

局部面积搜索法在高压相平衡中的应用

郭继志, 刘 涛, 袁渭康

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

[摘要] 用最小 Gibbs 能曲线积分的正面积最大方法 (AM) 进行相平衡的计算和预测, 可以比传统的闪蒸计算法更好地计算高压下和近临界区的相平衡组成。但是这一方法由于使用了在全组成范围的“穷举”方法搜索最大正面积对应的相平衡组成, 使得收敛速度慢, 计算和搜索时间过长; 将其修改成多次局部面积搜索法 (LSAM), 极大提高了收敛速度和减少了计算时间, 并利用所测定的苯与丙烯高压平衡数据对其进行了有效性检验。

[关键词] 吉布斯能; 高压汽液平衡; 相平衡计算方法; 苯; 丙烯

1 引言

超临界流体技术作为近来发展迅速的一个全新的领域, 不仅得到了全世界的广泛重视, 而且其在工业中的应用也初显端倪^[1], 被认为是 21 世纪化学领域中一项具有极大应用前景的新兴绿色化学技术。超临界技术的研究和应用主要是研究超临界流体和超临界环境所具有的性质, 因此正确认识超临界流体和超临界条件是进行研究的前提。为此, 高压相平衡的实验测定和计算模拟就成了超临界研究的关键, 尤其是对近临界点区域的范围^[2]。

Ammar (1987)^[3]将相平衡计算方法分为两类: 平衡闪蒸法和吉布斯能最小法。闪蒸法是将物料平衡和化学位相等作为建立方程的准则, 对建立的方程利用迭代、牛顿和鲍威尔等优化算法进行这些高度非线性方程组的求解得到相平衡组成。但是闪蒸法使用的相平衡条件只是必要条件, 而非充分条件。得到的“平衡解”可能是局部最小吉布斯能而非整体最小吉布斯能, 因此可能不是实际的平衡组成。特别是在临界点附近由于状态方程存在歧点^[4], 使得相平衡的计算难以收敛。此方法需要

求导数, 对初值的要求一般也较高。Cains (1990)^[5]对吉布斯能最小方法作了详细介绍。然而, 一般的吉布斯能方法虽然改善了平衡组成的可信度, 但仍然存在需要比较精确的初值, 需要对计算方程求导数等不足。Eubank (1992)^[6]提出了最小吉布斯能的最大正面积搜索方法 (AM)。此方法保证了搜索条件是充分必要条件, 不仅不需要初值和导数, 而且由于使用了“穷举”搜索法, 可以完全有效的搜索整体最小吉布斯能对应的两相平衡组成或所有存在的多相平衡组成。但是正如 Eubank 在 AM 方法^[6]一文中所阐明的, 获得正确的平衡组成是首先要考虑的问题, 而计算时间的长短是第二位的, 所以 Eubank 采用了“穷举”搜索法, 致使搜索次数巨大, 计算时间太长。虽说可以使用 Eubank 随后提出的二次搜索方法 (先用低精度搜索得到近似的平衡组成, 舍去平衡组成以外的部分再用高精度进行搜索) 减少搜索次数, 但节约的时间很有限 (只有百分之几十)。尤其是设定计算精度较高时, 计算时间并没有本质上的改变。如果用于分离过程的计算机模拟, 这一计算速度问题就会显得较为突出。文章利用多次局部面积搜索法

[收稿日期] 2000-09-07

[基金项目] 自然科学基金, 中国石油化工集团公司资助项目 29792077

[作者简介] 郭继志 (1964-), 男, 山东高密市人, 华东理工大学副教授

(LSAM) 对其进行改进，即使在设定精度较高的情况下也会大大减少计算相平衡的时间。换一种方式说：即使增加设定精度，而计算时间却无明显增加。作者利用实验测定的苯和丙烯二元系的高压平衡数据* 进行了两种方法的计算对比。

2 局部面积搜索法 (LSAM)

2.1 AM 方法

图 1 给出了二元系两相共存时的汽液吉布斯能曲线 ($\Delta_m G / RT \equiv \Phi$)。给定温度和压力，依据所设定的精度对 (0, 1) 区间进行 N 等分 (N 是正整数，等于精度的倒数)，得到 $N + 1$ 个节点，然后针对任意两个节点 $a, b [a, b \in (0, 1)]$ 利用式 (1) 计算积分面积 A ，求得与正值的最大面积相对应的 a, b 两点即为汽液平衡组成，如图 1 中的 A 和 B 两点。

