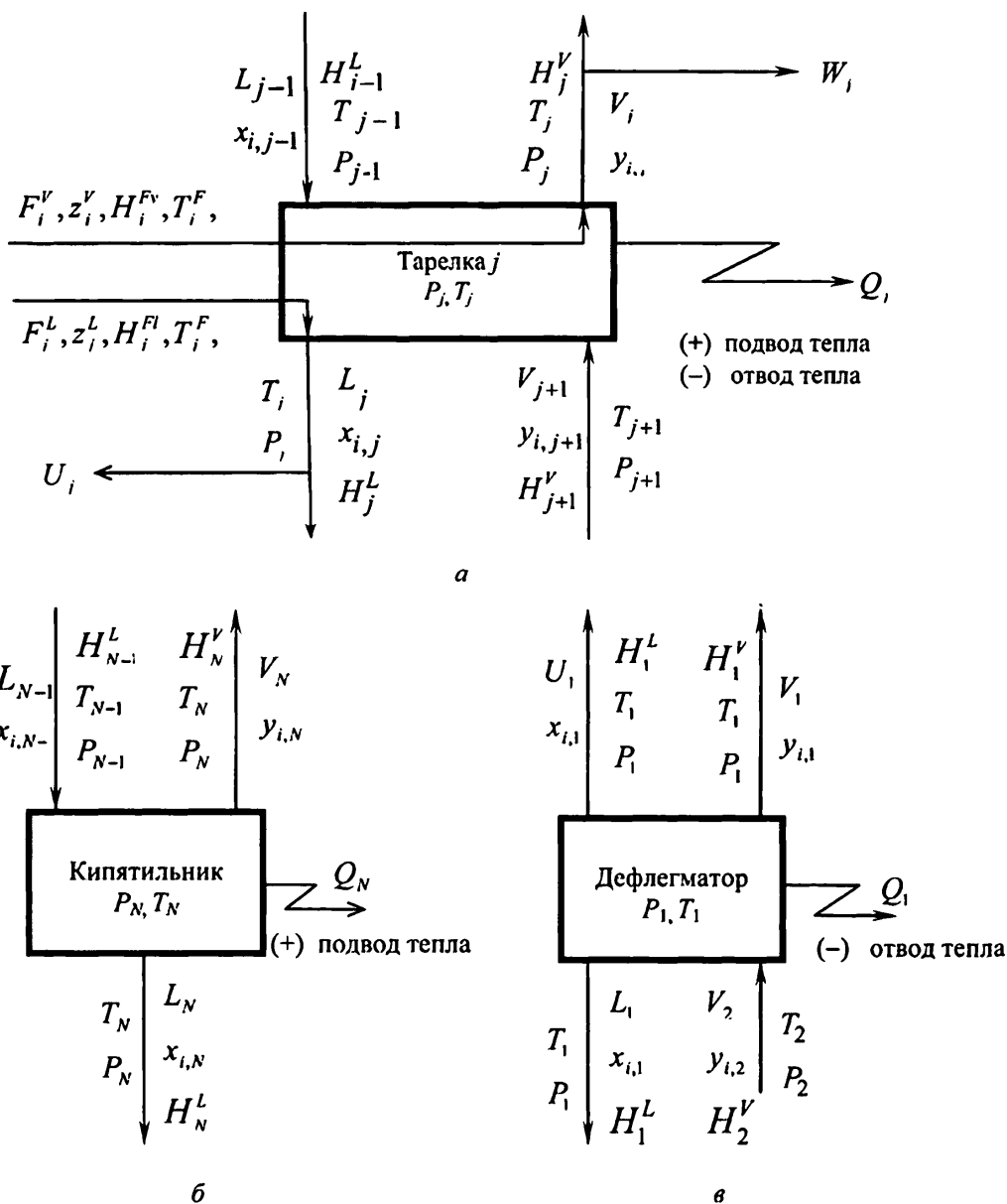


Рис. 3.2. Структурная схема парожидкостных и тепловых потоков обычной тарелки (а), кипятильника (б) и дефлегматора (в): $x_{i,j}, y_{i,j}$ – концентрация (состав) жидкости и пара соответственно; L_j, V_j – поток (расход) жидкости, покидающей j -ю тарелку и пара, поступающего соответственно на j -ю тарелку; H_j^L, H_j^V – энтальпии жидкости и пара на j -й тарелке соответственно; P_j^F, T_j^F – давление и температура в питании, соответствующей j -й тарелке; P_j, T_j – давление и температура на j -й тарелке

Обычно значения КПД принимаются на каждой тарелке для всех компонентов равными (на реальных тарелках они не равны) [3, 105], т.е.:

$$\eta_{1,j} = \eta_{2,j} = \dots = \eta_{C,j} = \eta_j. \quad (3.2)$$

Тогда можно составить систему уравнений (счёт идёт сверху вниз), описывающую процесс многокомпонентной ректификации. В связи с выбором переменных существуют два вида системы уравнений, описывающих процесс ректификации: $N(2C+3)$ и $N(2C+1)$ уравнений.

3.1. Математическое описание модели многокомпонентной ректификации системной $N(2C+3)$ уравнений MESH.

В соответствии с условными обозначениями рис. 3.1 и 3.2 запишем систему уравнений математической модели ректификационной колонны.

Уравнения покомпонентного материального баланса M_{ij} (C уравнений для каждой тарелки):

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j^L z_{i,j}^L + F_{j+1}^V z_{i,j+1}^V - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0, \quad (3.3)$$

где i – число компонента; j – номер тарелки; $z_{i,j}^L$, $z_{i,j}^V$ – составы жидкой и паровой фаз смеси в питании, поступающих на j -ю тарелку; F_j^L , F_j^V – количество питания в виде жидкости и пара, поступающие на j -ю тарелку; L , V , U , W , x , y – см. рис. 3.1 и 3.2.

Уравнения фазового равновесия E_{ij} (C уравнений для каждой тарелки):

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0, \quad (3.4)$$

где K_{ij} – константы парожидкостного равновесия i -го компонента на j -й тарелке.

С учётом КПД тарелки:

$$E_{i,j} = \begin{cases} \eta_j K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j} + (1 - \eta_j) y_{i,j+1} = 0, & (j < N) \\ \eta_j K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j} = 0. & (j = N) \end{cases} \quad (3.5)$$

Стехиометрические соотношения S_j (два уравнения для каждой тарелки):

Для жидкой фазы:

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0. \quad (3.6)$$

Для паровой фазы:

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0. \quad (3.7)$$

Уравнения теплового баланса H_j (одно уравнение для каждой тарелки):

$$H_j = L_{j-1} H_{j-1}^L + V_{j+1} H_{j+1}^V + F_j^L H_j^{Fl} + F_{j+1}^V H_{j+1}^{Fv} - (L_j + U_j) H_j^L - (V_j + W_j) H_j^V + Q_j = 0, \quad (3.8)$$

где H_j^{Fl} , H_j^{Fv} – энтальпии жидкости и пара, поступающих на j -ю тарелку соответственно.

В уравнениях (3.1) – (3.8) $1 \leq i \leq C$; $1 \leq j \leq N$. При $j = 1$ (дефлегматор), $L_{j-1} = 0$. При $j = N$ (кипятильник), $V_{j+1} = 0$ и $F_{j+1}^V = 0$.

Уравнение общего материального баланса колонны преобразуется путем суммирования уравнений (3.3) от первой до j -й тарелки для всех компонентов в сочетании с уравнениями (3.6), (3.7) и $\sum_{j=1}^C z_{ij}^L = \sum_{j=1}^C z_{ij}^V = 1$:

$$L_j = V_{j+1} + F_{j+1}^V + \sum_{m=1}^j (F_m^L + F_m^V - W_m - U_m) - V_1, \quad (1 \leq j \leq N-1). \quad (3.9)$$

Уравнения (3.3) – (3.8) составляют систему $N(2C+3)$ уравнений MESII (по первым буквам уравнений (3.3) – (3.8)). Значения переменных и их число в этой системе уравнений приведены в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Список переменных в системе уравнений $N(2C+3)$

| Переменные | Значения переменных | Число переменных |
|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| L_j, V_j | Потоки жидкости и пара | $2 \times N$ |
| T_j | Температура на каждой тарелке | N |
| $x_{i,j}, y_{i,j}$ | Состав жидкой и паровой фаз | $2 \times N \times C$ |
| P_j | Давление на каждой тарелке | N |
| $F_j (F_j^L, F_j^V)$ | Питание на каждую тарелку | N |
| P_j^F | Давление питания | N |
| T_j^F | Температура питания | N |
| $z_{i,j} (z_{i,j}^L, z_{i,j}^V)$ | Состав питания | $N \times C$ |
| U_j, W_j | Боковые отборы (жидкостной и паровой) | $2 \times N$ |
| Q_j | Подвод или отвод тепла | N |
| Сумма числа переменных | | $N \times (3C+10)$ |

3.2. Математическое описание модели многокомпонентной ректификации системой $N(2C+1)$ уравнений MESH

Уравнения покомпонентного материального баланса (С уравнений для каждой тарелки):

$$M_{i,j} = l_{i,j-1} + v_{i,j+1} + F_j^L z_{i,j}^L + F_{j+1}^V z_{i,j+1}^V - R_j^L l_{i,j} - R_j^V v_{i,j} = 0. \quad (3.10)$$

где $l_{i,j}$, $v_{i,j}$ – покомпонентные потоки жидкости ($L_j x_{i,j}$) и пара ($V_j y_{i,j}$) соответственно;

R_j^L , R_j^V – боковые отборы жидкости и пара соответственно: $R_j^L = 1 + \frac{U_j}{L_j}$;

$$R_j^V = 1 + \frac{W_j}{V_j}.$$

Уравнения фазового равновесия (С уравнений для каждой тарелки):

$$E_{i,j} = K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j} = 0. \quad (3.11)$$

С учётом КПД тарелки:

$$E_{i,j} = \begin{cases} \eta_j K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j} + (1 - \eta_j) v_{i,j+1} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C v_{k,j+1}} = 0, & (j < N) \\ \eta_j K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j}. & (j = N) \end{cases} \quad (3.12)$$

Уравнения теплового баланса (для каждой тарелки одно уравнение):

$$H_j = H_{j-1}^L \sum_{i=1}^C l_{i,j-1} + H_{j+1}^V \sum_{i=1}^C v_{i,j-1} + F_j^L H_j^{Fl} + F_{j+1}^V H_{j+1}^{Fv} - R_j^L H_j^L \sum_{i=1}^C l_{i,j} - R_j^V H_j^V \sum_{i=1}^C v_{i,j} + Q_j = 0. \quad (3.13)$$

Дополнительные уравнения:

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j}; \quad V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j}; \quad x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j}; \quad y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j}. \quad (3.14)$$

В уравнениях (3.10) – (3.14) $1 \leq i \leq C$; $1 \leq j \leq N$. При $j = 1$ (дефлегматор), $l_{i,j-1} = 0$, $R_j^V = 1$. При $j = N$ (кипятильник), $v_{i,j+1} = 0$ и $F_{j+1}^V = 0$.

В уравнениях (3.1) – (3.12) величины $K_{i,j}$, H_j^L , H_j^V (глава 2) приведены ниже:

$$\begin{aligned} K_{i,j} &= K_{i,j}(T_j, P_j, X_j, Y_j), \\ H_j^L &= H_j^L(T_j, P_j, X_j), \\ H_j^V &= H_j^V(T_j, P_j, Y_j), \end{aligned} \quad (3.15)$$

где

$$X_j = (x_{1,j}, x_{2,j}, \dots, x_{C,j}); \quad Y_j = (y_{1,j}, y_{2,j}, \dots, y_{C,j}).$$

Уравнения (3.10)-(3.14) составляют систему $N(2C+1)$ уравнений MESH. Переменные этой системы уравнений приведены в табл. 3.2.

Табл. 3.2 Список переменных в системе уравнений $N(2C+1)$

| Переменные | Значения переменных | Число переменных |
|----------------------------------|--|-----------------------|
| T_j | Температура на каждой тарелке | N |
| $l_{i,j}, v_{i,j}$ | Покомпонентные потоки жидкой и паровой фаз | $2 \times N \times C$ |
| P_j | Давление на каждой тарелке | N |
| $F_j (F_j^L, F_j^V)$ | Питание на каждую тарелку | N |
| P_j^F | Давление питания | N |
| T_j^F | Температура питания | N |
| $z_{i,j} (z_{i,j}^L, z_{i,j}^V)$ | Состав питания | $N \times C$ |
| R_j^L, R_j^V | Боковые отборы | $2 \times N$ |
| Q_j | Подвод или отвод тепла | N |
| Сумма числа переменных | | $N \times (3C+8)$ |

3.3. Выбор исходных данных

Для решения задачи расчёта процесса многокомпонентной ректификации необходимо определить число некоторых переменных (число степеней свободы). Число степеней свободы определяется путём разности между общим числом переменных – $N(3C+10)$ и числом независимых переменных для системы уравнений $N(2C+3)$.

Таким образом число степеней свободы будет равно $N(C+7)$ для систем $N(2C+3)$ и $N(2C+1)$.

Обычно при расчёте процесса ректификации заданы следующие исходные данные:

- число тарелок N ;
- полное условие питания смеси: $F_j (F_j^L, F_j^V)$, P_j , T_j ; $z_{i,j} (z_{i,j}^L, z_{i,j}^V)$;
- места ввода питания;
- подвод (или отвод) промежуточного тепла Q_j ($1 \leq j \leq N$).

В этом случае можно определить значение и число независимых переменных:

Табл. 3.3 Список переменных при расчёте процесса ректификации

| Переменные | Значения переменных | Число переменных |
|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| L_j, V_j | Потоки жидкости и пара | $2 \times N$ |
| T_j | Температура на каждой тарелке | N |
| $x_{i,j}, y_{i,j}$ | Составы паровой и жидкой фаз | $2 \times N \times C$ |
| Сумма числа независимых переменных | | $N \times (2C + 3)$ |

Во многих случаях значения отвода Q_1 и подвода тепла Q_N неизвестно. Вместо значений Q_1 и Q_N вводятся:

- потоки дистиллята V_1 , кубового продукта L_N ;
- мольная доля определенного компонента в дистилляте $y_{i,1}$ или кубовом продукте $x_{i,N}$;
- частный поток определенного компонента в дистилляте $v_{i,1}$ или кубовом продукте $l_{i,N}$;

- флегмовое число $R_D = \frac{L_1}{V_1 + U_1}$, число кубового рефлюкса $R_B = \frac{V_N}{L_N}$;
- температура конденсатора T_1 или куба T_N .

3.4. Основные методы моделирования и расчёта многокомпонентной ректификации

В принципе система нелинейных алгебраических уравнений MESH решается итерационным методом. Алгоритм решения системы нелинейных уравнений включает:

- выбор вычислительного метода решения;
- выбор порядка, в котором решаются уравнения.

В настоящее время существует два подхода для решения системы нелинейных уравнений: *последовательный* и *одновременный*. При последовательном подходе система уравнений разделяется на некоторые подгруппы и затем они решаются последовательно. При одновременном подходе все уравнения системы решаются одновременно. Схема классификации подходов к решению системы уравнений MESH показана на рис. 3.3.

3.4.1. Последовательное решение системы уравнений MESH

По этому методу система уравнений разделяется на подгруппы и они решаются последовательно. Уравнение материального баланса решается для нахождения профиля состава жидкой фазы. Коррекция потока паровой фазы и температуры проводится одновременно или отдельно в зависимости от конкретного метода решения.

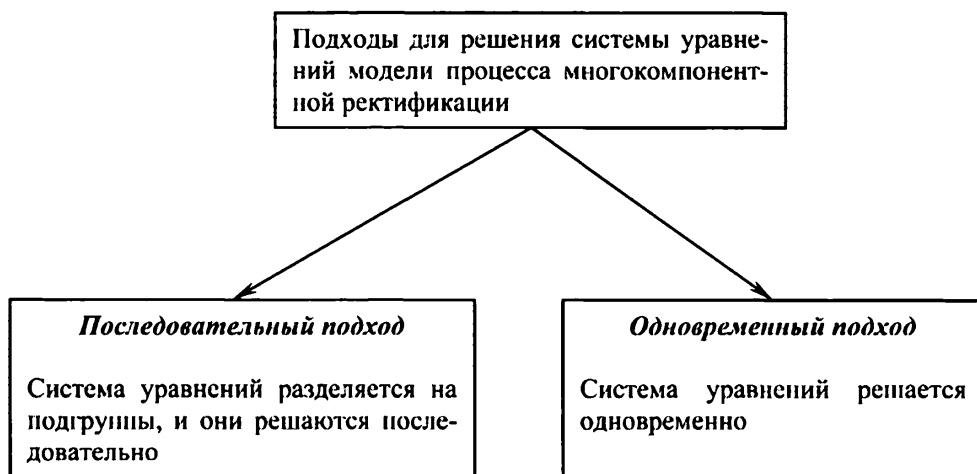


Рис.3.3. Классификация подходов для решения системы уравнений MESH

Последовательный метод состоит из следующих главных шагов:

- выбор независимых переменных;
- разделение системы уравнений MESH на подгруппы;
- связь между переменными и уравнениями;
- порядок решения.

Рассмотрим каждый из этих шагов.

Выбор независимых переменных очень важен, так как при этом снижается сложность задачи. В общем случае по независимым переменным выбирается профиль состава жидкой фазы x_{ij} . Однако можно выбрать парциальный жидкий поток l_{ij} или стриппинг-фактор $S_{i,j} = K_{i,j} \frac{V_j}{L_j}$ как независимые переменные.

Разделение системы уравнений MESH на подгруппы

На этом шаге система уравнений MESH разделяется на подгруппы, которые можно решить независимо. Существует два метода разделения системы уравнений: на три и две подгруппы.

По первому методу система разделяется на три подгруппы:

- уравнения материального баланса с учетом уравнений фазового равновесия;
- уравнения стехиометрических соотношений;
- уравнение теплового баланса.

По второму методу система разделяется на две подгруппы:

- уравнения материального баланса и уравнения фазового равновесия;
- уравнения теплового баланса и стехиометрические соотношения.

Полученные подгруппы уравнений решаются последовательно. Схема разделения системы уравнений на подгруппы и порядок их решения проиллюстрирован на рис. 3.4.

Связь между переменными и уравнениями системы MESH

Этот шаг (рис. 3.5) проводят для того, чтобы каждая подгруппа имела одно основное независимое переменное, а другие – побочные. При решении уравнений каждой подгруппы корректируется значение основного независимого переменного после инициализации побочных переменных.

Порядок решения

В последовательном подходе уравнение материального баланса всегда решается для получения профиля состава жидкой фазы (или парциального потока жидкой фазы). Состав фаз, полученный решением уравнений стехиометрических соотношений, необходимо нормализовать для расчета энтальпии по уравнениям теплового баланса.

3.4.2. Одновременное решение системы уравнений MESH

В отличие от последовательного подхода при одновременном методе все уравнения системы уравнений MESH решаются одновременно.

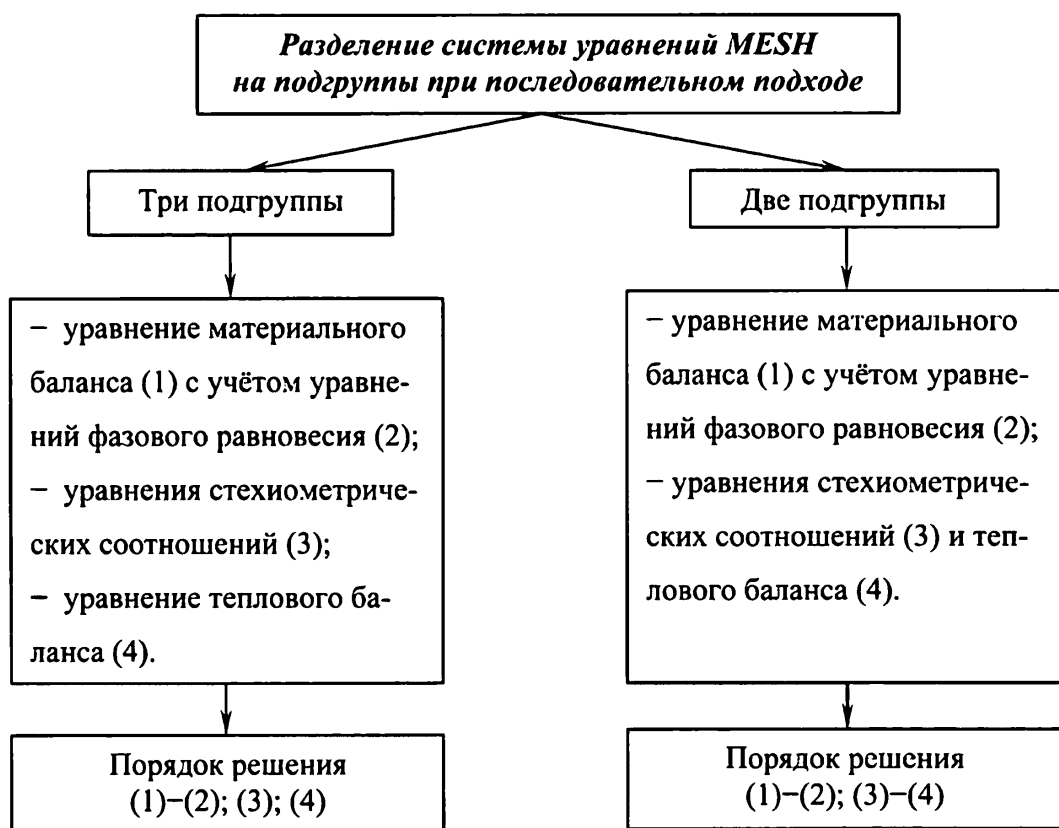


Рис. 3.4. Схема разделение системы на подгруппы и порядок их решения

По этому методу необходимо выполнить *три этапа*:

- выбор независимых переменных;
- группировка уравнений;
- выбор численного метода решения.

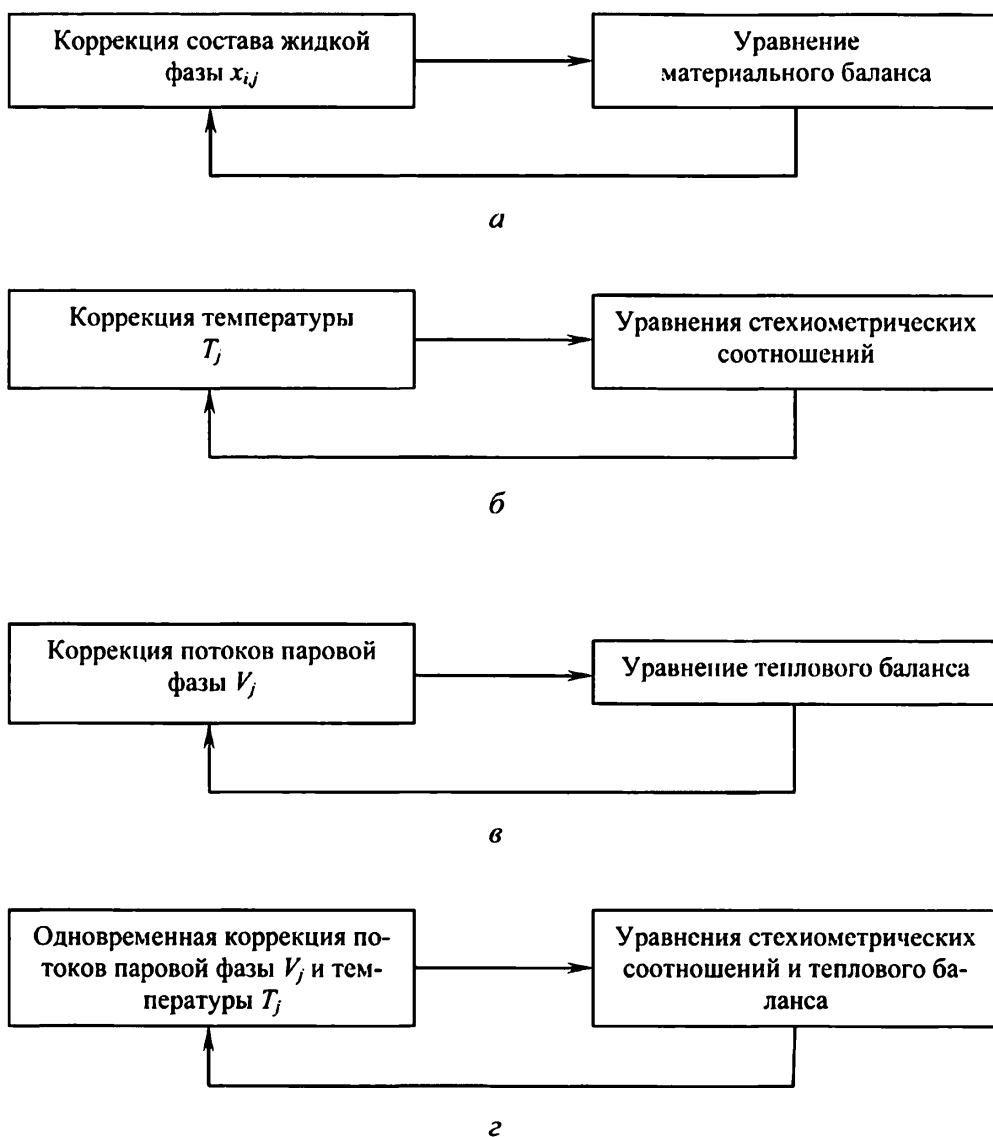


Рис. 3.5. Связь между переменными и уравнениями (а, б, в, г) при последовательных подходах к решению системы уравнений MESH

Выбор независимых переменных проводят для снижения сложности задачи. На практике независимыми переменными широко используются температура T_j , парциальные потоки жидкой l_{ij} и паровой v_{ij} фаз.

Группировка уравнений

Так как по этому методу все уравнения корректируются одновременно, то нет необходимости рассматривать связь между переменными и уравнениями MESH. Нафтали и Сандхолм [50] предложили сгруппировать уравнения по тарелкам. Гольстейн и Станфилд [94] группируют уравнения по компонентам. *Метод группировки уравнений по тарелкам* используется для колонн с большим количеством тарелок и несколькими компонентами, а *второй метод – с несколькими тарелками и большим количеством компонентов*. На практике наиболее широко используется метод Нафтали и Сандхолма.

Выбор численного метода решения

Обычно решение системы уравнений MESH проводят с помощью метода Ньютона–Рафсона. Однако при этом на каждой итерации необходимо рассчитывать Якобиан и его обратную матрицу. На это тратится значительное время. Поэтому некоторые модификации метода Ньютона – Рафсона используются для прямого обновления обратной матрицы Якоби, например, метод Бройдена [95]. На рис 3.6. показана схема одновременного решения системы уравнений MESH.

3.4.3. Преимущества и недостатки разных подходов к решению системы уравнений MESH

Исторически алгоритмы, основанные на последовательном подходе, появились раньше одновременных. Их преимуществом является то, что не требовалось большой памяти, а время расчёта мало.



Рис. 3.6. Схема одновременного решения системы уравнений MESH

Однако из-за того, что независимые переменные корректировались последовательно, то коэффициенты равновесия и энтальпии рассчитывались с помощью предыдущего значения состава паровой и жидкой фаз. Это могло вызвать колебания системы уравнений, и даже её несходимость для сильно неидеальных систем. Для преодоления этого недостатка можно применить двухконтурный метод расчета (см. раздел 3.8).

Одновременный подход по сравнению с последовательным может обеспечить сходимость для сильно неидеальной системы (главный недостаток последовательного подхода). Однако тогда появляется новая проблема одновременного подхода – сходимость достигается только при довольно хорошем начальном значении переменных. В этом случае необходимо пользоваться методом гомотопии (см. раздел 3.9).

В данной работе, с целью создания общего алгоритма решения системы уравнений MESH были использованы популярные методы, относящиеся к трём группам численных методов:

Разрывные методы (Tearing method):

- трехдиагональной матрицы (Bubble-Point method);
- 2N-Ньютона (2N-Newton method);
- двух циклов (Inside-Out method);

Методы одновременной коррекции (Ньютона–Рафсона и его модификации);

Метод гомотопии (Homotopy continuation method) для сложных задач.

3.5. Метод и алгоритм решения трёхдиагональной матрицы

Идеей этого метода является разделение системы уравнений MESH на три группы:

- *первая группа* состоит из уравнений покомпонентного материального баланса (3.3) в сочетании с уравнениями фазового равновесия (3.4);
- *вторая группа* состоит из уравнений стехиометрических соотношений (3.7);
- *третья группа* состоит из уравнений теплового баланса (3.8).

Эти уравнения решаются последовательно по группам итерационным методом. Независимыми переменными являются состав жидкой фазы $x_{i,j}$, температура T_j и поток паровой фазы V_j .

При применении этого метода исходными данными являются: $F_j, z_{i,j}, T_j^F, P_j^F, P_j, U_j, W_j, V_1, L_1$, все тепловые потоки Q_j , за исключением Q_1, Q_N . Алгоритм решения осуществляется по методу независимого

определения концентраций (Wang и Henke [47]) с помощью трёхдиагональной матрицы и состоит из выполнения следующих процедур (шаги).

1) *Расчёт состава фаз и энтальпии питаний*

Для каждого питания имеются их количество F_j , состав $z_{i,j}$ при давлении P_j^F и температуре T_j^F . Необходимо определить количество паровой и жидкой фаз питания F_j^V , F_j^L соответственно, их концентрации $z_{i,j}^V$, $z_{i,j}^L$ и энтальпии паровой H_j^{Fv} и жидкой H_j^{Fl} фаз. Для этого используется расчёт парожидкостного равновесия (см. раздел 3.11).

2) *Задание начальных профилей температуры и потока паровой фазы*

Начальный профиль температур задаётся линейной интерполяцией между предполагаемыми температурами верхней и нижней частей ректификационной колонны:

$$\Delta T = \frac{T_{\text{низ}} - T_{\text{верх}}}{N - 1}; \quad T_1 = T_{\text{верх}}; \quad T_j = T_{j-1} + \Delta T; \quad (2 \leq j \leq N).$$

где $T_{\text{верх}}$, $T_{\text{низ}}$ – температуры верха и низа колонны, заданные пользователем или по процедуре инициализации (см. раздел 3.12).

Начальный профиль потока паровой фазы вычисляется из предположения постоянства мольных расходов по пару и жидкости (эквимольный массообмен):

$$V_2 = V_1 + (L_1 + U_1); \quad V_{j+1} = V_j - F_j^V + W_j - W_{j+1}; \quad (2 \leq j \leq N - 1).$$

3) *Расчёт состава жидкой фазы $x_{i,j}$*

Состав жидкой фазы на каждой тарелке колонны получается путём решения уравнения (3.3), в котором состав пара $y_{i,j}$ и поток жидкости L_{j-1} заменены величинами правой части уравнений (3.4) и (3.9) соответствен-

но. Тогда уравнение для i -го компонента на j -й тарелке можно записать следующим образом:

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j} = D_j, \quad (1 \leq j \leq N), \quad (3.16)$$

где

$$A_j = L_{j-1} = V_j + F_j^V + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m^L + F_m^V - W_m - U_m) - V_1, \quad (2 \leq j \leq N); \quad (3.17)$$

$$B_j = - \left[V_{j+1} + F_{j+1}^V + \sum_{m=1}^j (F_m^L + F_m^V - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_{i,j} \right]; \quad (3.18)$$

$$C_j = V_{j+1} K_{i,j+1}, \quad (1 \leq j \leq N-1); \quad (3.19)$$

$$D_j = -F_j^L z_{i,j}^L - F_{j+1}^V z_{i,j+1}^V, \quad (1 \leq j \leq N). \quad (3.20)$$

Таким образом, для каждого i -го компонента, получается система линейных уравнений в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & & & & & & & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & & & & & & 0 \\ . & & . & . & . & & & & & . \\ . & & & . & . & . & & & & . \\ . & & & & . & . & . & & & . \\ . & & & & & . & . & . & & . \\ . & & & & & & . & . & . & . \\ . & & & & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & . & . & . & . & . & . & . & A_N & B_N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix}. \quad (3.21)$$

При решении этой системы уравнений методом Томаса (Приложение А), основанным на приведении её к диагональному виду путём элементарных преобразований по рекуррентным формулам, получим профиль концентрации жидкости по высоте колонны x_{ij} ($1 \leq j \leq N$). Такой процесс расчёта повторяется для каждого компонента.

4) Нормализация профиля концентрации жидкой фазы

Для удовлетворения условия $\sum_{i=1}^C x_{i,j} = 1$ ($j = 1, 2, \dots, N$) необходимо нормализовать состав жидкой фазы по формуле:

$$x_{i,j}^{(норм)} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{k=1}^C x_{k,j}}, \quad (1 \leq i \leq C; \quad 1 \leq j \leq N). \quad (3.22)$$

5) Расчёт профиля температуры и состава паровой фазы

Для расчёта новой температуры и состава паровой фазы можно использовать алгоритм расчёта точки кипения (см. раздел 3.11) на каждой тарелке при известных составах $x_{i,j}$ и давлении P_j жидкой фазы. Уравнение расчёта точки кипения для j -й тарелки определяется из уравнения (3.7) в сочетании с уравнением (3.4):

$$\sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = \sum_{i=1}^C K_{i,j} x_{i,j} - 1 = 0, \quad (1 \leq j \leq N). \quad (3.23)$$

6) Расчёт нового профиля парового потока

Значение парового потока V_2 (рис. 3.1) получено из уравнения общего материального баланса (3.9) для первой тарелки (конденсатора):

$$V_2 = V_1 + L_1 + U_1. \quad (3.24)$$

Заменяя потоки жидкости L_{j-1} и L_j в уравнении теплового баланса (3.8) выражением материального баланса (3.9), получим:

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j, \quad (j = 2 \div N-1); \quad (3.25)$$

где $\alpha_j = H_{j-1}^L - H_j^V$; $\beta_j = H_{j+1}^V - H_j^L$;

$$\gamma_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) + F_j^V - V_1 \right] (H_j^L - H_{j-1}^L) + F_{j+1}^V (H_j^L - H_{j+1}^{Fv}) + F_j^L (H_j^L - H_j^{Fl}) + W_j (H_j^V - H_j^L) - Q_j.$$

Тогда система уравнений (3.25) может быть записана в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} \beta_2 & 0 & . & . & . & . & . & 0 \\ \alpha_3 & \beta_3 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ 0 & \alpha_4 & \beta_4 & 0 & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & \alpha_{N-1} & \beta_{N-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_3 \\ V_4 \\ V_5 \\ . \\ . \\ . \\ V_{N-1} \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_2 - \alpha_2 V_2 \\ \gamma_3 \\ \gamma_4 \\ . \\ . \\ . \\ \gamma_{N-2} \\ \gamma_{N-1} \end{bmatrix}. \quad (3.26)$$

Отсюда

$$V_j = \frac{\gamma_{j-1} - \alpha_{j-1} V_{j-1}}{\beta_{j-1}}, \quad (3 \leq j \leq N). \quad (3.27)$$

7) Расчёт профиля потока жидкой фазы

Профиль жидкостного потока рассчитывается из уравнения общего материального баланса (3.9).

8) Проверка сходимости расчёта

Процедура сходимости расчёта заканчивается при условии:

$$\tau = \frac{\sum_{j=1}^N \left[T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)} \right]^2}{N} \leq 0,01, \quad (3.28)$$

где $T_j^{(k)}$, $T_j^{(k-1)}$ – значения температуры на j -й тарелке k -й и $(k-1)$ -й итераций соответственно; N – число тарелок колонны.

Если условие (3.28) выполняется, то расчёт переходит к следующему шагу, в противном случае процедура повторяется с шага 3.

9) Расчёт отвода и подвода тепла Q_I и Q_N

После того, как сходимость расчета выполнится, рассчитывается отвод или подвод тепла по формулам:

$$Q_1 = [V_1 H_1^V + (L_1 + U_1) H_1^L] - V_2 H_2^V, \quad (3.29)$$

$$Q_N = - \sum_{j=1}^N (F_j^V H_j^{Fv} + F_j^L H_j^{Fl} - U_j H_j^L - W_j H_j^V) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j + V_1 H_1^V + L_N H_N^L. \quad (3.30)$$

На рис. 3.7 приведена блок-схема алгоритма метода независимого определения концентраций с использованием трёхдиагональной матрицы для расчёта процесса ректификации многокомпонентных систем.

При расчёте ректификационных колонн с учётом эффективности тарелок – КПД Мерфи (3.1) матрица коэффициентов системы уравнений материального баланса имеет ненулевые элементы выше или ниже главной диагонали (в зависимости от направления нумерации тарелок – сверху вниз или снизу вверх), т.е. треугольную форму.

Действительно, при этом состав паровой фазы на j -й тарелке можно выразить как функцию состава жидкости на данной и нижерасположенной тарелках колонны. Уравнение (3.5) переписывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} y_{i,j} &= (1 - \eta_j) y_{i,j+1} + \eta_j K_{i,j} x_{i,j} = (1 - \eta_j) [(1 - \eta_{j+1}) y_{i,j+2} + \eta_{j+1} K_{i,j+1} x_{i,j+1}] + \\ &+ \eta_j K_{i,j} x_{i,j} = (1 - \eta_j) (1 - \eta_{j+1}) y_{i,j+2} + (1 - \eta_j) \eta_{j+1} K_{i,j+1} x_{i,j+1} + \eta_j K_{i,j} x_{i,j} = \dots \\ &= \prod_{k=j}^{N-1} (1 - \eta_k) y_{i,N} + \prod_{k=j}^{N-2} (1 - \eta_k) \eta_{N-1} K_{i,N-1} x_{i,N-1} + \dots + \eta_j K_{i,j} x_{i,j} = \\ &= \prod_{k=j}^{N-1} (1 - \eta_k) \eta_N K_{i,N} x_{i,N} + \prod_{k=j}^{N-2} (1 - \eta_k) \eta_{N-1} K_{i,N-1} x_{i,N-1} + \dots + \eta_j K_{i,j} x_{i,j} = \\ &= \eta_j K_{i,j} x_{i,j} + \sum_{m=j}^{N-1} \left\{ \left[\prod_{k=j}^m (1 - \eta_k) \right] \eta_{m+1} K_{i,m+1} x_{i,m+1} \right\}, \\ &(j < N); \quad y_{i,N} = \eta_N K_{i,N} x_{i,N} \end{aligned} \quad (3.31)$$

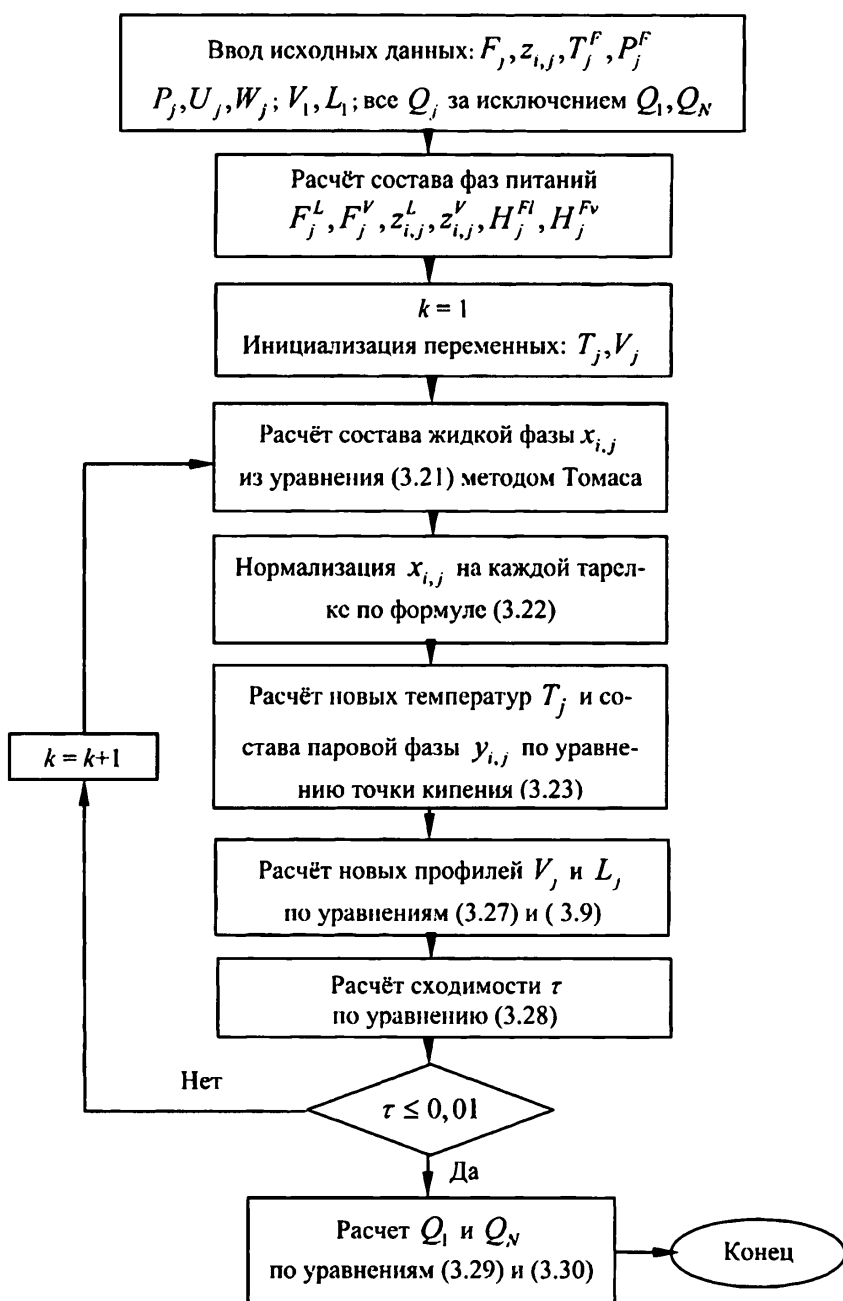


Рис. 3.7. Блок-схема алгоритма расчёта процесса ректификации по методу независимого определения концентраций

Заменяя состав паровой фазы y_{ij} величиной (3.31) в уравнении (3.3), получаем систему уравнений в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} & A_{1,3} & \cdot & A_{1,N-1} & A_{1,N} \\ A_{2,1} & A_{2,2} & A_{2,3} & \cdot & A_{2,N-1} & A_{2,N} \\ 0 & A_{3,2} & A_{3,3} & \cdot & A_{3,N-1} & A_{3,N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & A_{N-1,N-2} & A_{N-1,N-1} & A_{N-1,N} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{N,N-1} & A_{N,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \dots \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \dots \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix}, \quad (3.32)$$

где

$$A_{j,j-1} = L_{j-1}; \quad A_{j,j} = -\left[(V_j + W_j)\eta_j K_{i,j} + (L_j + U_j)\right];$$

$$A_{j,j+1} = -\left[(V_j + W_j)(1 - \eta_j) - V_{j+1}\right]\eta_{j+1}K_{i,j+1};$$

$$A_{j,j+m} = -\left[(V_j + W_j)(1 - \eta_j) - V_{j+1}\right]\eta_{j+m}K_{i,j+m} \prod_{k=j+1}^{j+m-1} (1 - \eta_k);$$

$$D_j = -F_j^L z_{i,j}^L - F_{j+1}^V z_{i,j+1}^V; \quad 1 \leq j \leq N; \quad 2 \leq m \leq N - j.$$

Эту систему уравнений можно решить с помощью метода исключения недиагональных элементов матрицы, расчетные формулы которых приведены ниже:

$$g_j = \frac{D_j}{A_{j,j}}; \quad h_j = \frac{A_{j+1,j}}{A_{j,j}}; \quad 1 \leq j \leq N-1; \quad (3.33)$$

$$A_{1,m}^* = A_{1,m}; \quad D_j^* = D_j; \quad A_{j+1,m}^* = A_{j+1,m} - A_{j,m}h_j; \quad D_{j+1}^* = D_{j+1} - A_{j+1,j}g_j, \quad (3.34)$$

где $j+1 \leq m \leq N-1$.

