

UNIFAC 功能团法 推算汽-液平衡

〔丹麦〕阿格·弗雷登斯隆德 〔西德〕于根·格麦林 〔丹麦〕彼特·拉斯穆森 编

化 学 工 业 出 版 社

42.4

UNIFAC 功能团法 推算汽-液平衡

〔丹麦〕阿格·弗雷登斯隆德

〔西德〕于根·格 麦 林 编

〔丹麦〕彼特·拉 斯 穆 森

许志宏 王乐珊 郑修贵 等译

化 学 工 业 出 版 社

本书是关于有机化合物多元组分相平衡、逸度、活度系数以及蒸馏的专著。书中系统介绍了用功能团推算活度系数的方法，简称UNIFAC法。这是七十年代后期用计算机、化学数据库（DDB）辅助相平衡计算方面的一项重要突破性成就，在实用价值和应用范围方面的优点十分突出。本书还介绍了计算蒸馏塔比较好的两种方法（简化法和完全法），相平衡实验数据热力学一致性鉴定方法以及气相有缔合现象时用维里方程计算逸度系数的方法。

本书附有用FORTRAN语言书写的全套计算机程序，其中大部分经译者在国产TQ-16机上作了验算，对于设计、科研、现厂技术革新改造以及高等学校教学均有参考价值。在许多情况下，可以直接利用本书介绍的程序，计算解决实际工作中的问题。

参加本书翻译和整理的工作人员有：许志宏、王乐珊、郑修贵、查金荣、阎振怡等同志。

Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC

a group-contribution method

Aage Fredenslund

Jürgen Gmehling

Petter Rasmussen

Elsevier Scientific Publishing Co. 1977

UNIFAC功能团法推算汽-液平衡

许志宏 王乐珊 郑修贵 等译

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₁₆印张15⁷/₈字数399千字印数1—2,300

1982年11月北京第1版1982年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3377定价2.45元

序 言

美国伯克利市加利福尼亚大学

化学工程教授 J.M. 普劳斯尼兹

(J. M. Prausnitz)

化学工业中最常用的操作是通过蒸馏分离液体混合物。为了有效地设计蒸馏设备，要求对以汽相逸度系数和液相活度系数表示的多组份混合物的汽液平衡有定量的理解。在低压或中等压力下，逸度系数易于估算。但计算活度系数时，除了极简单的混合物外，都需要实测的混合物数据。

由于化学工艺中液体混合物种类极广，对每一种混合物而言，不见得都能获得必要的实验数据，因此希望通过关联有限的实验数据，使化学工程师可以有信心地去推算那些缺乏甚至没有实验数据的混合物的活度系数。对于非电解质混合物，借助于基团作用的概念，建立了这样一种关联方法。根据这个概念，每种分子被看作是构成该分子的各个功能团（例如：亚甲基、硝基、酮基、氨基、羧基）的总和。这样，溶液的热力学性质就不是通过分子而是通过构成混合物的功能团来关联。这个概念的极大优点在于，化学工艺中各种不同分子的数目是非常之多的，而所有这些分子却可以由少得多的功能团组成。

本书介绍的UNIFAC方法提供了通过基团作用来计算活度系数的一个特别有前途的方法。这种方法是由通用拟化学（Universal Quasi-Chemical，简称UNIQUAC）活度系数模型导出的结果，它本身是一个合理的设想，即将强非理想溶液混合物的哥根亥姆（Guggenheim）拟化学理论广义化，使之适用于不同尺寸和形状分子。UNIFAC一词表示UNIQUAC功能团活度系数（UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients）。

UNIQUAC模型是丹尼斯·亚伯拉姆斯（Denis Abrams）于1974年在伯克利提出来的。此后不久，阿格·弗雷登斯隆德（Aage Fredenslund）来到伯克利与罗素·琼斯（Russell Jones）一起从事已经提出的UNIQUAC基团作用模型的工作。UNIFAC早期的版本是1975年发表的，但不久就看清楚，要想充分发挥UNIFAC方法的潜力，需要对数据简化作出大量和系统的工作。丹麦利恩比的阿格·弗雷登斯隆德和彼得·拉斯穆森（Peter Rasmussen），西德多特蒙德的于根·格麦林（Jürgen Gmehling）在这方面做了坚持不懈的努力。由于他们的辛勤劳动，UNIFAC方法现在已经有了重大的扩展，超过了它原先的范围。

随着新数据和经验的获得，UNIFAC的使用和可靠性还可增加。但是，弗雷登斯隆德、格麦林和拉斯穆森目前的成果已经可应用于化学工业许多方面。因此，化工设计人员将热烈欢迎这部专著问世，祝贺作者在化工分离设备成功设计方面所作出的重要贡献。

