

2.2.4 汽液相平衡常数的计算

①逸度系数法

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \hat{\phi}_i^L / \hat{\phi}_i^V$$

(SRK, BWR, PR等)

应用：溶液非理想性不强， p 不太高

②活度系数法

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = f_i^\circ \gamma_i / (p \hat{\phi}_i^V)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_i^V - \text{Virial, SRK, BWR, ...} \\ f_i^\circ = p_i^s \phi_i^s \exp[V_i^L (p - p_i^s) / RT] \\ \gamma_i - \text{Margules, Wilson, NRTL, ...} \end{array} \right.$$

应用：非理想溶液；常压下 $f_i^\circ = p_i^s$, $\phi_i^s = 1$

1 根据状态方程计算 $\hat{\phi}_i$ \hat{f}_i^V

逸度的基本公式

□ 混合物: $RT \ln \hat{\phi}_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i p} = \int_0^p \left[\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (1)$

$$RT \ln \hat{\phi}_i = \int_{V_t}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_t, n_j} - \frac{RT}{V_t} \right] dV_t - RT \ln Z \quad (2)$$

□ 纯组分: $RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{p} = \int_0^p \left[V_i - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (3)$

□ 偏摩尔体积: $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (4)$

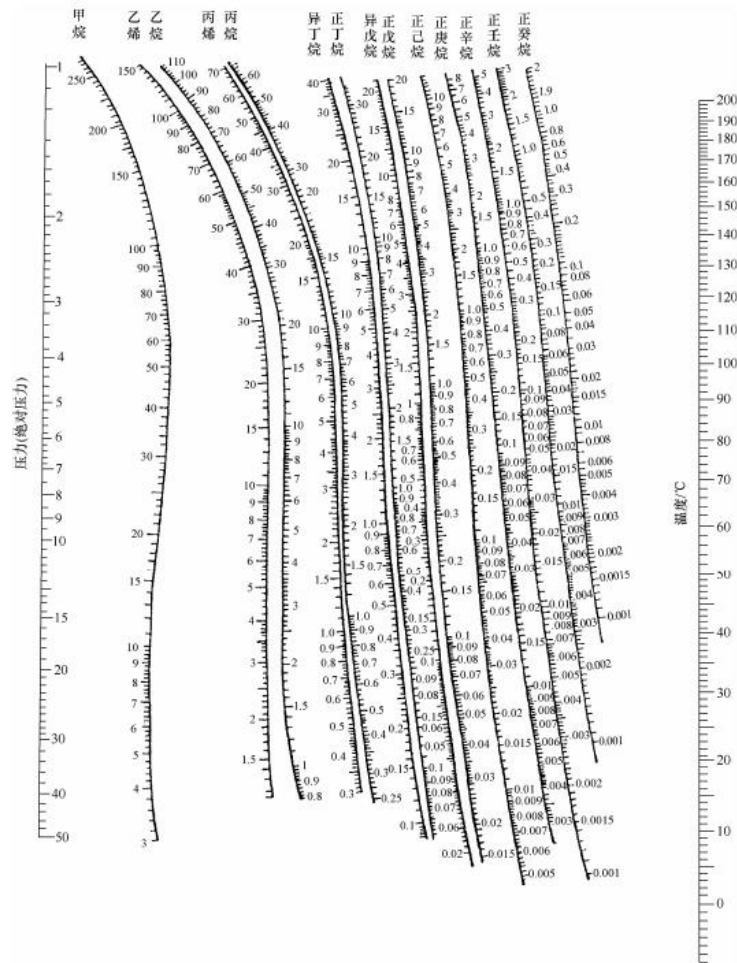
(1) p - T - K 列线图

气液两相均为理想溶液

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^\circ}{f_i^V} = f(T, p)$$

烃类系统气液两相均较接近理想溶液，根据BWR方程计算相平衡常数 K ，绘成 p - T - K 列线图。工程计算可选用。

查图得 K_i 值，平均误差8-15%，
适用于0.8-1MPa(绝压) 以下区域



(2) 维里方程计算逸度

 $\hat{\phi}_i^V$ 只用于气相

维里方程:
$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

混合物逸度:
$$\ln \hat{\phi}_i^V = \ln \frac{\hat{f}_i^V}{y_i p} = \frac{p}{RT} \left[2 \sum_{j=1}^c y_j B_{i,j} - B_m \right]$$