Звездочкой обозначены вновь вычисленные значения элементов матрицы (3.32), которая преобразуется к следующему виду:

$$\begin{bmatrix} A_{1,1}^* & A_{1,2}^* & A_{1,3}^* & \cdot & A_{1,N-1}^* & A_{1,N}^* \\ 0 & A_{2,2}^* & A_{2,3}^* & \cdot & A_{2,N-1}^* & A_{2,N}^* \\ 0 & 0 & A_{3,3}^* & \cdot & A_{3,N-1}^* & A_{3,N}^* \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{N-1,N-1}^* & A_{N-1,N}^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{N,N}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \dots \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1^* \\ D_2^* \\ D_3^* \\ \dots \\ D_{N-1}^* \\ D_N^* \end{bmatrix}.$$

Эта система уравнений решается по формулам:

$$x_{i,N} = \frac{D_N^*}{A_{N,N}^*}; \quad x_{i,j} = \frac{D_j^* - \sum_{k=j+1}^N A_{j,k}^* x_{i,k}}{A_{j,j}^*}. \quad (3.35)$$

Другие шаги рассчитываются подобно как и в случае $\eta_j=1$. По сравнению с методом трёхдиагональной матрицы в случае $\eta_j < 1$ требуется большой объём памяти для размещения элементов матрицы. Так, если $\eta_j=1$ число ненулевых элементов равно $3N-2$, а в случае $\eta_j < 1$ имеем $0,5N^2 + 1,5N - 1$ (где N – число тарелок). Однако оказывается, что без существенной потери точности можно пренебречь частью недиагональных элементов ввиду их малой величины. Действительно, как следует из уравнения (3.32) каждый последующий элемент строки (правей третьего) меньше предыдущего в $(1-\eta_j)$ раз. Опыт показывает, что при $\eta_j > 0,7$ расчёты можно производить с меньшим количеством элементов в строке, практически не снижая точности – не более 15 элементов [105].

Метод трёхдиагональной матрицы малоэффективен при расчете ширококипящих и сильно неидеальных систем разделения. Возможно появление колебательности в решении и даже отсутствие сходимости решения системы уравнений. Кроме того, обязательно в состав исходных данных входят значения V_1 (или L_N) и L_1 (или флегмовое число).

3.6. Метод 2N-Ньютона и алгоритм его решения

По методу 2N-Ньютона систему уравнений MESII разделяют на две группы:

- *Первая группа* состоит из уравнений материального баланса и парожидкостного равновесия;
- *Вторая группа* состоит из уравнений стехиометрических соотношений и теплового баланса;

При этом независимыми переменными считаются поток паровой фазы V_j и температура T_j на тарелках колонны, а они одновременно корректируются методом Ньютона-Рафсона. Этот метод может использоваться для ширококипящих систем.

Алгоритм метода 2N-Ньютона состоит из следующих 5 шагов.

1) *Расчёт профилей состава жидкой и паровой фаз*

Состав жидкой фазы на каждой тарелке рассчитывается по уравнению покомпонентного баланса, как и в алгоритме *независимого определения концентраций* с помощью метода трёхдиагональной матрицы. После этого определяются состав паровой фазы y_{ij} по уравнению фазового (3.4) равновесия и коэффициенты парожидкостного равновесия K_{ij} . Для улучшения соответствия между y_{ij} и K_{ij} процедура расчёта повторяется 3 раза.

2) *Расчёт профилей потока пара и температуры*

Профили потока паровой фазы V_j и температуры T_j получаются при решении системы уравнений теплового баланса и уравнения, полученного из разности уравнений (3.6) и (3.7):

$$v_j(V, T) = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - \sum_{i=1}^C x_{i,j} = 0, \quad (1 \leq j \leq N). \quad (3.36)$$

Следует обратить внимание на то, что в этом уравнении составы фаз x_{ij} и u_{ij} нормализовать не обязательно. Для обеспечения сходимости уравнения теплового баланса (3.8) нормализуется по формуле:

$$u_j(V,T)=1-\frac{(L_j+U_j)H_j^L+(V_j+W_j)H_j^V}{L_{j-1}H_{j-1}^L+V_{j+1}H_{j+1}^V+F_j^LH_j^{Fl}+F_{j+1}^VH_{j+1}^{Fv}+Q_j}=0, \tag{3.37}$$

$$(1\leq j\leq N).$$

Обычно при расчёте процесса ректификации тепловые нагрузки кипятильника и конденсатора не заданы, поэтому уравнения теплового баланса для кипятильника и конденсатора заменены на альтернативные уравнения, приведенные в табл. 3.4.

Табл. 3.4. Альтернативные уравнения в алгоритме метода 2N-Ньютона

| Заданные параметры | Уравнения для u_1 | Уравнения для u_N |
|--|--|---|
| $\frac{L_1}{V_1+U_1}$ или $\frac{V_N}{L_N}$ | $\sum_{i=1}^C l_{i,1}-\left(\frac{L_1}{V_1+U_1}\right)\left(\sum_{i=1}^C v_{i,1}+U_1\right)=0$ | $\sum_{i=1}^C v_{i,N}-\left(\frac{V_N}{L_N}\right)\sum_{i=1}^C l_{i,N}=0$ |
| V_1 или L_N | $\sum_{i=1}^C v_{i,1}-V_1=0$ | $\sum_{i=1}^C l_{i,N}-L_N=0$ |

Полученная система $2N$ алгебраических нелинейных уравнений решается методом Ньютона–Рафсона или его модификацией (например, методом Бroyдена), отсюда метод называется “2N-Ньютон ” [49]:

$$\begin{cases} V_j^{(r+1)}=V_j^{(r)}+s\Delta V_j^{(r)} \\ T_j^{(r+1)}=T_j^{(r)}+s\Delta T_j^{(r)} \end{cases}, \quad (1\leq j\leq N). \tag{3.38}$$

Здесь s – демпфирующий фактор, а $\Delta V_j, \Delta T_j$ получены при решении системы уравнений:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial V_1} & \dots & \frac{\partial u_1}{\partial V_N} & \frac{\partial u_1}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial u_1}{\partial T_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial u_N}{\partial V_1} & \dots & \frac{\partial u_N}{\partial V_N} & \frac{\partial u_N}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial u_N}{\partial T_N} \\ \frac{\partial v_1}{\partial V_1} & \dots & \frac{\partial v_1}{\partial V_N} & \frac{\partial v_1}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial v_1}{\partial T_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial v_N}{\partial V_1} & \dots & \frac{\partial v_N}{\partial V_N} & \frac{\partial v_N}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial v_N}{\partial T_N} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta V_1 \\ \dots \\ \Delta V_N \\ \Delta T_1 \\ \dots \\ \Delta T_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -u_1 \\ \dots \\ -u_N \\ -v_1 \\ \dots \\ -v_N \end{bmatrix}. \quad (3.39)$$

или

$$J \times \Delta X = -F,$$

где J – Якобиан с размером $2N \times 2N$ вектора функций F , полученный численным методом; $F = (u_1, u_2, \dots, u_N, v_1, v_2, \dots, v_N)$; $\Delta X = (\Delta V_1, \Delta V_2, \dots, \Delta V_N, \Delta T_1, \Delta T_2, \dots, \Delta T_N)$ – вектор поправки к переменным.

При расчёте Якобиана необходимо решить уравнения общего, покомпонентного материального балансов и фазового равновесия. Действительно, изменение температуры влияет на коэффициент фазового равновесия K_{ij} , т.е. на покомпонентный поток и, следовательно, на общий поток фаз. Блок-схема алгоритма расчёта Якобиана для метода 2N-Ньютона изображена на рис. 3.8.

Условие сходимости при решении системы (3.36) – (3.37) (v_j, u_j) с помощью метода Ньюна–Рафсона:

$$\frac{\sum_{j=1}^N \left[\left(u_j^{r+1} \right)^2 + \left(v_j^{r+1} \right)^2 \right]}{2N} \leq \varepsilon. \quad (3.40)$$

Допустимая степень точности $\varepsilon = 10^{-10}$.

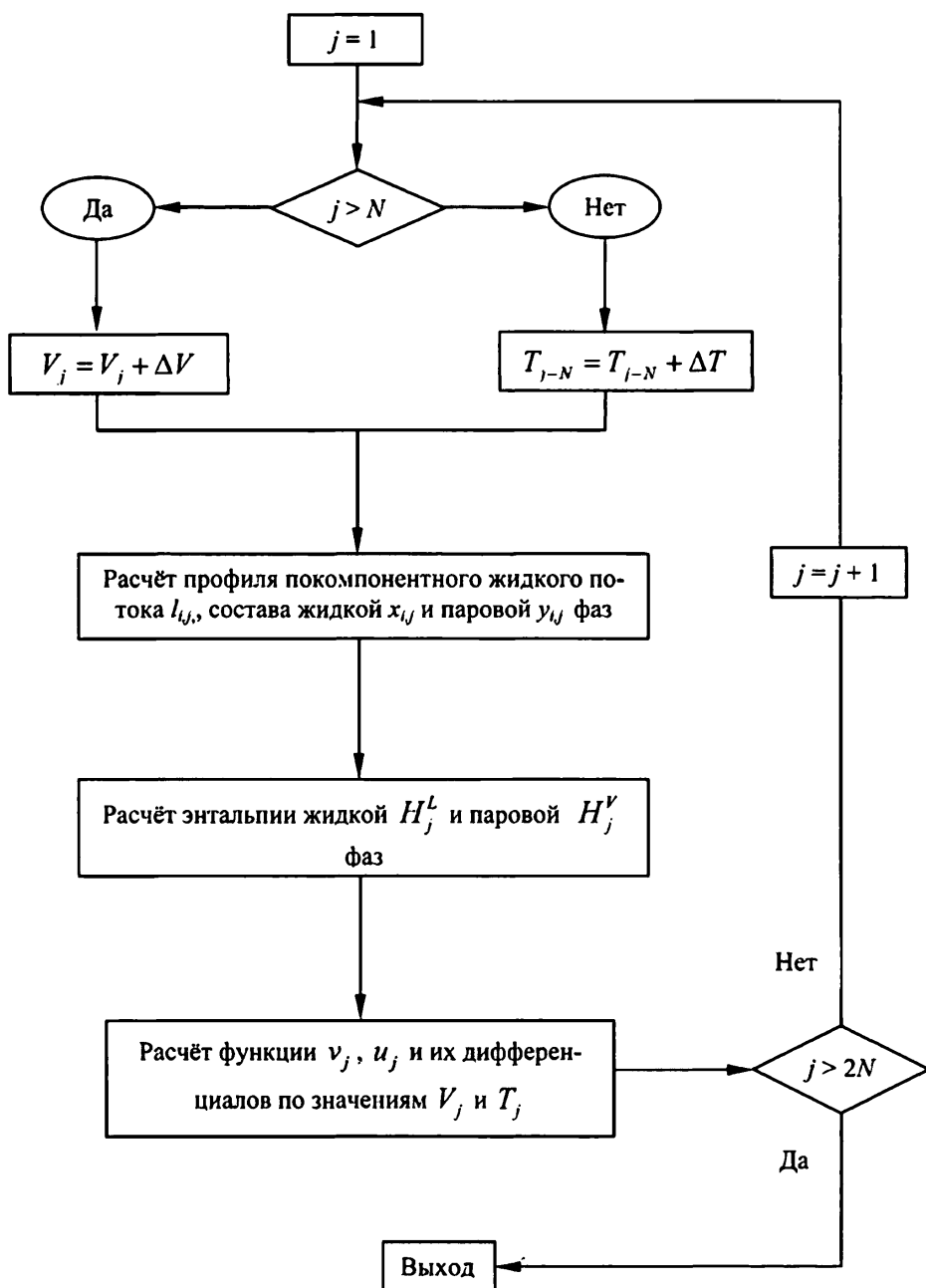


Рис. 3.8. Блок-схема алгоритма расчёта Якобиана для метода 2N-Ньютона

3) *Расчёт профиля потока жидкой фазы*

Профиль потока жидкой фазы определяется по уравнению (3.9).

4) *Проверка сходимости алгоритма решения*

$$\sum_{j=1}^N \left[\frac{L_j^{(k)} - L_j^{(k-1)}}{L_j^{(k)}} \right]^2 \leq \varepsilon, \quad (3.41)$$

где $L_j^{(k)}$, $L_j^{(k-1)}$ – значения жидкостного потока, покидающего j -ю тарелку, на k -й и $(k-1)$ -й итерациях соответственно; N – число тарелок колонны; степень сходимости алгоритма решения системы уравнений ($\varepsilon = 10^{-6}$).

Если условие (3.41) выполняется, то расчет переходит к следующему шагу, в противном случае процедура повторяется с шага 1.

5) *Расчёт отвода и подвода тепла для конденсатора и испарителя*

После проверки сходимости можно вычислить тепловые нагрузки в конденсаторе и испарителе аналогично как в *методе независимого определения концентраций* – уравнения (3.29) – (3.30).

Блок-схема алгоритма расчёта колонны по методу 2N-Ньютона показана на рис. 3.9.

3.7. Метод одновременного решения (Ньютона - Рафсона) системы уравнений MESH

По этому методу система $N(2C+1)$ уравнений MESH (3.10)–(3.13) одновременно решается с помощью метода Ньютона–Рафсона (или его модификации). Его преимуществом являются большая скорость сходимости и квадратичная точность.

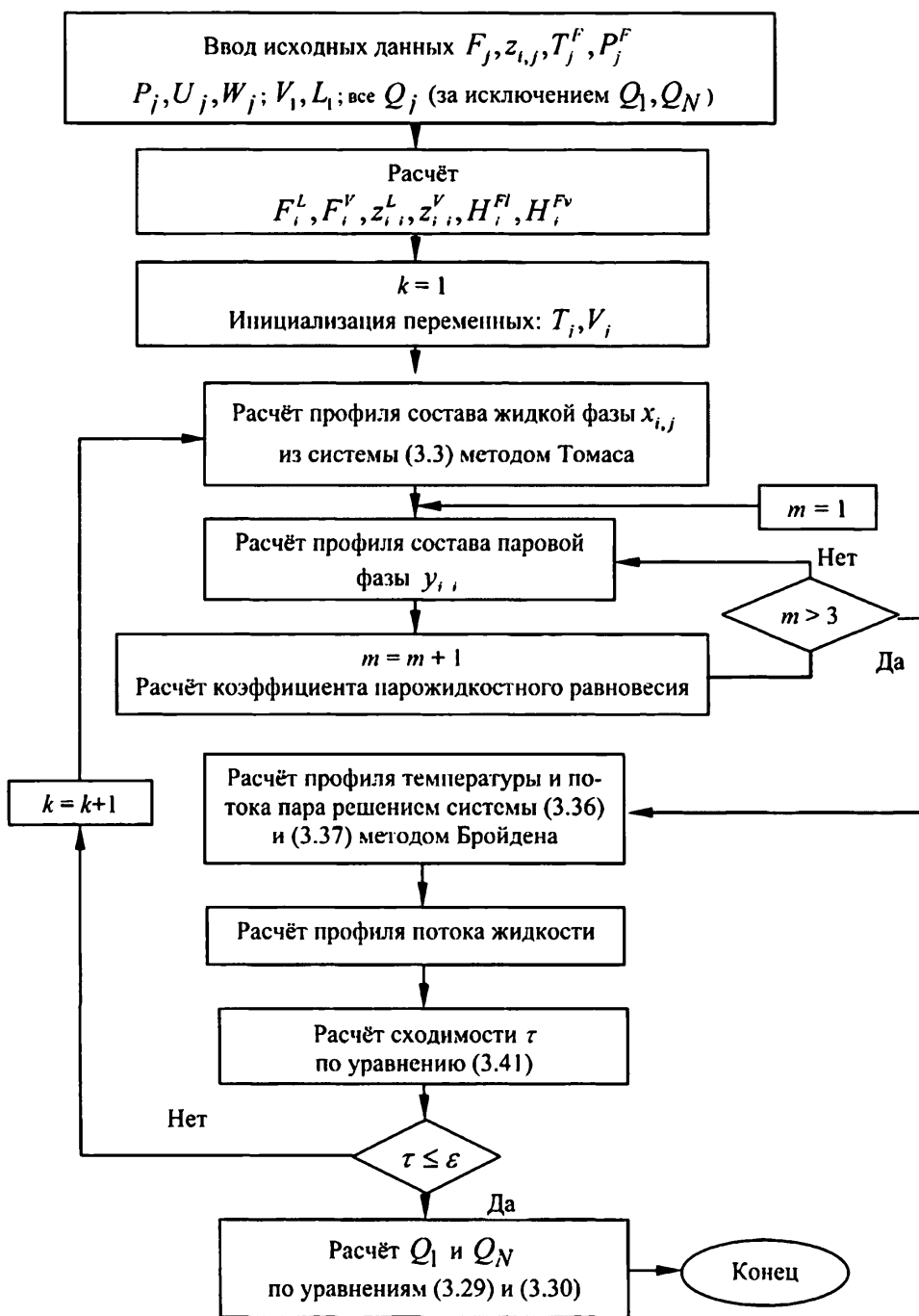


Рис. 3.9. Блок-схема алгоритма расчёта ректификационной колонны по методу 2N-Ньютона

В системе (3.10) – (3.13), если отвод теплоты Q_1 и его подвод Q_N не известны, то уравнения теплового баланса H_1 , H_N заменяются альтернативными функциями (табл. 3.5).

Это означает, что метод Ньютона–Рафсона обладает большой гибкостью (можно решить задачи с разными исходными данными).

Для получения Якобиана с минимальной полосой заполнения уравнения для каждой ступени контакта можно упорядочить функции и переменные в следующей последовательности:

$$F = [F_1, F_2, \dots, F_N]^T; \quad X = [X_1, X_2, \dots, X_N]^T, \quad (3.42)$$

где

$$F_j = [H_j, M_{1,j}, M_{2,j}, \dots, M_{C,j}, E_{1,j}, E_{2,j}, \dots, E_{C,j}]^T;$$

Табл. 3.5. Альтернативные функции для H_1 , H_N

| Исходные параметры | Для H_1 | Для H_N |
|----------------------------|--|---|
| $\frac{L}{D}, \frac{V}{B}$ | $\sum_{i=1}^C l_{i,1} - \frac{L}{D} \left(\sum_{i=1}^C v_{i,1} + U_1 \right) = 0$ | $\sum_{i=1}^C l_{i,N} - \frac{V}{B} \sum_{i=1}^C v_{i,N} = 0$ |
| T_D, T_B | $T_1 - T_D = 0$ | $T_N - T_B = 0$ |
| D, B | $\sum_{i=1}^C v_{i,1} - D = 0$ | $\sum_{i=1}^C l_{i,N} - B = 0$ |
| d_i, b_i | $v_{i,1} - d_i = 0$ | $l_{i,N} - b_i = 0$ |
| $y_{i,D}, x_{i,B}$ | $v_{i,1} - \left(\sum_{i=1}^C v_{i,1} \right) y_{i,D} = 0$ | $l_{i,N} - \left(\sum_{i=1}^C l_{i,N} \right) x_{i,B} = 0$ |

$$X_j = [v_{1,j}, v_{2,j}, \dots, v_{C,j}, T_j, l_{1,j}, l_{2,j}, \dots, l_{C,j}]. \quad (3.43)$$

При этом система уравнений для коррекции значения X имеет вид:

$$\begin{bmatrix} \bar{B}_1 & \bar{C}_1 & \bar{0} & . & . & . & . & . & . & \bar{0} \\ \bar{A}_2 & \bar{B}_2 & \bar{C}_2 & & & & & & & \bar{0} \\ \bar{0} & \bar{A}_3 & \bar{B}_3 & \bar{C}_3 & & & & & & \bar{0} \\ . & & . & . & . & & & & & . \\ . & & & . & . & . & & & & . \\ . & & & & . & . & . & & & . \\ . & & & & & . & . & . & & . \\ . & & & & & & . & . & . & . \\ . & & & & & & & \bar{A}_{N-1} & \bar{B}_{N-1} & \bar{C}_{N-1} \\ \bar{0} & . & . & . & . & . & . & . & \bar{A}_N & \bar{B}_N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta X_1 \\ \Delta X_2 \\ \Delta X_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ \Delta X_{N-1} \\ \Delta X_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ F_{N-1} \\ F_N \end{bmatrix}, \quad (3.44)$$

или

$$J \times \Delta X = F, \quad (3.45)$$

где $\bar{A}_j = \left[\frac{\partial F_j}{\partial X_{j-1}} \right]$; $\bar{B}_j = \left[\frac{\partial F_j}{\partial X_j} \right]$; $\bar{C}_j = \left[\frac{\partial F_j}{\partial X_{j+1}} \right]$ – элементы Якобиано-блоковой

матрицы с размером $(2C+1) \times (2C+1)$; J – Якобиан (определитель частных производных элементов матрицы Якоби функций F_j от переменных X_j).

Поправка ΔX^{k+1} к значениям переменных на k -й итерации X^k для получения новых значений переменных X^{k+1} на $(k+1)$ -й итерации:

$$\Delta X^{k+1} = -(J)^{-1} F^k \quad (3.46)$$

$$X^{k+1} = X^k + \tau \cdot \Delta X^{k+1}, \quad (3.47)$$

где τ – демпфирующий фактор, который изменяется от 0 до 1.

Матрицу Якоби можно вычислить аналитически или численным методом. Аналитический метод имеет высокую точность, однако его недос-

татком является сложность и для каждой термодинамической модели необходимы разные формулы для определения элементов матрицы Якоби. Численный метод универсален и его можно использовать для любых термодинамических моделей. Выражение для элементов матрицы Якоби имеет вид:

$$G_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{f_i(x_j + h_j) - f_i(x_j)}{h_j}, \quad (3.48)$$

где $G_{i,j}$ – элементы матрицы Якоби; f_i – i -я функция системы; $h_j = 0,001x_j$.

При коррекции переменных возможно появление отрицательных значений. Для их преодоления можно использовать следующее выражение:

$$X^{k+1} = X^k \exp \left[\frac{\tau \Delta X^k}{X^k} \right]. \quad (3.49)$$

Систему уравнений (3.44) можно решить с помощью *метода Томаса* [50].

Алгоритм метода Томаса включает 5 шагов:

1) Расчёт начинается с *первой тарелки*:

$\bar{C}_1 \leftarrow (\bar{B}_1)^{-1} \bar{C}_1$, $F_1 \leftarrow (\bar{B}_1)^{-1} F_1$ и $\bar{B}_1 \leftarrow I$ (унитарная матрица). Только матрица \bar{C}_1 и вектор F_1 сохраняются;

2) Для j -й тарелки ($2 \leq j \leq N - 1$):

$\bar{C}_j \leftarrow (\bar{B}_j - \bar{A}_j \bar{C}_{j-1})^{-1} \bar{C}_j$, $F_j \leftarrow (\bar{B}_j - \bar{A}_j \bar{C}_{j-1})^{-1} (F_j - \bar{A}_j F_{j-1})$. Тогда $A_j \leftarrow 0$ и $\bar{B}_j \leftarrow I$. \bar{C}_j и вектор F_j сохраняются для каждой тарелки;

3) Для N -й тарелки:

$F_N \leftarrow (\bar{B}_N - \bar{A}_N \bar{C}_{N-1})^{-1} (F_N - \bar{A}_N F_{N-1})$. Тогда $A_N \leftarrow 0$ и $\bar{B}_N \leftarrow 1$;

$$4) \Delta X_N = -F_N;$$

$$5) \Delta X_j = -F_j \leftarrow -(F_j - \bar{C}_j F_{j+1}), \quad (1 \leq j \leq N-1).$$

В формуле (3.47) демпфирующий фактор τ выбирается так, чтобы выполнялось неравенство:

$$\|F(x^{k+1})\| \leq \|F(x^k)\|, \quad (k = 1, 2, \dots), \quad (3.50)$$

где $\|F(x^{k+1})\|, \|F(x^k)\|$ – нормы вектора функций на двух последовательных итерациях.

Методика нахождения демпфирующего фактора τ

Задаётся начальное значение τ и вычисляется значение m -нормы функций: $\|F\| = \max_i |F_i|$ в предыдущей и новой точках. Если

$\|F^{(k+1)}\| < \|F^{(k)}\|$, то переходим к следующей итерации. В противном случае

необходимо подбирать оптимальное значение демпфирующего фактора τ , которое минимизировало бы m -норму вектор-функции $F_i(x_1, \dots, x_n)$ на отрезке, соединяющем старое и новое приближения корней. Так, если коррекции слишком велики, используется следующая последовательность значений демпфирующего фактора: $\tau = 1, \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2^{10}} \approx 0,9766 \cdot 10^{-3}$.

По другой методике значения τ делятся на 20 интервалов (равных): $\tau = 0,05; 0,10; \dots; 0,95; 1,0$. Оценивается целевая функция при каждом значении τ и выбирается оптимальный демпфирующий фактор, который минимизирует целевую функцию (3.50).

Кроме метода Томаса, представленного выше, можно использовать *метод Гаусса* для нахождения обратной матрицы Якоби J^{-1} . При этом методе память используется не экономично, а время расчёта резко увели-

чивается. Для преодоления этого недостатка можно использовать *метод Бройдена*. Его преимущество заключается в том, что требуется рассчитывать матрицу Якоби только один раз и при этом быстро находится оптимальное значение демпфирующего фактора τ .

Алгоритм метода Бройдена включает 6 пунктов:

- 1) Инициализация переменных $X^{(0)}$ и расчет значения уравнений:

$$F^{(0)} = F(X^{(0)});$$

- 2) Аппроксимация значения матрицы $H^{(0)}$, где $H^{(0)} = -J_0^{-1}$; J_0 – матрица Якоби, элементы которой определяются по формуле (3.48);

- 3) Определение значения $\Delta X^{(k)} = H^{(k)} F^{(k)}$;

- 4) Определение демпфирующего коэффициента s_k для удовлетворения неравенства:

$$\sum_{i=1}^N F_i^2(X^{(k)} + s_k \Delta X^{(k)}) < \sum_{i=1}^N F_i^2(X^{(k)}).$$

Для этого проводится следующее испытание: сначала принимается $s_k = 1$, потом проверяется данное неравенство. Если неравенство выполняется, то определяется значение переменных на новой итерации. В противном случае используется формула Бройдена:

$$s_{k,2} = \frac{\sqrt{(1+6\eta)} - 1}{3\eta}; \quad \eta = \frac{\sum_{i=1}^N F_i^2(X^{(k)} + s_k \Delta X^{(k)})}{\sum_{i=1}^N F_i^2(X^{(k)})}.$$

- 5) Расчёт значения новой итерации $X^{(k+1)} = X^{(k)} + s_k \Delta X^{(k)}$ и определение

$$F^{(k+1)} = F(X^{(k+1)});$$

$$Y^{(k)} = F^{(k+1)} - F^{(k)};$$

$$H^{(k+1)} = H^{(k)} - \frac{\left(H^{(k)} Y^{(k)} + s_k \Delta X^{(k)} \right) \left[\Delta X^{(k)} \right]^T H^{(k)}}{\left[\Delta X^{(k)} \right]^T H^{(k)} Y^{(k)}}.$$

6) Возврат к пункту 3.

Условие сходимости метода Ньютона–Рафсона (или его модификации) при решении системы уравнений MESH:

$$\tau_3 = \frac{\sum_{j=1}^N \left[H_j^2 + \sum_{i=1}^C (M_{ij}^2 + E_{ij}^2) \right]}{N(2C+1)} \leq \varepsilon, \quad (3.51)$$

где $\varepsilon = 10^{-10}$.

Блок-схема алгоритма метода Ньютона–Рафсона показана на рис. 3.10.

3.8. Двухконтурный метод (Inside-Out method)

В методах независимого определения концентраций с помощью трёхдиагональной матрицы, 2N-Ньютона и Ньютона–Рафсона большое время тратится для расчёта коэффициента парожидкостного равновесия, энтальпии паровой и жидкой фаз при использовании точных термодинамических моделей (например, СРК, ПР, Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИФАК, АСОГ и т.д.).

При моделировании процесса разделения многокомпонентных систем Бостон и Сулливан [54] предложили алгоритм, значительно сокращающий время расчёта термодинамических свойств. В этом алгоритме они использовали две термодинамические модели (одна – простая приближённая модель, а другая – точная). Простая приближённая модель используется при решении системы уравнений MESH на внутреннем итерационном контуре (inner loop), а на внешнем итерационном контуре (outer loop) её параметры обновляются с помощью точной модели, но только на

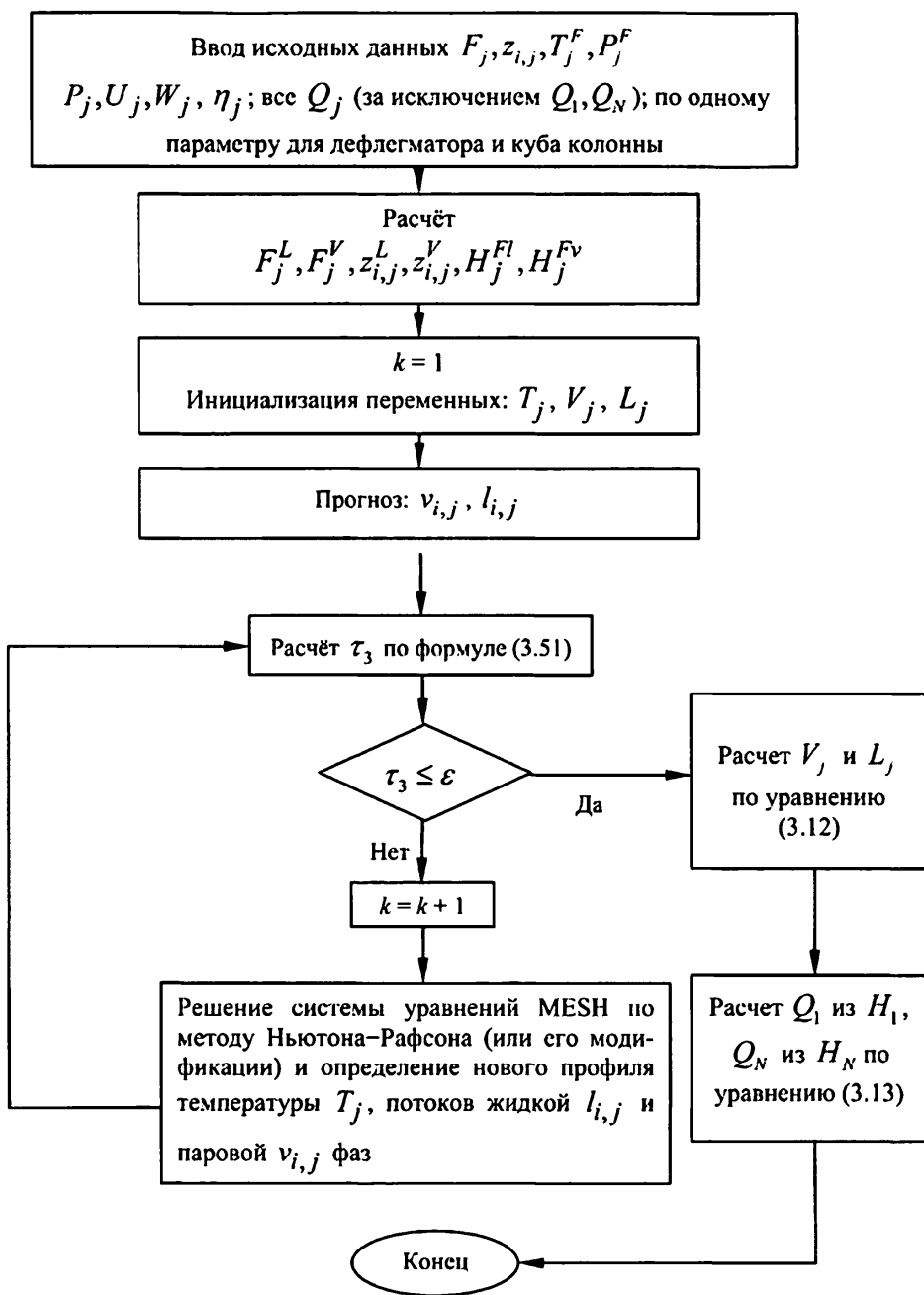


Рис. 3.10. Блок-схема алгоритма одновременного решения системы уравнений MESH методом Ньютона-Рафсона (или его модификации) для расчета ректификационной колонны

редких интервалах. Поскольку метод Бостона и Сулливана имеет внутренний и внешний итерационные контуры, он называется *двухконтурным* (“Inside-Out” или “Two-tier”).

Ещё одним положительным качеством двухконтурного метода по сравнению с другими является выбор итерационных переменных. Для метода Ньютона–Рафсона переменными являются l_{ij} , v_{ij} и T_j , а для метода независимого определения концентраций с помощью трехдиагональной матрицы и 2N-Ньютона – x_{ij} , y_{ij} , T_j , L_j и V_j . При использовании двухконтурного метода параметры уравнений простой модели выбираются как итерационные переменные для внешнего итерационного контура. На внутреннем контуре итерационным переменным является стриппинг-фактор. На рис. 3.11 проиллюстрированы блок-схемы объединения термодинамических моделей в итерационные контуры с итерационными переменными для разных методов решения системы уравнений MESH.

В настоящее время, алгоритм “Inside-Out” используется в большинстве программных комплексов, моделирующих процессы химической технологии, в том числе процесс ректификации, например ASPEN PLUS, CHEMCAD и др.

3.8.1. Система уравнений MESH для двухконтурного метода

Как и в методе Ньютона–Рафсона, в двухконтурном методе система уравнений MESH состоит из уравнений (3.10)–(3.13). Кроме того, вводятся следующие переменные для внутреннего итерационного контура:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{b,j}} ; \quad (3.52)$$



Рис. 3.11. Блок-схемы объединения термодинамических моделей в итерационные контуры: *а* – методов "Bubble-Point" и 2N-Ньютона, *б* – метода Ньютона-Рафсона, *в* – двухконтурного метода

$$S_{b,j} = K_{b,j} \frac{V_j}{L_j}, \quad (3.53)$$

где $\alpha_{i,j}$ – коэффициент относительной летучести, K_b – коэффициент фазового равновесия ключевого или гипотетического компонента; $S_{b,j}$ – стриппинг-фактор ключевого или гипотетического компонента.

С учётом вышеперечисленных переменных система уравнений MESH (3.10)–(3.13) преобразуется к виду следующих уравнений:

покомпонентного баланса:

$$M_{i,j} = l_{i,j-1} + (\alpha_{i,j+1} S_{b,j+1}) l_{i,j+1} + F_j^L z_{i,j}^L + F_{j+1}^V z_{i,j+1}^V - \\ - (R_j^L + \alpha_{i,j} S_{b,j} R_j^V) l_{i,j} = 0, \quad (3.54)$$

фазового равновесия (С уравнений для каждой тарелки):

$$E_{i,j} = v_{i,j} - \alpha_{i,j} S_{b,j} l_{i,j} = 0, \quad (3.55)$$

теплового баланса (одно уравнение для каждой тарелки):

$$H_j = H_{j-1}^L \sum_{i=1}^C l_{i,j-1} + H_{j+1}^V \sum_{i=1}^C v_{i,j+1} + F_j^L H_j^{Fl} + F_{j+1}^V H_{j+1}^{Fv} - \\ - R_j^L H_j^L \sum_{i=1}^C l_{i,j} - R_j^V H_j^V \sum_{i=1}^C v_{i,j} + Q_j = 0. \quad (3.56)$$

Здесь $i = 1 \dots C$; $j = 1 \dots N$.

В системе (3.54)–(3.56), если не известны отвод тепла Q_1 и его подвод Q_N , энтальпии H_1 , H_N заменяются альтернативными функциями (табл. 3.5).

3.8.2. Простейшая термодинамическая модель для определения коэффициентов фазового равновесия и энтальпии фаз

В этой модели определяется коэффициент парожидкостного равновесия на основе *метода K_b* . При этом *коэффициент парожидкостного равновесия компонентов* можно рассчитать с помощью коэффициентов относительной летучести α_{ij} и парожидкостного равновесия ключевого компонента $K_{b,j}$ следующим образом:

$$K_{i,j} = \alpha_{i,j} K_{b,j} \quad (3.57)$$

Коэффициент парожидкостного равновесия ключевого компонента при температуре T_j можно рассчитать по формуле:

$$K_{b,j} = \exp \left(A_j - \frac{B_j}{T_j} \right), \quad (3.58)$$

где A_j, B_j – постоянные коэффициенты; T_j – температура на j -й тарелке.

Любой компонент в питаниях (или гипотетический компонент) может выбираться как ключевой. В этом случае $K_{b,j}$ гипотетического компонента определяется:

$$K_{b,j} = \exp \left(\sum_{i=1}^C w_{i,j} \ln K_{i,j} \right), \quad (3.59)$$

где $w_{i,j}$ – весовой коэффициент для i -го компонента на j -й тарелке, определяемый по формуле:

$$w_{i,j} = \frac{t_{i,j}}{\sum_{i=1}^C t_{i,j}}; \quad t_{i,j} = y_{i,j} \frac{\partial (\ln K_{i,j})}{\partial \left(\frac{1}{T_j} \right)}. \quad (3.60)$$

Следует обратить внимание на то, что для определения коэффициентов A_j, B_j в формуле (3.58), $K_{i,j}, w_{i,j}, t_{i,j}$ в формулах (3.59) и (3.60) исполь-

зуют *точную термодинамическую модель*. Действительно определение коэффициентов A_j, B_j производится следующим образом.

Рассчитывается K_{ij} по точной термодинамической модели при двух различных температурах на каждой тарелке (например, при расчёте K_{ij} на j -й тарелке можно выбрать две температуры $(j - 1)$ -й и $(j + 1)$ -й тарелки). Обозначим эти температуры через $T_j^{(1)}$ и $T_j^{(2)}$. Тогда получаем два значения $K_{b,j}^{(1)}$ и $K_{b,j}^{(2)}$ соответственно. Используя формулу (3.58), вычисляются коэффициенты A_j, B_j по формулам:

$$B_j = \frac{\ln \left[K_{b,j}^{(1)} \cdot (K_{b,j}^{(2)})^{-1} \right]}{(T_j^{(2)})^{-1} - (T_j^{(1)})^{-1}}; \quad A_j = \ln \left(K_{b,j}^{(1)} \right) + \frac{B_j}{T_j^{(1)}}. \quad (3.61)$$

Таким образом, коэффициенты в формуле (3.58) можно получить из K_{ij} для точной модели. Коэффициент относительной летучести α_{ij} определяется из (3.52).

Для сильнонеидеальных растворов коэффициент парожидкостного равновесия по *точной термодинамической модели*:

$$K_{i,j} = \gamma_{i,j}^L \left(\frac{\Phi_{i,j}^L}{\bar{\Phi}_{i,j}^V} \right), \quad (3.62)$$

где $\Phi_{i,j}^L, \bar{\Phi}_{i,j}^V$ – коэффициенты фугитивности жидкой и паровой фаз, определенные по уравнению состояния; $\gamma_{i,j}^L$ – коэффициент активности.

Тогда $\Phi_{i,j}^L (\bar{\Phi}_{i,j}^V)^{-1}$ используется для определения $K_{b,j}$, а коэффициент активности $\gamma_{i,j}^L$ вычисляется при температуре T_j^* с помощью *простой модели* для коэффициента активности:

$$\gamma_{i,j}^* = a_{i,j} + b_{i,j}x_{i,j}, \quad (3.63)$$

где $a_{i,j}$, $b_{i,j}$ – параметры, которые определяются на каждом *внешнем итерационном контуре* по точной термодинамической модели расчета коэффициента активности (подобно определению A_j , B_j).

В этом случае величина $\alpha_{i,j}$ в уравнении (3.54) заменяется на $\alpha_{i,j}\gamma_{i,j}^*$, где

$$\alpha_{i,j} = \frac{\Phi_{i,j}^L}{\bar{\Phi}_{i,j}^V K_{b,j}}, \quad (3.64)$$

которая точнее $\alpha_{i,j}$, определенной по уравнению (3.52).

Для расчёта *энтальпии фаз*, входящей в уравнение теплового баланса (3.56), применяется известная простая термодинамическая модель:

$$H = H_V^0 + \Delta H, \quad (3.65)$$

где H_V^0 – энтальпия идеального газа смеси.

Изотермические коррекции энтальпии газовой ΔH^V и жидкой ΔH^L фаз вычисляются по формулам:

$$\Delta H_j^V = C_j - D_j(T_j - T_j^*); \quad \Delta H_j^L = E_j - F_j(T_j - T_j^*), \quad (3.66)$$

где T_j^* – опорная температура.

Параметры C , D , E и F вычисляются по точной термодинамической модели на каждом внешнем итерационном контуре, подобно определению A_j , B_j в уравнении (3.58).

3.8.3. Завершающие процедуры расчета процесса ректификации по двухконтурному методу

а) Процедура инициализации (задание начальных значений)

Шаги по пунктам 1–4 проводят подобно общей процедуре инициализации (см. раздел 3.12).

5) Расчёт параметров простой термодинамической модели $A_j, B_j, a_{ij}, b_{ij}, C_j, D_j, E_j, F_j, K_{bj}, \alpha_{ij}$ по точной модели, используя прогнозные значения от пункта 1 до пункта 4.

6) Расчёт по уравнениям (3.13) и (3.53) начальных значений R_j^L, R_j^V и S_{bj} .