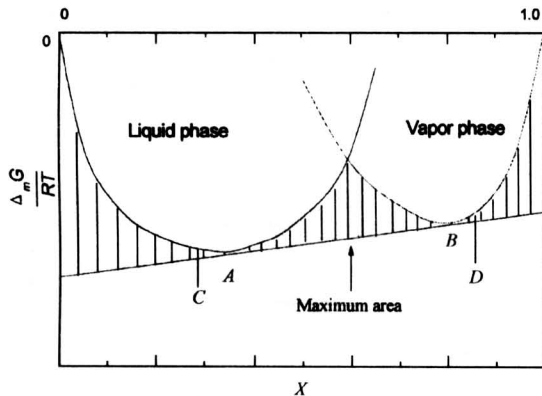


图 1 汽液两相的 $\Delta_m G / RT$ 曲线

中间三线围成的区域为正值最大面积
A, B 是正值最大面积对应的平衡组成
竖线表示对 (0, 1) 区域的等分

Fig.1 $\Delta_m G / RT$ curve for a binary mixture forming two phases at fixed T and P

$$A(a, b) = \left| [\Phi(b) + \Phi(a)] \frac{(b-a)}{2} - \int_a^b \Phi(x) dx \right| \quad (1)$$

通常如果采用 Eubank 的二次搜索法，即在一次搜索的基础上缩小小区间进行二次搜索。如图 1, [C, D] 区间就是经过一次搜索后得到的二次搜索区间。搜索方法同一次搜索。

2.2 多次局部面积搜索法 (LSAM)

类似 AM 方法，如图 2 首先选定一个合适的预设精度对 (0, 1) 区间进行首次正值最大面积搜索，然后对得到的近似平衡组成进行二次或多次搜索。采用这一方法的关键问题在于：

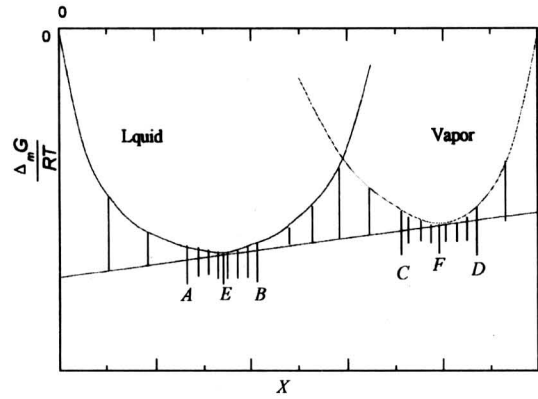


图 2 汽液两相的 $\Delta_m G / RT$ 曲线

中间三线围成的区域为正值最大面积
E, F 是首次搜索正值最大面积对应的平衡组成。间距大的竖线表示对 (0, 1) 区域的首次等分，[A, B] 和 [C, D] 是二次等分的邻域，它们中间的小间距竖线是对相应邻域的二次等分

Fig.2 $\Delta_m G / RT$ curve for a binary mixture forming two phases at fixed T and P

1) 首次等分的精度选择，因为它不但决定着整个计算的时间，而且关系到是否能搜索到平衡组成。首次精度取得过大会使计算时间过长，过小可能会搜索不到平衡组成。尤其是在接近临界点时，精度过小会使搜索越过平衡组成而导致搜索失败，并可能误认为处于单相区。

2) 二次或多次搜索邻域的确定，它要保证真实的平衡组成落在选取的邻域中，否则就难以搜索到平衡组成的真值。

3) 二次或多次搜索的邻域利用前次搜索的精度来确定。即以前次搜索得到的近似平衡组成为中心，以前次搜索等分后相邻两点宽度的 2 倍为长度形成新的搜索邻域。如图 2 中，E, F 是首次搜索后得到的近似平衡组成，[A, B] 和 [C, D] 是首次搜索后得到的再次搜索邻域。同样的可以在 [A, B] 和 [C, D] 中产生三次，四次或更多次的搜索邻域。

* Guo Jizhi, Liu Tao, Dai Yingchun, et al. Vapor-liquid equilibria of benzene and propylene at elevated temperature and pressure, Submitted to J Chem Eng Data