J. M. 普劳斯尼兹 1977年2月

目 录

第一章 引言	1
1.1 相平衡问题	1
1.2 UNIFAC方法的起源和应用范围	2
1.3 本书内容	2
第二章 汽相的非理想性	4
2.1 从维里方程计算逸度系数	4
2.2 第二维里系数	5
2.3 由化学理论求逸度系数	8
2.4 逸度系数的计算机程序	9
第三章 液相非理想性	11
3.1 计算参考态逸度	11
3.2 活度系数	11
第四章 UNIFAC 功能团法	14
4.1 UNIFAC 模型	14
4.2 基团交互作用参数	18
4.3 推算例题	22
4.4 UNIFAC参数与温度关系	25
4.5 含醇系统的另种UNIFAC参数	27
4.6 另外的UNIFAC参数	30
第五章 UNIFAC参数的确定	31
5.1 多特蒙德数据库	31
5.2 热力学的一致性	32
5.3 从互溶度数据计算活度系数 γ	38
5.4 UNIFAC 参数的估算	39
第六章 二元系汽液平衡的推算	42
6.1 数据关联结果举例	46
6.2 推算举例	46
6.3 含乙醇系统的推算	62
第七章 多元系汽-液平衡的推算	64
第八章 相分层推算和超额焓	72
8.1 相分层	72
8.2 超额焓	73
第九章 应用UNIFAC方法设计蒸馏塔	78
9.1 多组元蒸馏的线性化算法	78
9.2 蒸馏塔计算程序	82

9.3 蒸馏塔计算举例(简化型)	86
9.4 蒸馏计算举例(完全型)	89
附录	93
附录1 逸度和活度系数的计算、一致性检定	93
SVIR 子程序	93
PHIB 子程序	96
YENWO子程序	97
GAUSL 子程序	98
MLMEN 子程序	99
BIJ 子程序	100
热力学一致性检定	103
附录2 UNIFAC程序	115
UNIFA 子程序	117
SYSTM 子程序	118
GRES 子程序	122
GREF子程序	122
GCOMB 子程序	123
HCON子程序	123
活度系数的计算	124
推算液-液平衡组成	126
从UNIFAC推算UNIQUAC参数	133
附录3 UNIFAC参数估算	137
附录4 蒸馏程序	152
蒸馏主程序(完全型)	157
蒸馏主程序(简化型)	198
附录5 用来确定UNIFAC参数的相平衡数据表	216
符号说明	246

第一章 引言

化工设计中的大部分问题均与分离过程有关,其中许多都是属于相间的扩散作用这一类,如蒸馏、吸收和萃取就是最常见的。为了合理地设计这些分离过程,我们在设计中需要有与所考虑的二元或多元混合系统中有关的相平衡定量数据。

本书的目的在于阐述一种推算这类定量数据的方法,即UNIFAC功能团法。在本书中我们用了大量例题说明推算结果的质量;给出了检定在建立模型中所依据的汽-液平衡数据的参考资料;最后还举出一些用UNIFAC法作实际化工设计计算的例子。至于与UNIFAC有关的计算机程序(检定相平衡数据、各种参数的估算、相平衡的推算以及蒸馏计算等)则列于附录中。我们希望读者会发觉UNIFAC法易于使用,用途很广。

1.1 相平衡问题

相平衡热力学可作为对相平衡提供定量数据的数学基础。图1.1图示了该问题^[1]。

有一M组元、两相的混合物,并假设两相处于平衡状态。热力学平衡能够帮助回答下列问题:假设我们已知I相中各组元的分子分率($x_1, x_2, \dots, x_M$)和温度T,试问II相中各组元的分子分率($y_1, y_2, \dots, y_M$)和压力P等于多少?

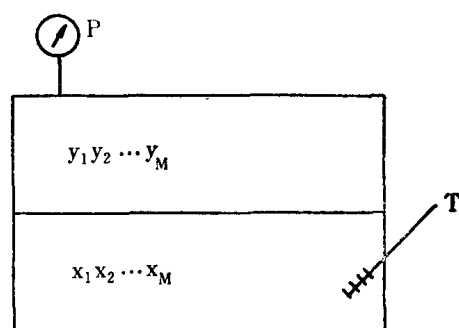


图 1.1 一个平衡段

为了合理设计扩散分离过程,必须对该问题作出回答,而且经常还要求具有很高的准确度。大多数扩散分离过程都包括许多串联的平衡段。为了解答上述问题,在大多数情况下通常要采用迭代方法,所以使用的方法要快速而简便。