б) Расчёт на внутреннем итерационном контуре

7) Расчёт покомпонентного жидкостного потока l_{ij} путём решения системы N линейных уравнений (3.54) для каждого i -го компонента, записанной в виде матрицы:

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & & & & & & & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & & & & & & 0 \\ . & & . & . & . & & & & & . \\ . & & & . & . & . & & & & . \\ . & & & & . & . & . & & & . \\ . & & & & & . & . & . & & . \\ . & & & & & & . & . & . & . \\ . & & & & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & . & . & . & . & . & . & . & A_N & B_N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} l_{i,1} \\ l_{i,2} \\ l_{i,3} \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ l_{i,N-1} \\ l_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix}, \quad (3.67)$$

где

$$A_j = 1, \quad (2 \leq j \leq N); \quad (3.68)$$

$$B_j = -\left(R_j^L + \alpha_{i,j} S_{bj} R_j^V\right), \quad (1 \leq j \leq N); \quad (3.69)$$

$$C_j = \alpha_{i,j+1} S_{bj+1}, \quad (1 \leq j \leq N-1); \quad (3.70)$$

$$D_j = -F_j^L z_{i,j}^L - F_{j+1}^V z_{i,j+1}^V, \quad (1 \leq j \leq N). \quad (3.71)$$

Система (3.67) решается методом Томаса (Приложение А).

8) Расчёт по уравнению (3.55) парового покомпонентного потока v_{ij} .

9) Расчёт по уравнениям (3.14) общего потока жидкой L_j и паровой V_j фаз.

10) Расчёты профиля состава жидкой фазы $x_{i,j}$ ведётся по уравнению (3.14), а $K_{b,j}$ – по уравнению $\sum_{i=1}^C K_{i,j} x_{i,j} = 1$. С учетом уравнения (3.52), имеем:

$$K_{b,j} = \frac{1}{\sum_{i=1}^C (\alpha_{i,j} x_{i,j})}. \quad (3.72)$$

Вычисляется температура на j -й тарелке по новому значению $K_{b,j}$ из уравнения (3.58):

$$T_j = \frac{B_j}{A_j - \ln K_{b,j}}. \quad (3.73)$$

По этой точке получаем переменные параметры $l_{i,j}$, $v_{i,j}$ и T_j , удовлетворяющие уравнениям покомпонентного материального баланса и фазового равновесия (для прогнозных термодинамических свойств). Однако эти величины не удовлетворяют уравнениям теплового баланса (и их альтернативным уравнениям). Поэтому необходимо решить систему уравнений теплового баланса методом Ньютона–Рафсона (пункты 11–18).

11) В качестве *внутренних итерационных переменных* выбирается величина $\ln(S_{b,j})$, определяемая наряду с другими итерационными переменными по формуле:

$$\ln S_{b,j} = \ln \left(K_{b,j} \frac{V_j}{L_j} \right). \quad (3.74)$$

Для простой колонны, если подвод и отвод тепла известны, то не нужно никаких других итерационных переменных. Для каждого бокового

отбора (боково-отборный фактор) выбирается один из дополнительных внутренних итерационных переменных $\ln(U_j/L_j)$ или $\ln(W_j/V_j)$.

12) Расчёт по формулам (3.65), (3.66) энтальпии всех потоков.

13) Расчёт нормы вектора функции H_j (3.56):

$$\|H_j\| = \sum_{j=1}^N H_j^2. \quad (3.75)$$

14) Расчёт по внутренним итерационным переменным элементов матрицы Якоби вектора функций H_j (3.56).

15) Расчет по методу Ньютона-Рафсона [35] коррекции внутренних итерационных переменных.

16) Расчёт по формуле (3.47) нового значения внутренних итерационных переменных.

17) Проверка нормы вектора функции (3.75):

$$\|H_j\| \leq \varepsilon, \quad (3.76)$$

где $\varepsilon = 10^{-10}$.

Если условие (3.76) удовлетворяется, то расчёт переходит от внутреннего к внешнему итерационному контуру, в противном случае расчёт повторяется с 13 до 16 пункта (можно использовать метод Бroyдена или метод Ньютона-Рафсона).

18) Перед тем как условия с пункта 13 до 17 выполнятся, используются пункты с 7 до 10 для расчёта новых значений начальных переменных x_{ij} , y_{ij} , l_{ij} , v_{ij} , L_j , V_j и T_j . Эти новые значения переменных используются на внешнем итерационном контуре для того, чтобы простая термодинамическая модель соответствовала более точной термодинамической модели.

в) Расчет на внешнем итерационном контуре

19) Используя начальные значения переменных по пункту 18, рассчитываются относительная летучесть и энтальпия фаз по точной термо-

динамической модели. Если они хорошо согласуются с предыдущими значениями, примененными для инициализации переменных на внутреннем итерационном контуре, то оба контура сходятся. В противном случае расчёт переходит к пункту 20 и заканчивается при выполнении условия:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^C \left(\frac{\alpha_{i,j}^{(k)} - \alpha_{i,j}^{(k-1)}}{N \times C} \right) \leq \varepsilon, \quad (3.77)$$

где $\varepsilon = 10^{-6}$.

20) Расчёт параметров с пункта 5.

21) Расчёт значений $S_{b,j}$, R_j^L , R_j^V (пункт 6).

22) Повторяется процедура расчёта на внутреннем итерационном контуре от пункта 7 до пункта 18.

Двухконтурный метод не всегда обеспечивает сходимость системы уравнений. Однако в большинстве случаев этот метод обладает быстродействием и надёжностью. При недостаточно хорошем начальном приближении переменных двухконтурный алгоритм трудно сходится (поток фаз может быть отрицательным или с нулевым результатом в некоторых точках колонны). Для преодоления этой трудности все стриппинг-факторы умножают на множитель S_b , т.е.

$$S_{i,j} = S_b \alpha_{i,j} S_{b,j}. \quad (3.78)$$

Первоначальное значение S_b выбирается таким образом, чтобы процедура инициализации создала целесообразное распределение потоков фаз. Значение S_b можно рассчитывать только один раз или по каждому новому значению $S_{b,j}$.

Блок-схема алгоритма расчёта процесса многокомпонентной ректификации по двухконтурному методу приведена на рис. 3.12.

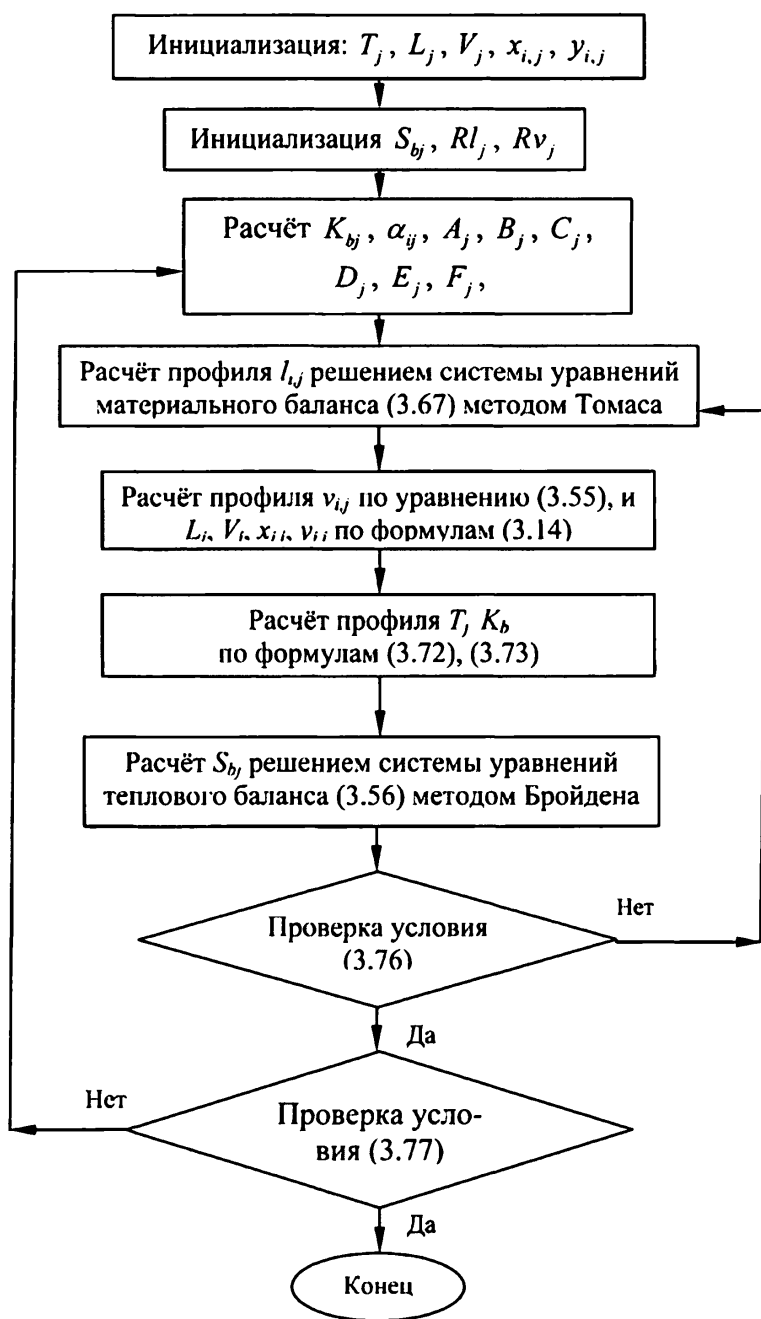


Рис. 3.12. Блок-схема алгоритма расчёта процесса ректификации по двухконтурному методу

3.9. Метод гомотопии для решения систем уравнений MESH многокомпонентной ректификации

В данной работе авторы применяют метод математической гомотопии в трудных случаях (когда все вышеприведенные методы не работают). Прежде всего необходимо установить применимость метода гомотопии для системы уравнений MESH.

3.9.1. Решение системы уравнений MESH методом гомотопии

Представим систему нелинейных уравнений MESH в обобщенном виде:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \end{aligned} \quad \text{или} \quad F(X) = 0. \quad (3.79)$$

где n – число уравнений системы; $F = (f_1, f_2, \dots, f_n)$, $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ – векторы функций и переменных в обобщённом виде соответственно.

Эта система преобразовывается к следующему виду (глобальная гомотопия):

$$\begin{aligned} h_1(x_1, x_2, \dots, x_n, t) &= f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) - (1-t)f_1(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) = 0 \\ h_2(x_1, x_2, \dots, x_n, t) &= f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) - (1-t)f_2(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) = 0 \\ &\dots\dots\dots \\ h_n(x_1, x_2, \dots, x_n, t) &= f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) - (1-t)f_n(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) = 0 \end{aligned}$$

или

$$H(X, t) = F(X) - (1-t)F(X^0) = 0, \quad (3.80)$$

где $H = (h_1, h_2, \dots, h_n)$ – вектор функций гомотопии; t – параметр гомотопии; X^0 – начальное значение вектора переменных.

Для удобства обозначим $\lambda = 1 - t$ и будем отслеживать траекторию гомотопии Γ от $\lambda = 1$ до $\lambda = 0$, тогда (3.80) примет вид:

$$H(X, \lambda) = F(X) - \lambda F(X^0) = 0. \quad (3.81)$$

При $\lambda = 1$ решением является X^0 , при $\lambda = 0$ – искомый корень X^* .

Дифференцируя уравнение (3.81) по длине траектории гомотопии (независимому параметру) p получим:

$$F'(X) \dot{X} - F(X^0) \dot{\lambda} = 0, \quad (3.82)$$

$$\text{где } F'(X) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}; \quad \dot{X} = \frac{\partial X}{\partial p} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p} \\ \dots \\ \frac{\partial x_n}{\partial p} \end{bmatrix};$$

$$F(X^0) = \begin{bmatrix} f_1(x_1^0, \dots, x_n^0) \\ \dots \\ f_n(x_1^0, \dots, x_n^0) \end{bmatrix}; \quad \dot{\lambda} = \frac{\partial \lambda}{\partial p}.$$

Можно выражение (3.82) переписать в виде:

$$\begin{bmatrix} F'(X) & -F(X^0) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \dot{X} \\ \dot{\lambda} \end{bmatrix} = 0,$$

или

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \dots \frac{\partial f_1}{\partial x_n} - f_1(X^0) \\ \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} \dots \frac{\partial f_n}{\partial x_n} - f_n(X^0) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p} \\ \dots \\ \frac{\partial x_n}{\partial p} \\ \frac{\partial \lambda}{\partial p} \end{bmatrix} = 0. \quad (3.83)$$

Изменение переменных происходит путём изменения длины кривой траектории гомотопии p . По теореме Пифагора для многомерного пространства

$$(\partial x_1)^2 + (\partial x_2)^2 + \dots + (\partial x_n)^2 + (\partial \lambda)^2 = (\partial p)^2,$$

или

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial x_n}{\partial p}\right)^2 + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)^2 = 1 \quad \text{или} \quad \dot{X}^T \dot{X} + \dot{\lambda}^2 = 1. \quad (3.84)$$

При решении системы дифференциальных уравнений (3.83) и (3.84) принимаются *начальные условия*:

$$X(0) = X^0 \quad \text{и} \quad \lambda(0) = 1.$$

Тогда система дифференциальных уравнений (3.83) и (3.84) может быть решена с помощью стандартного метода интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. В обобщенном случае, когда ищут одно стационарное решение, не обязательно использовать методы интегрирования со специально настраиваемыми параметрами, поскольку и без них может быть получена глобальная устойчивость и квадратичная сходимость. Ряд исследователей проводили эксперименты с интеграторами относительно высокого порядка, но их опыты подтвердили ранее сделанное предположение о том, что для получения решения вполне достаточно интегрирования методом Эйлера с корректором Ньютона [35].

Действительно уравнение (3.83) можно представить в виде системы уравнений (3.85). Следует обратить внимание на то, что x_i является независимой переменной. Эта система может быть преобразована *изменением матрицы* (если расширенный Якобиан не сингулярен или его ранг равен n), и тогда мы получим систему уравнений (3.86).

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \dots \frac{\partial f_1}{\partial x_{i-1}} & \frac{\partial f_1}{\partial x_{i+1}} \dots \frac{\partial f_1}{\partial x_n} & -f_1(X^0) \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} \dots \frac{\partial f_n}{\partial x_{i-1}} & \frac{\partial f_n}{\partial x_{i+1}} \dots \frac{\partial f_n}{\partial x_n} & -f_n(X^0) \end{bmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{\partial x_n}{\partial p} \\ \frac{\partial \lambda}{\partial p} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_i} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_i} \end{pmatrix} \times \frac{\partial x_i}{\partial p} \quad (3.85)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & \cdot & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{\partial x_n}{\partial p} \\ \frac{\partial \lambda}{\partial p} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \cdot \\ \beta_{i-1} \\ \beta_{i+1} \\ \cdot \\ \beta_n \\ \beta_{n+1} \end{pmatrix} \times \frac{\partial x_i}{\partial p}. \quad (3.86)$$

где $(\beta_1, \beta_1, \dots, \beta_{n+1})$, – вектор, полученный из вектора $(\frac{\partial f_1}{\partial x_i}, \frac{\partial f_2}{\partial x_i}, \dots, \frac{\partial f_n}{\partial x_i})$ изменением матрицы Гаусса.

С другой стороны, из уравнения (3.84) имеем:

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial p}\right)^2 = 1 - \left(\frac{\partial x_1}{\partial p}\right)^2 - \dots - \left(\frac{\partial x_{i-1}}{\partial p}\right)^2 - \left(\frac{\partial x_{i+1}}{\partial p}\right)^2 - \dots - \left(\frac{\partial x_n}{\partial p}\right)^2 - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)^2. \quad (3.87)$$

Подставив производные, полученные в результате решения уравнения (3.86), в уравнение (3.87), получим:

$$\frac{\partial x_i}{\partial p} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum_{k=1 \neq i}^{n+1} \beta_k^2}}. \quad (3.88)$$

Подставляя уравнение (3.88) в (3.86), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_j}{\partial p} &= -\beta_j \cdot \frac{\partial x_i}{\partial p} & j &= 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, n \\ \frac{\partial \lambda}{\partial p} &= -\beta_{n+1} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial p}. \end{aligned} \quad (3.89)$$

Интегрируя методом Эйлера обыкновенную систему уравнений (3.89), получим значение переменной x на новом шаге

$$x^{n+1} = x^n + h \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right), \quad (3.90)$$

где h – шаг интегрирования.

Ньютоновская коррекция гомотопии применяется для того, чтобы возвращать прогнозную точку к траектории гомотопии перед тем, как выполнялась следующая экстраполяция. Но перед тем как это сделать, надо обратить внимание на выбор критерия независимого переменного.

Допустим мы имеем плохой выбор независимого переменного, тогда после преобразования матрицы (3.86) получим систему уравнений (3.91). Первая матрица с левой стороны уравнения (3.91) *сингулярна*, поэтому она не может быть решена, так как в этой точке $\frac{\partial x_i}{\partial p} = 0$ (имеется точка разрыва по x_i). Проводить интегрирование по независимому переменному x_i невозможно, поэтому необходимо выбрать другую независимую переменную. В этом случае последний столбец матрицы с левой стороны уравнения (3.91) заменяется вектором с правой стороны, и мы получим уравнение (3.92).

$$\begin{bmatrix} 1 & & c_1 \\ & \ddots & \\ & & 1 & c_{n-1} \\ 0 & & & 0 \end{bmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p} \\ \cdot \\ \frac{\partial x_{i-1}}{\partial p} \\ \frac{\partial x_{i+1}}{\partial p} \\ \cdot \\ \frac{\partial x_n}{\partial p} \\ \frac{\partial \lambda}{\partial p} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \cdot \\ \beta_{i-1} \\ \beta_{i+1} \\ \cdot \\ \beta_n \\ \beta_{n+1} \end{pmatrix} \times \frac{\partial x_i}{\partial p}, \quad (3.91)$$

где c_1, \dots, c_{n-1} – значения, полученные после изменения матрицы $[F'(X) | -F(X^0)]$.

$$\begin{bmatrix} 1 & & \beta_1 \\ & \ddots & \\ & & 1 & \beta_n \\ 0 & & & \beta_{n+1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial p} \\ \cdot \\ \frac{\partial x_{i-1}}{\partial p} \\ \frac{\partial x_{i+1}}{\partial p} \\ \cdot \\ \frac{\partial x_n}{\partial p} \\ \frac{\partial x_i}{\partial p} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \\ 0 \end{pmatrix} \frac{\partial \lambda}{\partial p}. \quad (3.92)$$

Тогда эта система может быть легко решена, так как матрица с левой стороны уравнения (3.92) *не сингулярна*.

Рассмотрим значение сингулярной матрицы. В точке, где матрица с левой стороны уравнения (3.91) становится сингулярной, независимая переменная x_i не может перемещаться по траектории гомотопии, поэтому

надо обратить внимание на это при выборе независимой переменной. Лучше всего выбирается независимая переменная, производная по которой самая наибольшая в этой точке. На практике выбирается такая независимая переменная, которая в предыдущей точке изменяется в большей степени. Это достаточно хорошая аппроксимация, так как маловероятно, что матрица становится сингулярной, если на предыдущем шаге независимая переменная изменилась в большей степени.

3.9.2. Процедура расчёта процесса ректификации методом математической гомотопии

Процедура расчёта процесса ректификации по методу математической гомотопии для решения системы уравнений MESH (3.10) – (3.13) состоит из следующих *семи шагов*:

1) Задание температуры и общих потоков жидкой и паровой фаз, затем определение покомпонентных потоков жидкости и пара.

2) Составление системы уравнений гомотопии $H(X, \lambda) = 0$ (уравнения (3.81)) из системы нелинейных уравнений MESH (3.79), в которой вектором X^0 являются начальные профили T_j , l_{ij} и v_{ij} , полученные на первом шаге расчёта. Принимается $\lambda = 1$ и она считается независимой переменной.

3) Определение значений производных $(\frac{\partial x_1}{\partial p}, \frac{\partial x_2}{\partial p}, \dots, \frac{\partial x_n}{\partial p}, \frac{\partial \lambda}{\partial p})$ путём решения системы уравнений (3,83)–(3,84).

4) Поиск наибольшего значения из $\frac{\partial x_1}{\partial p}, \frac{\partial x_2}{\partial p}, \dots, \frac{\partial x_n}{\partial p}, \frac{\partial \lambda}{\partial p}$ и определение независимого переменного для следующей итерации.

5) Определение нового значения вектора (X, λ) применением метода Эйлера (формула 3.90).

6) Проверка значения λ . Если $\lambda > 0$, расчёт переходит к пункту 7. В противном случае задаётся $\lambda = 0$ и принимается она независимой переменной, а расчёт в последний раз переходит к пункту 7.

7) Коррекция вектора X путём решения системы уравнений гомотопии $H(X, \lambda) = 0$ методом Ньютона.

На рис. 3.13 приведена блок-схема алгоритма решения системы уравнений MESH методом гомотопии для расчёта ректификационной колонны.

3.10. Выбор метода расчёта многокомпонентной ректификации

Авторами предложены несколько методов решения системы уравнений MESH процесса многокомпонентной ректификации. Но возникает вопрос: зачем нужно развивать так много методов? Можно ли с помощью только одного лучшего метода решить все проблемы? Каждый метод обладает своей областью применимости, а выбор метода зависит от конкретных условий проведения процесса: состава смеси, числа тарелок, условия питания (табл. 3.6) и даже исходных данных для расчёта (табл. 3.7).

При выборе метода расчёта процесса ректификации также следует обращать внимание на два немаловажных факта:

- точность определения параметров, как известно, является очень важным критерием для любого метода, что обычно зависит от метода расчёта коэффициента парожидкостного равновесия (K) и энтальпии (H^L , H^V). Поэтому для расчёта K , H^L и H^V необходимо использовать термодинамические модели;

- время расчёта становится незначительным благодаря появлению современных персональных компьютеров пятого поколения с процессором

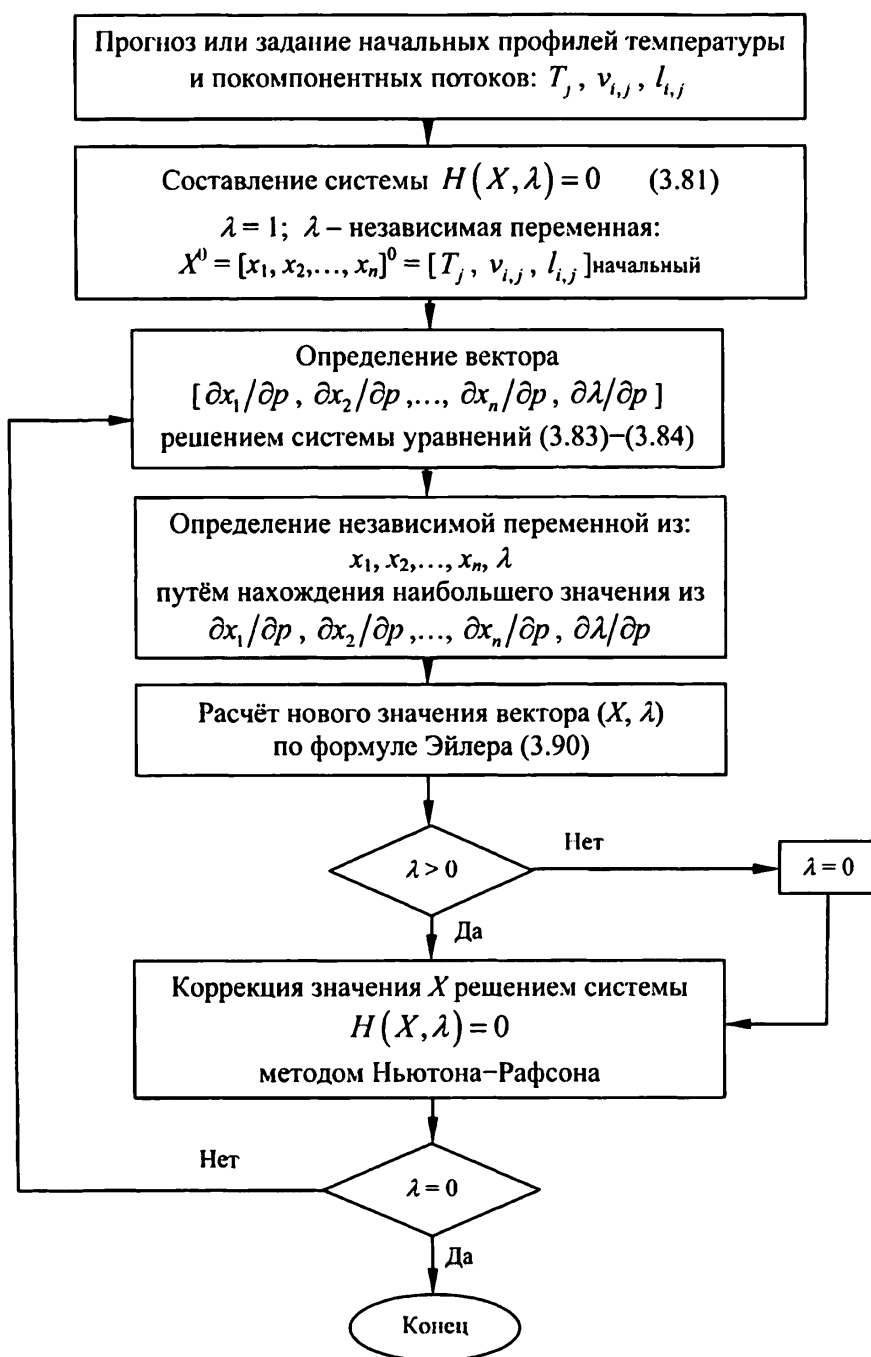


Рис. 3.13. Блок-схема алгоритма решения системы уравнений MESH методом гомотопии для расчёта ректификационной колонны

1 Hz и выше.

Табл. 3.6. Область применения методов расчета процесса ректификации

| Метод | Область применения |
|-----------------------------|---|
| Трёхдиагональной матрицы | Блискокипящие смеси; идеальные или системы близкие к идеальным; колонны с несколькими вводами питания и боковыми отборами |
| 2N-Ньютона | Широко- и среднекипящие смеси; системы близкие к идеальным; колонны с большим числом тарелок |
| Ньютона–Рафсона и гомотопии | Все системы (включая реальные смеси); простые, сложные и взаимосвязанные колонны; хорошее начальное приближение (метод Ньютона–Рафсона) |
| Двухконтурный | Ширококипящие смеси; идеальные или неидеальные системы; простые и сложные колонны. |

Табл. 3.7. Исходные данные для расчёта ректификации разными методами

| Исходные данные | Метод трёхдиагональной матрицы | Метод 2N-Ньютона | Метод одно-временной коррекции и гомотопии | Двухконтурный метод |
|---|--------------------------------|------------------|--|---------------------|
| Флегмовое число R L/D | Да | Да | Да | Да |
| число кубового рефлюкса V/B | Нет | Нет | Да | Да |
| Общие потоки продукта D, B | Да | Да | Да | Да |
| Покомпонентные потоки продукта d_i, b_i | Нет | Нет | Да | Да |
| Составы компонентов продукта x_{iB}, y_{iD} | Нет | Нет | Да | Да |
| Температура T_D, T_B | Нет | Да | Да | Да |
| Подвод или отвод теплоты Q_D, Q_B | Нет | Нет | Да | Да |

3.11. Расчёт парожидкостного равновесия смесей

При расчёте процесса ректификации необходимо знать фазовое равновесие многокомпонентной смеси в питании для определения состава жидкой и паровой фаз ($z_{i,j}^L, z_{i,j}^V$), количество питания (F_j^L, F_j^V) и энтальпии фаз (H_j^{Fl}, H_j^{Fv}).

К расчёту парожидкостного равновесия относятся: расчёт температуры кипения жидкости; точки росы паровой фазы; однократного испарителя при известном давлении и температуре; однократного испарителя при известном давлении и соотношении паровой фазы к общему количеству смеси.

3.11.1. Расчёт температуры кипения жидкости

Для того, чтобы двухфазная многокомпонентная система находилась в состоянии равновесия, температуры и давления в обеих фазах должны быть одинаковы. Если две фазы находятся в равновесии, одностороннего перехода вещества из одной фазы в другую не наблюдается. В такой системе пар находится при *температуре точки росы*, а жидкость в равновесии с паром – при *температуре кипения*, причём это одна и та же температура. Поэтому при проведении последующих расчётов термин “температура кипения” и “температура точки росы” применяется в следующих случаях: если температура равновесия рассчитывается на основе состава жидкой фазы, то её называют температурой кипения, а если на основе состава пара – температурой точки росы.

При расчёте температуры *кипения* известны состав жидкой фазы $X = (x_1, x_2, \dots, x_C)$, давление P (или температура T), необходимо определить равновесный состав паровой фазы $Y^* = (y_1, y_2, \dots, y_C)$ и температуру T (или

давление P). В этом случае используется уравнение стехиометрии паровой фазы:

$$f = \sum_{i=1}^C y_i - 1 = \sum_{i=1}^C K_i(P, T, X, Y) x_i - 1 = 0.$$

Решается это уравнение методом Ньютона. Алгоритм расчёта температуры кипения смеси приведен на рис. 3.14.

3.11.2. Расчёт температуры точки росы паровой фазы

Известны состав паровой фазы $Y = (y_1, y_2, \dots, y_C)$, давление P (или температура T), необходимо определить равновесный состав жидкой фазы $X^* = (x_1, x_2, \dots, x_C)$, температуру T (или давление P). В этом случае используется уравнение стехиометрического соотношения для жидкой фазы:

$$f = \sum_{i=1}^C x_i - 1 = \sum_{i=1}^C \frac{y_i}{K_i(P, T, X, Y)} - 1 = 0.$$

Решается это уравнение методом Ньютона. Алгоритм расчета температуры точки росы смеси приведен на рис. 3.15.

3.11.3. Расчёт однократного испарителя при известном давлении и температуре

Известны состав исходной смеси $Z = (z_1, z_2, \dots, z_C)$, давление P и температура T . Необходимо определить состав жидкой и паровой фаз и значение $\Psi = V/F$ (где V – количество паровой фазы; F – количество начальной смеси в питании). В этом случае используются уравнения материального баланса и фазового равновесия:

$$Lx_i + Vy_i - Fz_i = F(1 - \Psi)x_i + F\Psi K_i x_i - Fz_i = 0.$$

Отсюда

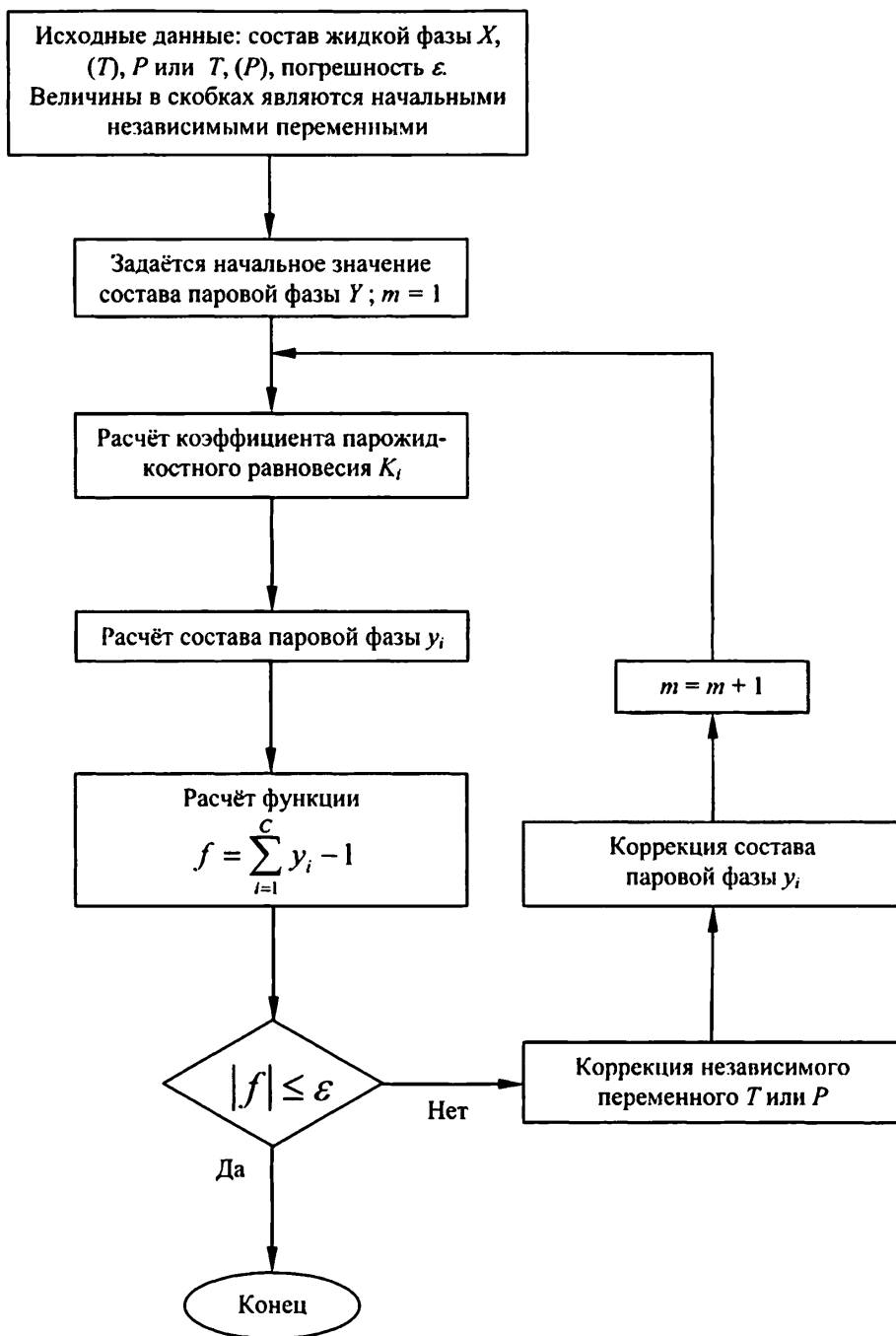


Рис. 3.14. Блок-схема алгоритма расчета температуры кипения смеси

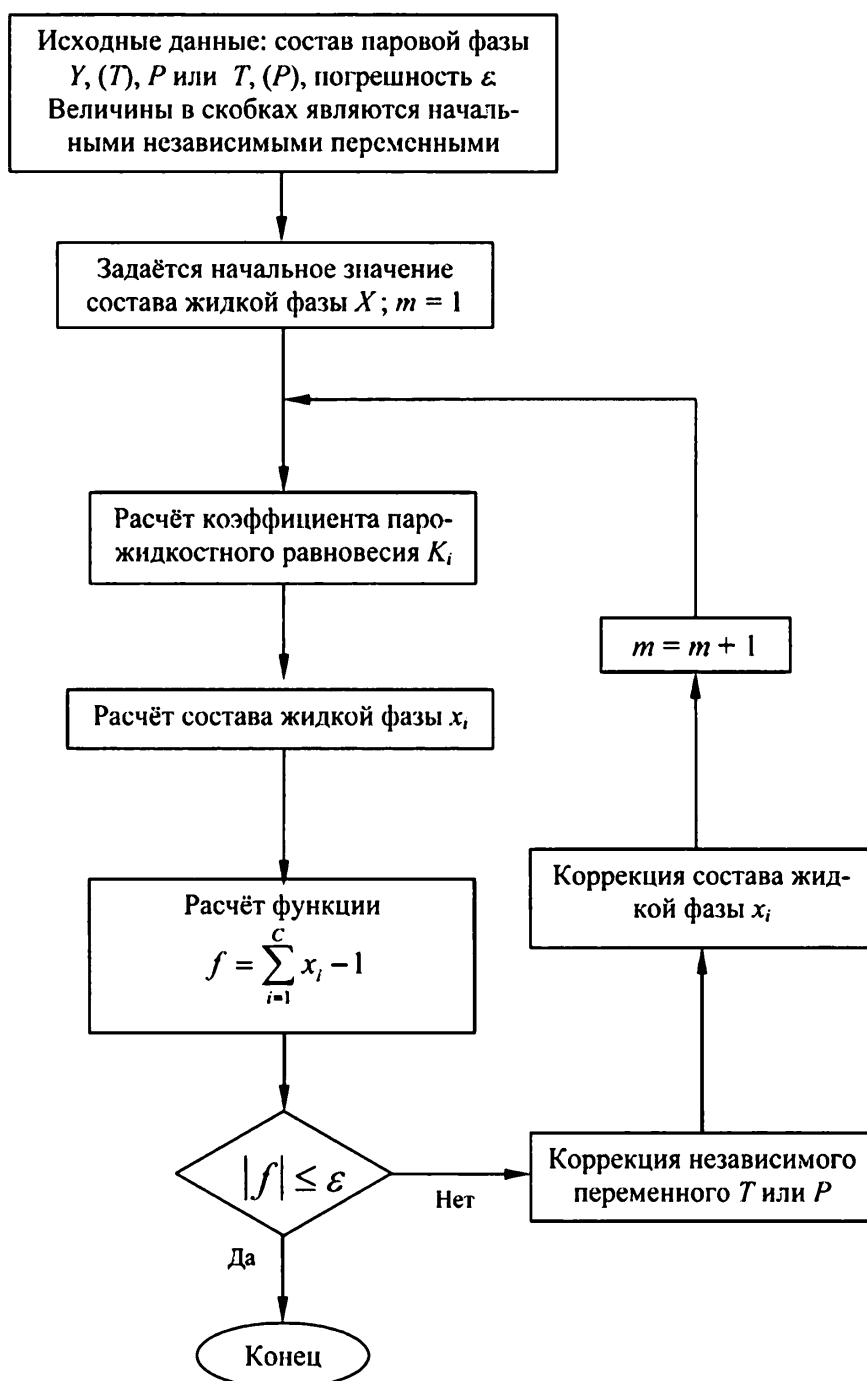


Рис. 3.15. Блок-схема алгоритма расчёта температуры точки росы смеси

$$x_i = \frac{z_i}{1 - (1 - K_i)\Psi}; \quad y_i = K_i x_i.$$

Уравнение стехиометрического соотношения для жидкой фазы:

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^C x_i - 1 = \sum_{i=1}^C \frac{z_i}{1 - (1 - K_i)\Psi} - 1 = 0.$$

Алгоритм расчёта однократного испарителя при известных давлении и температуре смеси приведен на рис. 3.16.

3.11.4. Расчёт однократного испарителя при известном давлении и Ψ

Известны состав исходной смеси $Z = (z_1, z_2, \dots, z_C)$, давление P и значение Ψ . Необходимо определить состав жидкой фазы и температуру T .

Уравнение стехиометрического соотношения для жидкой фазы подобно уравнению раздела 3.11.3:

$$f(T) = \sum_{i=1}^C x_i - 1 = \sum_{i=1}^C \frac{z_i}{1 - [1 - K_i(T)]\Psi} - 1 = 0.$$

Значение Ψ получается в результате решения этого уравнения методом Ньютона. Тогда на каждой итерации составы жидкой и паровой фаз определяются по формулам:

$$x_i = \frac{z_i}{1 - (1 - K_i)\Psi}; \quad y_i = K_i x_i.$$

Температура определяется путём решения уравнения стехиометрического соотношения методом Ньютона. Состав фаз определяется подобно как в разделе 3.11.3. Алгоритм расчёта однократного испарителя при известном давлении и Ψ (соотношение количества паровой фазы к общему количеству питания) приведен на рис. 3.17.