4) 图3给出了多次局部搜索计算程序。

3 结果讨论

3.1 AM 和 LSAM 方法在面积搜索次数上的比较

依据 AM^[6]方法的计算原理, 它的正值最大面积搜索次数 (NT) 可以由组合理论计算。AM

法将 (0, 1) 组成区间分成 N 等分得到 $N+1$ 个节点, 在去掉 0 和 1 点 (平凡点) 的 $N-1$ 个节点中搜索。 $N-1$ 个节点中取任意两点构成积分区间, 利用式 (1) 计算面积。然后在所有的面积中求出正值最大面积对应的两点即是平衡组成。所以面积的计算次数 (或称为搜索次数) 由组合理论可得:

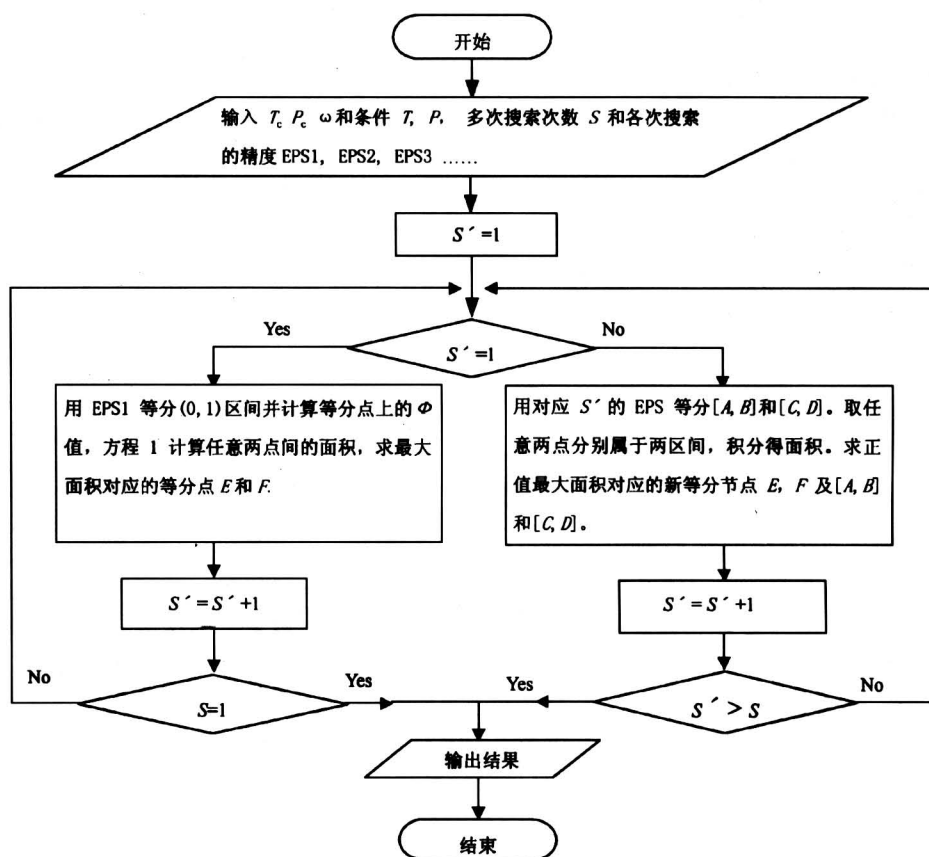


图3 多次局部面积搜索法 (LSAM) 计算相平衡数据程序图

Fig.3 Flow diagram of multi local search area - method for the calculation of the VLE compositions

$$NT = C_{N-1}^2 = \frac{N(N-1)}{2}, \quad (2)$$

通常等分节点数 N 可由所设定的精度 EPS 计算, 不失一般性的取为 $N = 1/EPS$ ($EPS = 10^{-1}, 10^{-2} \dots 10^{-m} \dots$) (以后的分析和讨论都使用这样的精度)。代入式 (2) 可以得到不同精度下的面积搜索次数, 而对应相邻两个精度的搜索次数之比为:

$$\frac{NT(m+1)}{NT(m)} = \frac{10^{m+1}(10^{m+1}-1)}{2} / \frac{10^m(10^m-1)}{2} = \frac{10^{m+1}(10^{m+1}-1)}{10^m(10^m-1)} \approx 10^2 = 10^{2\Delta m} \quad (3)$$

即相邻两次面积搜索的次数相差 100 倍, 所以随着

精度的提高所需的搜索次数成幂级数增长。如果将精度由 0.01 提高到 0.000 1, 搜索次数就会增加 10 000 倍。这显然是一般计算机所难以承受的。

LSAM 方法是在一定精度下进行首次等分和搜索之后, 再进行逐步提高精度的逐次局部搜索。由图 3 不难看出: 如果每次只增加一位精度, 则对围绕上次得到的近似平衡组成构成的单个邻域的等分就只有 21 个节点, 汽液两相相加就有 42 个节点 (如果是两相共存)。对这 42 个节点的搜索次数是 21×21 即 441 次, 与上次的搜索次数无关, 而且一般比首次的搜索次数会小得多。例如首次搜索精