为解答图1.1所示的问题,我们利用相平衡的条件(见参考文献[1],第11页):

$$f_i^I = f_i^{II} \quad i=1, 2, \dots, M \quad (1.1)$$

式中 f_i 为组元*i*在相I或相II中的逸度。混合物中组元数为M个,则共有M个上述方程。

如果相I为汽相而相II为液相,汽相逸度系数用 φ_i 表示,液相活度系数为 γ_i ,液相标准态逸度为 f_i° ,则方程式(1.1)可改写如下:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad i=1, 2, \dots, M \quad (1.2)$$

如果两相均为液相(x_i^I 与 x_i^{II} 表示分子分率),方程式(1.1)就变成下式:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad i=1, 2, \dots, M \quad (1.3)$$

在压力为几个大气压时,逸度系数和标准态逸度可以很容易地用具有第二维里系数的维里方程来计算,维里系数则可从实验数据或一般关联式求得(参看本书第二章)。实际上,在这样的低压下, φ_i 通常等于1, f_i° 则通常与同温度下混合物中的纯组元蒸汽压相近。这样,为了求解与相平衡有关的问题,我们只剩下建立活度系数与组元 x_i 、温度T之间的函数关系。UNIFAC功能团法就是这样的一种关系。

1.2 UNIFAC方法的起源和应用范围

UNIFAC法是根据功能团概念来计算活度系数的一种方法^[2]，它成功地用来估算各种各样的纯组元物性，例如：液体密度、热容以及各种临界常数。UNIFAC法的基本思想是：尽管在化工方面可能接触到的化合物有成千上万种，但组成这些化合物的功能团的数目却是有限的。因而，如果我们假定流体的物理性质是由组成该流体的各分子功能团所起作用的总和，这样，我们就可以得到一种技术，即可用表征每个功能团作用的很少的特性参数来关联许许多多流体的性质。另外，我们也能推算某些还没有实验数据的体系的相平衡数据。例如，在功能团作用方法的基础上，根据丙酮-环己烷的数据，可以推算所有酮-烷烃类混合物的平衡组成。

任何功能团方法都是近似的，因为在一个分子中某功能团的作用与其在另一个分子中的作用并不一定完全相同。功能团法的基本假定就是其具有加和性；还假定每一个功能团所起的作用与另外的功能团的作用无关。与该分子中的其它功能团的性质无关时才成立。

例如，我们不能认为酮类中（如丙酮） $C=O$ 基的作用与有机酸中（如乙酸） $C=O$ 基的作用是完全相同的。不过另一方面，经验告诉我们，丙酮中 $C=O$ 基的作用与丁酮-2中 $C=O$ 基的作用尽管不相等，但却是非常接近的。

功能团划分越细，关联式的精确度亦随之提高，例如就脂族醇类而言，作为粗略的近似时，假定羟基功能团的位置（是伯醇或是仲醇）与其特性无关，但在稍精确的近似中，则区分其位置就是必要的。在极限情况下，当其特性划分越来越细时，我们就重新回到最终的功能团，即分子本身。如果那样，功能团方法的优越性也就失去了。为了实用，必须采取一个折衷的办法。对不同功能团的数目必须尽可能保留少一些，但又不能少到使分子结构对物理性质的显著影响被忽略的程度。

将功能团的概念推广到混合物是非常引起人们注意的，因为在化学工艺学中纯流体的数目已经很大，而各种各样混合物的数目就更大，甚至大几个数量级。化学工业中经常遇到的大多数多组元液体混合物可能是由大约50种功能团所构成的。

就目前发展的情况来看，UNIFAC方法可用于推算非电解质混合液的相平衡，其应用范围是：温度 $300\sim 425^{\circ}\text{K}$ ，压力为几个大气压。所有的组元必须是可凝缩的。所涉及的一些功能团的详细情况将在第四章中阐述。除了它的推算能力之外，如今UNIFAC方法还关联了70%以上的已发表的汽-液平衡数据，压力都在几个大气压范围以内。

UNIFAC法的目的在于提供一种能够精确而可靠地预测汽-液平衡的方法。因此，所提出的功能团参数表只可能以汽-液平衡数据为依据。UNIFAC法中的各方程也可能用于推算液-液平衡与超额焓。不过，就目前UNIFAC法的发展来看，还只能把准确推算液-液平衡问题放在第二位。

1.3 本书内容

本书是面向过程设计工程师的，在他们设计蒸馏塔和其它分离工序时，需要可靠地推算相平衡。本书的目的在于介绍用UNIFAC基团作用方法来估算活度系数，并为设计工程师提供了细则，以便他们能够放心大胆使用。本书并没有涉及详细的理论探讨，有关这方面的内容请读者阅读参考文献^[1]。