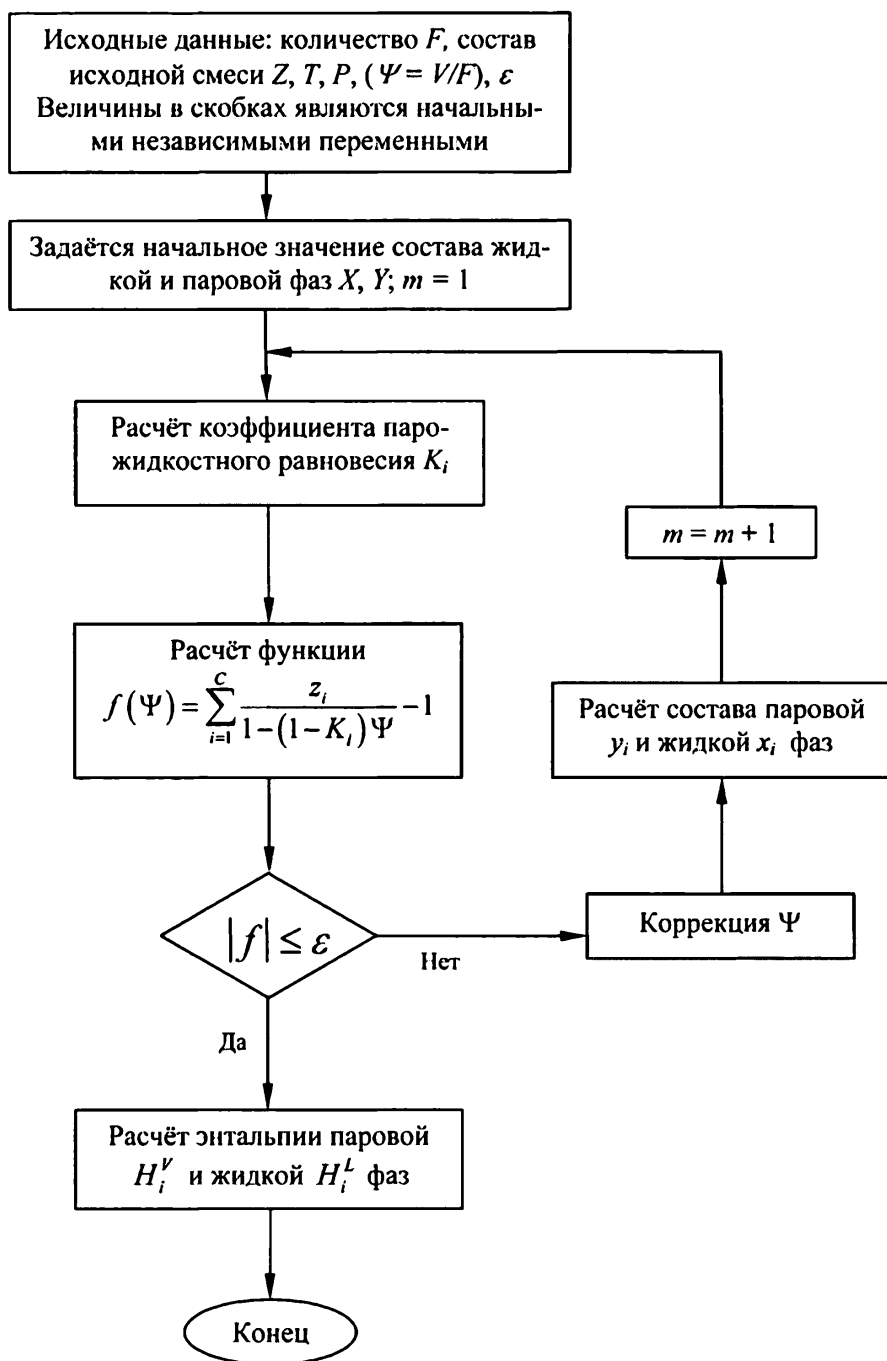


Рис. 3.16. Блок-схема алгоритма расчёта однократного испарителя при известных давлении и температуре (FLASH_PT)

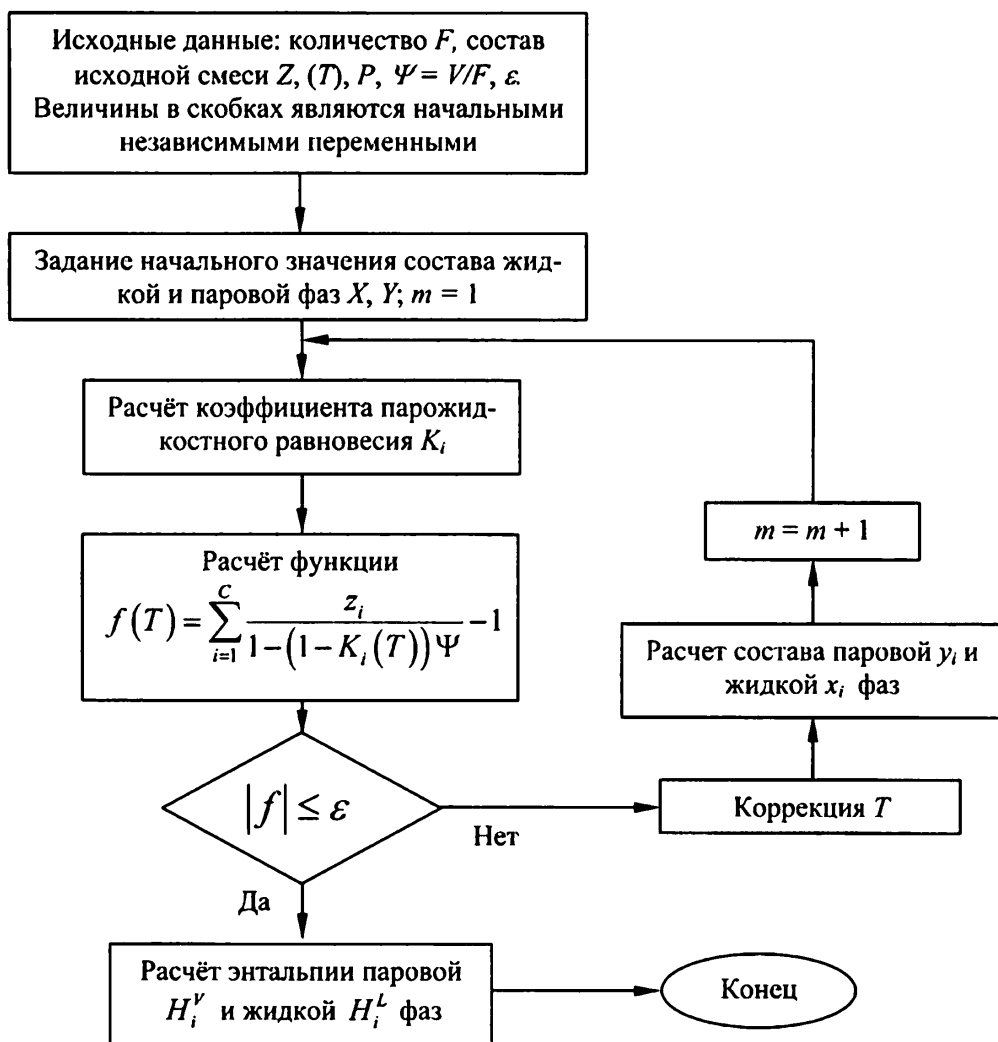


Рис. 3.17. Блок-схема алгоритма расчёта однократного испарителя при известных давлении и отношении количества паровой фазы к общему количеству смеси (FLASH_PVF)

3.11.5. Расчёт парожидкостного равновесия смеси в питании

Расчёт состоит из следующих *четырёх пунктов*.

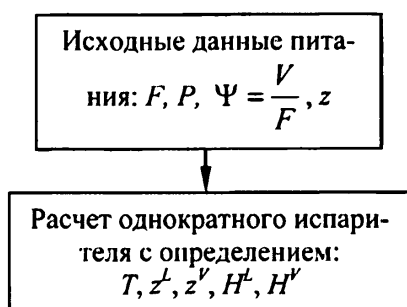
1) Если известны давление и Ψ для смеси питания, то осуществляется *только расчёт температуры смеси*. Состав жидкой и паровой фаз, а так же их энтальпии осуществляются с помощью расчёта однократного испарителя при известном давлении и Ψ – рис.3.18, а (см. раздел 3.11.4). Если известны давление и температура питания, то расчёт переходит к пункту 2.

2) Расчёт *температуры кипения жидкости смеси* в питании. Если температура питания смеси равна её температуре кипения, то смесь находится в состоянии насыщенной жидкости и расчёт осуществляется по температуре кипения жидкости. Если действительная температура смеси больше температуры её кипения, то расчёт проводится по температуре точки росы для смеси.

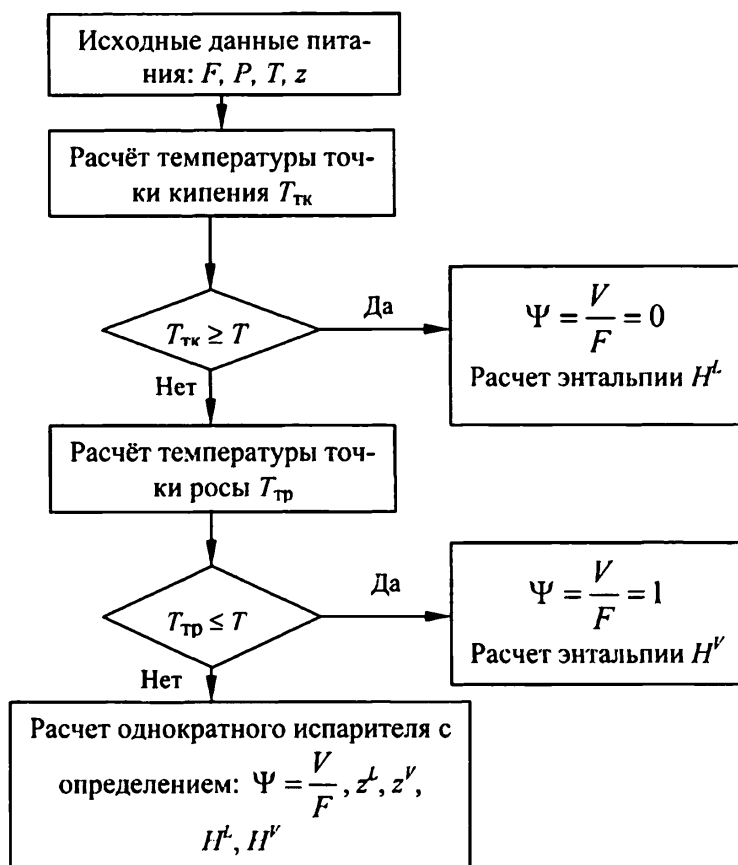
3) Расчёт *температуры точки росы пара* смеси в питании. Если реальная температура питания больше температуры точки росы, то смесь находится в состоянии *перегретого пара*. Если температура точки росы равна реальной температуре питания, то смесь находится в состоянии *насыщенного пара*. Если реальная температура находится в пределах между температурой кипения и точкой росы, то питание представляет собой *смесь жидкости и пара*. Тогда необходимо рассчитывать однократный испаритель при известном давлении и температуре.

4) Расчёт однократного испарителя при известном давлении и температуре (рис. 3.18, б). Если питание является смесью жидкости и пара, то необходимо рассчитать значение Ψ (отношение количества пара к общему количеству питания) затем энтальпии жидкой и паровой фаз.

Блок-схема алгоритма расчёта парожидкостного равновесия смеси в питании представлена на рис. 3.18.



a



б

Рис. 3.18. Блок-схемы алгоритма расчёта парожидкостного равновесия смеси в питании:
a – при известных давлении и Ψ , *б* – при известных давлении и температуре

3.12. Прогноз начальных значений переменных для расчёта многокомпонентной ректификации

Прогноз начального профиля температуры

Начальный профиль температуры T_j определяется в качестве линейной зависимости температуры верха $T_{\text{верх}}$ и низа $T_{\text{низ}}$ колонны:

$$T_j = T_{j-1} + \Delta T; \quad T_1 = T_{\text{верх}}; \quad \Delta T = \frac{T_{\text{низ}} - T_{\text{верх}}}{N - 1},$$

где T_1 – температура дистиллята (первой тарелки).

Если температуры $T_{\text{верх}}$ и $T_{\text{низ}}$ не известны, то необходимо их прогнозировать. Прогнозная температура верха колонны $T_{\text{верх}}$ оценивается температурой кипения смеси всех питаний (сложная колонна) при среднем давлении колонны. Прогнозная температура низа колонны $T_{\text{низ}}$ оценивается температурой точки росы смеси всех питаний при среднем давлении колонны.

Прогноз начальных профилей потоков жидкой и паровой фаз

Начальный профиль потока по паровой фазе вычисляется из предположения постоянства молярных расходов по пару и жидкости (эквимольный массообмен):

$$V_2 = V_1 + (L_1 + U_1); \quad V_{j+1} = V_j - F_j^V + W_j - W_{j+1}; \quad (2 \leq j \leq N-1).$$

Если неизвестно значение V_1 , U_1 , (см. рис 3.1) то необходимо прогнозировать каждый отбор паровой фазы V_j . Прогноз отбора жидкой фазы L_j осуществляется по уравнению общего материального баланса:

$$L_j = V_{j+1} + F_{j+1}^V + \sum_{m=1}^j (F_m^L + F_m^V - W_m - U_m) - V_1, \quad (2 \leq j \leq N-1);$$

$$L_N = \sum_{m=1}^{N-1} (F_m^L + F_m^V - W_m - U_m) - V_1.$$

Прогноз начальных профилей составов жидкой и паровой фаз

Для определения начального профиля состава фаз по высоте колонны можно использовать расчёт однократного испарителя всех питаний

при среднем давлении и температуре колонны (рис. 3.16). Полученный расчётный состав паровой и жидкой фаз является начальным значением профиля концентраций фаз.

Прогноз начальных профилей покомпонентных потоков жидкой и паровой фаз

Начальный профиль покомпонентных потоков жидкой и паровой фаз вычисляется по формулам:

$$l_{i,j} = L_j x_{i,j} ; \quad v_{i,j} = V_j y_{i,j} ,$$

где L_j , V_j – начальное значение потоков жидкой и паровой фаз; $x_{i,j}$, $y_{i,j}$ – начальное значение состава по жидкой и паровой фазам.

3.13. Проектный расчёт ректификационной колонны

Вышприведенные методы используются для решения проектных и проверочных расчётов колонн. Авторы работы приводят один из методов проектного расчёта – *однонаправленный потарелочный расчёт* [74].

Заданы состав исходной смеси $Z = (z_1, z_2, \dots, z_C)$ и товарного продукта (дистиллят или кубовый остаток), флегмовое число R . Необходимо рассчитать число тарелок, место ввода питания и т.д. для обеспечения заданных требований к чистоте товарных продуктов:

- суммарная примесь кубовых компонентов в дистилляте z_D ,
- суммарная примесь дистиллятных компонентов в кубовом продукте z_W .

Однонаправленный потарелочный метод расчёта содержит шесть основных блоков, обеспечивающих функции:

- предварительных расчётов;
- потарелочных расчётов;

- определения оптимальной тарелки питания;
- определения окончания потарелочного расчёта;
- корректировки составов продуктов при переходе от одной итерации к другой;
- диагностики флегмового числа.

Блок предварительных расчётов

Количество дистиллята и кубового продукта определяется по уравнениям материального баланса с учётом требований к чистоте обоих продуктов:

$$D = \frac{\left(\sum_{i=1}^I f_i \right) - z_W \left(\sum_{i=1}^C f_i \right)}{1 - z_W - z_D}, \quad W = F - D, \quad (3.93)$$

где F , D , W – количество питания, дистиллята и кубового продукта соответственно; z_D , z_W – суммарная примесь кубовых компонентов в дистилляте и дистиллятных компонентов в кубовом продукте соответственно; $i = 1, 2, \dots, I$ – номер лёгких компонентов в дистилляте; $i = I+1, I+2, \dots, C$ – номер тяжёлых компонентов в кубе; f_i – покомпонентный расход питания.

В начальном приближении мольный расход компонентов (w_i , d_i) в продуктах определяется исходя из допущения наличия ключевых компонентов. Например, если ключевым компонентом кубовой жидкости является первый компонент, то можно записать:

$$\begin{aligned} \text{Низ колонны } w_1 &= W(1 - z_W); \\ w_2 &= Wz_W; \\ w_3 &= w_4 = \dots = w_C = 0; \end{aligned} \quad (3.94)$$

$$\text{Верх колонны } d_i = f_i - w_i, \quad (i = 1, 2, \dots, C).$$

Блок потарелочных расчётов

Этот блок включает последовательное использование уравнений материального баланса и фазового равновесия на всех тарелках колонны в

одном направлении снизу вверх или сверху вниз. При этом уравнения материального баланса используются по контуру, охватывающему один из концов колонны. Уравнения материального баланса и фазового равновесия используются поочередно для расчёта концентраций жидкой x_i и паровой y_i фаз. Для определения *концентраций паровой фазы*, например, при расчете *сверху вниз* (в укрепляющей секции – до тарелки питания) используются следующие уравнения материального баланса:

$$y_{i,j} = \frac{x_{i,j-1}L_{j-1} + d_i}{V_{i,j}}; \quad V_j = V_{j-1}; \quad L_{j-1} = V_j - D. \quad (3.95)$$

После этого с помощью подпрограммы расчёта *температуры точки росы* определяются температура на j -й тарелке и равновесный состав жидкой фазы. Далее осуществляется переход к следующей $j-1$ -й тарелке.

При расчёте *снизу вверх* (отгонная секция) уравнения материального баланса используются для определения *концентраций жидкой фазы*, после чего с помощью подпрограммы расчёта *температуры кипения* рассчитываются температура на j -й тарелке и равновесный состав паровой фазы.

Блок определения оптимальной тарелки питания

Применяется критерий Робинсона–Джиллиленда [74]: сравнивается отношение концентраций ключевых компонентов в жидкой фазе на каждой тарелке с этим же отношением для жидкой фазы в питании. За тарелку питания принимается та, для которой указанные отношения наиболее близки. Например, если тяжелокипящий компонент (C -й) принимается ключевым, то условие выбора оптимальной тарелки питания будет иметь вид:

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^{C-1} x_{i,j}}{x_{C,j}} \approx \frac{\sum_{i=1}^{C-1} x_{if}}{x_{Cf}}. \quad (3.96)$$

После определения тарелки питания осуществляется переход к уравнениям для второй (отгонной) секции колонны при расчёте сверху вниз или укрепляющей секции – при расчёте снизу вверх.

Блок окончания потарелочного расчёта

Осуществляется проверка суммарных концентраций примесей или концентрации одного из компонентов на каждой тарелке. После того как требования к качеству продукта на j -й тарелке ($j = N$ или $j = 1$) оказываются выполненными, потарелочный расчёт заканчивается. Например, для требования к качеству кубового продукта ($j = N$) потарелочный расчет заканчивается при выполнении следующего условия:

$$\sum_{i=1}^{C-1} x_{i,j} \leq z_W. \quad (3.97)$$

После этого проверяется условие выполнения общего материального баланса колонны по каждому компоненту:

$$\left| \frac{f_i - w_i - d_i}{f_i} \right| < \varepsilon. \quad (3.98)$$

Когда два условия (3.97) и (3.98) выполняются, то данная тарелка принимается кубом (нижняя тарелка) и расчёт заканчивается.

Блок корректировки концентраций продуктов при переходе от одной итерации к другой

Если условие (3.98) не выполняется, то используется блок корректировки составов фаз на концах колонны для перехода к следующей итерации. Для простой $(k+1)$ -й итерации с усреднением при расчёте, например, сверху вниз можно записать:

$$\begin{aligned} w_i^{(k+1)} &= \frac{1}{2} \left[w_i^{(k)} + (f_i - Dy_{iN}) \right] \\ d_i &= f_i - w_i. \end{aligned} \quad (3.99)$$

Блок диагностики флегмового числа

При флегмовых числах меньше минимального включается блок диагностики, который прекращает дальнейший потарелочный расчёт и выдаёт на печать соответствующие выходные данные. С этой целью производится сравнение концентраций компонентов на смежных тарелках. Потарелочный расчёт прекращается при условии:

$$\sum_{i=1}^C \left| \frac{x_{i,j} - x_{i,j-1}}{x_{i,j}} \right| < \varepsilon, \quad (3.100)$$

что указывает на появление зоны постоянных концентраций.

Блок-схема алгоритма однонаправленного потарелочного расчёта (сверху вниз) тарельчатой ректификационной колонны приведена на рис. 3.19.

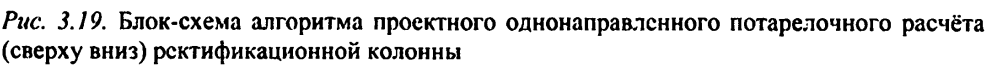
3.14. Минимальное флегмовое число

Как известно, определение минимального флегмового числа является определяющей задачей проектного расчёта процесса ректификации [74].

При минимальном значении флегмового числа в ректификационной колонне появляются зоны постоянных концентраций. Поэтому методы определения минимального флегмового числа основываются на выполнении этих состояний. Рассмотрим известный метод расчёта минимального флегмового числа многокомпонентной смеси.

Расчёт минимального флегмового числа методом Андервуда

Все многокомпонентные системы, рассчитываемые по методу Андервуда [40] разделяются на два типа. К *первому типу* относятся смеси, которые имеют одну зону постоянных концентраций по высоте колонны, охватывающую тарелку ввода питания, при минимальном флегмовом числе.



Тогда все компоненты питания находятся и в дистилляте, и в кубовом остатке. Это происходит для узкокипящих смесей или когда степень разделения нечёткая.

Смеси *второго типа* обладают двумя зонами постоянных концентраций, распределяющихся в отгонной (низ) и укрепляющей (верх) частях колонны. Тогда один или более компонентов питания будут присутствовать либо только в дистилляте, либо в кубовом остатке.

Для многокомпонентных смесей *первого типа* минимальное флегмовое число определяется по формуле:

$$R_{\min} = \frac{\frac{L_F}{D} \left[\frac{Dx_{LK,D}}{L_F x_{LK,F}} - (\alpha_{LK,HK})_F \frac{Dx_{HK,D}}{L_F x_{HK,F}} \right]}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1}, \quad (3.101)$$

где L_F, D – расход жидкой фазы в питании и дистилляте соответственно; $x_{LK,D}, x_{LK,F}$ – мольная доля легкокипящего ключевого компонента в дистилляте и питании;

$x_{HK,D}, x_{HK,F}$ – мольная доля тяжелокипящего ключевого компонента в дистилляте и питании; $(\alpha_{LK,HK})_F$ – относительная летучесть легкокипящего ключевого компонента при температуре питания.

Для смеси первого типа необходимо выполнить условие [40]:

$$0 < \left(\frac{Dx_{i,D}}{L_F x_{i,F}} \right) < 1, \quad (3.102)$$

где

$$\frac{Dx_{i,D}}{L_F x_{i,F}} = \left[\frac{(\alpha_{i,HK})_F - 1}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1} \right] \left(\frac{Dx_{LK,D}}{L_F x_{LK,F}} \right) + \left[\frac{(\alpha_{LK,HK})_F - (\alpha_{i,HK})_F}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1} \right] \left(\frac{Dx_{HK,D}}{L_F x_{HK,F}} \right). \quad (3.103)$$

Соотношение (3.103) получается из равенства уравнений (3.101) и аналогичного уравнения, в котором ключевые компоненты ($x_{LK,D}$ и $x_{LK,F}$) заменены на неключевые i -е компоненты ($x_{i,D}$ и $x_{i,F}$) и соответственно – относительные летучести $(\alpha_{LK,HK})_F$ на $(\alpha_{i,HK})_F$.

Если условие (3.102) не выполняется для любого неключевого компонента, то это означает, что полученное значение R_{\min} неверно.

Для многокомпонентных смесей второго типа предварительно рассмотрим понятия “распределённый компонент” и “нераспределённый компонент”. Распределённым называется компонент, существующий и в дистилляте, и в кубовом остатке, в противном случае – нераспределённые компоненты.

Если распределённые компоненты только *ключевые компоненты*, то R_{\min} в этом случае определяется следующим образом:

– определяется фактор θ ($\alpha_{HK,HK} \leq \theta \leq \alpha_{LK,HK}$) путём решения следующего уравнения:

$$\sum_{j=1}^C \frac{(\alpha_{j,HK})_F z_j}{(\alpha_{j,HK})_F - \theta} = 1 - q, \quad (3.104)$$

где q – отношение полного количества тепла, необходимого для превращения 1 моль исходной смеси в состояние насыщения, к теплоте испарения 1 моль той же исходной смеси; $(\alpha_{j,HK})_F$ – относительная летучесть j -го компонента (тогда можно считать, что относительная летучесть тяжелокипящего ключевого компонента равна единице) при температуре питания; z_j – мольная доля j -го компонента в питании; C – число компонентов в исходной смеси.

– определяется минимальное флегмовое число по формуле:

$$R_{\min} = \sum_{j=1}^C \frac{(\alpha_{j,HK})_F x_{jD}}{(\alpha_{j,HK})_F - \theta} - 1, \quad (3.105)$$

где x_{jD} – мольная доля компонента в дистилляте.

Если m – *неключевые компоненты* ($m \leq C - 2$) тоже распределённые (когда их относительная летучесть находится между относительными летучестями ключевых компонентов), то необходимо найти корни $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{m+1}$ решением уравнения (3.104) и каждый корень находится между относительными летучестями смежных распределённых компонентов. Затем

каждый корень θ_j в уравнении (3.105) заменяется и решается одновременно система $m+1$ полученных уравнений для определения R_{\min} и мольных долей m *неключевых распределённых компонентов* в дистилляте. Решение должно удовлетворять условию:

$$\sum_{j=1}^C x_{j,D} = 1.$$

В работе авторы предлагают новый (более простой) метод определения минимального флегмового числа многокомпонентной смеси при *однонаправленном потарелочном расчёте* колонны. Результаты расчёта в сравнении с результатами расчёта по методу Андервуда показали их полную инвариантность.

При однонаправленном потарелочном расчёте ректификационной колонны (см. раздел 3.13) блок диагностики используется для определения зоны постоянных концентраций при флегмовом числе меньше R_{\min} . Поэтому авторами работы предложен новый *алгоритм определения минимального флегмового числа* при однонаправленном потарелочном расчёте. Алгоритм состоит из следующих *семи пунктов* (рис. 3.20):

- 1) Инициализация начального достаточно малого значения флегмового числа $R^{(0)}$, выбор значения ΔR ;
- 2) Расчёт D , W , d_1 , d_2, \dots, d_C , w_1 , w_2, \dots, w_C по формулам (3.93) и (3.94);
- 3) Определение x_{ij} , y_{ij} , T_j по блоку потарелочного расчёта ректификационной колонны (см. раздел 3.13);
- 4) Проверка условия (3.100). Его выполнение указывает на наличие зоны постоянных концентраций. Значение флегмового числа на $(m+1)$ -й итерации изменяется добавлением ΔR :

$$R^{(m+1)} = R^{(m)} + \Delta R$$

и расчёт повторяется с пункта 2. В противном случае расчёт переходит к пункту 5.

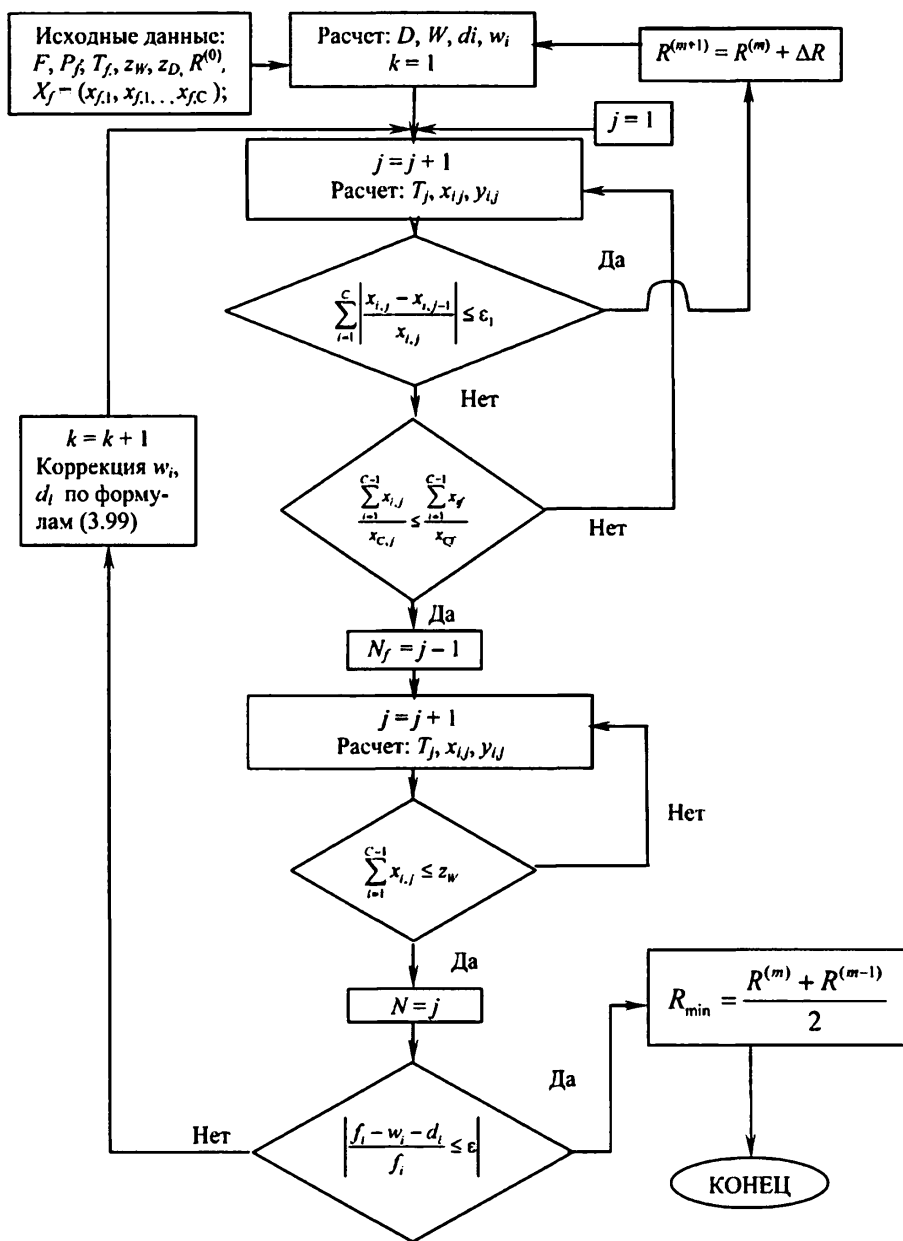


Рис. 3.20. Блок-схема алгоритма определения минимального флегмового числа R_{\min} при однонаправленном потарелочном расчете (сверху вниз) ректификационной колонны

5) Определение оптимальной тарелки питания по условию (3.96).

6) Окончание потарелочного расчёта по условию (3.97).

7) Проверка условия (3.98). Если оно не выполняется (Нет), то проводят коррекцию значений w_i , d_i и расчёт переходит к пункту 3. В противном случае (Да) расчёт заканчивается и минимальное флегмовое число определяется по формуле:

$$R_{\min} = \frac{R^{(m)} + R^{(m-1)}}{2},$$

где $R^{(m)}$, $R^{(m-1)}$ – значения флегмовых чисел двух последующих итераций.

Таким образом авторами издания предложено математическое описание сложной тарельчатой ректификационной колонны (рис. 3.1) для разделения многокомпонентных смесей в виде систем нелинейных уравнений $N(2C+3)$ или $N(2C+1)$ материальных и тепловых балансов, фазового равновесия и кинетики массопередачи. Колонна снабжена определённым числом тарелок, тарелками ввода питания и боковыми отборами жидкой и паровой фаз. Вид математического описания модели разделения зависит от условий проведения процесса и метода решения систем нелинейных уравнений. Для расчета систем уравнений $N(2C+3)$ используются методы трехдиагональной матрицы, 2N – Ньютона, а для системы уравнений $N(2C+1)$ – двухконтурный метод, метод Ньютона–Рафсона и его модификации, а также метод гомотопии. Использование программы DISTIM (см. главу IV) позволяет решать систему, содержащую до 1000 уравнений.

Систематизированы и развиты методы, алгоритмы и их программное обеспечение для решения систем нелинейных уравнений процесса многокомпонентной ректификации: трёхдиагональной матрицы, 2N-Ньютона, Ньютона–Рафсона, гомотопии и двухконтурный метод.

Модификация методов расчёта сложных систем нелинейных уравнений позволяют решить проблему их сходимости , увеличить скорость и надёжность расчёта.

В работе приведены преимущества и недостатки методов расчёта, процедура прогноза начальных профилей температуры, потоков и состава жидкой и паровой фаз, а также известный метод Андервуда и метод авторов издания для определения минимального флегмового числа многокомпонентной смеси при однонаправленном потарелочном расчёте (сверху вниз) колонны.

ГЛАВА IV

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС «DISTSIM» ДЛЯ РАСЧЁТА ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

4.1. Структура и принцип работы программы DISTSIM

На основе анализа вышеприведённых теоретических положений авторы издания создали компьютерное обеспечение «DISTSIM [91]» (патентообладателями являются авторы и РХТУ им. Д.И. Менделеева), которое было использовано для выполнения следующих задач:

- определения коэффициентов бинарного взаимодействия моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК по экспериментальным данным парожидкостного равновесия бинарных пар;
- расчёта парожидкостного равновесия многокомпонентных систем;
- расчёта процесса ректификации многокомпонентных систем.

Комплекс программ DISTSIM состоит из следующих частей:

- *модуль “Операция”* позволяет выбрать тип задачи и термодинамическую модель для расчёта коэффициентов фазового равновесия и энтальпии фаз, а также другие параметры;
- *модуль “Вход-Выход”* позволяет вводить исходные данные и выводить результаты в виде таблиц данных и (или) графиков в зависимости от типа задач;
- *модуль “Термодинамические модели”* рассчитывает коэффициенты парожидкостного равновесия и энтальпии паровой и жидкой фаз по выбранной термодинамической модели;

– *модуль расчёта парожидкостного равновесия* позволяет определять температуру кипения, точки росы и состав фаз при известных давлении P и температуре T систем (FLASH_PT) или состава фаз, температуру при известном давлении P и отношении V/F (FLASH_PVF). Здесь V, F – количество паровой фазы и исходной смеси за единицу времени;

– *модуль определения коэффициентов бинарного взаимодействия* для моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК по экспериментальным данным парожидкостного равновесия бинарных систем;

– *модуль расчёта процесса ректификации* многокомпонентных систем;

– *модуль “Математический”* для реализации математических операций, состоит из подпрограмм;

– *база данных “THERMOBANK”* (см. гл. 2). Для управления базой данных создана подпрограмма, позволяющая обновить данные по желанию пользователя.

Блок-схема структуры и принципа работы программы DISTSIM приведена на рис. 4.1. Фрагмент текста программы DISTSIM изложен в Приложении Б. Для проверки эффективности и надёжности программы DISTSIM и базы данных THERMOBANK авторы настоящего издания провели расчёт ряда тестовых задач, относящихся к трём группам:

– *определение параметров бинарного взаимодействия моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК при наличии экспериментальных зависимостей* парожидкостного равновесия бинарных пар. Показано, что можно использовать модели ЮНИФАК и АСОГ, *при отсутствии в базе данных параметров бинарного взаимодействия* для моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК или экспериментальных зависимостей парожидкостного равновесия бинарных пар;

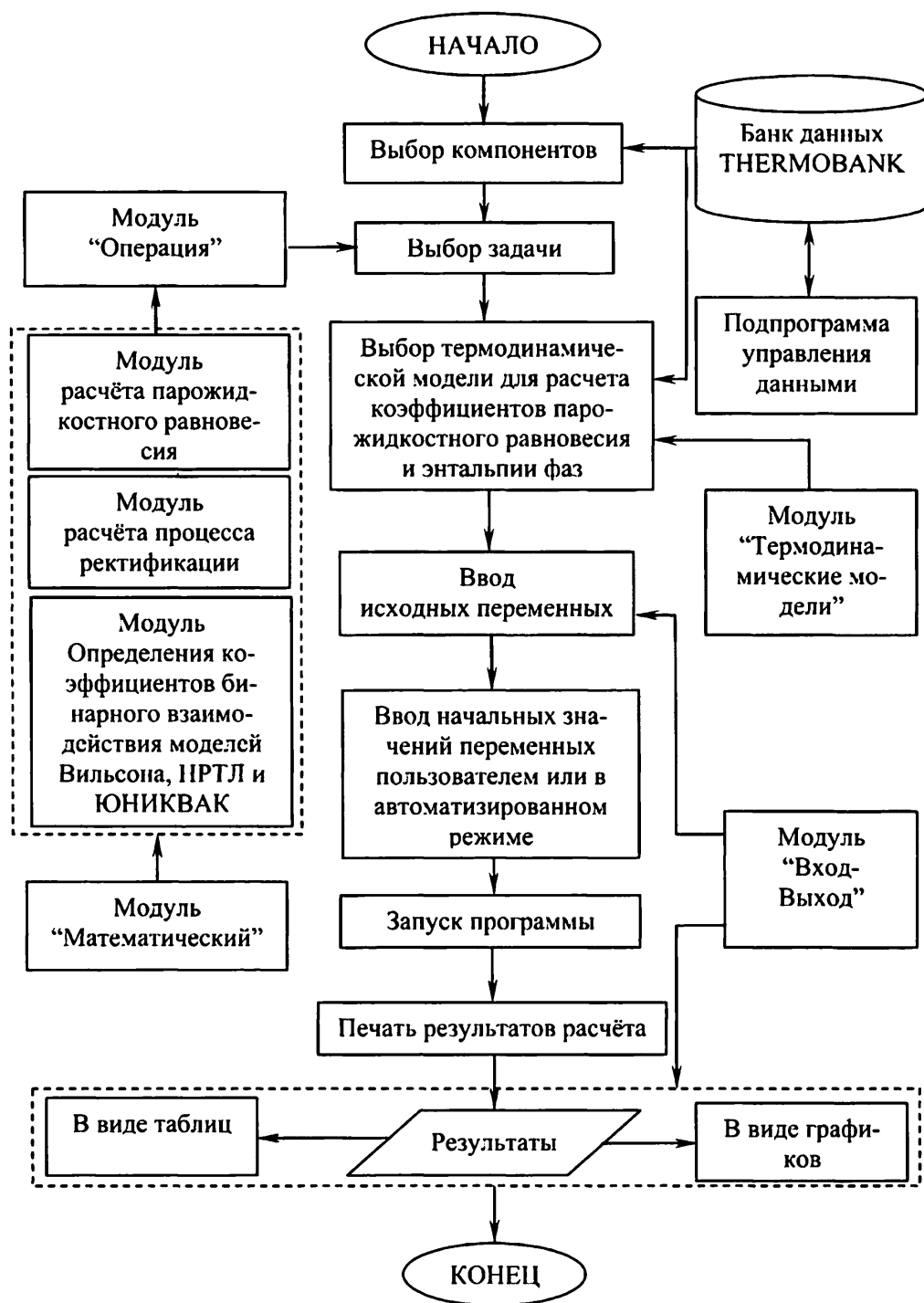


Рис. 4.1. Блок-схема структуры и принципа работы программы DISTSIM

– расчёт фазового равновесия с использованием современных термодинамических моделей при высоком и низком давлениях.

– расчёт процесса ректификации многокомпонентных систем.

Теоретические результаты расчёта сравниваются с известными экспериментальными данными или результатами расчёта по коммерческой программе УМП DESIGN II.

4.2. Расчёт фазового равновесия по программе DISTSIM в тестовых примерах

Ниже приведены результаты расчёта тестовых задач (примеры 1–6), которые позволяют в автоматизированном режиме (на ЭВМ) рассчитывать парожидкостное равновесие бинарных и многокомпонентных систем для использования его при расчёте процесса ректификации.

Пример 1. Рассчитать фазовое равновесие *бинарной смеси*: ацетон (1) – бензол (2) при 0,1013 МПа. Известны состав жидкой фазы $x_i^{\text{жс}}$ и его давление. Необходимо определить равновесный состав паровой фазы $y_i^{\text{расч}}$ и температуру кипения $T^{\text{расч}}$. Результаты расчёта для 15-и точек приведены в табл. 4.1 и они сравниваются с экспериментальными данными $y_i^{\text{жс}}$ и $T^{\text{жс}}$ [103].

Следует обратить внимание на то, что состав фаз, относящийся к первому компоненту, выражается в мольных долях. Для определения параметров парожидкостного равновесия использовалась модель Вильсона. На рис. 4.2 показаны результаты расчёта этого примера в виде графиков.

Пример 2. Рассчитать парожидкостное равновесие *бинарной смеси*: бензол (1) – фенол (2) при 343,15 К. Известны состав жидкой фазы $x_i^{\text{жс}}$ и

её температура. Необходимо определить равновесный состав паровой фазы $y_i^{расч}$ и давление $P^{расч}$. Результаты расчёта для 13-и точек приведены в табл. 4.2 и они сравниваются с экспериментальными данными $y_i^{экс}$ и $P^{экс}$ [103]. В этом примере использовалась модель НРТЛ. На рис. 4.3 показаны результаты расчёта в виде графиков.

Пример 3. Рассчитать парожидкостное равновесие *бинарной азеотропной смеси*: вода (1) – бутиловый спирт (2) при 0,1013 МПа. Известны состав жидкой фазы $x_i^{экс}$ и его давление. Необходимо определить равновесный состав паровой фазы $y_i^{расч}$ и температуру кипения $T^{расч}$. Результаты расчёта для 21-й точки приведены в табл. 4.3 и они сравниваются с экспериментальными данными $y_i^{экс}$ и $T^{экс}$ [103]. Следует обратить внимание на то, что состав фаз, относящийся к первому компоненту, выражается в мольных долях. Для определения параметров парожидкостного равновесия использовалась модель Вильсона. На рис. 4.4 показаны результаты расчёта в виде графиков.

Пример 4. Рассчитать парожидкостное равновесие *бинарной азеотропной смеси*: вода (1) – пиридин (2) при 353,2 К. Известны состав жидкой фазы $x_i^{экс}$ и её температура. Необходимо определить равновесный состав паровой фазы $y_i^{расч}$ и давление $P^{расч}$. Результаты расчёта для 15-и точек приведены в табл. 4.4 и они сравниваются с экспериментальными данными $y_i^{экс}$ и $P^{экс}$ [103]. В этом примере использовалась модель ЮНИФАК. На рис. 4.5 показаны результаты расчёта в виде графиков.

Из табл. 4.1–4.4 и рис. 4.2–4.5 видно, что использование моделей Вильсона, НРТЛ, ЮНИФАК для расчёта парожидкостного равновесия бинарных пар по программе DISTSIM даёт хорошие результаты. Выраже-

ние результатов расчёта в виде графиков позволяет пользователю быстро определить закономерности зависимостей между составами фаз $x - y$ и между составами фаз и температурой (давлением).

Пример 5. Рассчитать парожидкостное равновесие сильно неидеальной *трёхкомпонентной смеси*: ацетон (1) – изопропиловый спирт (2) – вода (3) при 0,10133 МПа. Известны состав жидкой фазы $x_i^{экс}$ и его давление. Необходимо определить равновесный состав паровой фазы $y_i^{расч}$ и температуру кипения $T^{расч}$. В базе данных THERMOBANK отсутствовали параметры бинарного взаимодействия бинарной пары ацетон – изопропиловый спирт (глава II) для моделей Вильсона ($\Delta\lambda_{i,j}, \Delta\lambda_{j,i}$), НРТЛ ($\Delta\lambda_{i,j}, \Delta\lambda_{j,i}, \tau_{i,j}$) или ЮНИКВАК ($\Delta\lambda_{i,j}, \Delta\lambda_{j,i}$). Поэтому авторы издания для определения отсутствующих параметров использовали модели ЮНИФАК и АСОГ, которые не требуют определения параметров бинарного взаимодействия бинарных пар смеси. **Результаты расчёта** и экспериментальные данные [104] для нескольких точек приведены в табл. 4.5.

Пример 6. Рассчитать парожидкостное равновесие *пятикомпонентной смеси*: метан (1) – этан (2) – пропан (3) – пентан (4) – гексан (5) при 310,95 К. Известны состав жидкой фазы $x_i^{экс}$ и её температура. Необходимо определить равновесный состав паровой фазы $y_i^{расч}$ и давление $P^{расч}$. **Результаты расчёта** для 5-и точек приведены в табл. 4.6 и они сравниваются с экспериментальными данными $y_i^{экс}$ и $P^{экс}$ [104]. При этом необходимо использовать уравнение состояния СРК, так как процесс фазового равновесия происходит при высоких давлениях.

Из результатов тестовых примеров 1 – 6 можно сделать выводы:

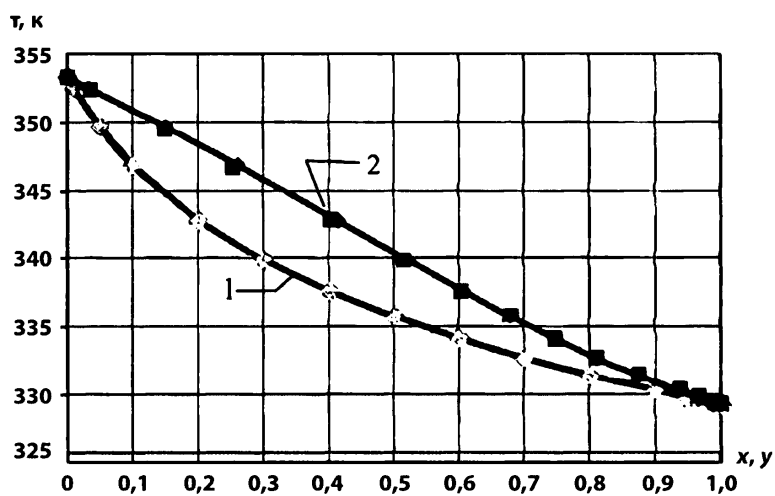
- программу DISTSIM можно использовать для расчёта парожидкостного равновесия (определение температуры при известном давлении или давления при известной температуре) как бинарных, так и многокомпонентных систем. Эта программа даёт хорошие результаты для неидеальных систем при низком или высоком давлении для разнообразных термодинамических моделей;

- модели ЮНИФАК и АСОГ используются при отсутствии параметров бинарного взаимодействия, и полученные результаты расчёта показали, что их точность не уступает точности других моделей. Они могут заменить модели Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК при расчёте парожидкостного равновесия многокомпонентных систем и являются хорошим выбором при расчёте и моделировании процесса многокомпонентной ректификации в диапазоне низких давлений.