纯组分逸度:
$$\ln \phi_i^V = \ln \frac{f_i^V}{p} = \frac{B_i p}{RT} = Z_i - 1$$

计算步骤:
$$T_{c,i}, p_{c,i}, \omega_i \xrightarrow{\text{计算}} B_i, B_{i,j}, B_m \xrightarrow{\text{计算}} \hat{\phi}_i^V (\phi_i^V)$$

(3)SRK方程计算逸度系数

状态方程计算 $K_i = \hat{\phi}_i^L / \hat{\phi}_i^V$ 方法: 可用于液、气相 $\hat{\phi}_i^V$ $\hat{\phi}_i^L$

SRK方程
$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (5)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T)$$

令
$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bp}{RT}$$

则(5)变为
$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (6)$$

汽相压缩因子

$$Z_V > Z_2 > Z_L$$

液相压缩因子

对纯*i*组分

$$a_i = a_{ci} \alpha_i(T)$$

$$a_{ci} = 0.42748 R^2 T_{ci}^2 / p_{ci}$$

$$\alpha_i(T) = \{1 + m_i [1 - (T / T_{ci})^{0.5}] \}^2$$

$$m_i = 0.48508 + 1.55171 \omega_i - 0.15613 \omega_i^2$$

$$b_i = 0.08664 R T_{ci} / p_{ci}$$

用于混合物时, 则Soave 原先的混合规则

$$a = \left(\sum_{i=1}^c z_i a_i^{0.5} \right)^2$$

$$b = \sum_i z_i b_i$$

将SRK方程代入计算逸度的基本公式(2)，得：

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{z_i p}\right) = \ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (7)$$

适用于：

气液两相非极性化合物。

第2章 多组分精馏

对含H₂S、CO₂、CO等不凝性组分的混合物计算，为改进预测精度，Soave建议混合物参数 a 按**改进的混合规则**：

$$a = \sum_i \sum_j (a_{ij} z_i z_j) \qquad a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

相互作用因子 k_{ij}

对于**一般烃类**，各组分量 $k_{ij}=0$

H₂S、CO₂、CO和N₂相互间及与烃类组分间须计入 k_{ij}

(查阅文献)

含H₂混合物

$$\alpha_{\text{H}_2}(T) = 1.202 \exp[-0.30228 (T / T_{\text{cH}_2})]$$

采用**Soave改进混合规则**时, **逸度系数**的计算式为

$$\ln \left(\frac{\hat{f}_i}{z_i p} \right) = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B} \cdot \left(\frac{b_i}{b} - \frac{2}{a} \sum_j z_j a_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (8)$$