第二章和第三章分别介绍用逸度和活度系数进行汽相和液相非理想性的计算。在第四、

五两章将阐述UNIFAC参数的确定,即用参数估算方法来确定本模型所需的参数。大量的两组元和多组元系统的汽液平衡推算问题将在第六章和第七章中介绍。第八章中介绍用UNIFAC法推算液-液平衡的可能性。在第九章中介绍UNIFAC法在实际蒸馏设计中的应用。

最后,凡与UNIFAC法有关的各种计算程序均列于附录中。

参 考 文 献

- [1] J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969.
- [2] Aage Fredenslund, R. L. Jones and J. M. Prausnitz, AIChE Journal 21 (1975) 1086.

第二章 汽相的非理想性

相平衡的条件在第一章中曾阐述过:

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (2.1)$$

式中 f_i 为组元 i 在汽相或液相的逸度。

对混合物若汽相为理想气体, 则可表示如下:

$$f_i^V = y_i P \quad (2.2)$$

式中 y_i 是分子分率, P 是总压。

对于非理想汽相引入逸度系数 φ_i , 其定义如(2.3)式所示:

$$f_i^V = \varphi_i y_i P \quad (2.3)$$

除了含有强缔合物质如有机酸的混合物外, 在本书中认为在低压下逸度系数 φ_i 等于1。虽然如此, 所有的汽相的非理想性, 我们在汽相计算中还是考虑了, 而对液相的逸度则未计入。因此, 在进行UNIFAC法参数估算时, 我们用公式(2.3)计算 f_i^V 处理所有的数据。在本章中将讨论计算 φ_i 的方法。

2.1 从维里(VIRIAL)方程计算逸度系数

逸度系数可以用方程(2.4)进行计算。通过一系列基本的热力学变换可以推导出(见文献[1], P.30):

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2.4)$$

P 和 T 是系统的压力和温度, R 是气体常数, $\bar{V}_i$ 是混合体系中组元 i 的偏克分子体积。

这样, 计算 φ_i 值的问题就变成了由状态方程求 $\bar{V}_i$ 的问题了。维里方程就是一个状态方程, 它能给出混合物的压缩因子 Z , Z 是组元、温度和压力(或体积)的函数。

在压力为几个大压下, 用体积表示的维里方程能够舍去第二项以后的各项:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad i, j = 1, 2, \dots, M \quad (2.5)$$

V 是混合物的克分子体积, B 是表述两分子间相互作用的第二维里系数。

在含有 M 个组元的混合物中, 我们有:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, M \quad (2.6)$$

式中 B_{ij} 是代表分子 i 与分子 j 之间的相互作用。如果 $i = j$ 则 B_{ii} 代表的是纯组元的维里系数。

综合方程(2.4), (2.5)和(2.6)可得到:

$$\ln \varphi_i = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (2.7)$$

这里须注意, 经常见到的是从仅包含有一对交互作用系数的维里方程得到 φ_i 的不同表达形式^[1];

$$\ln \varphi_i = -\frac{2}{V} \sum_j y_j B_{ij} - \ln z \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (2.8)$$

这一表达式是从用压力显函数形式表示的维里方程推导出来的：

$$z = 1 + \frac{B}{V} \quad (2.9)$$

在低压下由 (2.7) 式和 (2.8) 式计算出的 φ_i 值相差不太大，从下面的例子可看出。

[例2.1]：

纯丁烷在 368.25°K 下 B 的实验值等于 $-444.2 \text{ cm}^3/\text{mol}^{(2)}$ 。该值是由公式 (2.9) 算得。

对纯组元 i，由公式 (2.7) 可得到： $\ln \varphi_i = \frac{B_{ii}P}{RT}$ ，从公式 (2.8) 可得： $\ln \varphi_i = \frac{2B_{ii}}{V} - \ln z$ 。

根据以上方程我们得到 φ_i 的值：

P (大压)	φ_i	
	方程 (2.7)	方程 (2.8)
1	0.9854	0.9853
10	0.8632	0.8514

当压力高至 10 大气压时，即使我们用的是公式 (2.7)，其中 B 值是根据 (2.9) 式求得，而不是根据 (2.5) 式，计算结果之间的误差也小于 1.5%。

2.2 第二维里系数

要在文献中查找到所需要的维里系数的实验值这种机会是不多的。因此必须从容易得到的数据来推算维里系数。我们在作 UNIFAC 参数估算工作的时候使用的是海登和奥康奈尔 (Hayden, O'Connell) 提出的方法^[3]。