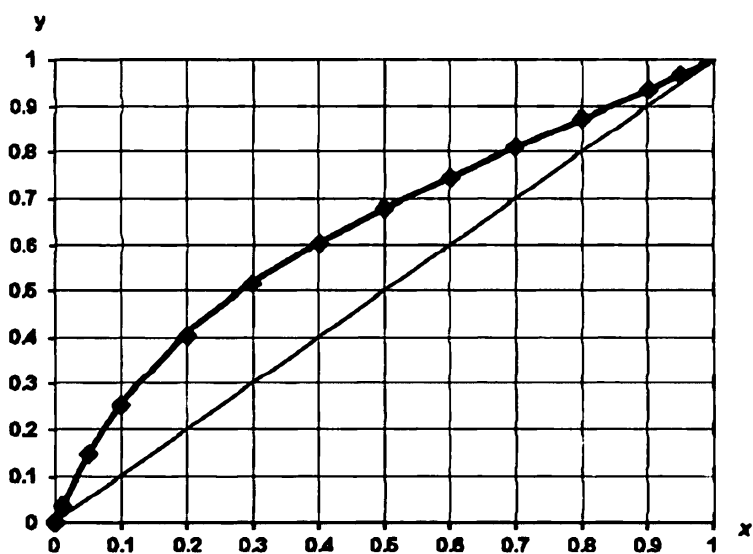
- изображения результатов расчёта в виде графиков позволяет быстро и удобно оценить зависимости параметров ($x, y - T, P; y^* - x$) при расчёте парожидкостного равновесия бинарных пар.

4.3. Расчёт параметров бинарного взаимодействия для моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК методами Гаусса–Ньютона и Левенберга–Марквардта

Ниже (пример 7) приведён расчёт параметров бинарного взаимодействия методами Гаусса–Ньютона и Левенберга–Марквардта, их анализ и использование для расчёта равновесия трёхкомпонентной смеси по моделям Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК.

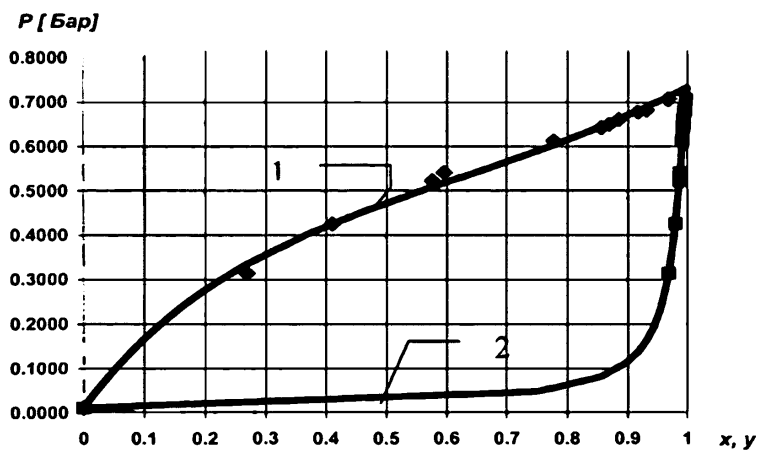


a

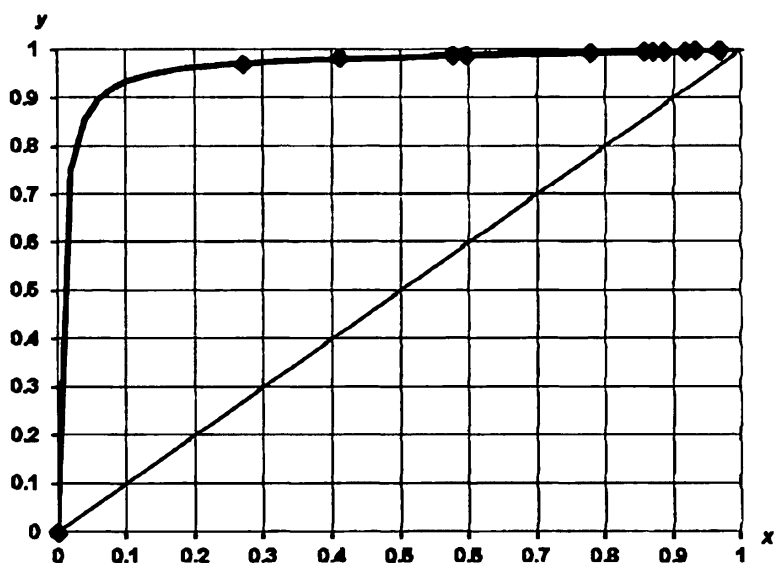


б

Рис. 4.2. Графики парожидкостного равновесия бинарной смеси ацетон – бензол (пример 1) при 0,1013 МПа (используется модель Вильсона): а – (1 – Т-х; 2 – Т-у; ◆, ■ – эксп.; — – теор.); б – (у* - х)

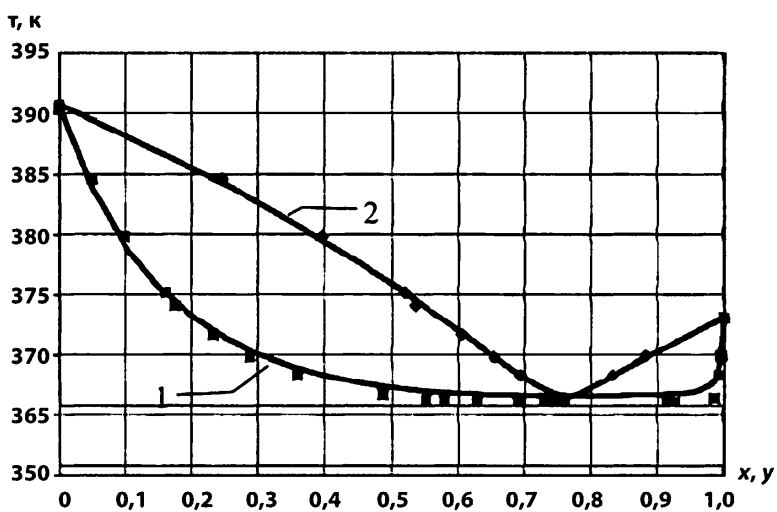


a

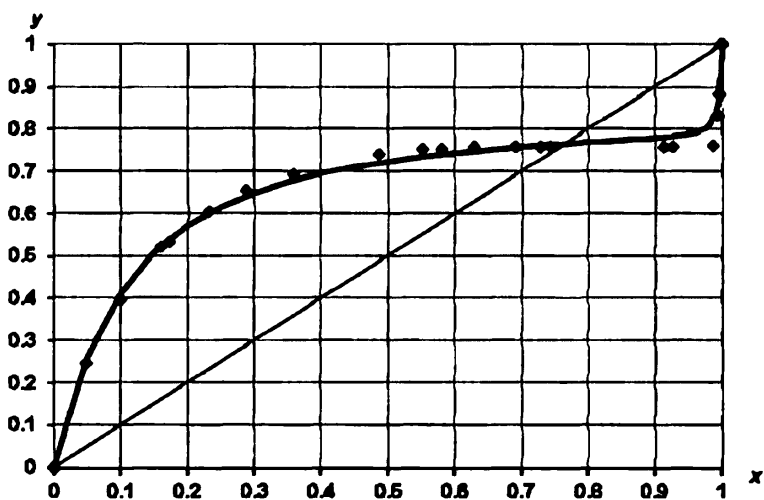


b

Рис. 4.3. Графики парожидкостного равновесия бинарной смеси бензол-фенол (пример 2) при 343,15 К (используется модель НРТЛ): а – (1 – $P-x$; 2 – $P-y$; \diamond, \blacksquare – Эксп.; — – Теор.); б – (y^*-x)

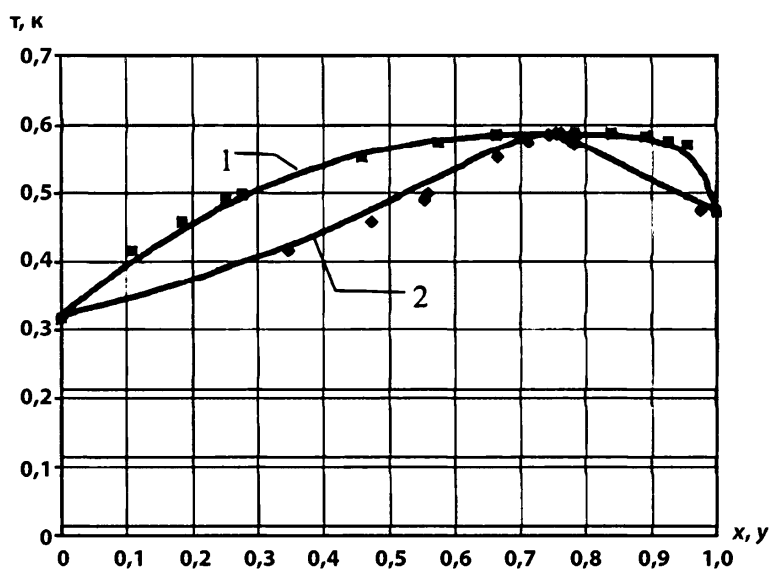


a

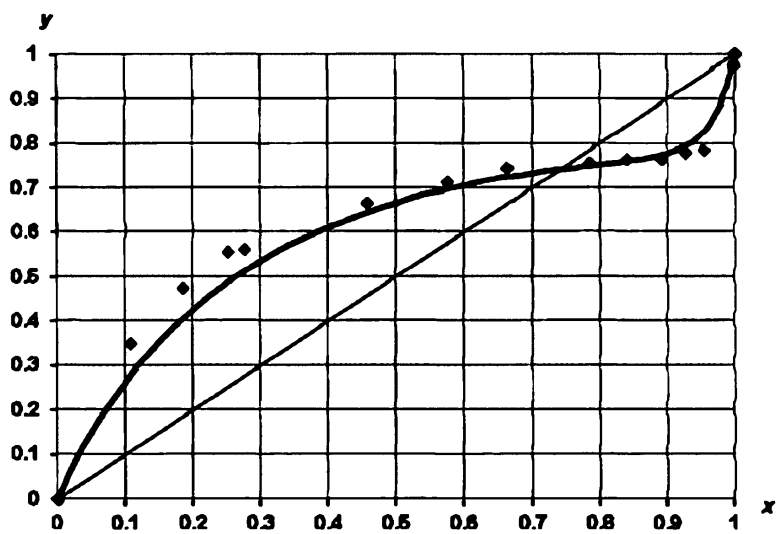


b

Рис. 4.4. Графики парожидкостного равновесия бинарной азеотропной смеси вода-бутиловый спирт (пример 3) при 0,1013 МПа (используется модель Вильсона): а – (1 – $T-x$; 2 – $T-y$; \diamond \blacksquare – Эксп.; — – Теор.); б – (y^*-x)



a



б

Рис. 4.5. Графики парожидкостного равновесия бинарной азеотропной смеси вода-пиридин (пример 4) при 353,2 К (используется модель ЮНИФАК):
а – (1 – Р-х; 2 – Р-у; \diamond \blacksquare – Эксп.; — – Теор.); б – (y^* - x)

Табл. 4.1. Сравнение расчётных и экспериментальных данных по парожидкостному равновесию смеси ацетон – бензол при 0,1013 МПа

| № | $x^{экс}$ | $y^{экс}$ | $T^{экс}, K$ | $y^{расч}$ | $T^{расч}, K$ | $ \Delta y_1 $ | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}, \%$ |
|---------------------|-----------|-----------|--------------|------------|---------------|----------------|----------------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 353.25 | 0.0000 | 353.31 | 0.0000 | 0.02 |
| 2 | 0.01 | 0.0352 | 352.35 | 0.0343 | 352.50 | 0.0009 | 0.04 |
| 3 | 0.05 | 0.1496 | 349.5 | 0.1498 | 349.69 | 0.0002 | 0.05 |
| 4 | 0.1 | 0.2531 | 346.75 | 0.2596 | 346.88 | 0.0065 | 0.04 |
| 5 | 0.2 | 0.403 | 342.85 | 0.4133 | 342.78 | 0.0103 | 0.02 |
| 6 | 0.3 | 0.5147 | 339.9 | 0.5213 | 339.86 | 0.0066 | 0.01 |
| 7 | 0.4 | 0.603 | 337.65 | 0.6066 | 337.59 | 0.0036 | 0.02 |
| 8 | 0.5 | 0.6785 | 335.8 | 0.6799 | 335.73 | 0.0014 | 0.02 |
| 9 | 0.6 | 0.7464 | 334.15 | 0.7467 | 334.13 | 0.0003 | 0.01 |
| 10 | 0.7 | 0.81 | 332.75 | 0.8104 | 332.72 | 0.0004 | 0.01 |
| 11 | 0.8 | 0.8737 | 331.5 | 0.8729 | 331.45 | 0.0008 | 0.02 |
| 12 | 0.9 | 0.9371 | 330.4 | 0.9358 | 330.29 | 0.0013 | 0.03 |
| 13 | 0.95 | 0.9687 | 329.85 | 0.9677 | 329.74 | 0.0010 | 0.03 |
| 14 | 0.99 | 0.9937 | 329.42 | 0.9935 | 329.33 | 0.0002 | 0.03 |
| 15 | 1 | 1 | 329.33 | 1.0000 | 329.22 | 0.0000 | 0.03 |
| Средняя погрешность | | | | | | 0.0022 | 0.03 |

Табл. 4.2. Сравнение расчётных и экспериментальных данных по парожидкостному равновесию смеси бензол (1) – фенол (2) при 343,15K

| № | $x_1^{экс}$ | $y_1^{экс}$ | $P^{экс}$ Бар | $y_1^{расч}$ | $P^{расч}$ Бар | $ \Delta y_1 $ | $\frac{\Delta P}{P^{экс}}$ % |
|---|-------------|-------------|------------------|--------------|-------------------|----------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 0 | 0 | 0.0112 | 0 | 0.0121 | 0.0000 | 8.46 |
| 2 | 0.27 | 0.9694 | 0.3146 | 0.9717 | 0.3354 | 0.0023 | 6.64 |
| 3 | 0.4115 | 0.981 | 0.4259 | 0.9804 | 0.4264 | 0.0006 | 0.13 |
| 4 | 0.5769 | 0.988 | 0.5228 | 0.9862 | 0.5085 | 0.0018 | 2.73 |
| 5 | 0.5967 | 0.9884 | 0.5409 | 0.9868 | 0.5176 | 0.0016 | 4.30 |

Окончание табл. 4.2.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 6 | 0.7785 | 0.9923 | 0.6129 | 0.9921 | 0.6032 | 0.0002 | 1.58 |
| 7 | 0.8575 | 0.9937 | 0.6427 | 0.9946 | 0.6446 | 0.0009 | 0.29 |
| 8 | 0.8709 | 0.9948 | 0.6501 | 0.9951 | 0.6520 | 0.0003 | 0.31 |
| 9 | 0.8864 | 0.9943 | 0.6610 | 0.9956 | 0.6609 | 0.0013 | 0.02 |
| 10 | 0.9188 | 0.996 | 0.6776 | 0.9968 | 0.6800 | 0.0008 | 0.35 |
| 11 | 0.933 | 0.9965 | 0.6823 | 0.9973 | 0.6887 | 0.0008 | 0.94 |
| 12 | 0.9678 | 0.9979 | 0.7066 | 0.9987 | 0.7110 | 0.0008 | 0.63 |
| 13 | 0.9702 | 0.9983 | 0.7064 | 0.9988 | 0.7126 | 0.0005 | 0.87 |
| Средняя погрешность | | | | | | 0.0009 | 2.07 |

Табл. 4.3. Сравнение расчётных и экспериментальных данных по парожидкостному равновесию смеси вода – бутиловый спирт при 0,1013 МПа

| № | $x^{экс}$ | $y^{экс}$ | $T^{экс}, K$ | $y^{расч}$ | $T^{расч}, K$ | $ \Delta y_1 $ | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}, \%$ |
|----|-----------|-----------|--------------|------------|---------------|----------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 0 | 0.0000 | 390.75 | 0 | 390.83 | 0.0000 | 0.02 |
| 2 | 0.049 | 0.2615 | 384.55 | 0.245 | 383.81 | 0.0165 | 0.19 |
| 3 | 0.1 | 0.4127 | 379.85 | 0.397 | 379.01 | 0.0157 | 0.22 |
| 4 | 0.161 | 0.5220 | 375.15 | 0.52 | 375.12 | 0.0020 | 0.01 |
| 5 | 0.173 | 0.5381 | 374.15 | 0.534 | 374.52 | 0.0041 | 0.10 |
| 6 | 0.232 | 0.6018 | 371.65 | 0.605 | 372.07 | 0.0032 | 0.11 |
| 7 | 0.288 | 0.6456 | 369.85 | 0.654 | 370.34 | 0.0084 | 0.13 |
| 8 | 0.358 | 0.6865 | 368.35 | 0.693 | 368.74 | 0.0065 | 0.11 |
| 9 | 0.487 | 0.7379 | 366.75 | 0.739 | 366.88 | 0.0011 | 0.04 |
| 10 | 0.551 | 0.7558 | 366.25 | 0.751 | 366.33 | 0.0048 | 0.02 |
| 11 | 0.58 | 0.7624 | 366.15 | 0.752 | 366.15 | 0.0104 | 0.00 |
| 12 | 0.628 | 0.7716 | 366.05 | 0.758 | 365.94 | 0.0136 | 0.03 |
| 13 | 0.69 | 0.7794 | 366.05 | 0.758 | 365.80 | 0.0214 | 0.07 |
| 14 | 0.742 | 0.7817 | 366.05 | 0.758 | 365.78 | 0.0237 | 0.07 |
| 15 | 0.913 | 0.7371 | 366.05 | 0.758 | 365.13 | 0.0209 | 0.25 |

Окончание табл. 4.3.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 16 | 0.927 | 0.7291 | 366.05 | 0.758 | 364.93 | 0.0289 | 0.31 |
| 17 | 0.986 | 0.7870 | 366.35 | 0.76 | 366.85 | 0.0270 | 0.14 |
| 18 | 0.993 | 0.8567 | 368.35 | 0.832 | 369.02 | 0.0247 | 0.18 |
| 19 | 0.996 | 0.9052 | 369.95 | 0.883 | 370.46 | 0.0222 | 0.14 |
| 20 | 1 | 1.0000 | 373.15 | 1 | 373.13 | 0.0000 | 0.01 |
| Средняя погрешность | | | | | | 0.0128 | 0.1075 |

Табл. 4.4. Сравнение расчётных и экспериментальных данных по парожидкостному равновесию смеси вода (1) – пиридин (2) при 353,2 К

| № | $x_1^{экс}$ | $y_1^{экс}$ | $P^{экс}$ МПа | $y_1^{расч}$ | $P^{расч}$ МПа | $ \Delta y_1 $ | $\frac{\Delta P}{P^{экс}}, \%$ |
|---------------------|-------------|-------------|------------------|--------------|-------------------|----------------|--------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 0 | 0 | 0.03184 | 0.0000 | 0.03224 | 0.00 | 1.24 |
| 2 | 0.1082 | 0.3488 | 0.04171 | 0.2787 | 0.04002 | 0.07 | 4.05 |
| 3 | 0.1853 | 0.4738 | 0.04594 | 0.4052 | 0.04474 | 0.07 | 2.63 |
| 4 | 0.2527 | 0.5544 | 0.04902 | 0.4875 | 0.04829 | 0.07 | 1.51 |
| 5 | 0.2758 | 0.56 | 0.04982 | 0.5112 | 0.04938 | 0.05 | 0.90 |
| 6 | 0.4587 | 0.6654 | 0.05534 | 0.6451 | 0.05575 | 0.02 | 0.74 |
| 7 | 0.5759 | 0.7122 | 0.05745 | 0.6968 | 0.05785 | 0.02 | 0.69 |
| 8 | 0.6636 | 0.744 | 0.05853 | 0.7239 | 0.05856 | 0.02 | 0.05 |
| 9 | 0.7842 | 0.7558 | 0.05878 | 0.7493 | 0.05868 | 0.01 | 0.17 |
| 10 | 0.8395 | 0.7622 | 0.05873 | 0.7594 | 0.05850 | 0.00 | 0.40 |
| 11 | 0.8912 | 0.7646 | 0.05837 | 0.7737 | 0.05802 | 0.01 | 0.59 |
| 12 | 0.9268 | 0.7765 | 0.05767 | 0.7940 | 0.05714 | 0.02 | 0.92 |
| 13 | 0.9542 | 0.7822 | 0.05717 | 0.8260 | 0.05559 | 0.04 | 2.76 |
| 14 | 0.9982 | 0.9755 | 0.04756 | 0.9860 | 0.04808 | 0.01 | 1.09 |
| 15 | 1 | 1 | 0.04732 | 1.0000 | 0.04749 | 0.00 | 0.36 |
| Средняя погрешность | | | | | | 0.03 | 1.21 |

Табл. 4.5. Сравнение расчётных и экспериментальных данных по парожидкостному равновесию трёхкомпонентной смеси: ацетон (1) – изопропиловый спирт (2) – вода (3) при 0,10133 МПа (пример 5)

| № | $x_1^{экс}$ | $x_2^{экс}$ | $y_1^{экс}$ | $y_2^{экс}$ | $T^{экс}$ К | ЮНИФАК | | | | | |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------------------------|
| | | | | | | $y_1^{расч}$ | $ \Delta y_1 $ | $y_2^{расч}$ | $ \Delta y_2 $ | $T^{расч}$ К | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}$ % |
| 1 | 0.344 | 0.175 | 0.687 | 0.117 | 338.15 | 0.6800 | 0.0070 | 0.1249 | 0.0079 | 337.56 | 0.17 |
| 2 | 0.356 | 0.064 | 0.745 | 0.059 | 336.15 | 0.7185 | 0.0265 | 0.0458 | 0.0132 | 335.97 | 0.05 |
| 3 | 0.376 | 0.421 | 0.616 | 0.259 | 339.15 | 0.6596 | 0.0436 | 0.2672 | 0.0082 | 337.73 | 0.42 |
| 4 | 0.382 | 0.274 | 0.639 | 0.189 | 338.15 | 0.6936 | 0.0546 | 0.1788 | 0.0102 | 337.18 | 0.29 |
| 5 | 0.385 | 0.175 | 0.702 | 0.114 | 337.15 | 0.7172 | 0.0152 | 0.1164 | 0.0024 | 336.63 | 0.15 |
| 6 | 0.389 | 0.212 | 0.674 | 0.154 | 337.15 | 0.7126 | 0.0386 | 0.1389 | 0.0151 | 336.76 | 0.12 |
| 7 | 0.399 | 0.415 | 0.657 | 0.229 | 338.15 | 0.6806 | 0.0236 | 0.2545 | 0.0255 | 337.21 | 0.28 |
| 8 | 0.41 | 0.039 | 0.766 | 0.051 | 335.15 | 0.7694 | 0.0034 | 0.0255 | 0.0255 | 334.67 | 0.14 |
| 9 | 0.415 | 0.465 | 0.673 | 0.25 | 338.15 | 0.6844 | 0.0114 | 0.2752 | 0.0252 | 337.06 | 0.32 |
| 10 | 0.436 | 0.386 | 0.683 | 0.212 | 337.15 | 0.7154 | 0.0324 | 0.2255 | 0.0135 | 336.40 | 0.22 |
| Средняя погрешность | | | | | | | 0.0256 | | 0.0147 | | 0.22 |

| № | АСОГ | | | | | | № | АСОГ | | | | | |
|---------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------------------------|----|--------------|----------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------------------------|
| | $y_1^{расч}$ | $ \Delta y_1 $ | $y_2^{расч}$ | $ \Delta y_2 $ | $T^{расч}$ К | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}$ % | | $y_1^{расч}$ | $ \Delta y_1 $ | $y_2^{расч}$ | $ \Delta y_2 $ | $T^{расч}$ К | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}$ % |
| 1 | 0.6871 | 0.0001 | 0.0966 | 0.020 | 339.6 | 0.42 | 6 | 0.693 | 0.0193 | 0.1065 | 0.047 | 339.26 | 0.63 |
| 2 | 0.7709 | 0.0259 | 0.0331 | 0.026 | 336.2 | 0.03 | 7 | 0.632 | 0.0245 | 0.2234 | 0.006 | 342.01 | 1.14 |
| 3 | 0.6097 | 0.0063 | 0.2343 | 0.025 | 342.5 | 1.01 | 8 | 0.802 | 0.0362 | 0.0173 | 0.034 | 334.62 | 0.16 |
| 4 | 0.6607 | 0.0217 | 0.1425 | 0.046 | 340.4 | 0.68 | 9 | 0.641 | 0.0319 | 0.2542 | 0.004 | 342.39 | 1.25 |
| 5 | 0.7102 | 0.0082 | 0.0876 | 0.026 | 338.6 | 0.44 | 10 | 0.670 | 0.0130 | 0.1954 | 0.017 | 340.88 | 1.11 |
| Средняя погрешность | | | | | | | | | 0.0187 | | 0.0252 | | 0.69 |

Табл. 4.6. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по парожидкостному равновесию пятикомпонентной смеси метан (1) – этан (2) – пропан (3) – пентан (4) – гексан (5) при 310,95 К (пример 6)

| № | $x_1^{экс}$ | $x_2^{экс}$ | $x_3^{экс}$ | $x_4^{экс}$ | $y_1^{экс}$ | $y_2^{экс}$ | $y_3^{экс}$ | $y_4^{экс}$ | $P^{экс}$ МПа | |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| 1 | 0.3042 | 0.1311 | 0.2026 | 0.2021 | 0.7801 | 0.1102 | 0.0787 | 0.0223 | 7.2143 | |
| 2 | 0.3472 | 0.1325 | 0.1893 | 0.1613 | 0.804 | 0.1039 | 0.07 | 0.014 | 8.5113 | |
| 3 | 0.3858 | 0.1314 | 0.1755 | 0.1449 | 0.7645 | 0.1025 | 0.0779 | 0.0309 | 9.7779 | |
| 4 | 0.4512 | 0.1308 | 0.149 | 0.1256 | 0.7853 | 0.1022 | 0.0764 | 0.0198 | 11.2977 | |
| 5 | 0.5574 | 0.1222 | 0.1369 | 0.0851 | 0.7647 | 0.1022 | 0.0779 | 0.0309 | 12.5643 | |
| № | $y_1^{расч}$ | $y_2^{расч}$ | $y_3^{расч}$ | $y_4^{расч}$ | $P^{расч}$ МПа | $\frac{ \Delta P }{P^{экс}}$ % | $ \Delta y_1 $ | $ \Delta y_2 $ | $ \Delta y_3 $ | $ \Delta y_4 $ |
| 1 | 0.7819 | 0.1074 | 0.0846 | 0.0192 | 7.6151 | 5.6 | 0.0018 | 0.0028 | 0.0059 | 0.0031 |
| 2 | 0.7891 | 0.1039 | 0.0802 | 0.0177 | 8.7076 | 2.3 | 0.0149 | 0.0000 | 0.0102 | 0.0037 |
| 3 | 0.7926 | 0.1011 | 0.0770 | 0.0185 | 9.6633 | 1.2 | 0.0281 | 0.0014 | 0.0009 | 0.0124 |
| 4 | 0.7918 | 0.1005 | 0.0718 | 0.0216 | 11.285 | 0.1 | 0.0065 | 0.0017 | 0.0046 | 0.0018 |
| 5 | 0.7590 | 0.1015 | 0.0861 | 0.0292 | 13.520 | 7.6 | 0.0057 | 0.0007 | 0.0082 | 0.0017 |
| Средняя погрешность | | | | | | 3.3 | 0.0114 | 0.0013 | 0.006 | 0.0046 |

Пример 7. Рассчитать параметры бинарного взаимодействия для моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК бинарной пары *ацетон – изопропиловый спирт* при заданных экспериментальных данных по парожидкостному равновесию бинарной пары ацетон – изопропиловый спирт при 0,10133 МПа [103].

Используются алгоритмы *Гаусса–Ньютона* и *Левенберга–Марквардта* (см. раздел 2.7). В табл. 4.7 приведены результаты расчёта и число необходимых итераций каждого алгоритма при одинаковом начальном значении переменных. Из анализа полученных результатов видно, что по методу Левенберга–Марквардта число итераций меньше, чем по методу Гаусса–Ньютона, который может не всегда сходиться. Для успешных случаев оба алгоритма дают единый результат.

Параметры бинарного взаимодействия были использованы при расчёте составов паровой фазы и температуры кипения трёхкомпонентной смеси ацетон (1) – изопропиловый спирт (2) – вода (3) для 10 точек, приведённых в примере 5. Результаты расчёта приведены в табл. 4.8, которые показали соответствие теоретического расчёта экспериментальным данным примера 5. Кроме того подтвердился тот факт, что расчёт парожидкостного равновесия при описании его моделью НРТЛ или ЮНИКВАК менее точен, чем по модели Вильсона.

4.4. Расчёт по программе DISTSIM ректификационных колонн и их систем в тестовых примерах

Ниже приведены шесть примеров расчёта процесса многокомпонентной ректификации. В трёх примерах 8, 9 и 10 процесс ректификации производится при разных давлениях, числе тарелок питания, отборов боковых потоков и разных видах конденсатора (полный и парциальный).

Табл. 4.7. Значения параметров бинарного взаимодействия бинарной пары ацетон – изопропиловый спирт по моделям Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК и число итераций алгоритмов Левенберга–Марквардта и Гаусса–Ньютона (пример 7)

| Методы | Уравнение Вильсона | | Уравнение НРТЛ | | | Уравнение ЮНИКВАК | |
|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|-----------------|
| | $\Delta\lambda_{12}$ | $\Delta\lambda_{21}$ | Δu_{12} | Δu_{21} | α_{12} | Δu_{12} | Δu_{21} |
| | кал/моль | кал/моль | кал/моль | кал/моль | | кал/моль | кал/моль |
| Левенберга–Марквардта | –346,4 | 875,24 | 354,9 | 1276,2 | 2,08 | 673,54 | –372,4 |
| Число итераций | 10 | | 28 | | | 19 | |
| Гаусса–Ньютона | –346,4 | 875,24 | - | - | - | 673,54 | –372,4 |
| Число итераций | 17 | | Не сходится | | | 22 | |

Табл. 4.8. Значения парожидкостного равновесия трехкомпонентной смеси: ацетон (1) – изопропиловый спирт (2) – вода (3) при давлении 0,10133 МПа (пример 7)

| № | Модель Вильсона | | | | | | Модель НРТЛ | | | | | |
|---|-----------------|----------------|--------------|----------------|------------|------------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|------------|------------------------------|
| | $y_1^{расч}$ | $ \Delta y_1 $ | $y_2^{расч}$ | $ \Delta y_2 $ | $T^{расч}$ | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}$ | $y_1^{расч}$ | $ \Delta y_1 $ | $y_2^{расч}$ | $ \Delta y_2 $ | $T^{расч}$ | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}$ |
| | | | | | К | % | | | | | К | % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 1 | 0.687 | 0.000 | 0.1156 | 0.001 | 338.1 | 0.01 | 0.6499 | 0.037 | 0.146 | 0.0291 | 336.18 | 0.58 |
| 2 | 0.757 | 0.012 | 0.0497 | 0.009 | 336.4 | 0.06 | 0.7178 | 0.027 | 0.094 | 0.0349 | 334.80 | 0.40 |
| 3 | 0.635 | 0.019 | 0.2279 | 0.031 | 339.5 | 0.11 | 0.6019 | 0.014 | 0.224 | 0.0354 | 337.65 | 0.44 |

Окончание табл. 4.8.

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|----------------|----------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------------------------|--------|----------------|----------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| 4 | 0.670 | 0.031 | 0.1553 | 0.034 | 338.3 | 0.04 | 0.6347 | 0.004 | 0.167 | 0.0216 | 336.43 | 0.51 | |
| 5 | 0.708 | 0.006 | 0.1074 | 0.007 | 337.3 | 0.05 | 0.6681 | 0.034 | 0.135 | 0.0215 | 335.67 | 0.44 | |
| 6 | 0.695 | 0.021 | 0.1245 | 0.029 | 337.6 | 0.13 | 0.6567 | 0.017 | 0.146 | 0.0078 | 335.90 | 0.37 | |
| 7 | 0.655 | 0.002 | 0.2187 | 0.010 | 339 | 0.25 | 0.6194 | 0.038 | 0.216 | 0.0132 | 337.28 | 0.26 | |
| 8 | 0.788 | 0.022 | 0.0294 | 0.022 | 335.3 | 0.03 | 0.7607 | 0.005 | 0.061 | 0.0105 | 334.01 | 0.34 | |
| 9 | 0.666 | 0.007 | 0.2413 | 0.009 | 339,1 | 0.28 | 0.6323 | 0.041 | 0.237 | 0.0126 | 337.66 | 0.14 | |
| 10 | 0.685 | 0.002 | 0.1958 | 0.016 | 338.0 | 0.27 | 0.6482 | 0.035 | 0.196 | 0.0163 | 336.52 | 0.19 | |
| Средняя погрешн. | | 0.012 | | 0.017 | | 0.12 | | 0.025 | | 0.0203 | | 0.37 | |
| № | Модель ЮНИКВАК | | | | | | № | Модель ЮНИКВАК | | | | | |
| | $y_1^{расч}$ | $ \Delta y_1 $ | $y_2^{расч}$ | $ \Delta y_2 $ | $T^{расч}$ К | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}$ % | | $y_1^{расч}$ | $ \Delta y_1 $ | $y_2^{расч}$ | $ \Delta y_2 $ | $T^{расч}$ К | $\frac{ \Delta T }{T^{экс}}$ % |
| 1 | 0.6588 | 0.0282 | 0.129 | 0.012 | 344.08 | 1.75 | 6 | 0.682 | 0.008 | 0.141 | 0.013 | 342.7 | 1.66 |
| 2 | 0.7165 | 0.0285 | 0.051 | 0.008 | 343.44 | 2.17 | 7 | 0.659 | 0.002 | 0.250 | 0.021 | 342.1 | 1.17 |
| 3 | 0.6381 | 0.0221 | 0.261 | 0.002 | 342.78 | 1.07 | 8 | 0.759 | 0.007 | 0.029 | 0.022 | 341.9 | 2.01 |
| 4 | 0.6634 | 0.0244 | 0.178 | 0.010 | 342.89 | 1.40 | 9 | 0.669 | 0.004 | 0.272 | 0.022 | 341.5 | 1.00 |
| 5 | 0.6897 | 0.0123 | 0.120 | 0.006 | 342.88 | 1.70 | 10 | 0.692 | 0.009 | 0.224 | 0.012 | 341.1 | 1.18 |
| Средняя погрешность | | | | | | | | | 0.014 | | 0.013 | | 1.51 |

В примерах 11 и 12 рассматривается система взаимосвязанных колонн. В последнем примере 13 представлен проектный расчёт ректификационной колонны. Результаты расчёта колонн по программе DISTSIM сравниваются с результатами расчёта, полученными с помощью коммерческой программы УМП DESIGN II.

Пример 8. Рассчитать ректификационную колонну (депропанизатор) (рис. 4.6) со следующими параметрами: число тарелок – 17; число компонентов – 5; пятикомпонентная смесь этан (1) – пропан (2) – н-бутан (3) – н-пентан (4) – н-гексан (5). Распределение давления в колонне: $P_1 = P_2 = P_3 = \dots = P_{17} = 17,2$ бар. Остальные исходные данные приведены на рис. 4.6. В этом случае дистиллят выделяется в виде пара (*парциальный конденсатор*).

Результаты расчёта получены с помощью программы DISTSIM и с использованием уравнений состояния СРК, ПР и моделей Чао-Сидера, Грайсона–Стрида и УМП DESIGN II (приведены в табл. 4.9). На рис. 4.12 изображены профили температур, потоков, состава жидкой и паровой фаз по высоте колонны, рассчитанные с помощью программы DISTSIM и использования уравнения состояния СРК.

Пример 9. Рассчитать ректификационную колонну (рис. 4.7), часто встречаемую в нефтеперерабатывающей промышленности, со следующими исходными данными.

Число тарелок – 30; *полный конденсатор*; число компонентов – 6; смесь 1,3-бутадиен (1) – 1-бутен (2) – н-пентан (3) – 1-пентен (4) – 1-гексен (5) – бензол (6). Распределение давления в колонне: $P_1 = P_2 = P_3 = \dots = P_{30} = 5,3$ бар. Остальные исходные данные приведены на рис. 4.7.

Результаты расчёта по программе DISTSIM с использованием уравнений состояния СРК, ПР, моделей Чао-Сидера, Грайсона–Стрида и УМП DESIGN II приведены в табл. 4.10. На рис. 4.13 изображены профи-

ли температур, потоков, состава жидкой и паровой фаз по высоте колонны, расчётные данные получены с использованием программы DISTSIM и уравнения состояния СРК.

Пример 10. Рассчитать ректификационную колонну депропанизатор (рис. 4.8.) со следующими параметрами: число тарелок – 16; *парциальный* конденсатор (дистиллят находится в виде пара и жидкости); число компонентов – 5; смесь: этан (1) – пропан (2)– н-бутан (3) – н-пентан (4) – н-гексан (5). Распределение давления в колонне: $P_1 = 16,41$ бар; $P_2 = P_3 = \dots = P_{15} = 16,55$ бар; $P_{16} = 16,75$ бар. Остальные исходные данные представлены на рис. 4.8.

Результаты расчёта получены с помощью программы DISTSIM и использования уравнений состояния СРК, ПР, моделей Чао-Сидера, Грайсона–Стрида и коммерческой программы УМП DESIGN II (приведены в табл. 4.11). На рис. 4.14 изображены профили температур, потоков, состава жидкой и паровой фаз по высоте колонны, расчётные данные получены с помощью программы DISTSIM и использования уравнения состояния СРК

Пример 11. Рассчитать систему, состоящую из двух взаимосвязанных ректификационных колонн (рис. 4.12) для разделения трёхкомпонентной смеси бензол (1) – толуол (2) – *n*-ксилол (3). Число тарелок первой и второй колонн – 20 и 30 соответственно. Давление в колоннах равно 1,013 бар.

Результаты расчёта получены с помощью программы DISTSIM с использованием моделей Вильсона, НРТЛ, ЮНИФАК, АСОГ и коммерческой программы УМП DESIGN II (приведены в табл. 4.12).

Пример 12. Рассчитать систему, состоящую из двух взаимосвязанных ректификационных колонн (рис. 4.10) для разделения трёхкомпо-

нентной смеси бензол (1) – толуол (2) – *о*-ксилол (3). Главная (первая) колонна имеет 45 тарелок, а вторая (стриппинг-колонна) – 18.

Величина бокового отбора жидкости U_7 с 7-й тарелки

$$R_7^L = 1 + \frac{U_7}{L_7} = 1,622 \text{ (см. уравнение 3.9).}$$

Схема с заданной топологией

потоков предусматривает рецикл парового потока дистиллята 2-й колонны в 1-ю колонну. Требования к продуктам: мольная доля бензола в дистилляте первой колонны – не менее 0,95; толуола в промежуточном продукте куба второй колонны – не менее 0,90; *о*-ксилола в кубе первой колонны – не менее 0,95. Рассматриваемая система в сравнении с системой, приведенной на рис. 4.12, позволяет снизить количество теплоты в семь раз, так как имеется только один конденсатор.

Результаты расчёта получены с помощью программы DISTSIM с использованием моделей ЮНИФАК (приведены в табл. 4.13). Профиль температур, потоков и состава фаз проиллюстрированы на рис. 4.15.

Пример 13. Осуществить проектный расчёт ортоксильной колонны (рис.4.11.) Состав сырья:

| Компоненты | Расход, кг/ч | Расход, кмоль/ч | Состав, мольная доля |
|------------------|--------------|-----------------|----------------------|
| Этилбензол | 15713 | 148,00 | 0,1450 |
| <i>n</i> -Ксилол | 19722 | 185,76 | 0,1820 |
| <i>m</i> -Ксилол | 52340 | 493,00 | 0,4830 |
| <i>о</i> -Ксилол | 20589 | 193,93 | 0,1900 |
| Сумма | 108364 | 1020,69 | 1,0 |

Требования к продуктам:

| | |
|--|-------|
| В кубе сумма примесей легких компонентов, % (моль) | 0,3 |
| В дистилляте примесь ортоксильола, % (моль.) | 1,2 |
| Флегмовое число | 9,056 |

Считается, что питание находится в виде насыщенной жидкости и давление в колонне составляет 0,1013 МПа. Определить число теоретических тарелок, номер тарелки ввода питания и минимальное флегмовое число. Тогда используется модуль проектного расчета программы DISTSIM. Результаты расчёта температуры и состава фаз продуктов в конденсаторе и кубе, полученные с помощью программ DISTSIM и DESIGN II, приведены в табл. 4.14. Необходимое число теоретических тарелок составило 112 (включая конденсатор и куб), номер тарелки ввода питания – 42, минимальное флегмовое число – 6,90.