2 纯液体逸度计算

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ$$

将纯物质在系统 T 、 p 下的液体视为标准态，则 $f_i^\circ = f_i^L$

T、P下纯液体逸度为：

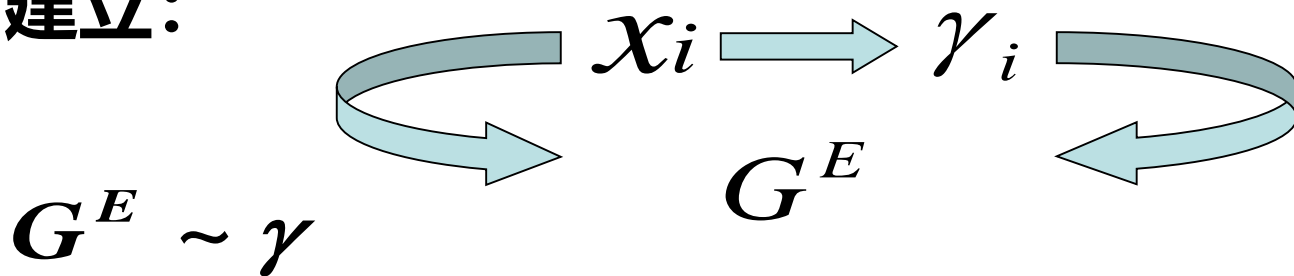
$$f_i^L = f_i^\circ = p_i^s \phi_i^s \exp[V_i^L(p - p_i^s)/RT]$$

校正饱和蒸汽压下的蒸汽对理想气体的偏离。

Poynting因子，校正压力对饱和蒸汽压的偏离。

3 计算活度系数

建立:



$$G_t^E = \sum_i (n_i RT \ln \gamma_i)$$

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (9)$$

$$G^E = H^E - TS^E = f(T, p, x_1, x_2, \dots)$$

- **正规溶液** ($S^E=0$) $G^E = f(x_1, x_2, \dots)$
- **无热溶液** ($H^E=0$) $G^E = f(x_1, x_2, \dots, T)$

$$\left(\frac{\partial G_t^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = RT \ln \gamma_i \quad (9)$$

若有适当的过剩自由焓的数学模型，由式(9)可得 γ_i 。
常用的活度系数方程有： $G^E = f(T, p, x_1, x_2, \dots)$

■ **Wohl型方程**

Van Laar方程, Margules方程等

局部组成概念

Wilson方程, NRTL方程, Uniquac方程等

■ **基团贡献法
基础上的方程**

UNIFAC方程等

(1) 沃尔型方程

*Van Laar*方程、*Margules*方程历史悠久，仍有实用价值，特别是定性分析方面

优点

- ❧ 数学表达式简单
- ❧ 参数容易从活度系数数据估计
- ❧ 非理想性强的二元系包括部分互溶物系，也常能得到满意结果

缺点

- ❧ 不能用二元数据正确推断三元系的活度系数
- ❧ 只能拟合实测数据，在实验范围内计算，几乎没有外推预测作用

Margules方程 (二元系)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

Van Laar方程 (二元系)

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$$

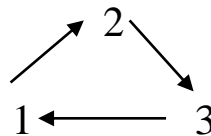
$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$$

A_{12}, A_{21} - 模型参数

由VLE数据确定

三元系Margules方程

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})] + x_3^2 [A_{13} + 2x_1 (A_{31} - A_{13})] \\ & + x_2 x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2x_1 (A_{31} - A_{13})] \\ & + 2x_3 (A_{32} - A_{23}) - C(1 - 2x_1) \end{aligned} \quad (10)$$

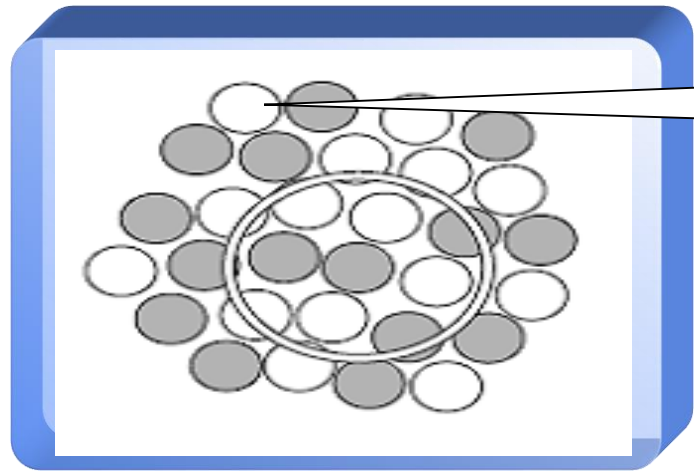


Wohl型方程的特点:

- 1.适用于非理想性不大的物系
- 2.适用于多组分计算，需要多组分气液平衡实验数据。
- 3.适用于恒温下的平衡。

(2) 局部组成方程计算活度系数

局部组成概念 — 某混合物溶液宏观上看浓度均匀，微观上局部组成不均匀，主要是由于分子间极性所致



● **组分1分子 - 15个**
○ **组分2分子 - 15个**

总体溶液的浓度 $x_1 = x_2 = 1/2$

微观上局部组成的浓度

$$x_{11} + x_{21} = 1$$

x_{21} — **某一组分1分子的周围组分2分子的局部浓度** $x_{11} \sim 3/8$ $x_{21} \sim 5/8$

NRTL方程

二元系:
$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

多元系:
$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right]$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) / RT$$

参数:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

g_{ij}, g_{jj} 为二元交互作用能量参数

第三参数, 0.2~0.47

Wilson方程

二元系:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

多元系:

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

参数:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) / RT]$$

$\downarrow \quad \downarrow$

二元交互作用能量参数

二元系

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) \\ + \theta'_2 q'_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_1 \tau_{12} + \theta'_2} \right)$$

参数

与纯物质有关的常数

$$\tau_{ij}, \tau_{ji} \quad \tau_{ij} = \exp[-(u_{ij} - u_{jj}) / RT]$$

$$l_i = \left(\frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z \dots \text{为配位数, 常取10}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad q_i, q'_i \dots \text{表面积参数}$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad r_i \dots \text{体积参数}$$

多元系

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^R = -q_i' \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i' - q_i' \sum_j \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k' \tau_{kj}}$$

q_i'	{	H ₂ O	1.0	丁醇类	0.88
		CH ₃ OH	0.96	戊醇类	1.15
		C ₂ H ₅ OH	0.92	己醇类	1.78
		丙醇类	0.89	庚醇类	2.71

局部组成模型小结

第2章 多组分精馏

基于局部组成概念构建的活度系数方程，**仅用二元参数即可很好地表示二元和多元的相平衡关系。**

Wilson方程

优点：汽液平衡计算有较高的精度

缺点：不能用于液液平衡的计算

NRTL方程

优点：能进行汽液平衡和液液平衡的计算

缺点：方程中每对二元系多了**第三参数 a_{12}**

UNIQUAC方程

优点：有NRTL的优点，**适用于分子大小相差悬殊的混合物**

缺点：表达式最复杂

2.2.5 实验数据求活度系数方程参数

1

用一对无限稀释活度系数 $\gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty$ 确定参数

在V、M方程中 $A_{12} = \ln \gamma_1^\infty$ $A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$ (11)

因为

$$\lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} \ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$$

$$\lim_{\substack{x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 1}} \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$$

对于Wilson方程

$$1 - \ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} = \ln \gamma_1^\infty$$

$$1 - \ln \Lambda_{21} - \Lambda_{12} = \ln \gamma_2^\infty$$

(12)

2

利用恒沸点数据 (T,p,x,y) 确定参数

$$\text{恒沸点时 } y_i = x_i \quad py_i = p_i^s \gamma_i x_i \quad \gamma_i = p / p_i^s$$

将 γ_1, γ_2 代入V式或M式中可解出 A_{12}, A_{21}

$0.25 < x_{az} < 0.75$, 此法得到的参数准确度还可以;

$x_{az} < 0.25$ 或 $x_{az} > 0.75$, 所得参数准确性较差。

3

从实测多组T_px_y数据, 用非线性最小二乘法回归参数

$$\varphi = \sum_j \left\{ (y_{1\text{计}} - y_{1\text{实}})_j^2 + \left(\frac{p_{\text{实}} - p_{\text{计}}}{p_{\text{实}}} \right)_j^2 \right\} \quad (13)$$