该方法是基于假设第二维里系数是各种各样分子间的作用力的总和。因而总的维里系数能表示为几种作用的总和：

$$B_{\text{总}} = B_{\text{自由}} + B_{\text{介稳态}} + B_{\text{束缚}} + B_{\text{化学}} \quad (2.10)$$

式中： $B_{\text{自由}}$ 表示分子的体积； $B_{\text{介稳态}} + B_{\text{束缚}}$ 是分子对键合位能所致的部分； $B_{\text{化学}}$ 是各物质缔合所致的部分。

缔合有时非常强，以致混合体系中的分子对形成类似一种新的组元。这点将构成下面叙述的化学理论。

附录 I 有一个 SVIR 程序，用于计算二元或多元混合物的第二维里系数。在程序使用说明中详细地阐明了必需输入的信息。SVIR 程序返回到计算 $B_{\text{自由}}$ 和 $B_{\text{总}}$ 值（纯组元和组元间存在交互作用）的子程序中。

使用海登和奥康奈尔方法需要知道每一个组元的某些基本参数。表 2.1 和表 2.2 中包括一些组元和混合物的参数。

对于表中没有的物质，其参数可以这样来定：

PC 和 TC：组元的临界压力和临界温度一般能在文献 [4] 和 [5] 中找到。对于没有实验值

表 2.1 计算纯组元第二维里系数的一些参数

组 元 名 称	PC atm	TC K	ZC	RD Å	DMU debye	ETA
烷烃类						
丁烷	37.5	425.2	0.274	2.889	0.00	0.00
2-甲基丙烷	36.0	408.1	0.283	2.896	0.13	0.00
戊烷	33.3	469.5	0.269	3.385	0.00	0.00
2-甲基丁烷	32.9	460.4	0.268	3.313	0.13	0.00
2,2-二甲基丙烷	31.6	433.7	0.269	3.153	0.00	0.00
己烷类	29.9	507.3	0.264	3.812	0.00	0.00
2-甲基戊烷	30.0	496.5	0.270	3.809	0.13	0.00
3-甲基戊烷	30.8	504.7	0.273	3.680	0.13	0.00
庚烷	27.0	540.3	0.259	4.267	0.00	0.00
辛烷	24.6	568.6	0.256	4.380	0.00	0.00
环己烷	40.2	553.4	0.271	3.561	0.00	0.00
烯烃类						
1-丁烯	39.7	419.6	0.277	2.746	0.34	0.00
2-甲基丙烯	39.5	417.9	0.270	2.828	0.50	0.00
1-戊烯	39.9	464.8	0.266	3.196	0.50	0.00
2-甲基-1-丁烯	34.5	464.2	0.268	3.224	0.60	0.00
2-甲基-2-丁烯	34.0	470.0	0.266	3.230	0.60	0.00
己烯	31.1	504.0	0.261	3.647	0.50	0.00
1和2-庚烯	28.1	542.0	0.261	4.097	0.50	0.00
芳香族						
苯	48.6	562.1	0.274	3.004	0.00	0.00
甲苯	41.6	592.0	0.271	3.443	0.36	0.00
o-二甲苯	35.7	631.6	0.254	3.789	0.62	0.00
m-二甲苯	34.7	616.8	0.258	3.897	0.40	0.00
p-二甲苯	33.9	618.8	0.252	3.796	0.00	0.00
乙苯	36.9	617.1	0.272	3.821	0.58	0.00
醇类						
甲醇	78.5	513.2	0.222	1.536	1.66	1.63
乙醇	63.0	516.3	0.248	2.250	1.69	1.40
1-丙醇	51.0	536.7	0.252	2.736	1.68	1.40
2-丙醇	47.0	508.4	0.248	2.726	1.66	1.32
1-丁醇	43.6	562.9	0.259	3.25	1.66	2.20
2-丁醇	41.4	635.9	0.253	3.182	1.66	1.75
2-甲基-1-丙醇	42.4	547.5	0.257	3.140	1.64	1.90
酚	60.5	694.2	0.244	3.550	1.41	0.32
醚类						
二甲基醚	52.6	400.1	0.285	2.127	1.30	0.00
乙基醚	43.4	437.8	0.267	2.641	1.22	0.00
二乙醚	35.6	466.0	0.255	3.140	1.16	0.00
乙基丙基醚	32.1	500.6	0.265	3.547	1.06	0.00
1,4-二噁烷	51.4	588.0	0.253	3.110	0.00	0.00
酮类						
丙酮	47.0	509.1	0.237	2.740	2.88	0.90
2-丁酮	41.0	535.0	0.249	3.139	2.70	0.90
2-戊酮	38.4	564.0	0.250	3.500	3.10	0.60
3-戊酮	36.9	561.0	0.269	3.482	2.88	1.50