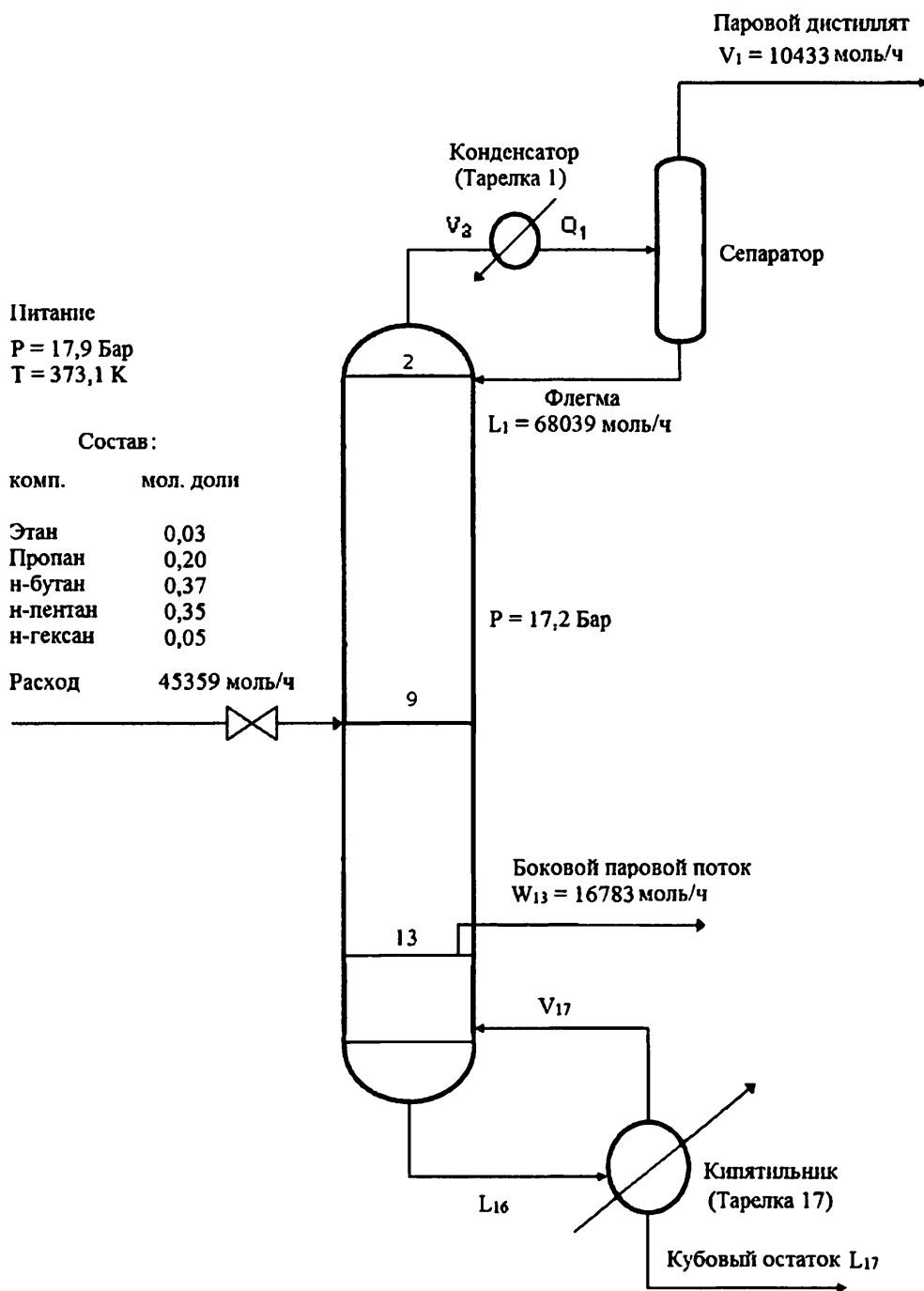


Рис. 4.6. Ректификационная колонна (депропанизатор) с исходными данными (пример 8)

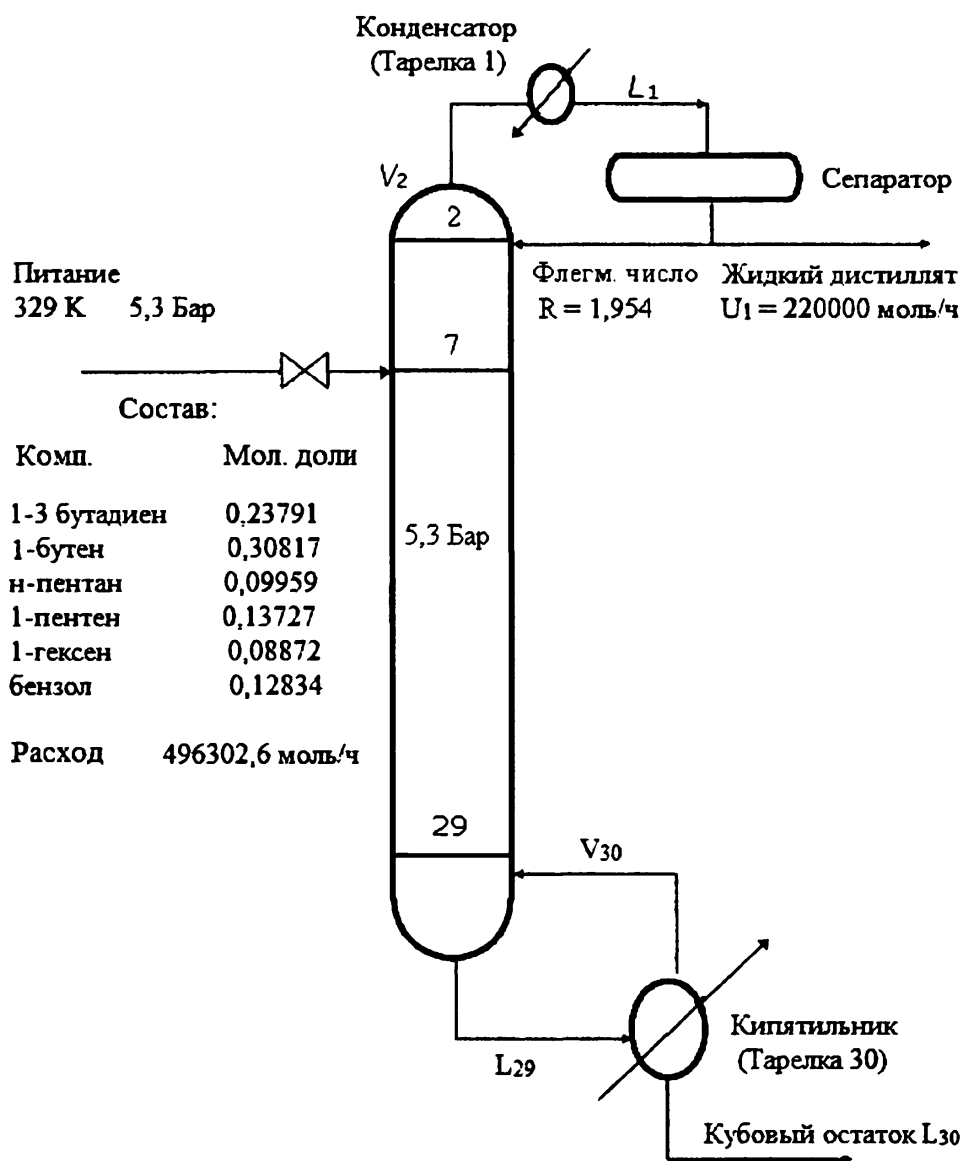


Рис. 4.7. Ректификационная колонна с полным конденсатором (пример 9)

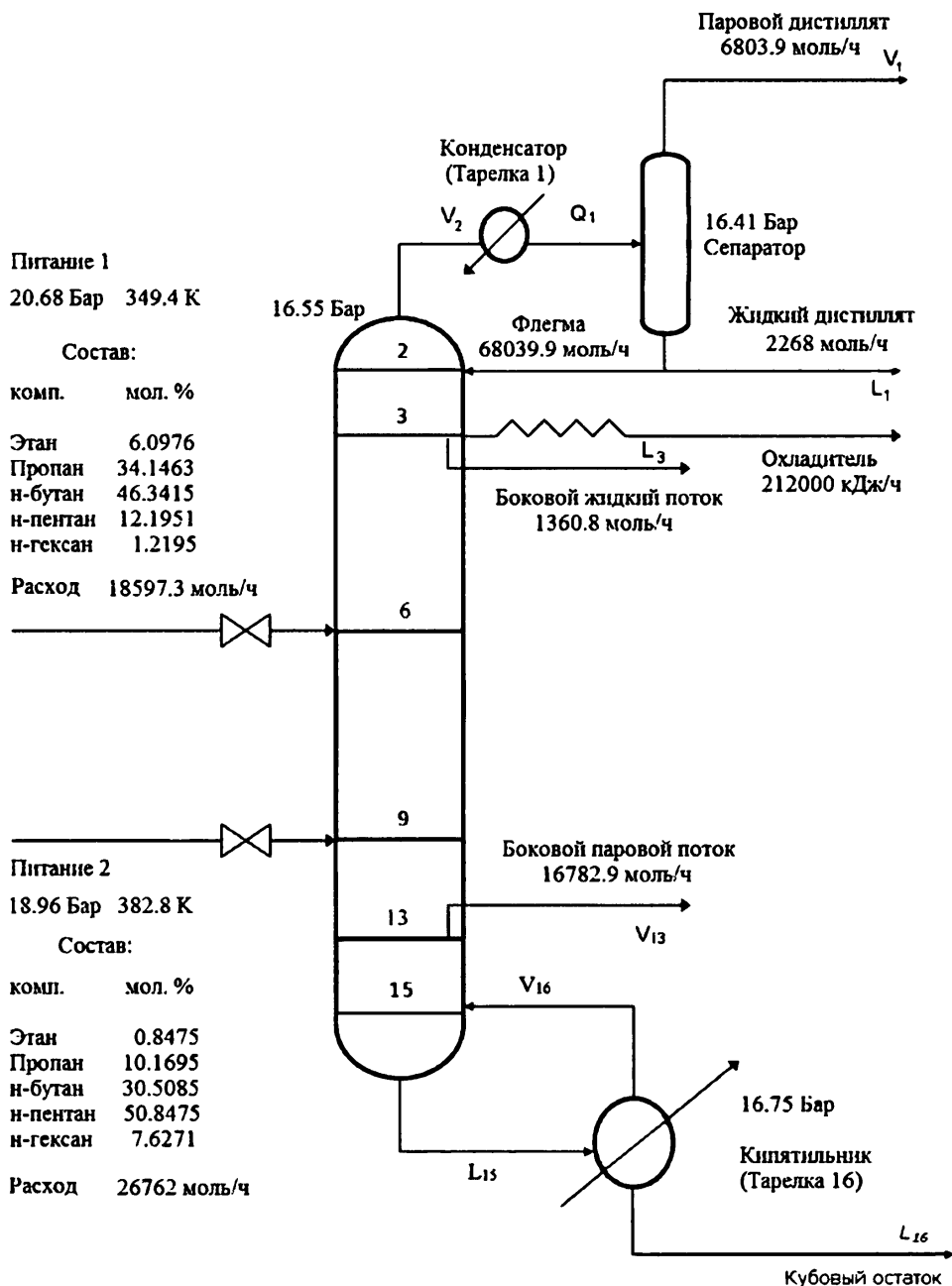


Рис. 4.8. Ректификационная колонна (депропанизатор) с исходными данными (пример 10)

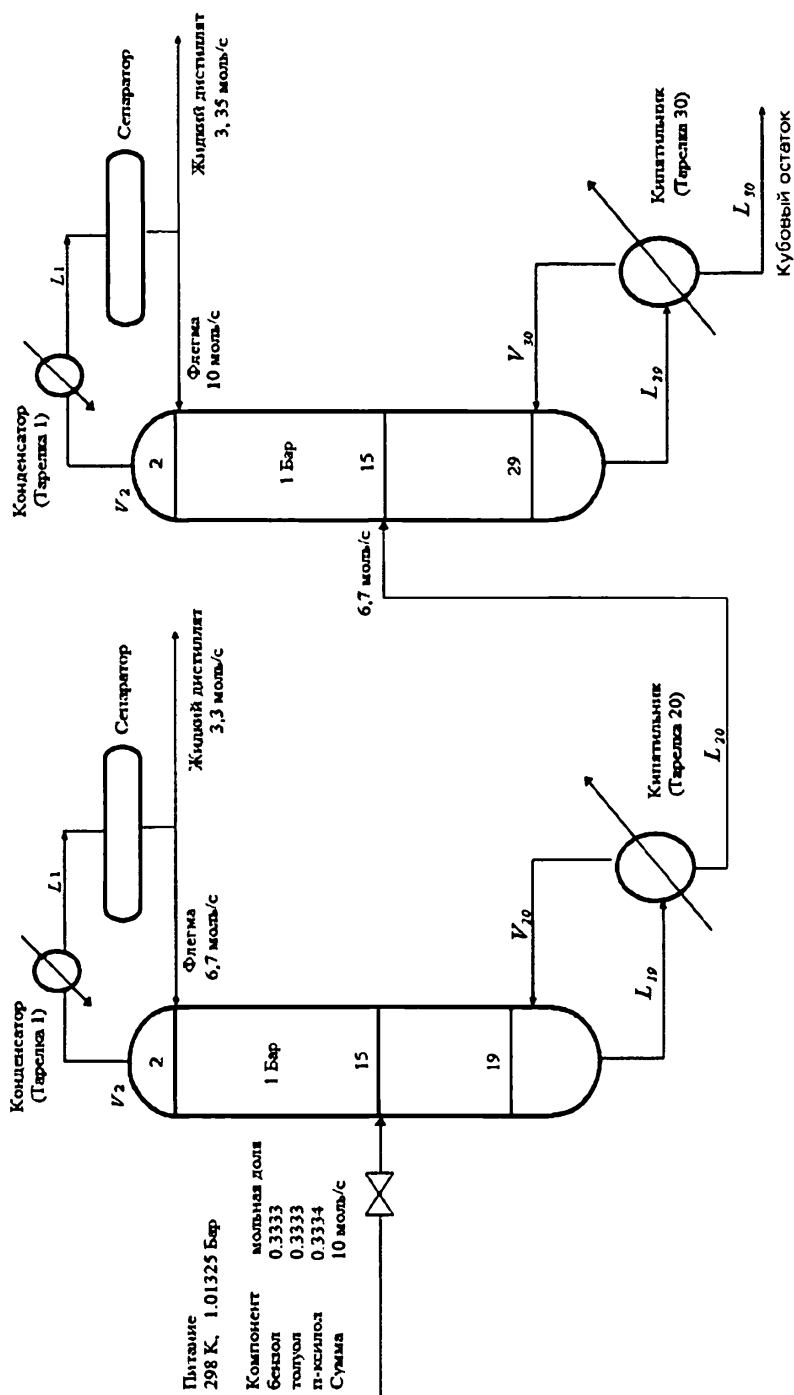


Рис. 4.9. Система двух ректификационных колонн для разделения трёхкомпонентной смеси бензол – толуол – п-ксилол (пример 11)

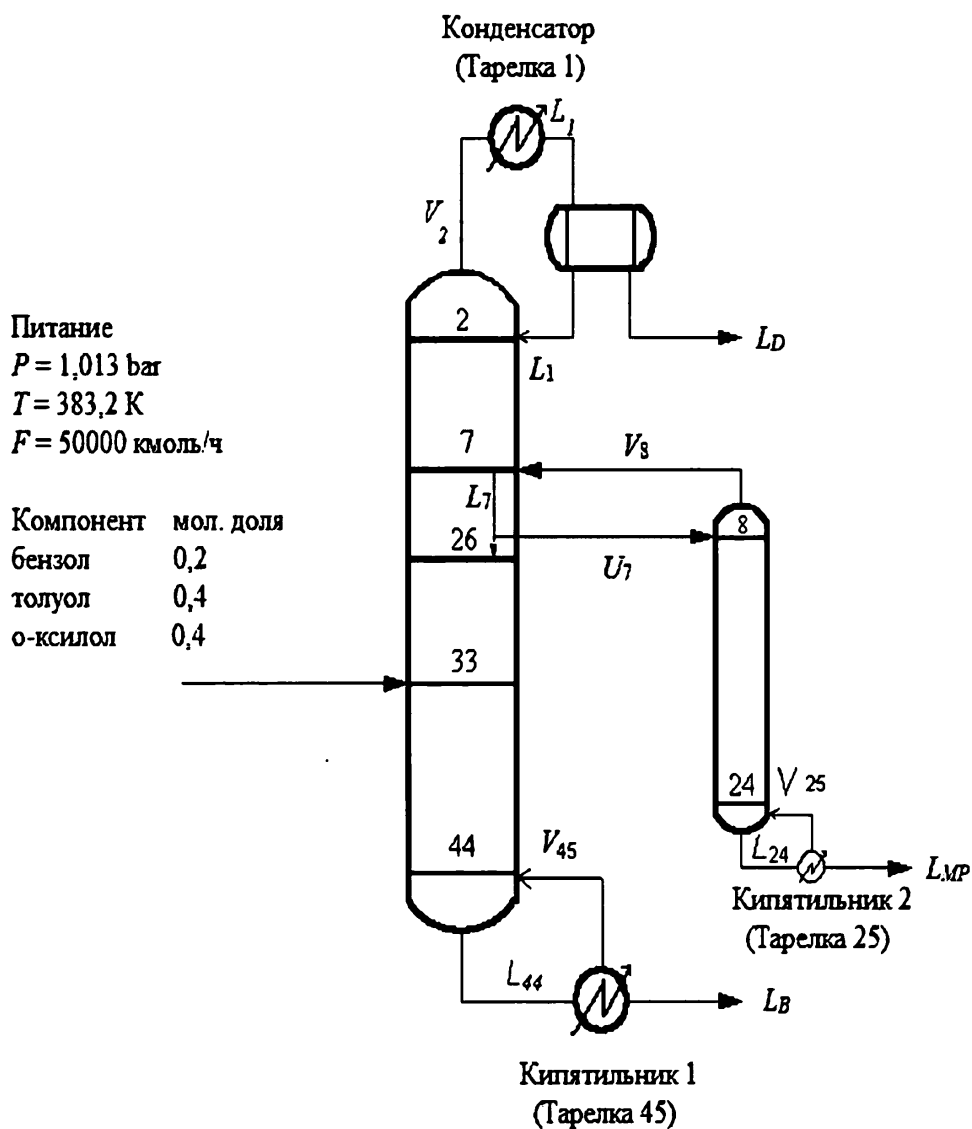


Рис. 4.10. Система колонн для разделения трёхкомпонентной смеси бензол – толуол – о-ксилол с одним стриппингом (пример 12)

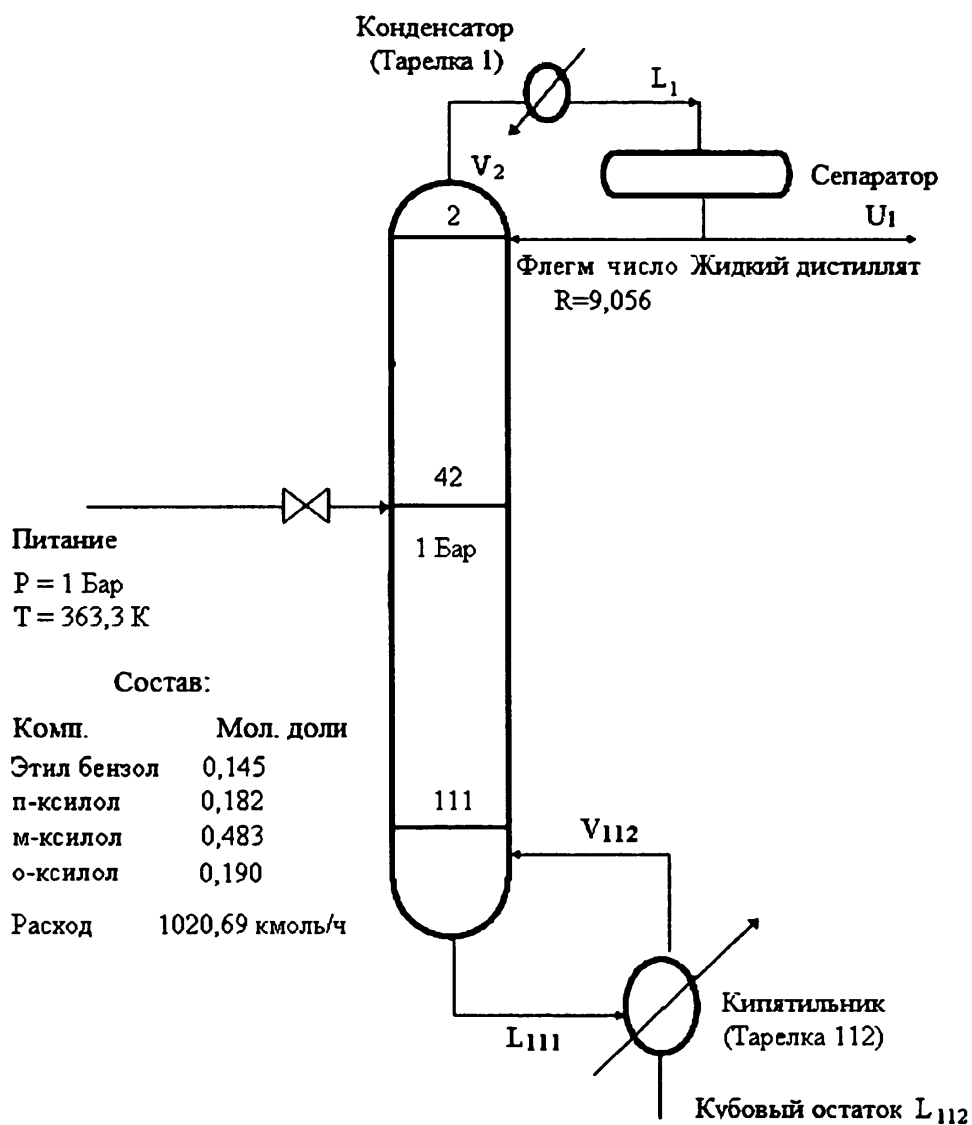


Рис. 4.11. Схема ортоксилольной колонны (пример 13)

Табл. 4.9. Результаты расчёта примера 8 по программам DISTSIM и DESIGN II

| Температура, Теплота | ПРОГРАММА DISTSIM | | | | DESIGN II |
|--------------------------------------|-------------------|---------|---------------|--------------------|--------------|
| | СРК | ПР | Чао- Сидер | Грай- сон-Стрид | |
| Состав парового дистиллята (V_1) | | | | | |
| Температура, К | 324,28 | 324,22 | 326,9 | 325,94 | 324.18 |
| Этан | 0,1298 | 0,1299 | 0,1303 | 0,1292 | 0.1297 |
| Пропан | 0,7989 | 0,8015 | 0,8081 | 0,8038 | 0.7998 |
| н-Бутан | 0,0711 | 0,0684 | 0,0616 | 0,0669 | 0.0703 |
| н-Пентан | 0,0002 | 0,0002 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0002 |
| н-Гексан | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Состав на тарелке 13 (W_{13}) | | | | | |
| Температура, К | 392,15 | 392,96 | 397,3 | 394,67 | 392.89 |
| Этан | 0,0005 | 0,0004 | 0,0002 | 0,0008 | 0.0004 |
| Пропан | 0,0435 | 0,0420 | 0,0382 | 0,0404 | 0.0423 |
| н-Бутан | 0,6987 | 0,6986 | 0,7149 | 0,7167 | 0.6982 |
| н-Пентан | 0,2468 | 0,2478 | 0,2357 | 0,2318 | 0.2479 |
| н-Гексан | 0,0106 | 0,0111 | 0,0110 | 0,0104 | 0.0011 |
| Состав кубового остатка (L_{17}) | | | | | |
| Температура, К | 415,42 | 415,92 | 420,53 | 418.06 | 415.91 |
| Этан | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Пропан | 0,0011 | 0,0010 | 0,0008 | 0,0011 | 0.0010 |
| н-Бутан | 0,2376 | 0,2391 | 0,2280 | 0,2233 | 0.2388 |
| н-Пентан | 0,6462 | 0,6453 | 0,6565 | 0,6602 | 0.6456 |
| н-Гексан | 0,1151 | 0,1146 | 0,1148 | 0,1154 | 0.1146 |
| Теплоты | | | | | |
| $Q_{\text{конд.}}$, ккал/ч | -267.77 | -264,62 | -281,35 | -289,16 | -259.01 |
| $Q_{\text{кип.}}$, ккал/ч | 414.63 | 411,69 | 444,80 | 448,17 | 402.89 |

Табл. 4.10. Результаты расчёта примера 9

| Температура, Теплота | ПРОГРАММА DISTSIM | | | | DESIGN II |
|---|-------------------|--------|-----------|---------------|-----------|
| | СРК | ПР | Чао-Сидер | Грайсон-Стрид | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Состав жидкого дистиллята (U_1) | | | | | |
| Температура, К | 319,11 | 319,32 | 322,23 | 321,72 | 320,26 |
| 1,3 бутадиен | 0,4138 | 0,4153 | 0,4091 | 0,4081 | 0,4177 |
| 1-бутен | 0,5824 | 0,5808 | 0,5869 | 0,5884 | 0,5728 |
| н-пентан | 0,0008 | 0,0008 | 0,0008 | 0,0007 | 0,0010 |
| 1-пентен | 0,0030 | 0,0031 | 0,0032 | 0,0028 | 0,0085 |

Окончание табл. 4.10.

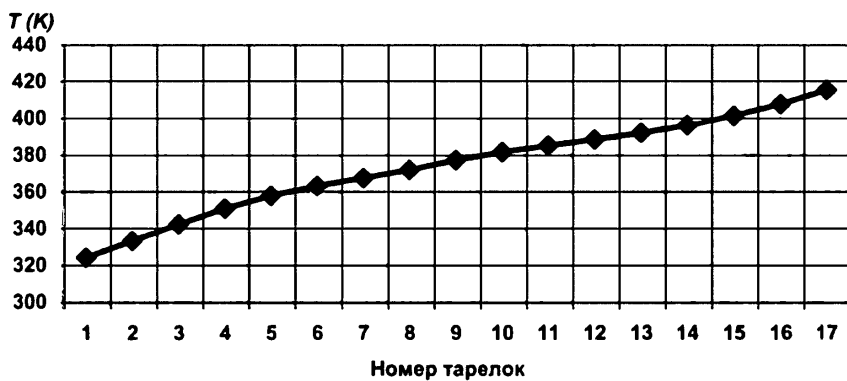
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1-гексен | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0000 |
| бензол | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0000 |
| Состав кубового остатка (L_{30}) | | | | | |
| Температура, К | 361,79 | 362,17 | 363,81 | 362,99 | 359,99 |
| 1,3 бутadiен | 0,0980 | 0,0970 | 0,10173 | 0,1024 | 0.0948 |
| 1-бутен | 0,0900 | 0,0917 | 0,08654 | 0,0851 | 0.0975 |
| н-пентан | 0,1782 | 0,1780 | 0,1782 | 0,1783 | 0.1781 |
| 1-пентен | 0,2441 | 0,2438 | 0,2439 | 0,2443 | 0.2398 |
| 1-гексен | 0,1593 | 0,1592 | 0,1593 | 0,1594 | 0.1594 |
| бензол | 0,2304 | 0,2303 | 0,2304 | 0,2305 | 0.2305 |
| Теплоты | | | | | |
| $Q_{\text{конд.}}$, ккал/ч | -3538.88 | -3501,69 | -3494,10 | -3584,47 | -3492,80 |
| $Q_{\text{кип.}}$, ккал/ч | 3885.71 | 3857,86 | 3829,82 | 3882,83 | 3816,99 |

Табл. 4.11. Результаты расчета примера 10

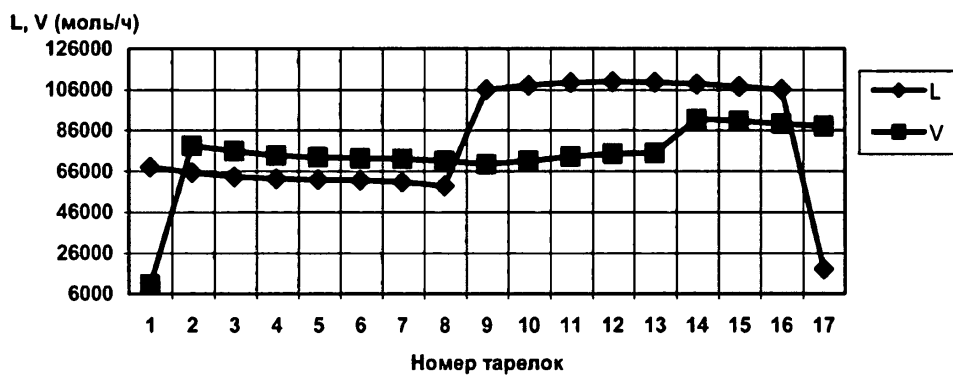
| Температура, Теплота | ПРОГРАММЫ <i>DISTSIM</i> | | | | DESIGN II |
|--|--------------------------|--------|---------------|-------------------|--------------|
| | СРК | ПР | Чео- Сидер | Грайсон- Стрид | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Состав парового дистиллята (V_1) | | | | | |
| Температура, К | 315,3 | 315,7 | 318,2 | 316,8 | 315.6 |
| Этан | 0,1719 | 0,1720 | 0,1730 | 0,1721 | 0.1716 |
| Пропан | 0,8116 | 0,8113 | 0,8141 | 0,8154 | 0.8107 |
| н-Бутан | 0,0165 | 0,0166 | 0,0129 | 0,0125 | 0.0177 |
| н-Пентан | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0000 |
| н-Гексан | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0000 |
| Состав жидкого дистиллята (U_1) | | | | | |
| Температура, К | 315,3 | 315,7 | 318,2 | 316,8 | 315.6 |
| Этан | 0,0744 | 0,0740 | 0,0722 | 0,0734 | 0.0740 |
| Пропан | 0,8805 | 0,8816 | 0,8907 | 0,8890 | 0.8792 |
| н-Бутан | 0,0449 | 0,0441 | 0,0370 | 0,0375 | 0.0465 |
| н-Пентан | 0,0002 | 0,0002 | 0,0001 | 0,0001 | 0.0002 |
| н-Гексан | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0000 |

Окончание табл. 4.11.

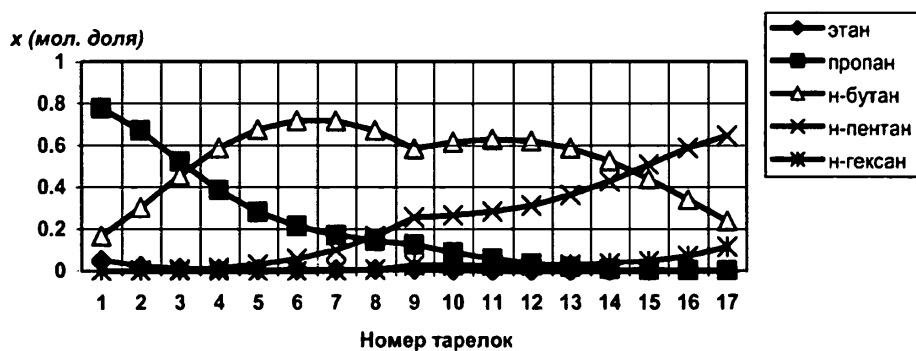
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| Состав отбора потока жидкости с 3-й тарелки (U_3) | | | | | |
| Температура, К | 327,5 | 327,5 | 330,0 | 328,7 | 327.6 |
| Этан | 0,0182 | 0,0181 | 0,0168 | 0,0181 | 0.0181 |
| Пропан | 0,7801 | 0,7892 | 0,8006 | 0,7862 | 0.7820 |
| н-Бутан | 0,1982 | 0,1893 | 0,1811 | 0,1942 | 0.1964 |
| н-Пентан | 0,0035 | 0,0034 | 0,0016 | 0,0015 | 0.0035 |
| н-Гексан | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0000 |
| Состав отбора парового потока с 13-й тарелки (W_{13}) | | | | | |
| Температура, К | 392,4 | 393,2 | 397,7 | 395,2 | 393.15 |
| Этан | 0,0001 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0001 | 0.0001 |
| Пропан | 0,0291 | 0,0284 | 0,0255 | 0,0260 | 0.0283 |
| н-Бутан | 0,6901 | 0,6895 | 0,7020 | 0,7055 | 0.6892 |
| н-Пентан | 0,2694 | 0,2702 | 0,2606 | 0,2572 | 0.2704 |
| н-Гексан | 0,0113 | 0,0119 | 0,0119 | 0,0112 | 0.0120 |
| Состав кубового остатка (L_{16}) | | | | | |
| Температура, К | 412,4 | 413,0 | 417,5 | 415,2 | 413.01 |
| Этан | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0.0000 |
| Пропан | 0,0013 | 0,0012 | 0,0009 | 0,0012 | 0.0012 |
| н-Бутан | 0,2595 | 0,2607 | 0,2520 | 0,2479 | 0.2603 |
| н-Пентан | 0,6248 | 0,6242 | 0,6331 | 0,6363 | 0.6246 |
| н-Гексан | 0,1144 | 0,1139 | 0,1139 | 0,1146 | 0.1139 |
| Теплота | | | | | |
| $Q_{\text{конд.}}$, ккал/ч | -266,04 | -264,14 | -278,60 | -284,86 | -262.43 |
| $Q_{\text{кип.}}$, ккал/ч | 462,05 | 460,43 | 487,13 | 491,72 | 457.45 |



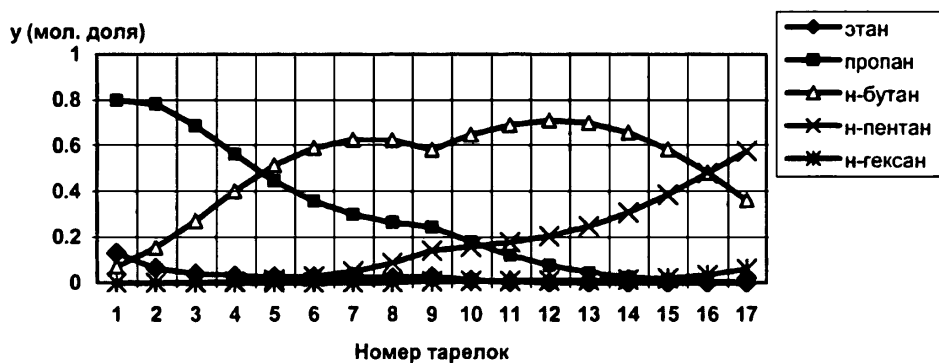
a



b

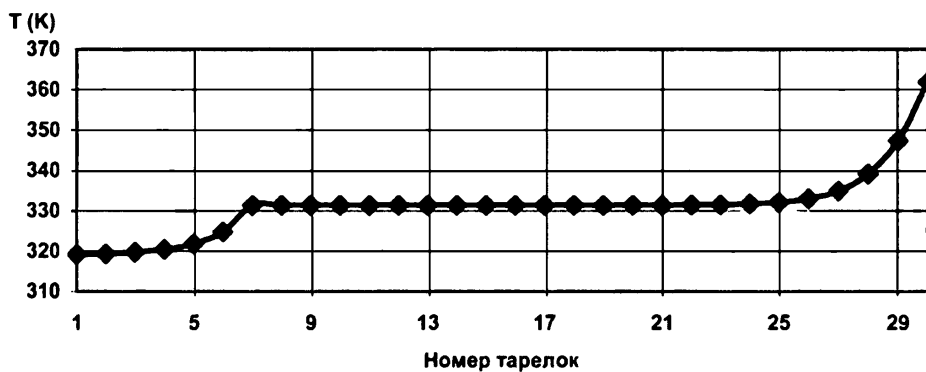


c

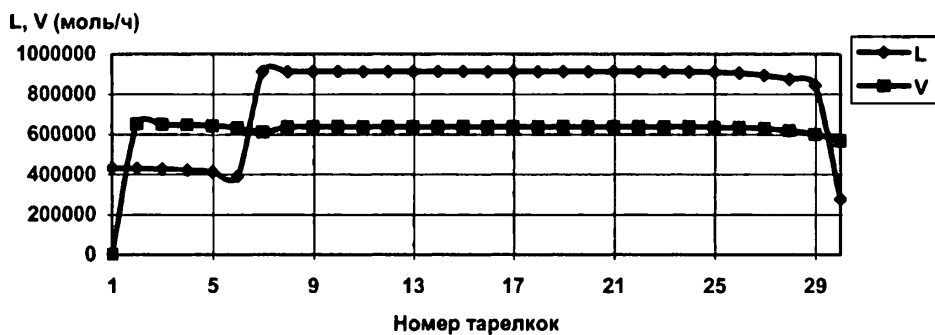


2

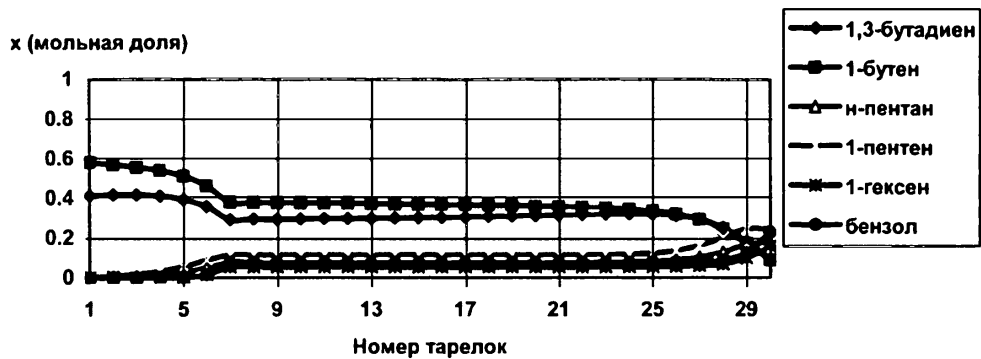
Рис. 4.12. Профили температуры (а), потоков (б) и составов жидкой (в) и паровой (г) фаз по высоте колонны для примера 8.



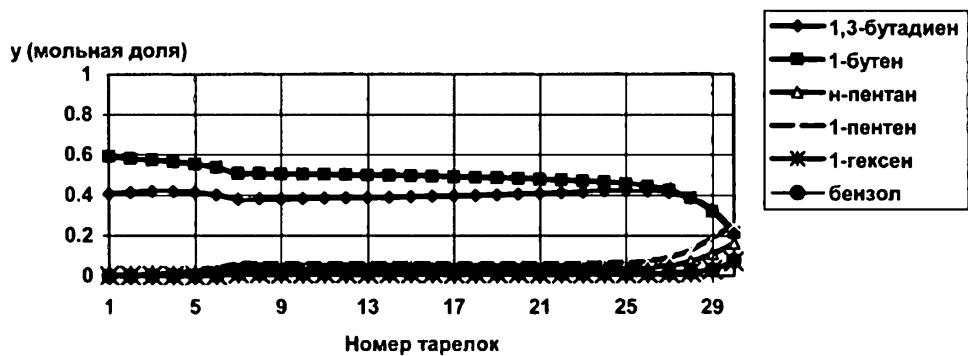
а



б

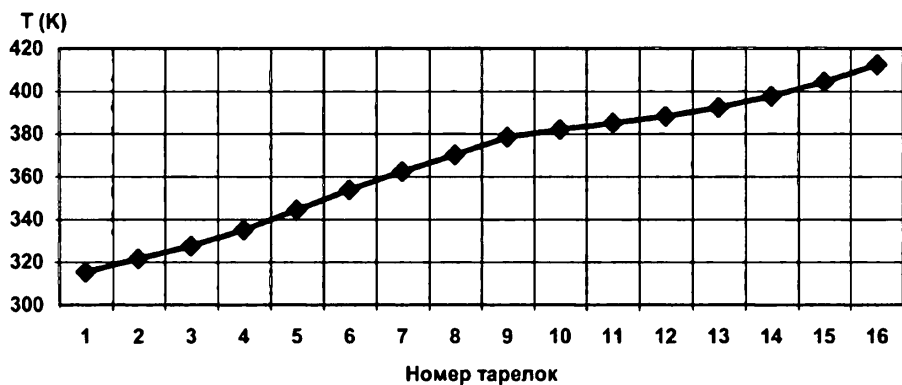


θ

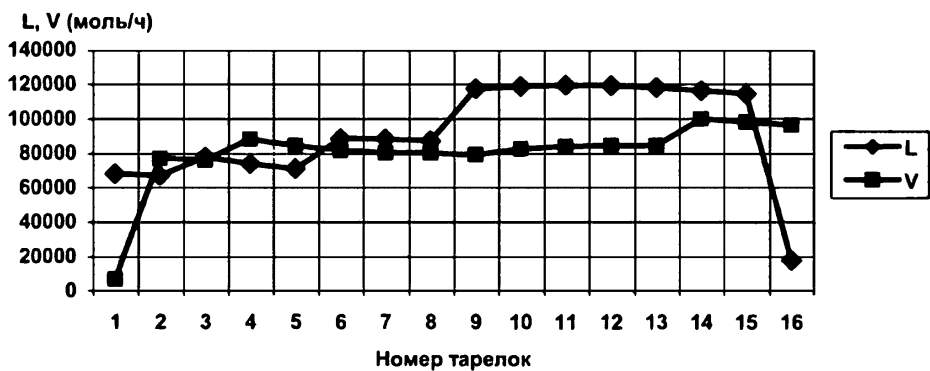


z

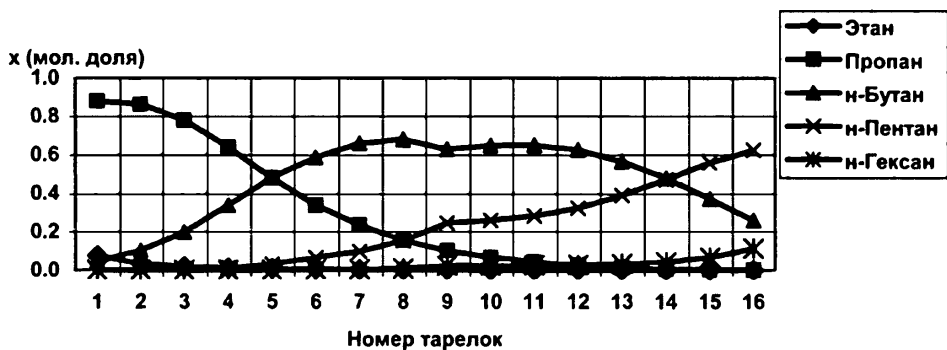
Рис. 4.13. Профиль температуры (а), потоков (б) и составов жидкой (в) и паровой (г) фаз по высоте колонны для примера 9



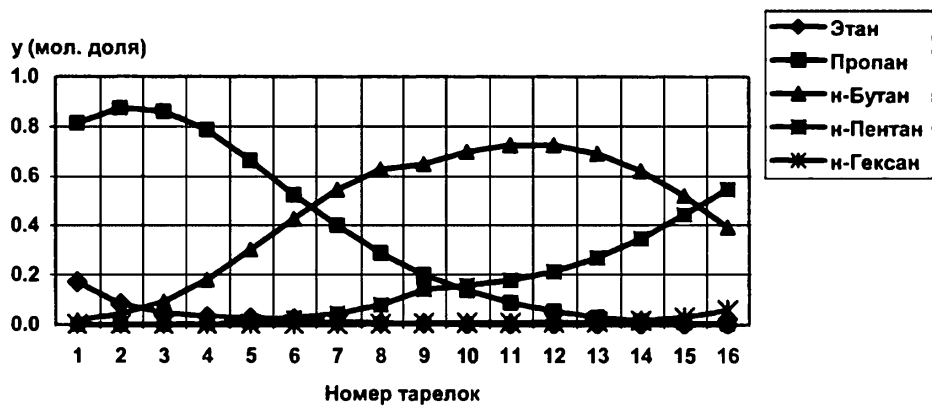
a



б



в



г

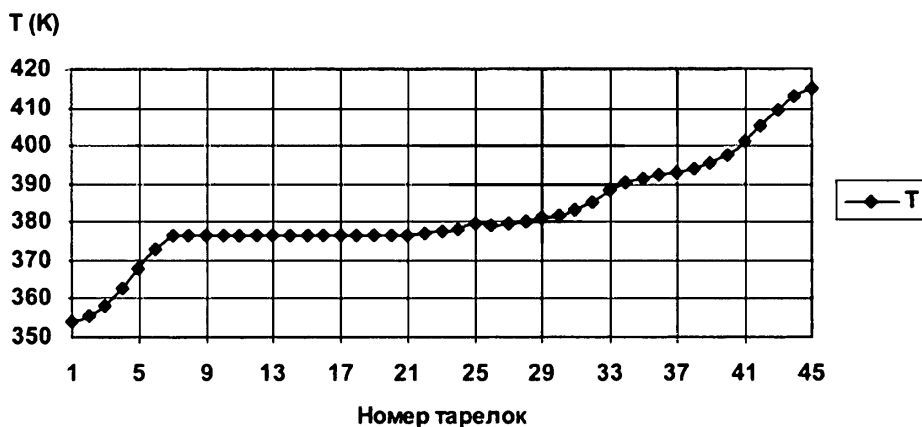
Рис. 4.14. Профили температуры (а), потоков (б) и состава жидкой (в) и паровой (г) фаз по высоте колонны для примера 10.