度为 10^{-3} ，则搜索次数为 $1000 \times 999 \approx 10^6$ ，远大于二次局部搜索的次数 441。即使将精度由首次搜索的 10^{-3} 提高到 10^{-6} ，依据 LSAM 方法，首次搜索后再需三次局部搜索的次数的总和也只有 1323 次，与首次的搜索次数 10^6 相比也是微不足道的。如果与 AM 方法的 10^{12} 次数（AM 方法达 10^{-6} 精度所需要的搜索次数）相比，就更加微小了。由此说明，LSAM 方法的计算时间主要取决于首次搜索，提高设定精度（表 1）对计算时间几乎是无影响的。

表 1 AM 和 LSAM 方法用于回归汽液平衡数据的计算时间对比

Table 1 Comparison of calculation times of regressions of the experimental VLE data by the two method AM and LSAM

	计算机型号	首次精度	设定精度	计算时间 t/h		
				250 °C	260 °C	270 °C
AM 方法	P II 350		10^{-4}	215.0	198.5	176.0
LSAM 方法	P II 350	10^{-3}	10^{-4}	4.5	4.2	3.8
LSAM 方法	P II 350	10^{-2}	10^{-4}	0.05167	0.04667	0.03833

不仅如此，依据 LSAM 方法的搜索过程，在二次或多次局部搜索中，可以利用分段积分避免对首次搜索后的 $[B, C]$ 区间（图 2 中）内的节点的吉布斯能值 Φ 的重复计算，从而进一步加快计算速率，节约计算时间。

3.2 计算实例

应用测定的苯和丙烯二元系相平衡数据* 对 AM 和 LSAM 方法进行了考核计算和比较。其中二元系吉布斯自由能的计算见式 (4)^[7]。

$$\Phi = \sum_1^2 x_i \ln x_i + \sum_1^2 x_i \ln \phi_i - \sum_1^2 x_i \ln \phi_i^* \quad (4)$$

逸度系数 ϕ 由 Peng-Robinson 状态方程采用传统的混合规则计算^[8]。利用图 3 的平衡组成计算程序 (LSAM) 与优化方法结合可以对测定的苯和丙烯二元系平衡数据进行回归。结果见图 4，计算值和实验值具有较好的一致性，而且基本上可以得到封闭的计算相平衡线。这也说明 LSAM 方法在计算临界点附近的平衡组成时比平衡闪蒸法容易收敛。

在 P II 350 计算机上对 LSAM 方法与 AM 方法所需的计算时间作比较，结果示于表 1。显然 LSAM 方法所需的时间只是 AM 方法的几十分之一至几千分之一。尤其是首次设定精度越小所需

时间就越少，因而比 Eubank^[6] 的二次搜索方法更加有效，而 Eubank 的二次搜索方法只能节约百分之几十的时间。由图 1 也可以看到这一点。二次搜索的区间 $[C, D]$ 的搜索节点数一般只比首次搜索节点数少百分之几十。只有在接近临界点的平衡组成时，由于两相的平衡组成比较接近，搜索节点数才会相差较大。

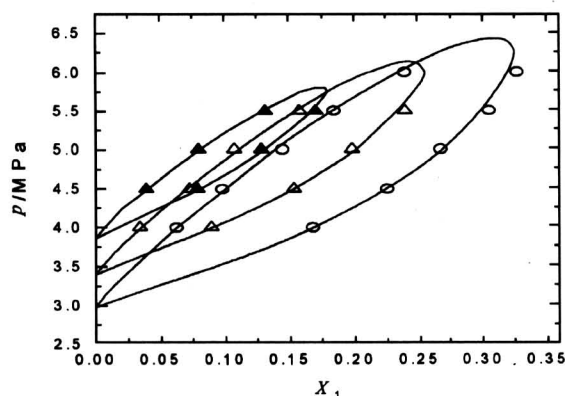


图 4 丙烯 (1) + 苯 (2) 二元系高压下不同温度的汽液平衡数据*

○, 523.15 K; △, 533.15 K; ▲, 543.15 K; Solid lines, PR EOS

Fig. 4 Comparison between the experimentally determined vapor-liquid equilibria for the propylene (1) + benzene (2) system with the calculated results*

○, 523.15 K; △, 533.15 K; ▲, 543.15 K; Curve Calculated via PR EOS.

3.3 LSAM 的有效性

LSAM 方法的有效性是指两个方面。一是指确保搜索得到的正值最大面积是整体最大，而非局部最大。由于状态方程除了在临界点存在奇异性外，其它点基本上是连续和光滑的。如图 1，利用状态方程计算得到的吉布斯能曲线无强烈振荡现象，由此从数学理论上能够说明取首次搜索得到的近似平衡组成点的邻域做再次搜索的区间的方法 (LSAM) 可以保证得到的是整体最大。但是在临界点附近由于汽液两相的平衡组成相距越来越远，如果首次选用的精度值大于汽液平衡组成的距离，就会导致首次搜索失败，或者因面积计算的误差较

* Guo Jizhi, Liu Tao, Dai Yingchun, et al. Vapor-liquid equilibria of benzene and propylene at elevated temperature and pressure, Submitted to J Chem Eng Data

大也会导致搜索失败。这一点可以通过选取适当的首次搜索精度来克服,只是首次设定的搜索精度太高会增加计算所需的时间。二是 LSAM 法和 AM 法计算的结果在同样的精度下应该是完全一致的。由于采用的首次精度是 10^{-m} , 二次搜索的邻域是以上次搜索得到的近似平衡组成为中心和上次等分间距的两倍为宽度所形成的。这一邻域再用 $N=2 \times 10$ 等分。所以这些邻域的新的等分点刚好是 AM 法中用精度 $10^{-(m+1)}$ 等分的点。对多次等分依次类推。因此两种方法所搜索的点本质上是相同的,其搜索的结果应该一致。本文对上述实验数据使用两种方法进行计算,得到了完全一致的结果也证明了这一结论的正确性。

4 结论

文章提出的多次局部搜索方法,既保持了 AM 方法计算平衡组成的整体有效性与无需初值和导数的优点,又大大提高了收敛速率和缩短了计算时间。其次,对 LSAM 方法的有效性和整体性做了理论分析,并利用实验数据对两种方法在微机进行了统一性和一致性检验。LSAM 方法的建立为许多化工过程,尤其是高温高压的化工过程的在线或离线优化提供了计算平衡数据的有效和快捷的方法,对化工过程的控制和优化具有现实的意义。

致谢 本文由国家自然科学基金委员会和中国石化集团公司支持

参考文献

- [1] 郭继志,袁渭康.初议超临界条件下的化学反应[J].化工进展,2000,19(3):8~13
- [2] Brennecke J F, Eckert C A. Phase equilibria for supercritical fluid process design [J]. AIChE J 1989, 35(9): 1409~1427
- [3] Ammar M N, Renon H. The isothermal flash problem: New methods for phase split calculations [J]. AIChE J 1987, 33(6): 926~939
- [4] Siepmann J L, Karabornl S, Smit B. Simulating the critical behavior of complex fluids [J]. Nature, 1993, 365(23): 330~332
- [5] Cairns B P, Furzer I A. Multicomponent three-phase azeotropic distillation. Part II. Phase-stability and phase-splitting algorithms [J]. Ind Eng Chem Res. 1990, 29(7): 1364~1382
- [6] Eubank P T, Elhassan A E, Barrufet M A. Area method for prediction of fluid-phase equilibria [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(3): 942~949
- [7] 郭天民.多元汽-液平衡和精馏[M].北京:化学工业出版社,1983
- [8] 童景山,李敬.流体热物理性质的计算[M].北京:清华大学出版社,1982

The Application of Local Search for Maximum Area to High Pressure Phase Equilibrium

Guo Jizhi, Liu Tao, Yuan Weikang

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

[Abstract] The area method (AM) that minimizes the Gibbs energy by integrating, instead of differentiating, the Gibbs energy curve provides a sufficient condition for global Gibbs energy minimization rather than only a necessary condition provided by the flash equilibrium calculation method. However, it uses the method of exhaustion to search the positive maximum area, therefore requires a long calculation time. Here this method is modified as LSAM (local search area method), which is a repeated search shrinking vicinities of the liquid and gas equilibrium composition points located by previous rough search. The calculation time decreases to one over several thousands of AM's or less. The experimental equilibrium data of benzene and propylene are used to demonstrate the merit of this method.

[Key words] Gibbs energy; VLE high pressure; VLE calculation method; benzene; propylene