续表

组 元 名 称	PC atm	TC K	ZC	RD Å	DMU debye	ETA
醛类						
乙醛	54.7	461.0	0.257	2.021	2.70	0.58
酸类						
甲酸	63.0	574.0	0.157	1.800	1.52	4.5
乙酸	57.1	594.8	0.200	2.595	1.74	4.5
丙酸	53.0	612.7	0.242	3.050	1.75	4.5
丁酸	52.0	628.0	0.293	3.551	1.75	4.5
酯类						
甲酸甲酯	59.2	487.2	0.255	2.363	1.77	0.35
甲酸乙酯	46.8	508.5	0.257	2.870	1.93	0.15
甲酸丙酯	40.1	538.0	0.259	3.419	1.89	0.23
乙酸甲酯	46.3	506.9	0.254	2.862	1.72	0.85
乙酸乙酯	37.8	523.3	0.252	3.348	1.78	0.53
丙酸甲酯	39.5	530.6	0.255	3.304	1.69	0.80
胺类						
甲胺	73.1	430.1	0.279	1.662	1.31	0.13
二甲胺	52.4	437.8	0.280	2.264	1.03	0.17
乙胺	55.5	456.4	0.274	2.309	1.22	0.30
三甲胺	40.2	433.3	0.287	2.736	0.612	0.06
二乙胺	36.6	496.7	0.270	3.161	0.92	0.21
三乙胺	30.0	535.4	0.269	3.930	0.66	0.10
苯胺	52.3	698.8	0.250	3.393	1.49	0.20
氯化物						
二氯甲烷	60.0	510.0	0.277	2.432	1.54	0.00
三氯甲烷	54.0	536.6	0.294	3.178	1.02	0.00
四氯化碳	45.0	556.4	0.272	3.458	0.00	0.00
氯乙烷	52.0	460.4	0.274	2.281	2.05	0.00
1-氯丙烷	45.2	503.2	0.278	2.792	2.06	0.00
1,2-二氯乙烷	53.0	560.9	0.259	2.851	0.00	0.00
氯苯	44.6	632.4	0.265	3.568	1.75	0.00
其它						
水	218.3	647.3	0.230	0.615	1.83	1.70
二硫化碳	78.0	552.0	0.293	1.424	0.00	0.34
乙腈	47.7	547.9	0.184	1.821	3.94	1.65
硝基甲烷	62.3	588.0	0.223	2.306	3.44	1.66
呋喃	52.5	487.0	0.286	2.508	0.661	0.00
四氢呋喃	51.2	541.0	0.256	2.600	1.63	0.10

大部分参数摘自文献[3]补充材料中的大表,该表列出了用不同关联式计算得到的第二维里系数与实验得到的第二维里系数。该表包括的物质比表2.1多得多。

大部分ZC值摘自文献[4]。其中有些是由文献[5]计算得。

PC: 临界压力

TC: 临界温度

ZC: 临界压缩系数

RD: 旋转半径

DMU: 偶极矩

ETA: 缔合参数

的,可用功能团方法,在文献[4]中阐述。

RD: 是旋转半径。RD能够由等张比容 P' 计算,计算公式如下^[3]:

$$RD = -0.2764 + 0.2697\sqrt{P' - 48.94} \quad (2.11)$$

表 2.2 计算维里交互作用系数用的溶剂化参数 η_{ij}

混 合 物 的 类 型	η_{ij}
非极性组元	0.0
碳氢化合物	0.0
碳氢化合物和非极性组元 (除了氟碳化合物)	0.0
脂肪族碳氢化合物和极性组元	0.0

物质基团间解离参数的估算值

	1	2	3	4	5	6
1 芳香族碳氢化合物	0	0	0	0.5	0.6	0.4
2 醇类		1.55	1.55	1.0	1.3	2.5
3 水				1.0	1.3	2.5
4 酮类				0.9	1.1	1.8
5 脂类					0.53	2.0
6 有机酸						4.5

用Hayden和O'Connell法得到的溶剂化参数

苯-氯仿	0.12	氯仿-醋酸甲酯	1.65
苯-硝基甲烷	1.00	氯仿-醋酸乙酯	1.65
氯化甲烷-丙酮	0.20	氯仿-甲酸丙酯	1.20
二氯代甲烷-丙酮	0.92	氯仿-二乙胺	1.57
氯仿-二乙醚	0.95	丙酮-硝基甲烷	1.63
氯仿-丙酮	1.26	乙醛-乙腈	2.5
氯仿-甲酸甲酯	1.20		

等张比容的数值能够由功能团方法得到, 可见文献[4]。

D MU: 偶极矩一般可由文献[6]得到。

E TA: 缔合与解离参数。这是最难估算的参数, 因为它们必须根据经验来定。

纯物质的缔合参数:

碳氢化合物、氯仿和其它卤代烃、醚类和硫化物的缔合系数规定为零。表 2.1 中未包括的组元, 其ETA值可根据相似原理从其它的组元来估算。

在混合物中各组元之间的解离参数:

在文献[3]中阐明, 除非在混合物中各组元是同一个基团物质或存在某种溶剂化作用能被确定并可由经验确定情况外, 解离常数 η_{ij} 规定为零。

应该指出, 在表 2.2 中的许多值是仅仅根据对某一体系的经验猜解得到的, 因此, 这些值在可能的情况下可以更新。

2.3 由化学理论求逸度系数

维里方程舍去了第二项以后的各项之后, 就不能再用于含有羧酸的混合物体系了, 因为存在很强的缔合效应。所谓的化学理论就是适用于这类混合物体系的。

按照该化学理论, 假定在混合物中有一个或一个以上的组元其缔合度很大, 甚至能与化学反应相比, 并且该反应可以达到平衡。

在多组元混合物中, 对于缔合组元A, 我们可以写出下式:

$$2A = AA \quad (2.12)$$

及其平衡关系式:

$$K = \frac{Z_{AA}}{Z_A^2} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{\varphi_{AA}}{\varphi_A^2} \quad (2.13)$$

式中K为平衡常数, Z_{AA} 和 Z_A 是成分AA和A的“真”分子分率, P是压力, φ 是逸度系数。

根据诺斯纳吉尔 (Nothnagel)^[7]等人意见可写出下式:

$$\frac{\varphi_{AA}}{\varphi_A^2} = \exp\left(-\frac{bP}{RT}\right) \quad (2.14)$$

式中b是分子的大小不能忽略而需“排除”的体积, 因而b值就等于(2.10)式中的 $B_{自由}$ 值。在方程(2.14)中假定 $b = b_{AA} = b_A$ 。

则方程(2.13)可以写成:

$$K_t = K \cdot P \cdot \exp\left(\frac{bP}{RT}\right) = \frac{Z_{AA}}{Z_A^2} \quad (2.15)$$

根据不同组成的物料平衡和(2.15)式, 就有可能计算出真的 Z_A , Z_{AA} 分子分率值。

在混合物中, 对于缔合组元A, 马瑞克 (Marek) 和斯坦达特 (Standart)^[8]发现:

$$Z_A = \frac{\sqrt{1 + 4K_t y_A (2 - y_A)} - 1}{2K_t (2 - y_A)} \quad (2.16)$$

而在混合物中, 对于非缔合组元B存在下式:

$$Z_B = y_B \frac{1 + 4K_t (2 - y_A) - \sqrt{1 + 4K_t y_A (2 - y_A)}}{2K_t (2 - y_A)^2} \quad (2.17)$$

在方程式(2.16)和(2.17)中 y_A 和 y_B 的值是可测量到的组元A和B的分子分率。

K_t 值是P和T的函数, 可以由(2.15)式计算得到, 计算时利用K的实验值和b值, 而b值按(2.10)式中的 $B_{自由}$ 来求。表2.3给出一些K值(mmHg^{-1})作为温度($^{\circ}\text{K}$)的函数。

在没有K的实验值的情况下, 海登和奥康奈尔^[9]提出K能由下式计算得到:

表 2.3 双聚常数: $-\log K = A - B/T$

酸	A	B	参考文献
甲 酸	10.743	3083	[9]
乙 酸	10.4205	3166	[10]
丙 酸	10.843	3316	[9]
丁 酸	10.136	3079	[11]*

* 选自文献[11]中表1。

$$-K = \frac{B_{键} + B_{介稳} + B_{化学}}{RT} \quad (2.18)$$

若已知“真”的分子分率, 则每一组元的逸度系数能够由下式计算得到:

$$\varphi_i = \frac{Z_i}{y_i} \exp \frac{B_{i,自由} \cdot P}{RT} \quad (2.19)$$

2.4 逸度系数的计算机程序

附录1是计算逸度系数 φ_i 的程序, 称为PHIB。

对于不包括有机酸的混合物, φ_i 值由 (2.7) 式计算, 其中维里系数的值是利用海登和奥康奈尔的方法, 即从SVIR程序推算得到。

对于包括有机酸的混合物体系, φ_i 值是由 (2.19) 式计算, 其中 Z_i 是由 (2.16) 和 (2.17) 式计算得到。如果可能的话 K 采用实验值, 否则 K 由 (2.18) 式计算。

实际上用海登和奥康奈尔方法来预测 K 值是相当好的, 该方法非常可靠。例 2.2 表示的是纯乙酸和含有乙酸的混合物的逸度系数。根据实验的 K 值与根据推算的 K 值计算所得的逸度系数之间差值很小。

〔例2.2〕

纯乙酸的逸度系数 φ_1 , 在 351.15°K 和 0.2528 atm 下,

$\varphi_1 = 0.3033$, 根据 K 的实验值计算

$\varphi_1 = 0.3133$, 根据 K 的推算值计算

乙-丁酮和乙酸的混合物, 在 351.15°K 和 0.3422 atm, $y_1 = 0.3429$ 时,

$\varphi_1 = 1.3486$, $\varphi_2 = 0.2818$, 根据 K 的实验值计算

$\varphi_1 = 1.3440$, $\varphi_2 = 0.2912$, 根据 K 的推算值计算

参 考 文 献

- [1] J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice-Hall, 1969.
- [2] A. E. Jones and W. B. Kay, AIChE Journal, 13(1967)720.
- [3] J. G. Hayden and J. P. O'Connell, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14(1975)209.
- [4] R. C. Reid and T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, 2nd Ed., 1966.
- [5] Landolt-Börnstein, Zweiter Band, 1. Teil, Springer Verlag, 1971.
- [6] C. P. Smyth, Dielectric Behaviour and Structure, McGraw-Hill, 1955.
- [7] K. -H. Nothnagel, D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 12(1973) 25.
- [8] J. Marek and G. Standart, Coll. Czech. Chem. Comm., 19(1954)1074.
- [9] I. Tetsuo and F. Yoshida, J. Chem. Eng. Data, 8(1963)315.
- [10] J. Marek, Coll. Czech. Chem. Comm., 21(1956)289.
- [11] R. E. Lundin, F. E. Harris and L. K. Nash, J. Am. Chem. Soc., 74(1952)743.

第三章 液相非理想性

液体溶液中组元 i 的逸度与分子分率 x_i 间的关系表示如下:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.1)$$

式中 f_i^0 是在任意选定的标准态下 i 的逸度。本书中, 采用在与系统同温度, 同压力下纯组元 i 为标准状态。 f_i^0 的计算方法在 3.1 节中阐述。我们也简要地讨论一下根据“局部组成概念”建立的一些用于计算 γ_i 的模型, γ_i 是 x_i 的函数。该模型包含的参数需要用相平衡的实验数据来进行计算。

3.1 计算参考态逸度

在温度 T 及压力 P 下纯组元 i 的标准逸度与在温度 T 及蒸汽压为 P_i^s 下组元 i 的逸度间的关系满足以下方程式^[1]:

$$f_i^0 = f_i^s \exp \int_{P_i^s}^P \frac{V_i dP}{RT} = f_i^s \cdot \text{POY} \quad (3.2)$$

式中, 对纯液体 i , P_i^s 是饱和蒸汽压, f_i^s 是饱和状态下的逸度而 V_i 是液体的克分子体积, 以上均为在温度 T 下的值。

根据逸度系数的定义:

$$f_i^s = \varphi_i^s P_i^s \quad (3.3)$$

式中饱和状态下组元 i 的逸度系数 φ_i^s 可根据汽相 P - V - T 性质进行计算。我们用第二维里系数计算 φ_i^s , 如 2.1 节所示。

液体克分子体积 V_i 是用严-乌兹 (Yen and Woods)^[2] 关联式得到 (可见附录 1 中的子程序 YENWO)。该方法与文献中的液体密度数据误差小于 2%, 用于计算压力影响 (Poynting) 关联系数 POY 是相当满意的。在本书中我们认为在低压下压力对体积的影响可以忽略不计, 因此有:

$$\text{POY} = \exp \left(- \frac{(P - P_i^s) V_i}{RT} \right) \quad (3.4)$$

3.2 活度系数

现在我们回到计算活度系数 γ_i 上, 若要详细地阐述所有有用的模型, 则远远超出了本书的内容, 为此推荐读者参阅文献^[1]。下面我们将用到根据局部组成概念建立的三种模型, 它们是依据如下概念导出的。

按分子学说, 在中心分子 i 周围的分子 j 的平均浓度不等于在中心分子 j 周围的分子 i 的平均浓度。 i 分子和 j 分子邻近的局部组成取决于 (也根据模型) $i-i$, $i-j$ 和 $j-j$ 分子间交互作用力的大小。三种局部组成模型分别描述如下:

威尔逊 (Wilson) 方程^[3]