Табл. 4.12. Результаты расчёта примера 11

| Температура, Теплота | ПРОГРАММА DISTSIM | | | | DESIGN II |
|-------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|--------------|
| | Wilson | NRTL | UNIFAC | ASOG | |
| Состав дистиллята 1 | | | | | |
| Температура, К | 353,47 | 353,46 | 353,48 | 353,46 | 354,07 |
| Бензол | 0,9923 | 0,9926 | 0,9919 | 0,9925 | 0,9956 |
| Толуол | 0,0077 | 0,0074 | 0,0081 | 0,0075 | 0,0044 |
| п-Ксилол | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Состав кубового остатка 1 | | | | | |
| Температура, К | 394,12 | 394,80 | 395,00 | 394,84 | 395,75 |
| Бензол | 0,0064 | 0,0063 | 0,0064 | 0,0064 | 0,0071 |
| Толуол | 0,4960 | 0,4961 | 0,4960 | 0,4960 | 0,4953 |
| п-Ксилол | 0,4976 | 0,4976 | 0,4976 | 0,4976 | 0,4976 |
| Состав дистиллята 2 | | | | | |
| Температура, К | 383,63 | 383,63 | 383,63 | 383,63 | 385,35 |
| Бензол | 0,0056 | 0,0054 | 0,0056 | 0,0055 | 0,0142 |
| Толуол | 0,9939 | 0,9940 | 0,9939 | 0,9939 | 0,9836 |
| п-Ксилол | 0,0005 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0022 |
| Состав кубового остатка 2 | | | | | |
| Температура, К | 411,37 | 411,36 | 411,37 | 411,36 | 411,05 |
| Бензол | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Толуол | 0,0050 | 0,0051 | 0,0050 | 0,0050 | 0,0070 |
| п-Ксилол | 0,9950 | 0,9949 | 0,9950 | 0,9950 | 0,9930 |
| Теплота | | | | | |
| Q _{конд. 1} , ккал/ч | -317,64 | -317,72 | -317,51 | -317,70 | -310,08 |
| Q _{кип. 1} , ккал/ч | 457,84 | 457,72 | 457,22 | 457,96 | 452,69 |
| Q _{конд. 2} , ккал/ч | -461,13 | -461,16 | -461,14 | -461,12 | -451,41 |
| Q _{кип. 2} , ккал/ч | 470,04 | 469,38 | 469,00 | 469,34 | 455,71 |

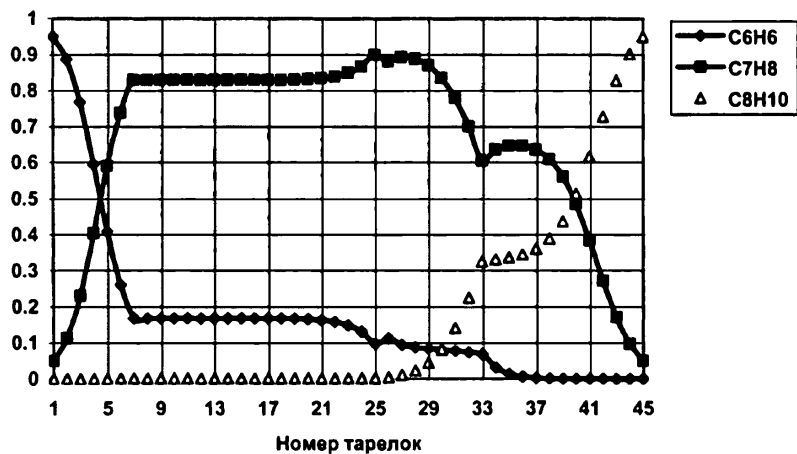
Табл. 4.13. Результаты расчета примера 12

| Температура, Теплота | ПРОГРАММА DISTSIM |
|--|-------------------|
| Состав дистиллята | |
| Температура, К | 354,33 |
| Бензол | 0,9500 |
| Толуол | 0,0500 |
| о-Ксилол | 0,0000 |
| Состав кубового остатка 1 (Промежуточный продукт) | |
| Температура, К | 379,40 |
| Бензол | 0,0999 |
| Толуол | 0,9000 |
| о-Ксилол | 0,0001 |
| Состав кубового остатка 2 (Кубовой продукт) | |
| Температура, К | 415,10 |
| Бензол | 0,0000 |
| Толуол | 0,0500 |
| о-Ксилол | 0,9500 |
| Теплота | |
| $Q_{\text{конд.}}$ ккал/ч | -114,31 |
| $Q_{\text{кип. 1}}$, ккал/ч | 1286,93 |
| $Q_{\text{кип. 2}}$, ккал/ч | 1997,04 |



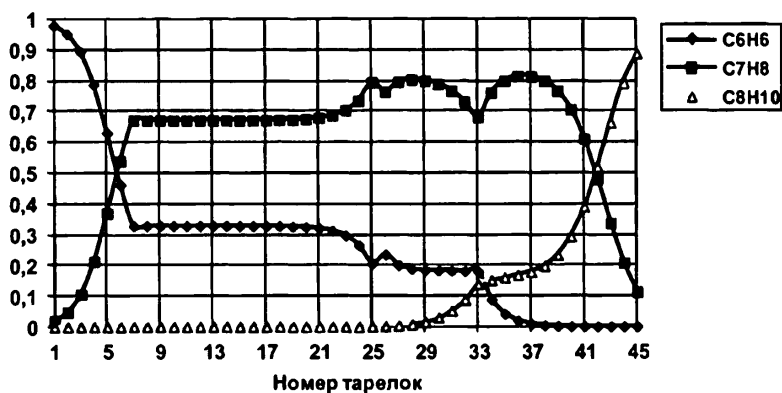
a

х (моль. доля)



б

у (моль. доля)



в

Рис. 4.15. Профили температур (а), и составов жидкой (б) и паровой (в) фаз по высоте колонны для примера 12

Табл. 4.14. Результаты расчёта примера 13

| Температура | ПРОГРАММА DISTSIM | DESIGN II |
|--------------------------------|-------------------|-----------|
| Состав дистиллята | | |
| Температура, К | 411,66 | 411.1 |
| Этил бензол | 0,1770 | 0.1776 |
| <i>n</i> -Ксилол | 0,2221 | 0.2228 |
| <i>m</i> -Ксилол | 0,5890 | 0.5908 |
| <i>o</i> -Ксилол | 0,0119 | 0.0089 |
| Состав кубового остатка | | |
| Температура, К | 417,60 | 417.73 |
| Этил бензол | 0,0000 | 0.0000 |
| <i>n</i> -Ксилол | 0,0002 | 0.0004 |
| <i>m</i> -Ксилол | 0,0025 | 0.0026 |
| <i>o</i> -Ксилол | 0,9973 | 0.9970 |

Таким образом, результаты расчёта 11 тестовых примеров с использованием комплекса программ DISTSIM показали их надёжность и относительную точность при: определении парожидкостного равновесия многокомпонентных систем; поиске параметров бинарного взаимодействия моделей парожидкостного равновесия Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК; а также при расчёте процесса многокомпонентной ректификации сложных колонн и их взаимосвязанных систем. Результаты расчёта сложных колонн с использованием программы DISTSIM инвариантны с результатами расчёта по коммерческой программе УМП DESIGN II. В Приложении на с. 251-263 приведены Список программы комплексного обеспечения “DISTIM” и Инструкция для пользователей программой.

Возможность приобретения программного комплекса DISTIM будет решаться индивидуально по соглашению авторов с пользователем.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 **Закгейм А.Ю.** Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1982, 288 с.
- 2 **Гартман Т.Н., Клушин Д.В.** Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: Академкнига, 2008, 416 с.
- 3 **Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П.,** Научные основы процессов ректификации. М.: Химия, 2004, Т.1, 207 с.
- 4 **Алфимов А.В.** Разработка диалоговой систем моделирования процессов разделения многокомпонентных смесей методом ректификации. Дис. канд. техн. наук. М. МХТИ, 1988, 136 с.
- 5 **Rohrshach R.L., Harris.** Process simulation made by computer // Oil and gas. V. 68. № 17, 1970, p. 63 – 73.
- 6 **Rosen E.M., Pauls A.C.** Computer aided process design: the FLOWTRAN system // Comp. Chem. Eng., V. 1, 1977, p. 11 – 21.
- 7 **Stanley, Proctor.** The FLOWTRAN simulation system // Chem. Eng. Progr. V. 79, № 6, 1983, p. 49 – 53.
- 8 **Петлюк Ф.Б., Черновисов Г.Н.** Библиотека программ для расчета процессов ректификации в системе автоматизированного проектирования // IV Всес. конф. по ректификации. Тезисы докл. Уфа, 1978, 263 – 267 с.
- 9 **Машкова В.Ф.** Многофункциональная программа расчета сложных ректификационных колонн для системы автоматизированного проектирования: Моделирование процессов ректификации для целей оптимального проектирования производств нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнсфтехим, 1981, 71 – 79 с.
- 10 **Иняева Г.В.** Расчет ректификационных колонн методом одновременного решения системы уравнений: Моделирование процессов ректификации для целей оптимального проектирования производств нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнсфтехим, 1981, 104 – 116 с.
- 11 **Billingsley D.S., Boynton G.M.** Iterative methods for solving multi-component distillation at the steady state // AIChE J., V. 17, 1971, p. 65 – 68.
- 12 **Billingsley D.S.,** A simplified form of Holland's equations in the solution of multicolumn distillation systems // Can. Journal of Ch.E., V. 49, 1971, p. 672 – 676.
- 13 **Кроу К., Гамилец А., Хофман Т. и др.** Математическое моделирование химических производств. М.: Мир, 1973, 391 с.
- 14 **Сводный аннотированный каталог программ расчета на ЭВМ,**

- применяемых при проектировании химических предприятий в странах-членах СЭВ. Вып. № 8 (20). М.: НИИТЭХИМ, 1975, 208 с.
- 15 Сводный обзор программ для расчета на ЭВМ, применяемых при проектировании химических предприятий в странах-членах СЭВ. Вып. № 9 – 10 (62 – 63). М.: НИИТЭХИМ, 1978, 181 с.
 - 16 Сводный обзор программ для расчета на ЭВМ, применяемых при проектировании химических предприятий в странах-членах СЭВ. Вып. № 10 (112). М.: НИИТЭХИМ, 1981, 59 с.
 - 17 **Бояринов А.И.** Новые принципы расчета колонн ректификации и их комплексов. Дис. д-ра техн. наук. М.: МХТИ, 1973, 347 с.
 - 18 **Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.** Vapor-liquid equilibrium using UNIFAC a group-contribution method. Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier Scientific publishing, 1977, 379 pp.
 - 19 **Наливайко А.М.** Построение схем разделения многокомпонентных смесей на основе алгоритма последовательного синтеза. Дис. канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1980, 121 с.
 - 20 **Ветохин В.Н.** Моделирование и оптимизация процесса выделения целевых продуктов и энергетически оптимальных технологических схем. Дис. д-ра техн. наук. М.: МХТИ, 1982, 474 с.
 - 21 **Потапов В.И.** Разработка алгоритмического и программного обеспечения для расчета технологических схем разделения многокомпонентных смесей. Дис. канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1984, 172 с.
 - 22 **Положенцев В.И.** Разработка диалоговой системы моделирования сложных химико-технологических схем. Дис. канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1982, 256 с.
 - 23 **Кафаров В.В., Ветохин В.Н.** Основы построения операционных систем в химической технологии. М.: Наука, 1980, 429 с.
 - 24 **Островский Г.М., Волин Ю.М.** Моделирование сложных химико-технологических схем. М.: Химия, 1975, 311 с.
 - 25 **Островский Г.М., Бережинский Т.А., Беляева А.Р.** Алгоритмы оптимизации химико-технологических процессов. М.: Химия, 1978, 294 с.
 - 26 **Phillips Petrochemical abstracts.** Mc. Donnell Douglas Automation company. 1973, p. 3 – 27.
 - 27 **Пономарев В.Н., Тимофеев В.С., Серафимов Л.А.** Расчет статистики процесса ректификации расслаивающихся смесей в сложных колоннах // Теор. основы хим. технологии, 1982, Т.16, № 4, с.435–439.
 - 28 **Use SimSci's workhorse distillation capability** // Chem. Eng. Progr. V. 78, № 5, 1982, p.164.
 - 29 **Ram N.S., Rathore, Kenneth A., Van Wormez, Gary E. Powers.** Syn-

- thesis strategies for multicomponent separation system with energy integration // *AIChE J.*, V. 20, № 3, 1974, p. 491 – 502.
- 30 **Tomio Umeda Niida**, Katsuo Shoroko. Thermodynamic approach to heat integration in distillation system // *AIChE J.*, V. 25, № 3, 1979, p. 423 – 429.
- 31 **Manfred Morari**, Don C.Faith. The synthesis of distillation trains with heat integration // *AIChE J.*, V. 26, № 6, 1980, p. 916 – 928.
- 32 **Кафаров В.В.**, Стяжкин В.Н., Ветохин В.Н. Синтез технологической схемы разделения многокомпонентных смесей с рекуперацией тепла материальных потоков // Докл. АН СССР, 1981, Т. 258, № 3, С. 702 – 706.
- 33 **Островский Г.М.**, Платонов В.М., Жванецкий И.Б. и др. Оптимальный синтез систем разделения с рекуперацией тепла // Докл. АН СССР, 1983, Т.269, № 1, С. 172 – 175.
- 34 **Kleinschrodt F.K.** Exchanges network for crude units. // *Chem. Eng. Progr.* V.79, № 7, 1983, p. 33 – 39.
- 35 **Комиссаров Ю.А.**, Гордеев Л.С., Вент Д.П., Научные основы процессов ректификации. М.: Химия, 2004, Т.2, 416 с.
- 36 Альбом математических описаний и алгоритмов управления типовыми процессами химической технологии. Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований (НИИ-ТЭХИМ). Вып. V, Часть III, 1975, 52 с.
- 37 **Калиткин Н. Н.** Численные методы. М.: Наука, 1978, 512 с.
- 38 **Холланд Чарльз Д.** Многокомпонентная ректификация. М.: Химия, 1969, 348 с.
- 39 **Кафаров В.В.**, Глебов М.Б. Математическое моделирование основных химико-технологических процессов. М.: Высшая школа, 1991, 400 с.
- 40 **Holland C.D.** Fundamentals of multicomponent distillation. McGraw-Hill Book Company, New York, 1994, p.626.
- 41 **Ernest J.Henley**, J.D.Seader. Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering. John Wiley & Son, Inc. 1981, 742 p.
- 42 **Harry A. Kooijman**, Ross Taylor. The ChemSep Book. 2006, 333 p.
- 43 **Henry Z. Kister**. Distillation design. McGraw Hill, New York, 1992, 710 p.
- 44 **J.D. Seader**, Ernest J. Henley. Separation process principles. John Wiley & Sons, Inc, 2006, 756 pp.
- 45 **Doherty M.F.**, Fidkowski Z.T., Malone M.F., Taylor R. Perry's chemical engineers' handbook. The McGraw-Hill, 2008, Section 13, 116 p.
- 46 **Amundson N.R.**, Pontinen A.J. and Tierney J.W. Multicomponent distillation on a large digital computer: II. Generalization with side-stream stripping // *AIChE J.*, V. 5, 1959, p. 295 – 300.

- 47 **Wang J.C.**, Henke G.E. Tridiagonal matrix for distillation. *Hydrocarbon Process.* V. 45 (8), 1966, p.155 – 163.
- 48 **Rosendo M. L.** Simulation of Multicomponent Multistage Vapor Liquid Separations. An Improved Algorithm Using the Wang Henke Tridiagonal Matrix Method – // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, V. 42, p. 175 – 182.
- 49 **Tomich J.F.** A new simulation method for equilibrium stage processes // *AIChE J.*, V. 16, 2, 1970, p. 229 – 232.
- 50 **Naphtali L.M.** and Sandholm D.P. Multicomponent separation Calculations by linearization // *AIChE J.*, V. 17, Issue 1, 1971, p 148 – 153.
- 51 **Kubicek M.**, Hlavacek V. and Prochaska F. Global modular Newton-Raphson technique for simulation of an interconnected plant applied to complex rectification columns // *Chem. Eng. Sci.*, V. 31, 1976, p. 277 – 284.
- 52 **Ferraris, G. B.** Interlinked, multistaged separators with nonstandard specifications solved by the Newton-Raphson method // *AIChE J.*, V. 27, Iss. 1, 1981, p. 163 – 166.
- 53 **B. S. Hofeling** and J. D. Seader. A modified Naphtali-Sandholm method for general systems of interlinked, multistaged separators // *AIChE Journal*, Vol. 24, Iss. 6, 1978, p. 1131 – 1134.
- 54 **Boston J.F.**, Sullivan S.L. A new class of solution method for multicomponent, multistage separation processes // *The Can. J. of Che. Eng.* V. 52, 1974, p. 52 – 63.
- 55 **Roland B. Saeger**, P. R. Bishnoi. A modified “inside-out” algorithm for simulation of multistage multicomponent separation processes using the UNIFAC group-contribution method // *The Can. J. of Che. Eng.* V. 64, Issue 5, 1986, p. 759 – 767.
- 56 **Li Chun-shan**, Zhang Xiang-ping. Simulation of multi-component multi-stage separation process – An improved algorithm and application // *The Chinese J. of process engineering.* V.6, №2, 2006, p. 247 – 253.
- 57 **Амосов А.А.**, Дубинский Ю.А., Копченова Н.В. Вычислительные методы для инженеров. М.: Высшая школа, 1994, 544 с.
- 58 **Ценёв В.А.** Разработка обобщенных алгоритмов моделирования и оптимизации систем разделения с использованием методов гомотопии. Дис. канд. техн. наук. М.: ПХТУ, 1990, 150 с.
- 59 **Wayburn T.L.** and Seader J.D. Solutions of systems of interlinked distillation columns by differential homotopy continuation methods *Proceedings of the 2nd International Conference on Computer Aided Process Design*, Snowmass, CO, 1983.
- 60 **Wayburn T.L.**, Seader J.D. Homotopy continuation methods for computer-aided process design // *Comput. Chem. Engng.*, V. 11, № 1.

- 1987, p. 7 – 25.
- 61 **Ортего Дж., Рейнболдт В.** Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. М: Мир, 1975, 560 с.
- 62 **W. J. Lin, J. D. Seader and T. L. Wayburn.** Computing Multiple Solutions to Systems of Interlinked Separation Columns // *AIChE J.*, 1987, V. 33 p. 886.
- 63 **J. W. Kovach and W. D. Seider.** Heterogeneous Azeotropic Distillation – Experimental Simulation Results // *AIChE National Meeting*, Miami Beach, 1986.
- 64 **Angelo Lucia, Feng Yang.** Solving distillation problems by terrain methods // *Comput. Chem. Eng.*, V. 28, 2004, p. 2541 – 2545.
- 65 **Lucia A., Guo X., Richey P.J. and Derebail R.** Simple process Equations, fixed-point methods and chaos // *AIChE J.*, V. 36, 1990, p. 641.
- 66 **Lucia, A., and Yang, F.** (2002). Global terrain methods // *Comput. Chem. Eng.*, 26, 2002, p. 529.
- 67 **Lucia A. and Yang F.** Multivariable terrain methods // *AIChE J.*, V.49, 2003, p. 2553.
- 68 **Цзиньбяо Г.,** Моделирование химико-технологических систем с использованием искусственных нейронных сетей (на примере производства синтетического каучука). Дис. канд. техн. наук. М.: РХТУ, 1993, 150 с.
- 69 **Клочков В. Е.,** Алгоритмы и комплексы программ нейронно-сетевого моделирования отделений ректификации многокомпонентных смесей. Дис. канд. техн. наук. М.: РХТУ, 2001, 163 с.
- 70 **Глебов М. Б.,** Интегрификация процессов разделения азеотропных и химически взаимодействующих смесей на основе метода математического моделирования и аппарата искусственных нейронных сетей. Дис. докт. техн. наук. М.: РХТУ, 1996, 401 с.
- 71 **Гордеев Л.С., Глебов М.Б.** Применение искусственных нейронных сетей в задачах химической технологии. М.: РХТУ, 1998, 120 с.
- 72 **Harris R.E.** Distillation designs using FLOWTRAN // *Chem. Eng. Progress*, V. 68, № 10, 1972, p. 56.
- 73 **Jelinek J., Hlavacek V. and Krivsky Z.** Calculation of countercurrent separation processes – III. Computation of two interlinked columns // *Chem. Eng. Sci.*, V. 28, 1973, p. 1833.
- 74 **Петлюк Ф.К., Серафимов Л.А.** Многокомпонентная ректификация: Теория и расчет. М.: Химия, 1983, 303 с.
- 75 **Stadtherr M.A. and Malachowski M.A.** On the efficient solution of complex systems of interlinked multistaged separators // *Computer and chemical engineering*, V. 6, 1982, p. 121.

- 76 **Harclerode H.** and Gentry J.W. A general matrix method for the steady state solution of complex distillation assemblies// *Can. J. Chem. Eng.*, V. 50, 1972, p. 253.
- 77 **Johnson A.I.**, Aizawa M. and Petryschuk W.F. Simulation of a synthetic rubber plant // *Brit. Chem. Eng.*, V. 13, 1968, p. 1432.
- 78 **Hutchison H.P.** and Shewchuk C.F. A computational method for multiple distillation towers // *Trans.Instn.Chem.Engrs.*, V. 52, 1974, p. 3215.
- 79 **Holland C.D.**, Gallun S.E. and Lockett M.J. Modeling azeotropic and extractive distillations // *Chem. Eng.*, V. 88, № 6, 1981, p. 185.
- 80 **Уэйлес С.**, Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, Т. 1, 1989, 304 с.
- 81 **Wilson M.** Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing // *J. Amer. Chem. Soc.*, V. 86, 1964, p. 127 – 130.
- 82 **Renon H.** & Prausnitz J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // *AIChE J.* V. 14, 1968, p. 135 – 144.
- 83 **Renon H.** and Prausnitz J. M. Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, V. 8, 1969, p. 413 – 419.
- 84 **Denis S. Abrams**, John M. Prausnitz. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems // *AIChE J.*V.21, 1975, p. 116 – 128.
- 85 **Fredenslund A.**, Russell L. J., Prausnitz J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // *AIChE J.* V. 21, 1975, p. 1086 – 1099.
- 86 **Kojima K.** And Tochigi. Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method. Elsevier, 1979, 262 p.
- 87 **Chao K.C.**, Seader J.D. A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures // *AIChE J.*V. 7, 1961, p 598 – 606.
- 88 **Soave G.** Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // *Chem. Eng. Sci.*, V. 27, 1972, p. 1197 – 1201.
- 89 **Peng D. Y.** and Robinson D. B. A New Two-Constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fund.* V. 15, 1976, p. 59 – 64.
- 90 **Уэйлес С.**, Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, Т. 2, 1989, 360 с.
- 91 **Дам Куанг Шанг.** Разработка математических моделей многокомпонентной ректификации с созданием базы данных и программного комплекса. Дис. канд. техн. наук, М.: РХТУ.2012, 223с.
- 92 **Кафаров В.В.**, Ветохин В.Н., Основы автоматизированного про-

- ектирования химических производств. М.: Наука, 1987, 623с.
- 93 **Лори У.Ф.,** Кен К., Джон К. Microsoft office Access 2007 для чайников. Москва, Санкт-Петербург, Киев: Диалектика, 2007, 384 с.
- 94 **R.P. Goldstein** and R.B. Stanfield, Flexible Method for the Solution of Distillation Design Problems Using the Newton-Raphson Technique // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, V. 9, № 1, 1970, p. 78 – 84.
- 95 Broyden C. G. A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations. // *Mathematics of Computation*, V. 19, No. 92, 1965, p. 577 – 593.
- 96 **Benedict M.,** Webb G. B., and Rubin b. C., An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures: 1. Methane, Ethane, Propane, and n-Butane // *J. Chem. Phys.*, V. 8, № 4, 1940, p. 334 – 345.
- 97 **Starling K. E.,** Han M. S. Thermo data refined for LPG. P. 15 // *Hydrocarbon processing*, 1972, V. 51, № 6, p. 107 – 115.
- 98 **Hougen O. A.,** Watson K. M., and Ragatz R. A., Chemical process principle, part II, Thermodyanamics. NY.: John Wiley and Sons. V. 2, 1959, 537p.
- 99 **Grayson, H. G.** and Streed, G. W., Vapour-Liquid Equilibria for High Temperature, High Pressure Systems / 6th World Petroleum Congress, West Germany, June 1963.
- 100 **Корн Г.,** Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы. М.: Наука, 1973, 831 с.
- 101 **R.C. Reid,** J.M. Prausnitz and B.E. Poling. The Properties of Gases and Liquids. NY.: McGraw-Hill, 1988, 4th Ed., 741 p.
- 102 **Donald Marquardt.** An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters // *SIAM Journal on Applied Mathematics*. – V. 11, № 2, 1963, pp. 431 – 441.
- 103 **Коган В.Б.,** Фридман. В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М. и Л.: Наука., Т. 1, 1966, 640 с.
- 104 **Коган В.Б.,** Фридман. В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М. и Л.: Наука., Т. 2, 1966, 795 с.
- 105 **Комиссаров Ю.А.,** Гордеев Л.С., Вент Д.П. Процессы и аппараты химической технологии М: Химия, 2011, 1230 с.

Рекомендуемая литература

- 1 Альбом математических описаний и алгоритмов управления типовыми процессами химической технологии. Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований (НИИ-ТЭХИМ). Вып. V, Часть III, 1975, 52 с.
- 2 Амосов А.А., Дубинский Ю.А., Копченкова Н.В. Вычислительные методы для инженеров. М.: Высшая школа, 1994, 544 с.
- 3 Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: Академкнига, 2008, 416 с.
- 4 Дам Куанг Шанг. Разработка математических моделей многокомпонентной ректификации с созданием базы данных и программного комплекса. Дис. канд. техн. наук, М.: РХТУ. 2012, 223с.
- 5 Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1982, 288 с.
- 6 Иняева Г.В. Расчет ректификационных колонн методом одновременного решения системы уравнений: Моделирование процессов ректификации для целей оптимального проектирования производств нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981, 104 – 116 с.
- 7 Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, 512 с.
- 8 Кафаров В.В., Ветохин В.Н. Основы построения операционных систем в химической технологии. М.: Наука, 1980, 429 с.
- 9 Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных химико-технологических процессов. М.: Высшая школа, 1991, 400 с.
- 10 Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Основы автоматизированного проектирования химических производств. М.: Наука, 1987, 623с.
- 11 Коган В.Б., Фридман. В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М. и Л.: Наука., Т. 1, 1966, 640 с.
- 12 Коган В.Б., Фридман. В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М. и Л.: Наука., Т. 2, 1966, 795 с.
- 13 Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Процессы и аппараты химической технологии М: Химия, 2011, 1230 с.
- 14 Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П., Научные основы процессов ректификации. М.: Химия, 2004, Т.1, 207 с.
- 15 Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П., Научные основы процессов ректификации. М.: Химия, 2004, Т.2, 416 с.

- 16 **Корн Г., Корн Т.** Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы. М.: Наука, 1973, 831 с.
- 17 **Кроу К., Гамилец А., Хофман Т. и др.** Математическое моделирование химических производств. М.: Мир, 1973, 391 с.
- 18 **Kojima K. And Tochigi.** Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method. Elsevier, 1979, 262 p.
- 19 **Лори У.Ф., Кен К., Джон К.** Microsoft office Access 2007 для чайников. Москва, Санкт-Петербург, Киев: Диалектика, 2007, 384 с.
- 20 **Машкова В.Ф.** Многофункциональная программа расчета сложных ректификационных колонн для системы автоматизированного проектирования: Моделирование процессов ректификации для целей оптимального проектирования производств нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981, 71 – 79 с.
- 21 **Ортего Дж., Рейнболдт В.** Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. М: Мир, 1975, 560 с.
- 22 **Островский Г.М., Волин Ю.М.** Моделирование сложных химико-технологических схем. М.: Химия, 1975, 311 с.
- 23 **Островский Г.М., Бережинский Т.А., Беляева А.Р.** Алгоритмы оптимизации химико-технологических процессов. М.: Химия, 1978, 294 с.
- 24 **R.C. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling.** The Properties of Gases and Liquids. NY.: McGraw-Hill, 1988, 4th Ed., 741 p.
- 25 **Уэйлес С.,** Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, Т. 2, 1989, 304 с.
- 26 **Петлюк Ф.К., Серафимов Л.А.** Многокомпонентная ректификация: Теория и расчет. М.: Химия, 1983, 303 с.
- 27 **Сводный аннотированный каталог программ расчета на ЭВМ, применяемых при проектировании химических предприятий в странах-членах СЭВ. Вып. № 8 (20). М.: НИИТЭХИМ, 1975, 208 с.**
- 28 **Сводный обзор программ для расчета на ЭВМ, применяемых при проектировании химических предприятий в странах-членах СЭВ. Вып. № 9 – 10 (62 – 63). М.: НИИТЭХИМ, 1978, 181 с.**
- 29 **Сводный обзор программ для расчета на ЭВМ, применяемых при проектировании химических предприятий в странах-членах СЭВ. Вып. № 10 (112). М.: НИИТЭХИМ, 1981, 59 с.**
- 30 **Холланд Чарльз Д.,** Многокомпонентная ректификация. М.: Химия, 1969, 348 с.
- 31 **Holland C.D.** Fundamentals of multicomponent distillation. McGraw-Hill Book Company, New York, 1994, p.626.

Новые издания по дисциплине «Химическая технология» и смежным дисциплинам

1. **Бекман И. Н.** Высшая математика: математический аппарат диффузии: учебник для бакалавриата и магистратуры. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017.
2. **Мойзес О. Е., Кузьменко Е. А.** Информатика. Углубленный курс: учеб. пособие для прикладного бакалавриата. — М.: Издательство Юрайт, 2017.
3. **Бочкарев В. В.** Оптимизация химико-технологических процессов: учеб. пособие для бакалавриата и магистратуры. М.: Издательство Юрайт, 2017.
4. **Верещагин В. И., Хабас Т. А., Кулинич Е. А., Игнатов В. П.** Химическая технология. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины: учеб. пособие для магистратуры. М.: Издательство Юрайт, 2017.
5. **Комиссаров Ю. А., Глебов М. Б., Гордеев Л. С., Вент Д. П.** Химико-технологические процессы: учебник и практикум для академического бакалавриата. 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2017.

Приложение А

Метод Томаса решения системы линейных уравнений в виде трехдиагональной матрицы

Система линейных уравнений в виде трехдиагональной матрицы имеет следующий вид:

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & & & & & & & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & & & & & & 0 \\ . & & . & . & . & & & & & . \\ . & & & . & . & . & & & & . \\ . & & & & . & . & . & & & . \\ . & & & & & . & . & . & & . \\ . & & & & & & . & . & . & . \\ . & & & & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & . & . & . & . & . & . & . & A_N & B_N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ x_{N-1} \\ x_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ y_{N-1} \\ y_N \end{bmatrix} .$$

Разделив все элементы первой строки на B_1 получим:

$$\begin{vmatrix} 1 & C_1/B_1 & 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & & & & & & & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & & & & & & 0 \\ . & & . & . & . & & & & & . \\ . & & & . & . & . & & & & . \\ . & & & & . & . & . & & & . \\ . & & & & & . & . & . & & . \\ . & & & & & & . & . & . & . \\ . & & & & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & . & . & . & . & . & . & . & A_N & B_N \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ x_{N-1} \\ x_N \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y_1/B_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ y_{N-1} \\ y_N \end{vmatrix}$$

Из всех элементов второй строки вычтем элементы первой строки, умноженные на A_2 соответственно, получим:

$$\begin{vmatrix} 1 & C_1/B_1 & 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & B_2 - A_2 C_1/B_1 & C_2 & & & & & & & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & & & & & & 0 \\ . & & . & . & . & & & & & . \\ . & & & . & . & . & & & & . \\ . & & & & . & . & . & & & . \\ . & & & & & . & . & . & & . \\ . & & & & & & . & . & . & . \\ . & & & & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & . & . & . & . & . & . & . & A_N & B_N \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ x_{N-1} \\ x_N \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} y_1/B_1 \\ y_2 - B_2 y_1/B_1 \\ y_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ y_{N-1} \\ y_N \end{vmatrix}$$

Обозначив $\alpha_1 = C_1/B_1$; $B_2' = B_2 - A_2 C_1/B_1$; $\beta_1 = y_1/B_1$;
 $y_2' = y_2 - B_2 y_1/B_1$, получим:

$$\begin{bmatrix}
 1 & \alpha_1 & 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\
 0 & B_2' & C_2 & & & & & & & 0 \\
 0 & A_3 & B_3 & C_3 & & & & & & 0 \\
 . & & . & . & . & & & & & . \\
 . & & & . & . & . & & & & . \\
 . & & & & . & . & . & & & . \\
 . & & & & & . & . & . & & . \\
 . & & & & & & . & . & . & . \\
 . & & & & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\
 0 & . & . & . & . & . & . & . & A_N & B_N
 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ x_{N-1} \\ x_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ y_{N-1} \\ y_N \end{bmatrix}.$$

Продолжаем такую процедуру по каждой строке, тогда система уравнений примет вид:

$$\begin{bmatrix}
 1 & \alpha_1 & 0 & . & . & . & . & . & . & 0 \\
 0 & 1 & \alpha_2 & & & & & & & 0 \\
 0 & 0 & 1 & \alpha_3 & & & & & & 0 \\
 . & & . & . & . & & & & & . \\
 . & & & . & . & . & & & & . \\
 . & & & & . & . & . & & & . \\
 . & & & & & . & . & . & & . \\
 . & & & & & & . & . & . & . \\
 . & & & & & & & 0 & 1 & \alpha_{N-1} \\
 0 & . & . & . & . & . & . & . & 0 & 1
 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ x_{N-1} \\ x_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ . \\ \beta_{N-1} \\ \beta_N \end{bmatrix}.$$

Тогда решение системы уравнений получается следующим образом:

$$x_N = \beta_N; \quad x_i = \beta_i - \alpha_i x_{i+1} \quad (1 \leq i \leq N-1).$$

Приложение Б

Фрагмент текста программы DISTSIM

```

Public Const MaxDia = 200
Public Const MaxComp = 20
Public Const MaxGroup = 100
Public SODIA, SOCAUTU, SOCAP, SOFEED, SOSIDE, DiaNap(SODIA),
DiaTrich(SODIA), BACTUDO As Integer
Public Q(MaxDia), Rl(MaxDia), Rv(MaxDia), Eta(MaxDia) As Double
Public F(MaxDia), FT(MaxComp, MaxDia), FL(MaxDia), FV(MaxDia),
VF(MaxDia), NHIETFL(MaxDia), NHIETFV(MaxDia), TF(MaxDia),
PF(MaxDia), ZFT(MaxComp, MaxDia), ZFL(MaxComp, MaxDia),
ZFV(MaxComp, MaxDia) As Double
Public KIEU(MaxDia) As String
Public P0(MaxDia), V(MaxDia), L(MaxDia), W(MaxDia), U(MaxDia),
NHIETL(MaxDia), NHIETV(MaxDia), T(MaxDia), X(MaxComp, MaxDia),
Y(MaxComp, MaxDia), LL(MaxComp, MaxDia), VV(MaxComp, MaxDia) As
Double
Public FPHA, PPHA, TPHA, YPHA(MaxComp), XPHA(MaxComp),
ZPHA(MaxComp), TYLE_HOI, ENTHALPYL, ENTHALPYV As Double
Public HSK(MaxComp), HSKP(MaxComp, MaxDia) As Double
Public EtaD, EtaW, RB, RD, PHID, PHIB, QD, QB, TempB, TempD, DD,
BB, yD, xB, vD, lB As Double
Public MAXDT, MAXDXY, MAXDLV, MAXR As Double
Public BAITOAN As String
Public THUATTOAN As String
Public NHIETLUONG As String
Public APSUAT As String
Public HSHOATDO As String
Public HSCANBANG As String
Public EOS As String

Public Sub HAM_MAIN()
    FrmMain.TabCtrl1.SelectedTab = FrmMain.TabResult
    Call LUACHON_THONGSO_CMPR()
    Call LUA_CHON_CAU_TU()
    Call KIEM_TRA_DU_LIEU_DAU_VAO()
    Select Case BAITOAN
        Case "BP_P"
            Call TINH_BP(BAITOAN, XPHA, YPHA, PPHA, TPHA)
        Case "BP_T"
            Call TINH_BP(BAITOAN, XPHA, YPHA, PPHA, TPHA)
        Case "DP_P"
            Call TINH_DP(BAITOAN, XPHA, YPHA, PPHA, TPHA)
        Case "DP_T"
            Call TINH_DP(BAITOAN, XPHA, YPHA, PPHA, TPHA)
        Case "FLASH_PT"
            Call TINH_FLASHPT(FPHA, PPHA, TPHA, TYLE_HOI, XPHA,
YPHA, ZPHA)
    
```

```

        Case "FLASH_PVF"
        Call TINH_FLASHVFP(FPHA, PPHA, TPHA, TYLE_HOI, XPHA,
YPHA, ZPHA)
        Case "SINGLE_COLUMN_DISTILLATION"
        Call KHOI_TAO_BIEN()
        Select Case THUATTOAN
            Case "BUBBLE POINT"
                Call BUBBLE_POINT_DIST()
            Case "2N-NEWTON"
                Call _2N_NEWTON_DIST()
            Case "INSIDE-OUT"
                Call INSIDE_OUT_Dist()
            Case "GLOBAL NEWTON-RAPHSON"
                Call SC_Dist()
            Case "BROYDEN"
                Call SC_BROYDEN_DIST()
            Case "NAPHTALI-SANDHOLM"
                Call SC_Naphtali_Dist()
            Case "HOMOTOPY CONTINUATION"
                Call Homotopy_DIST()
        End Select
        Case "MULTIPLE_COLUMN_DISTILLATION"
        Select Case THUATTOAN
            Case "SIMULTANEOUS CORRECTION"
                Call SC_Dist()
            Case "HOMOTOPY CONTINUATION"
                Call Homotopy_DIST()
        End Select
        Case "DESIGN"
        Call TINH_THIET_KE()
    End Select
End Sub

Public Sub THONGBAO()
    Dim i, j As Integer
    Dim txt As String = ""
    txt = txt & vbCrLf & ("")
    txt = txt & vbCrLf &
    ("=====
==")
    txt = txt & vbCrLf & ("          REPORT OF CALCULATION
")
    txt = txt & vbCrLf &
    ("=====
==")
    txt = txt & vbCrLf & ("")
    txt = txt & vbCrLf & ("=====Number of
iteration: " & Str(Iter) & " =====")
    txt = txt & vbCrLf & ("")

    For j = 1 To SODIA

```

```

        txt = txt & vbCrLf & ("T[" & Str(j) & "] = " &
Str(Round(T(j), 1)) & " |
        txt = txt & ("P[" & Str(j) & "] = " &
Str(Round(P0(j), 4)) & " |
        txt = txt & ("L[" & Str(j) & "] = " &
Str(Round(L(j), 1)) & " |
        txt = txt & ("V[" & Str(j) & "] = " &
Str(Round(V(j), 1)))
        txt = txt & vbCrLf & ("")
        For i = 1 To SOCAUTU
            txt = txt & vbCrLf & ("l[" & Str(i) & ", " &
Str(j) & "] = " & Format(LL(i, j), "000000.0") & " |
        ")
            txt = txt & ("v[" & Str(i) & ", " & Str(j) & "]
= " & Format(VV(i, j), "000000.0"))
        Next
        txt = txt & vbCrLf & ("-----
-----")
        For i = 1 To SOCAUTU
            txt = txt & vbCrLf & ("x[" & Str(i) & ", " &
Str(j) & "] = " & Format(X(i, j), "0.00000") & " |
        ")
            txt = txt & ("y[" & Str(i) & ", " & Str(j) & "]
= " & Format(Y(i, j), "0.00000"))
        Next
        txt = txt & vbCrLf & ("-----
-----")
        Next
        txt = txt & vbCrLf & ("")
        txt = txt & vbCrLf & ("Q[" & Str(1) & "] = " &
Format(Q(1) / 1000, "0.") & " [kJ/hr]" & " = " & Format(Q(1) /
3600000, "0.") & " [kW]")
        txt = txt & vbCrLf & ("Q[" & Str(SODIA) & "] = " &
Format(Q(SODIA) / 1000, "0.") & " [kJ/hr]" & " = " &
Format(Q(SODIA) / 3600000, "0.") & " [kW]")

        FrmMain.TxtResult.AppendText(vbCrLf & txt)
End Sub

```

Приложение В

Список компонентов в таблице данных по физико- химическим свойствам веществ

| No | Formula | Name | No | Formula | Name |
|----|---------------------|------------------------------------|-----|---|---------------------------------|
| 1 | AlBr ₃ | aluminum tribromide | 310 | C ₅ H ₁₁ N | piperidine |
| 2 | AlCl ₃ | aluminum trichloride | 311 | C ₅ H ₁₂ | n-pentane |
| 3 | AlI ₃ | aluminum triiodide | 312 | C ₅ H ₁₂ | 2-methyl butane |
| 4 | Ar | argon | 313 | C ₅ H ₁₂ | 2,2-dimethylpropane |
| 5 | As | arsenic | 314 | C ₅ H ₁₂ O | 1-pentanol |
| 6 | AsCl ₃ | arsenic trichloride | 315 | C ₅ H ₁₂ O | 2-methyl-1-butanol |
| 7 | BBr ₃ | boron tribromide | 316 | C ₅ H ₁₂ O | 3-methyl-1-butanol |
| 8 | BCl ₃ | boron trichloride | 317 | C ₅ H ₁₂ O | 2-methyl-2-butanol |
| 9 | BF ₃ | boron trifluoride | 318 | C ₅ H ₁₂ O | 2,2-dimethyl-1-propanol |
| 10 | BI ₃ | boron triiodide | 319 | C ₅ H ₁₂ O | ethyl propyl ether |
| 11 | Br ₂ | bronine | 320 | C ₅ H ₁₂ O | butyl methyl ether |
| 12 | Brl | iodine bromide | 321 | C ₅ H ₁₂ O | tert-butyl methyl ether |
| 13 | Br ₃ P | phosphorus tribromide | 322 | C ₆ BrF ₅ | bromopentafluorobenzene |
| 14 | Br ₄ Si | silicon tetrabromide | 323 | C ₆ ClF ₅ | chloropentafluorobenzene |
| 15 | Br ₄ Ti | titanium tetrabromide | 324 | C ₆ Cl ₂ F ₄ | dichlorotetrafluorobenzene |
| 16 | ClFO ₃ | perchloryl fluoride | 325 | C ₆ Cl ₃ F ₃ | 1,3,5-trichlorotrifluorobenzene |
| 17 | ClF ₂ N | nitrogen chloride difluoride | 326 | C ₆ F ₆ | perfluorobenzene |
| 18 | ClF ₂ P | phosphorus chloride difluoride | 327 | C ₆ F ₁₂ | perfluorocyclohexane |
| 19 | ClF ₂ PS | thiophosphoryl chloride difluoride | 328 | C ₆ F ₁₄ | perfluoro-n-hexane |
| 20 | ClF ₅ | chlorine pentafluoride | 329 | C ₆ F ₁₄ | perfluoro-2-methylpentane |
| 21 | ClN ₂ | nitrosyl chloride | 330 | C ₆ F ₁₄ | perfluoro-3-methylpentane |
| 22 | Cl ₂ | chlorine | 331 | C ₆ F ₁₄ | perfluoro-2,3-dimethylbutane |

| | | | | | |
|----|-------------------------------|--------------------------------|-----|---|----------------------------|
| 23 | Cl ₂ FP | phosphorus dichloride fluoride | 332 | C ₆ H ₅ F | pentafluorobenzene |
| 24 | Cl ₃ P | phosphorus trichloride | 333 | C ₆ H ₅ FO | pentafluorophenol |
| 25 | Cl ₄ Si | silicon tetrachloride | 334 | C ₆ H ₂ F ₄ | 1,2,3,4-tetrafluorobenzene |
| 26 | Cl ₄ Ti | titanium tetrachloride | 335 | C ₆ H ₂ F ₄ | 1,2,3,5-tetrafluorobenzene |
| 27 | Cl ₅ P | phosphorus pentachloride | 336 | C ₆ H ₂ F ₄ | 1,2,4,5-tetrafluorobenzene |
| 28 | D ₂ | deuterium (equilibrium) | 337 | C ₆ H ₄ Cl ₂ | o-dichlorobenzene |
| 29 | D ₂ | deuterium (normal) | 338 | C ₆ H ₄ F ₂ | 1,4-difluorobenzene |
| 30 | D ₂ O | deuterium oxide | 339 | C ₆ H ₅ Br | bromobenzene |
| 31 | FNO ₂ | nitryl fluoride | 340 | C ₆ H ₅ Cl | chlorobenzene |
| 32 | F ₂ | fluorine | 341 | C ₆ H ₅ F | fluorobenzene |
| 33 | F ₂ N ₂ | cis-difluorodiazine | 342 | C ₆ H ₅ I | iodobenzene |
| 34 | F ₂ N ₂ | trans-difluorodiazine | 343 | C ₆ H ₆ | benzene |
| 35 | F ₂ O | oxygen difluoride | 344 | C ₆ H ₆ O | phenol |
| 36 | F ₂ Xe | xenon difluoride | 345 | C ₆ H ₇ N | aniline |
| 37 | F ₃ N | nitrogen trifluoride | 346 | C ₆ H ₇ N | 2-methylpyridine |
| 38 | F ₃ NO | trifluoroamine oxide | 347 | C ₆ H ₇ N | 3-methylpyridine |
| 39 | F ₃ P | phosphorus trifluoride | 348 | C ₆ H ₇ N | 4-methylpyridine |
| 40 | F ₃ PS | thiophosphoryl trifluoride | 349 | C ₆ H ₁₀ | 1,5-hexadiene |
| 41 | F ₄ N ₂ | tetrafluorohydrazine | 350 | C ₆ H ₁₀ | cyclohexene |
| 42 | F ₄ S | sulfur tetrafluoride | 351 | C ₆ H ₁₀ O | cyclohexanone |
| 43 | F ₄ Si | silicon tetrafluoride | 352 | C ₆ H ₁₁ N | capronitrile |
| 44 | F ₄ Xe | xenon tetrafluoride | 353 | C ₆ H ₁₂ | cyclohexane |
| 45 | F ₆ S | sulfur hexafluoride | 354 | C ₆ H ₁₂ | methylcyclopentane |
| 46 | F ₆ U | uranium hexafluoride | 355 | C ₆ H ₁₂ | 1-hexene |
| 47 | He | helium-3 | 356 | C ₆ H ₁₂ | 2-hexene, cis |
| 48 | He | helium-4 | 357 | C ₆ H ₁₂ | 2-hexene, trans |
| 49 | Hg | mercury | 358 | C ₆ H ₁₂ | 3-hexene, cis |
| 50 | I ₂ | iodine | 359 | C ₆ H ₁₂ | 3-hexene, trans |
| 51 | I ₄ Si | silicon tetraiodide | 360 | C ₆ H ₁₂ | 2-methyl-2-pentene |
| 52 | I ₄ Ti | titanium tetraiodide | 361 | C ₆ H ₁₂ | 3-methyl-2-pentene, cis |
| 53 | Kr | krypton | 362 | C ₆ H ₁₂ | 3-methyl-2-pentene, trans |
| 54 | NO | nitric oxide | 363 | C ₆ H ₁₂ | 4-methyl-2- |

| | | | | | |
|----|-------|------------------------|-----|---------|----------------------------|
| | | | | | pentene,cis |
| 55 | NO2 | nitrogen dioxide | 364 | C6H12 | 4-methyl-2-pentene,trans |
| 56 | N2 | nitrogen | 365 | C6H12 | 2,3-dimethyl-1-butene |
| 57 | N2O | nitrous oxide | 366 | C6H12 | 2,3-dimethyl-2-butene |
| 58 | Ne | neon | 367 | C6H12 | 3,3-dimethyl-1-butene |
| 59 | O2 | oxygen | 368 | C6H12O | cyclohexanol |
| 60 | O2S | sulfur dioxide | 369 | C6H12O | ethyl propyl ketone |
| 61 | O3 | ozone | 370 | C6H12O | methyl butyl ketone |
| 62 | O3S | sulfur trioxide | 371 | C6H12O | methyl isobutyl ketone |
| 63 | P | phosphorous | 372 | C6H12O2 | n-butyl acetate |
| 64 | Rn | radon | 373 | C6H12O2 | isobutyl acetate |
| 65 | S | sulfur | 374 | C6H12O2 | ethyl butyrate |
| 66 | Se | selenium | 375 | C6H12O2 | ethyl isobutyrate |
| 67 | T2 | tritium | 376 | C6H12O2 | n-propyl propionate |
| 68 | Xe | xenon | 377 | C6H12O2 | n-amyl formate |
| 69 | HBr | hydrogen bromide | 378 | C6H12O2 | isoamyl formate |
| 70 | HC1 | hydrogen chloride | 379 | C6H14 | n-hexane |
| 71 | HO | hydrogen deuteride | 380 | C6H14 | 2-methyl pentane |
| 72 | HF | hydrogen fluoride | 381 | C6H14 | 3-methyl pentane |
| 73 | HI | hydrogen iodide | 382 | C6H14 | 2,2-dimethyl butane |
| 74 | HF2N | difluoroamine | 383 | C6H14 | 2,3-dimethyl butane |
| 75 | H2 | hydrogen (equilibrium) | 384 | C6H14O | 1-hexanol |
| 76 | H2 | hydrogen (normal) | 385 | C6H14O | 2-hexanol |
| 77 | H2O | water | 386 | C6H14O | ethyl butyl ether |
| 78 | H2S | hydrogen sulfide | 387 | C6H14O | methyl amyl ether |
| 79 | H3As | arsine | 388 | C6H14O | dipropyl ether |
| 80 | H3N | ammonia | 389 | C6H14O | diisopropyl ether |
| 81 | H3P | phosphine | 390 | C6H15N | dipropylamine |
| 82 | H4CIN | ammonium chloride | 391 | C6H15N | diisopropylamine |
| 83 | H4CIP | phosphonium chloride | 392 | C6H15N | triethylamine |
| 84 | H4N2 | hydrazine | 393 | C7F8 | perfluorotoluene |
| 85 | H4Si | silane | 394 | C7F14 | perfluoromethylcyclohexane |

| | | | | | |
|-----|---------|----------------------------|-----|--------|--------------------------------|
| 86 | H6B2 | diborane | 395 | C7F16 | perfluoro-n-heptane |
| 87 | CBrClF2 | bromochlorodifluoromethane | 396 | C7H3F5 | 2,3,4,5,6-pentafluorotoluene |
| 88 | CBr2F2 | dibromodifluoromethane | 397 | C7H5N | benzonitrile |
| 89 | CBrF3 | trifluorobromomethane | 398 | C7H6O | benzaldehyde |
| 90 | CClF3 | chlorotrifluoromethane | 399 | C7H6O2 | benzoic acid |
| 91 | CCl2F2 | dichlorodifluoromethane | 400 | C7H8 | toluene |
| 92 | CCl2O | phosgene | 401 | C7H8O | methyl phenyl ether |
| 93 | CCl3F | trichlorofluoromethane | 402 | C7H8O | benzyl alcohol |
| 94 | CCl4 | carbon tetrachloride | 403 | C7H8O | o-cresol |
| 95 | CD4 | deuteromethane | 404 | C7H8O | m-cresol |
| 96 | CF4 | carbon tetrafluoride | 405 | C7H8O | p-cresol |
| 97 | CO | carbon monoxide | 406 | C7H9N | 2,3-dimethylpyridine |
| 98 | COS | carbonyl sulfide | 407 | C7H9N | 2,4-dimethylpyridine |
| 99 | CO2 | carbon dioxide | 408 | C7H9N | 2,5-dimethylpyridine |
| 100 | CS2 | carbon disulfide | 409 | C7H9N | 2,6-dimethylpyridine |
| 101 | CHClF2 | chlorodifluoromethane | 410 | C7H9N | 3,4-dimethylpyridine |
| 102 | CHCl2F | dichloromonofluoromethane | 411 | C7H9N | 3,5-dimethylpyridine |
| 103 | CHCl3 | chloroform | 412 | C7H9N | N-methylaniline |
| 104 | CHF3 | fluoroform | 413 | C7H9N | o-toluidine |
| 105 | CHN | hydrogen cyanide | 414 | C7H9N | m-toluidine |
| 106 | CH2Br2 | dibromomethane | 415 | C7H9N | p-toluidine |
| 107 | CH2Cl2 | dichloromethane | 416 | C7H14 | cycloheptane |
| 108 | CH2F2 | difluoromethane | 417 | C7H14 | 1,1-dimethylcyclopentane |
| 109 | CH2O | formaldehyde | 418 | C7H14 | 1,2-dimethylcyclopentane-cis |
| 110 | CH2O2 | formic acid | 419 | C7H14 | 1,2-dimethylcyclopentane-trans |
| 111 | CH3Br | methyl bromide | 420 | C7H14 | ethylcyclopentane |
| 112 | CH3Cl | methyl chloride | 421 | C7H14 | methylcyclohexane |
| 113 | CH3F | methyl fluoride | 422 | C7H14 | 1-heptene |
| 114 | CH3I | methyl iodide | 423 | C7H14 | 2,3,3-trimethyl- |

| | | | | | |
|-----|-----------|-------------------------------------|-----|---------|-----------------------|
| | | | | | 1-butene |
| 115 | CH3NO2 | nitromethane | 424 | C7H14O | methyl amyl ketone |
| 116 | CH4 | methane | 425 | C7H14O2 | n-propyl butyrate |
| 117 | CH4O | methanol | 426 | C7H14O2 | n-propyl isobutyrate |
| 118 | CH4S | methyl mercaptan | 427 | C7H14O2 | isoamyl acetate |
| 119 | CH5N | methyl amine | 428 | C7H14O2 | isobutyl propionate |
| 120 | CH6N2 | methyl hydrazine | 429 | C7H16 | n-heptane |
| 121 | CH6Si | methyl silane | 430 | C7H16 | 2-methylhexane |
| 122 | C2Br2ClF3 | 1,2-dibromo-1-chlorotrifluoroethane | 431 | C7H16 | 3-methylhexane |
| 123 | C2Br2F4 | 1,2-dibromotetrafluoroethane | 432 | C7H16 | 2,2-dimethylpentane |
| 124 | C2ClF3 | chlorotrifluoroethene | 433 | C7H16 | 2,3-dimethyl pentane |
| 125 | C2ClF5 | chloropentafluoroethane | 434 | C7H16 | 2,4-dimethyl pentane |
| 126 | C2Cl2F4 | 1,1-dichlorotetrafluoroethane | 435 | C7H16 | 3,3-dimethylpentane |
| 127 | C2Cl2F4 | 1,2-dichlorotetrafluoroethane | 436 | C7H16 | 3-ethylpentane |
| 128 | C2Cl3F3 | 1,2,2-trichlorotrifluoroethane | 437 | C7H16 | 2,2,3-trimethylbutane |
| 129 | C2Cl4 | tetrachloroethene | 438 | C7H16O | 1-heptanol |
| 130 | C2Cl4F2 | 1,1,2,2-tetrachlorodifluoroethane | 439 | C8H4O3 | phthalic anhydride |
| 131 | C2F3N | trifluoroacetonitrile | 440 | C8H8 | styrene |
| 132 | C2F4 | perfluoroethene | 441 | C8H8O | methyl phenyl ketone |
| 133 | C2F6 | perfluoroethane | 442 | C8H8O2 | methyl benzoate |
| 134 | C2N2 | cyanogen | 443 | C8H8O3 | methyl salicylate |
| 135 | C2HClF2 | 1-chloro-2,2-difluoroethene | 444 | C8H10 | o-xylene |
| 136 | C2HClF4 | chloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane | 445 | C8H10 | m-xylene |
| 137 | C2HCl3 | trichloroethene | 446 | C8H10 | p-xylene |
| 138 | C2HCl5 | pentachloroethane | 447 | C8H10 | ethyl benzene |
| 139 | C2HF3O2 | trifluoroacetic acid | 448 | C8H10O | o-ethyl phenol |
| 140 | C2H2 | acetylene | 449 | C8H10O | m-ethylphenol |
| 141 | C2H2Cl2 | cis-1,2-dichloroethene | 450 | C8H10O | p-ethyl phenol |
| 142 | C2H2Cl2 | trans-1,2-dichloroethene | 451 | C8H10O | ethyl phenyl ether |
| 143 | C2H2Cl4 | 1,1,2,2-tetrachloroethane | 452 | C8H10O | 2,3-xlenol |
| 144 | C2H2F2 | 1,1-difluoroethene | 453 | C8H10O | 2,4-xlenol |
| 145 | C2H2O | ketene | 454 | C8H10O | 2,5-xlenol |

| | | | | | |
|-----|----------|-------------------------------|-----|---------|-----------------------------------|
| 146 | C2H3Cl | vinyl chloride | 455 | C8H10O | 2,6-xyleneol |
| 147 | C2H3ClF2 | 1-chloro-1, 1-di fluoroethane | 456 | C8H10O | 3,4-xyleneol |
| 148 | C2H3ClO | acetyl chloride | 457 | C8H10O | 3,5-xyleneol |
| 149 | C2H3Cl3 | 1,1,1-trichloroethane | 458 | C8H11N | N,N-dimethyl aniline |
| 150 | C2H3Cl3 | 1,1,2-trichloroethane | 459 | C8H11N | N-ethylaniline |
| 151 | C2H3F | vinyl fluoride | 460 | C8H14O4 | diethylsuccinate |
| 152 | C2H3F3 | 1,1,1-trifluoroethane | 461 | C8H16 | 1,1-dimethylcyclohexane |
| 153 | C2H3N | acetonitrile | 462 | C8H16 | 1,2-dimethylcyclohexane-cis |
| 154 | C2H3NO | methyl isocyanate | 463 | C8H16 | 1,2-dimethylcyclohexane-trans |
| 155 | C2H4 | ethylene | 464 | C8H16 | 1,3-dimethylcyclohexane-cis |
| 156 | C2H4Br2 | 1,2-dibromoethane | 465 | C8H16 | 1,3-dimethylcyclohexane-trans |
| 157 | C2H4Cl2 | 1,1-dichloroethane | 466 | C8H16 | 1,4-dimethylcyclohexane-cis |
| 158 | C2H4Cl2 | 1,2-dichloroethane | 467 | C8H16 | 1,4-dimethyl cyclohexane-trans |
| 159 | C2H4F2 | 1,1-difluoroethane | 468 | C8H16 | ethylcyclohexane |
| 160 | C2H4O | acetaldehyde | 469 | C8H16 | 1,1,2-trimethylcyclopentane |
| 161 | C2H4O | ethylene oxide | 470 | C8H16 | 1,1,3-trimethylcyclopentane |
| 162 | C2H4O2 | acetic acid | 471 | C8H16 | 1,2,4-trimethylcyclopentane-c,c,t |
| 163 | C2H4O2 | methyl formate | 472 | C8H16 | 1,2,4-trimethylcyclopentane-c,t,c |
| 164 | C2H5Br | ethyl bromide | 473 | C8H16 | 1-methyl-1-ethyl cyclopentane |
| 165 | C2H5Cl | ethyl chloride | 474 | C8H16 | n-propylcyclopentane |
| 166 | C2H5F | ethyl fluoride | 475 | C8H16 | isopropylcyclopentane |

| | | | | | |
|-----|---------|------------------------------|-----|---------|-----------------------------------|
| | | | | | ntane |
| 167 | C2H5I | ethyl iodide | 476 | C8H16 | cyclooctane |
| 168 | C2H6 | ethane | 477 | C8H16 | 1-octene |
| 169 | C2H6O | dimethyl ether | 478 | C8H16 | 2-octene-trans |
| 170 | C2H6O | ethanol | 479 | C8H16O2 | isoanyl propionate |
| 171 | C2H6O2 | ethylene glycol | 480 | C8H16O2 | isobutyl butyrate |
| 172 | C2H6S | ethyl mercaptan | 481 | C8H16O2 | isobutyl isobutyrate |
| 173 | C2H6S | dimethyl sulfide | 482 | C8H16O2 | n-propyl isovaierate |
| 174 | C2H7N | ethyl amine | 483 | C8H18 | n-octane |
| 175 | C2H7N | dimethyl amine | 484 | C8H18 | 2-methylheptane |
| 176 | C2H7NO | monoethanolamine | 485 | C8H18 | 3-methylheptane |
| 177 | C2H8N2 | ethylenediamine | 486 | C8H18 | 4-methyl heptane |
| 178 | C3ClF5O | chloropenta f1uoroacetone | 487 | C8H18 | 2,2- dimethylhexane |
| 179 | C3F6O | perfluoroacetone | 488 | C8H18 | 2,3- dimethylhexane |
| 180 | C3F8 | perfluoropropane | 489 | C8H18 | 2,4- dimethylhexane |
| 181 | C3H3F3 | tri fluoropropene | 490 | C8H18 | 2,5- dimethylhexane |
| 182 | C3H3F5 | 1,1,1,2,2-pentafluoropropane | 491 | C8H18 | 3,3- dimethylhexane |
| 183 | C3H3N | acrylonitrile | 492 | C8H18 | 3,4- dimethylhexane |
| 184 | C3H3NO | isoxazole | 493 | C8H18 | 3-ethylhexane |
| 185 | C3H4 | propadiene | 494 | C8H18 | 2,2,3- trimethylpentane |
| 186 | C3H4 | methyl acetylene | 495 | C8H18 | 2,2,4- trimethylpentane |
| 187 | C3H4O | acrolein | 496 | C8H18 | 2,3,3- trimethylpentane |
| 188 | C3H4O2 | acrylic acid | 497 | C8H18 | 2,3,4- trimethylpentane |
| 189 | C3H4O2 | vinyl formate | 498 | C8H18 | 2-methyl-3- ethylpentane |
| 190 | C3H5Cl | allyl chloride | 499 | C8H18 | 3-methyl-3- ethylpentane |
| 191 | C3H5Cl3 | 1,2,3-trichl oropropane | 500 | C8H18 | 2,2,3,3- tetramethylbutan e |
| 192 | C3H5N | propionitrile | 501 | C8H18O | 1-octanol |
| 193 | C3H6 | cyclopropane | 502 | C8H18O | 2-octanol |
| 194 | C3H6 | propylene | 503 | C8H18O | 4-methyl-3- |

| | | | | | |
|-----|---------|----------------------|-----|---------|----------------------------------|
| | | | | | heptanol |
| 195 | C3H6Cl2 | 1,2-dichloropropane | 504 | C8H18O | 5-methyl-3-heptanol |
| 196 | C3H6O | acetone | 505 | C8H18O | 2-ethyl-1-hexanol |
| 197 | C3H6O | allyl alcohol | 506 | C8H18O | dibutyl ether |
| 198 | C3H6O | propionaldehyde | 507 | C8H18O | di-tert-butyl ether |
| 199 | C3H6O | 1,2-propylene oxide | 508 | C8H19N | dibutyl amine |
| 200 | C3H6O | vinyl methyl ether | 509 | C8H19N | diisobutyl amine |
| 201 | C3H6O2 | propionic acid | 510 | C9H7N | quinoline |
| 202 | C3H6O2 | ethyl formate | 511 | C9H7N | isoquinoline |
| 203 | C3H6O2 | methyl acetate | 512 | C9H10 | indane |
| 204 | C3H7Cl | propyl chloride | 513 | C9H10 | alpha-methylstyrene |
| 205 | C3H7Cl | isopropyl chloride | 514 | C9H10O2 | ethyl benzoate |
| 206 | C3H8 | propane | 515 | C9H12 | n-propylbenzene |
| 207 | C3H8O | 1-propanol | 516 | C9H12 | isopropylbenzene |
| 208 | C3H8O | isopropyl alcohol | 517 | C9H12 | 1-ethyl-2-ethylbenzene |
| 209 | C3H8O | methyl ethyl ether | 518 | C9H12 | 1-methyl-3-ethylbenzene |
| 210 | C3H8O2 | methylal | 519 | C9H12 | 1-methyl-4-ethylbenzene |
| 211 | C3H8O2 | 1,2-propanediol | 520 | C9H12 | 1,2,3-trimethylbenzene |
| 212 | C3H8O2 | 1,3-propanediol | 521 | C9H12 | 1,2,4-trimethylbenzene |
| 213 | C3H8O3 | glycerol | 522 | C9H12 | 1,3,5-trimethylbenzene |
| 214 | C3H8S | methyl ethyl sulfide | 523 | C9H13N | N,N-dimethyl-o-toluidine |
| 215 | C3H9BO3 | triethyl borate | 524 | C9H18 | n-propyl cyclohexane |
| 216 | C3H9N | n-propyl amine | 525 | C9H18 | isopropyl cyclohexane |
| 217 | C3H9N | isopropyl amine | 526 | C9H18 | 1,trans-3,5-trimethylcyclohexane |
| 218 | C3H9N | trimethyl amine | 527 | C9H18 | 1-nonene |
| 219 | C4F8 | perfluorocyclobutane | 528 | C9H18O | dibutyl ketone |
| 220 | C4F10 | perfluorobutane | 529 | C9H20 | n-nonane |
| 221 | C4H4 | vinyl acetylene | 530 | C9H20 | 2-methyloctane |

| | | | | | |
|-----|--------|---------------------|-----|--------|--------------------------------|
| 222 | C4H4O | furan | 531 | C9H20 | 2,2-dimethyl heptane |
| 223 | C4H4S | thiophene | 532 | C9H20 | 2,2,3-trimethylhexane |
| 224 | C4H5N | allyl cyanide | 533 | C9H20 | 2,2,4-trimethylhexane |
| 225 | C4H5N | pyrrole | 534 | C9H20 | 2,2,5-trimethylhexane |
| 226 | C4H6 | 1-butyne | 535 | C9H20 | 3,3-diethyl pentane |
| 227 | C4H6 | 2-butyne | 536 | C9H20 | 2,2,3,3-tetramethylpenta ne |
| 228 | C4H6 | 1,2-butadiene | 537 | C9H20 | 2,2,3,4-tetramethylpenta ne |
| 229 | C4H6 | 1,3-butadiene | 538 | C9H20 | 2,2,4,4-tetramethylpenta ne |
| 230 | C4H6O2 | vinyl acetate | 539 | C9H20 | 2,3,3,4-tetramethylpenta ne |
| 231 | C4H6O3 | acetic anhydride | 540 | C9H20O | 1-nonanol |
| 232 | C4H6O4 | dimethyl oxalate | 541 | C10F8 | perfluoronaphth alene |
| 233 | C4H6O4 | succinic acid | 542 | C10F18 | perfluorodecalin |
| 234 | C4H7N | butyronitrile | 543 | C10H8 | naphthalene |
| 235 | C4H6O2 | methyl acrylate | 544 | C10H12 | 1,2,3,4-tetrahydronapht haiene |
| 236 | C4H8 | 1-butene | 545 | C10H14 | n-butyl benzene |
| 237 | C4H8 | 2-butene,cis | 546 | C10H14 | iso-butyl benzene |
| 238 | C4H8 | 2-butene,trans | 547 | C10H14 | sec-butyl benzene |
| 239 | C4H8 | cyclobutane | 548 | C10H14 | tert-butyl benzene |
| 240 | C4H8 | isobutylene | 549 | C10H14 | 1-methyl-2-isopropylbenzen e |
| 241 | C4H8O | n-butyraldehyde | 550 | C10H14 | l-methyl-3-isopropylbenzen e |
| 242 | C4H8O | isobutyraldehyde | 551 | C10H14 | 1-methyl-4-isopropylbenzen e |
| 243 | C4H8O | methyl ethyl ketone | 552 | C10H14 | 1,4-diethyl benzene |

| | | | | | |
|-----|---------|------------------------|-----|----------|-----------------------------|
| 244 | C4H8O | tetrahydrofuran | 553 | C10H14 | 1,2,3,5-tetramethyl benzene |
| 245 | C4H8O | vinyl ethyl ether | 554 | C10H14 | 1,2,4,5-tetramethylbenzene |
| 246 | C4H8O2 | n-butyric acid | 555 | C10H14O | thymol |
| 247 | C4H8O2 | isobutyric acid | 556 | C10H15N | n-butylaniline |
| 248 | C4H8O2 | 1,4-dioxane | 557 | C10H18 | cis-decalin |
| 249 | C4H8O2 | ethyl acetate | 558 | C10H18 | trans-decalin |
| 250 | C4H8O2 | methyl propionate | 559 | C10H18 | 1,3-decatriene |
| 251 | C4H8O2 | n-propyl formate | 560 | C10H19N | caprylonitrile |
| 252 | C4H8S | tetrahydrothiophene | 561 | C10H20 | butylcyclohexane |
| 253 | C4H9Cl | 1-chlorobutane | 562 | C10H20 | isobutyl cyclohexane |
| 254 | C4H9Cl | 2-chlorobutane | 563 | C10H20 | sec-butyl cyclohexane |
| 255 | C4H9Cl | tert-butyl chloride | 564 | C10H20 | tert-butyl cyclohexane |
| 256 | C4H9N | pyrrolidine | 565 | C10H20 | 1-decene |
| 257 | C4H9NO | morpholine | 566 | C10H20O | menthol |
| 258 | C4H10 | n-butane | 567 | C10H22 | n-decane |
| 259 | C4H10 | isobutane | 568 | C10H22 | 3,3,5-trimethyl heptane |
| 260 | C4H10O | n-butanol | 569 | C10H22 | 2,2,3,3-tetramethylhexane |
| 261 | C4H10O | 2-butanol | 570 | C10H22 | 2,2,5,5-tetramethylhexane |
| 262 | C4H10O | isobutanol | 571 | C10H22O | 1-decanol |
| 263 | C4H10O | tert-butanol | 572 | C11H10 | 1-methylnaphthalene |
| 264 | C4H10O | diethyl ether | 573 | C11H10 | 2-methylnaphthalene |
| 265 | C4H10O | methyl propyl ether | 574 | C11H14O2 | butyl benzoate |
| 266 | C4H10O | methyl isopropyl ether | 575 | C11H16 | pentamethylbenzene |
| 267 | C4H10O2 | 1,2-dimethoxy ethane | 576 | C11H22 | n-hexylcyclopentane |
| 268 | C4H10O3 | diethylene glycol | 577 | C11H22 | 1-undecene |
| 269 | C4H10S | diethyl sulfide | 578 | C11H24 | n-undecane |
| 270 | C4H10S2 | diethyl disulfide | 579 | C12H10 | diphenyl |

| | | | | | |
|-----|----------|--------------------------|-----|----------|-------------------------|
| 271 | C4H11N | n-butyl amine | 580 | C12H10O | diphenyl ether |
| 272 | C4H11N | isobutyl amine | 581 | C12H18 | hexamethyl benzene |
| 273 | C4H11N | diethyl amine | 582 | C12H24 | n-heptyl cyclopentane |
| 274 | C5F12 | perfluoropentane | 583 | C12H24 | 1-dodecene |
| 275 | C5H2F6O2 | hexafluoroacetyl acetone | 584 | C12H26 | dodecane |
| 276 | C5H4O2 | furfural | 585 | C12H26O | dihexylether |
| 277 | C5H5N | pyridine | 586 | C12H26O | dodecanol |
| 278 | CSH6N2 | 2-methyl pyrazirte | 587 | C12H27N | tributyl amine |
| 279 | C5H6O | 2-methyl furan | 588 | C13H12 | diphenyl methane |
| 280 | C5H8 | cyclopentene | 589 | C13H26 | n-octyl cyclopentane |
| 281 | C5H8 | 1,2-pentadiene | 590 | C13H26 | 1-tridecene |
| 282 | C5H8 | 1,3-pentadiene,trans | 591 | C13H28 | n-tridecane |
| 283 | C5H8 | 1,4-pentadiene | 592 | C14H10 | anthracene |
| 284 | C5H8 | 1-pentyne | 593 | C14H10 | phenanthrene |
| 285 | C5H8 | 2-methyl-1,3-butadiene | 594 | C14H28 | n-nonyl cyclopentane |
| 286 | C5H8 | 3-methyl-1,2-butadiene | 595 | C14H28 | 1-tetradecene |
| 287 | C5H8O | cyclopentanone | 596 | C14H30 | n-tetradecane |
| 288 | C5H8O | dihydropyran | 597 | C15H30 | n-decyl cyclopentane |
| 289 | C5H8O2 | ethyl acrylate | 598 | C15H30 | 1-pentadecene |
| 290 | C5H10 | cyclopentane | 599 | C15H32 | n-pentadecane |
| 291 | C5H10 | 1-pentene | 600 | C16H22O4 | dibutyl-o-phthalate |
| 292 | C5H10 | 2-pentene,cis | 601 | C16H32 | n-decyl cyclohexane |
| 293 | C5H10 | 2-pentene,trans | 602 | C16H32 | 1-hexadecene |
| 294 | C5H10 | 2-methyl-1-butene | 603 | C16H34 | hexadecane |
| 295 | C5H10 | 2-methyl-2-butene | 604 | C17H34 | n-dodecylcyclopentane |
| 296 | C5H10 | 3-methyl-1-butene | 605 | C17H36O | heptadecanol |
| 297 | C5H10O | valeraldehyde | 606 | C17H36 | n-heptadecane |
| 298 | C5H10O | methyl n-propyl ketone | 607 | C18H14 | o-terphenyl |
| 299 | C5H10O | methyl isopropyl ketone | 608 | C18H14 | m-terphenyl |
| 300 | C5H10O | diethyl ketone | 609 | C18H14 | p-terphenyl |
| 301 | C5H10O | 2-methyl tetrahydrofuran | 610 | C18H36 | 1-octadecene |
| 302 | C5H10O | tetrahydropyran | 611 | C18H36 | n-tridecyl cyclopentane |
| 303 | C5H10O2 | n-valeric acid | 612 | C18H38 | octadecane |
| 304 | C5H10O2 | isovaleric acid | 613 | C18H38O | 1-octadecanol |
| 305 | C5H10O2 | isobutyl formate | 614 | C19H38 | 1- |

| | | | | | |
|-----|---------|--------------------|-----|---------|--------------------------|
| | | | | | cyclopentyltetradecane |
| 306 | C5H10O2 | n-propyl acetate | 615 | C19H40 | n-nonadecane |
| 307 | C5H10O2 | ethyl propionate | 616 | C20H40 | 1-cyclopentylpentadecane |
| 308 | C5H10O2 | methyl butyrate | 617 | C20H42 | n-eicosane |
| 309 | C5H10O2 | methyl isobutyrate | 618 | C20H42O | 1-eicosanol |

СПИСОК ПОДПРОГРАММ КОМПЛЕКСНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ «DISTSIM»

| № | Подпрограмма |
|---|--|
| 1 | Расчет коэффициентов парожидкостного равновесия по моделям закона Рауля, идеальной смеси при умеренном давлении, уравнений состояния (Соава-Редлиха-Квонга и Пенга-Ропинсона), Чао-Сидера, Грайсона-Стрида, для реальных смесей при низком давлении (использование коэффициентов активности жидкой фазы) |
| 2 | Расчет энтальпии фаз по моделям: идеальной смеси при низком давлении, идеальной смеси при умеренном давлении, уравнений состояния (Соава-Редлиха-Квонга и Пенга-Ропинсона), Чао-Сидера, Грайсона-Стрида, для реальных смесей при низком давлении (использование коэффициентов активности жидкой фазы) |
| 3 | Расчет температуры кипения T и равновесного состава паровой фазы y_i при известном давлении P и составе жидкой фазы x_i (Calculate Bubble Point P); |
| 4 | Расчет давления P и равновесного состава паровой фазы y_i при известной температуре T и составе жидкой фазы (Calculate Bubble Point T); |
| 5 | Расчет температуры точки росы T и равновесного состава жидкой фазы x_i при известном давлении P и составе паровой фазы y_i (Calculate Dew Point P); |
| 6 | Расчет давления P и равновесного состава жидкой фазы x_i при известной температуре T и составе паровой фазы y_i (Calculate Dew Point T); |

| | |
|----|---|
| 7 | Расчет парожидкостного равновесия x_i , y_i и V/F при известном давлении P и температуре T и составе исходной смеси z_i (FLASH_PT); |
| 8 | Расчет парожидкостного равновесия x_i , y_i и T при известном давлении P и отношении паровой фазы V/F к общему количеству смеси и составе исходной смеси z_i (FLASH_VFP); |
| 9 | Определение коэффициентов активности жидкой фазы по моделям: регулярный раствор, Ван-лаара, Маргулеса, Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК, ЮНИКВАК Р, ЮНИФАК, АСОГ |
| 10 | Поиск параметров бинарного взаимодействия по моделям Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК по экспериментальным данным |
| 11 | Расчет сложной ректификационной колонны |
| 12 | Расчет ректификационной колонны со стриппингом |
| 13 | Проектный расчет простой колонны и определение минимального флегмового числа по однонаправленному потарелочному методу |
| 14 | Определение минимального флегмового числа с помощью метода Андервуда |
| 15 | Управление базой данных «THERMOBANK» |

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ ПРОГРАММОЙ DISTSIM

1. Расчет парожидкостного равновесия

1.1. Выбор компонентов в смеси

Выбор компонентов выполняется в окне **“Components”** следующим образом:

- Поиск компонентов в базе данных. Можно найти компонент по названию (Name) или формуле (Formula);
- Выбор компонентов из базы данных в списке;
- При необходимости можно удалить компоненты от выбранного списка;
- Параметры по физико-химическим свойствам каждого компонента в списке можно пользователем обновить.

1.2. Выбор типа задач

Расчет парожидкостного равновесия осуществляется в окне **“Operation”** по следующим зависимостям:

- Расчет температуры кипения T и равновесного состава паровой фазы y_i при известном давлении P и составе жидкой фазы x_i (Calculate Bubble Point P);
- Расчет давления P и равновесного состава паровой фазы y_i при известной температуре T и составе жидкой фазы (Calculate Bubble Point T);
- Расчет температуры точки росы T и равновесного состава жидкой фазы x_i при известном давлении P и составе паровой фазы y_i (Calculate Dew Point P);
- Расчет давления P и равновесного состава жидкой фазы x_i при известной температуре T и составе паровой фазы y_i (Calculate Dew Point T);
- Расчет парожидкостного равновесия x_i , y_i и V/F при известном давлении P и температуре T и составе исходной смеси z_i (FLASH PT);
- Расчет парожидкостного равновесия x_i , y_i и T при известном давлении P и отношении паровой фазы V/F к общему количеству смеси и составе исходной смеси z_i (FLASHVFP);

1.3. Исходные данные

Для расчета парожидкостного равновесия необходимо заполнить исходные данные. Также задается начальное значение параметра, который необходимо определить (например, при расчете температуры кипения кроме давления надо задать начальное значение температуры).

Кроме того, программа DISTSIM позволяет рассчитать температуру кипения и температуру точки росы многокомпонентных смесей одновременно в некоторых точках с исходными данными, расположенными в Excel файле по определенному шаблону. Следует обращать внимание на то, что пустые места используются для содержания расчетных значений. В столбце **“P, BAR”** или **“T, K”** могут содержаться начальные значения давления или температуры соответственно в зависимости от типа задач.

Тогда после того как выбран тип задачи, термодинамические модели, нажимается кнопка **“Calculation From Excel”** и затем выбирается Excel файл, содержащий исходные данные.

1.4. Выбор термодинамической модели

а) Модели расчета коэффициентов парожидкостного равновесия

- Закон Рауля (Rault's law);

- Идеальная смесь при умеренном давлении (Ideal (Moderate pressure));

- Уравнение состояния (EOS);

- DECHEMA (для реальных смесей при низком давлении) (DECHE- MA);

- Чао-Сидера (Chao-Seader);

- Грайсона-Стрида (Grayson-Streed);

- Равновесие системы жидкость-жидкость (Liquid-Liquid).

б) Формулы для определения коэффициента активности жидкой фазы

- Идеальный раствор (Ideal solution);

- Регулярный раствор (Regular solution);

- Ван-лаара (Van-laar);

- Маргулеса (Margules);

- Вильсона (Wilson);

- НРТЛ (NRTL);

- ЮНИКВАК (UNIQUAC);

- ЮНИКВАК Р (UNIQUAC R);

- ЮНИФАК (UNIFAC);

- АСОГ (ASOG).

в) Выбор уравнения состояния

- Идеальный газ (Ideal gas law);

- Редлиха-Квонга (RK);

- Соава-Редлиха-Квонга (SRK);

- Пенга-Ропинсона (PR).

г) Выбор формулы расчета давления насыщенных паров

- Уравнение Вангнера (Wagner equation);

- Уравнение Фроста-Колкуорфа-Тодоса (Frost-Kalkwarf-Thodos equation);

- Уравнение Антуана (Antoine equation).

д) Выбор формулы для определения энтальпии фаз

- Идеальная смесь при низком давлении (Ideal (Low pressure));

- Идеальная смесь при высоком давлении (Ideal (Moderate pressure));

- Избыточная энергия (Excess);

- Уравнение состояния (EOS);

- Модель Чао-Сидера (Chao-Seader);

- Модель Грайсона-Стрида (Grayson-Streed).

1.5. Выявление результатов расчета

Чтобы осуществлять расчет, нажать кнопку **“Calculate”** в окне **“Results”**. Результаты появляются в окне **“Results”**.

2. Определение параметров бинарного взаимодействия моделей Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК

2.1. Выбор компонентов в смеси

Подобно разделу 1.1.

2.2. Выбор типа задач

Надо выбрать опцию “Estimate coefficients of binary reaction”, а формула выбирается следующими опциями:

- Вильсона
- НРТЛ
- ЮНИКВАК
- ЮНИКВАК Р

2.3. Исходные данные

Исходные данные можно набрать в таблицу или через Excel файл подобно как в разделе 1.3.

2.4. Выбор метода решения

Решение проблемы поиска параметров бинарного взаимодействия осуществляется двумя методами, выбранными в окне “Solve options”:

- Гаусса-Ньютона;
- Левенберга-Марквардта.

2.5. Осуществление расчета

После того как нажата кнопка, появляется окно с требованием начальных значений параметров бинарного взаимодействия (2 или 3 значения в зависимости от выбранной формулы).

3. Расчет отдельной ректификационной колонны

3.1. Выбор компонентов в смеси

Подобно разделу 1.1.

3.2. Выбор типа задач и ввода общих параметров колонны

Основными параметрами отдельной ректификационной колонны являются:

- тип конденсатора:
 - + полный (Total condenser);
 - + парциальный (Partial condenser);
- число тарелок;
- тарелки ввода питания;
- места боковых отборов.

3.3. Ввод исходных данных питания

Параметры каждого потока питания состоят из:

- Давления;
- Температуры;
- Расход потока питания;
- Состав смеси питания.

3.4. Ввод остальных исходных данных:

- профиль давления по высоте колонны;
- боковые отборы;
- значение КПД каждой тарелки;
- подвод или отвод тепла с каждой тарелки;
- исходные данные по дистилляту или кубовому остатку;
- начальные значения температуры куба и дистиллята;

3.5. Выбор метода решения

Методы решения задач расчета отдельной ректификационной колонны являются:

- Трехдиагональной матрицы (Bubble Point);
- 2N-Ньютона (2N-Newton);
- Двухконтурный метод (Inside-Out);
- Глобальный метод Ньютона-Рафсона (Newton-Raphson);
- Бройдена (Broyden);
- Нафтали (Naphtali-Shandholm);
- Гомотопии (Homotopy continuation).

3.6. Осуществление результатов расчета и их вывод

Осуществление результатов расчета производится также как и для расчета парожидкостного равновесия. В виде текста, таблицы результаты появляются в окне “Results”, а в виде графиков — в окне “Graph”.

4. Расчет заданной системы колонн со стриппингом

Все шаги расчета системы колонн со стриппингом подобны расчету отдельной ректификационной колонны. Только при выборе типа задач (Interlinked Column) откроется окно “Interlinked Column”. На нем необходимо заполнить следующие исходные данные:

- Давление, температура и состав смеси питания;
- Число тарелок (Tray number);
- Тарелка ввода питания (Feed tray);
- Тарелка со связанными потоками (Interlinked tray);
- Номер тарелки куба стриппинга (Reboiler MP tray);
- Флегмовое число (Reflux ratio);
- Давление в колонне (Pressure);
- Чистота товарных продуктов (Purity component of top, middle, bottom products).

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Комиссаров Юрий Алексеевич,
Дам Куанг Шанг**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Учебное пособие для СПО

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 19,78.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru