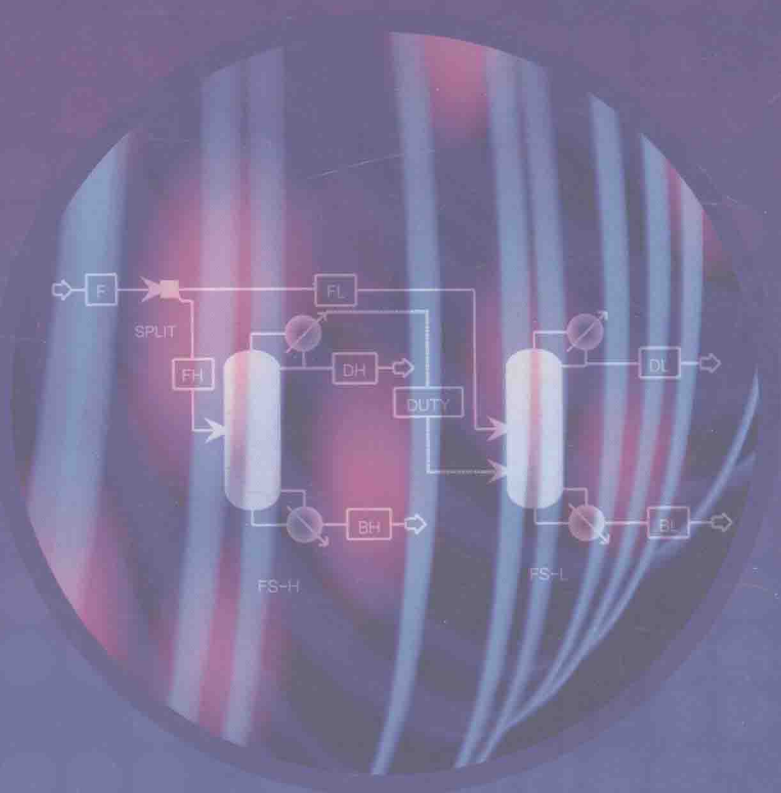




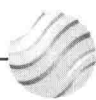
卓越工程师教育培养计划丛书

# 化工流程模拟

王君 编著



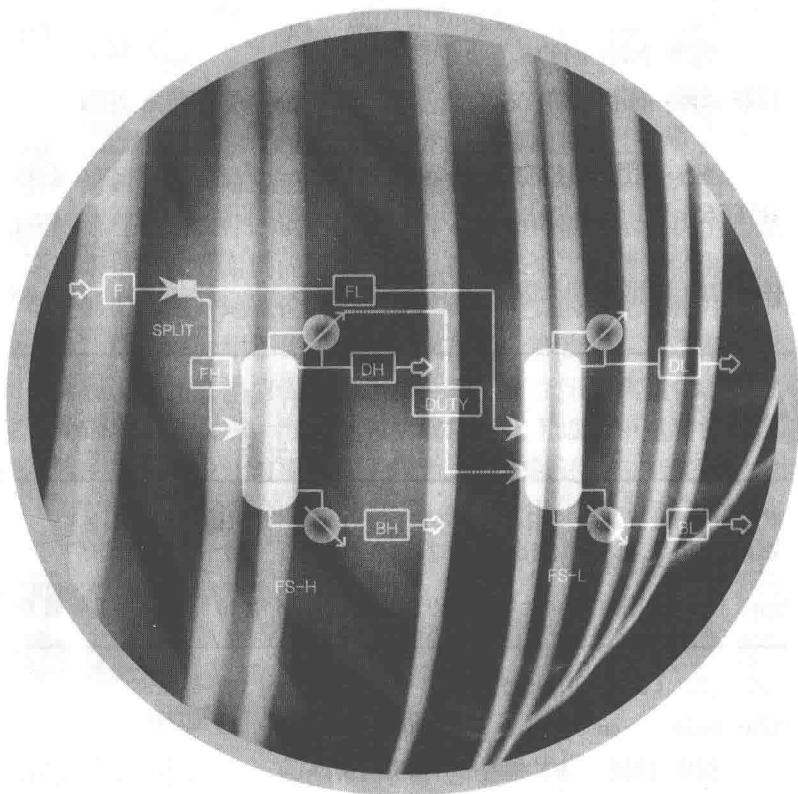
化学工业出版社



卓越工程师教育培养计划丛书

# 化工流程模拟

王君 编著



化学工业出版社

·北京·

本书共分为 8 章, 第 1 章介绍了化工设计和模拟的一般步骤; 第 2 章介绍了作为化工流程模拟基础的相平衡理论和物性模型等; 第 3 章介绍了混合器、分流器和闪蒸器模型与模拟; 第 4 章介绍了压力变化单元阀门、泵和压缩机模型与模拟; 第 5 章介绍了换热器模型与模拟; 第 6 章介绍了精馏塔、吸收塔、汽提塔和萃取塔模型、设计与模拟, 阐述了不同条件下计算塔效率的 4 个经验公式; 第 7 章介绍了 5 种反应器模型与模拟; 第 8 章介绍了几种工艺流程的合成与模拟。全书采用化工流程模拟软件 Aspen Plus 作为模拟与设计工具, 结合实例介绍了该软件的操作步骤和应用技巧, 包括灵敏度分析、设计规定、参数优化和计算收敛策略等方面。

本书可作为高等院校化工专业本科生和研究生教材, 也可作为从事化工设计和工艺改造的工程技术人员提供参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

化工流程模拟 / 王君编著. —北京: 化学工业出版社, 2016.8

(卓越工程师教育培养计划丛书)

ISBN 978-7-122-27484-7

I. ①化… II. ①王… III. ①石油化工—化工过程—  
流程模拟 IV. ①TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 146839 号

---

责任编辑: 贾 彬 江百宁

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 李 爽

装帧设计: 张 辉

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 高教社 (天津) 印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12¼ 字数 319 千字 2016 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

化工过程的开发与设计通常都是一个复杂的过程，它是建立在许多实践经验和基础理论之上的系统工程。因此，化工类专业的专业课程较多，主要有化工原理、反应工程、化工热力学、分离工程、化工过程分析与合成和化工过程设计等。这些课程内容各有侧重又相互联系，构成了化工过程合成、模拟和设计的基础。

对于复杂的化工过程模拟与设计工作，依靠手工计算已经不能胜任，随着计算机技术的快速发展，利用计算机解决化工过程中的计算问题得到了快速发展。化工专业技术人员可以根据自己的需要，建立合适的模型编制计算程序，在计算机上实现过程的模拟计算。特别值得关注的是，化工流程模拟软件的日趋成熟和推广，为化工专业技术人员提供了非常便利有用的模拟计算工具，使他们从烦琐的计算机编程中解脱出来，专注于所要开发设计的问题本身。

常用的化工流程模拟软件有 Aspen Plus、Hysys、Pro//II 和 ChemCAD 等。目前，化工设计研究院广泛采用化工流程模拟软件作为流程开发的模拟和设计工具，高等院校也开始引进化工流程模拟软件作为教学、科研或工艺过程开发和改造的工具，国内的化学工程类教材也开始逐步介绍和应用流程模拟软件。运用模拟软件，教师可以演示解决生产企业的关键工程技术问题，学生通过亲自对实际案例的模拟，可以获得未来工作需要的专业技能，这样，化工专业课程的教学能够做到更好地理论联系实际，得到很好的强化和提升。

本书共分为 8 章，第 1 章介绍了化工设计和模拟的一般步骤；第 2 章介绍了作为化工流程模拟基础的相平衡理论和物性模型等；第 3 章至第 7 章介绍了典型化工过程单元的模式、设计与模拟。鉴于精馏塔、吸收塔、汽提塔和萃取塔是化工过程中重要的分离设备单元，因此第 6 章对这些塔器的模型、设计与模拟作了较为详细的阐述，包括塔效率的 4 个经验公式的介绍；第 8 章介绍了几种工艺流程的合成与模拟。全书采用化工流程模拟软件 Aspen Plus 作为模拟与设计工具，结合实例介绍了该软件的操作步骤和应用技巧，包括灵敏度分析、设计规定、参数优化和计算收敛策略等方面。

由于水平有限，不当之处在所难免，欢迎读者批评指正。另外，如果读者需要本书配套的例题模拟文件和习题参考解答，请通过下面邮箱与作者联系。

junwang710125@sina.com 或 1173765618@qq.com

编著者  
2016 年 3 月

# 目 录

<b>1</b>	<b>绪言</b> .....	1
<b>2</b>	<b>化工流程模拟基础</b> .....	3
2.1	化工单元操作原理 .....	3
2.2	相平衡理论 .....	3
2.2.1	相平衡概念 .....	3
2.2.2	相平衡条件 .....	3
2.2.3	相平衡计算 .....	4
2.3	物性模型 .....	6
2.3.1	剩余性质和过量性质 .....	6
2.3.2	状态方程模型 .....	7
2.3.3	活度系数模型 .....	9
2.3.4	物性方程的选用 .....	14
2.4	温标转换 .....	15
<b>3</b>	<b>混合器、分流器和闪蒸器模拟</b> .....	16
3.1	混合器 .....	16
3.1.1	混合器模型自由度分析 .....	16
3.1.2	混合器模拟 .....	17
3.2	分流器 .....	28
3.2.1	分流器模型自由度分析 .....	28
3.2.2	分流器模拟 .....	29
3.3	闪蒸器 .....	32
3.3.1	闪蒸器模型自由度分析 .....	32
3.3.2	闪蒸器模拟 .....	33
<b>4</b>	<b>压力变化单元模拟</b> .....	35
4.1	阀门 .....	35
4.1.1	阀门模型自由度分析 .....	35
4.1.2	阀门模拟 .....	35

4.2	泵	37
4.2.1	泵模型自由度分析	37
4.2.2	泵模拟	38
4.3	压缩机	39
4.3.1	压缩机模型自由度分析	39
4.3.2	压缩机模拟	39
<b>5</b>	<b>换热器模拟</b>	41
5.1	管壳式换热器	41
5.1.1	管壳式换热器模型自由度分析	41
5.1.2	管壳式换热器传热方程	42
5.1.3	管壳式换热器模拟	43
5.2	简化的换热器模型	49
5.2.1	加热器	49
5.2.2	热流连接的简化换热器模型	50
5.3	换热器网络	63
<b>6</b>	<b>塔器模拟</b>	64
6.1	精馏塔结构及自由度分析	64
6.2	精馏塔操作压力估算和冷凝器类型确定	67
6.3	精馏塔直径计算	67
6.4	精馏塔全塔效率计算	69
6.5	精馏塔简捷法设计	71
6.6	精馏塔严格模拟	76
6.7	精馏塔灵敏度分析和设计规定	81
6.8	利用模拟软件计算全塔效率和塔径	87
6.9	吸收塔和汽提塔效率	103
6.9.1	吸收和汽提过程的重要概念	103
6.9.2	吸收塔和汽提塔效率	106
6.10	吸收塔和汽提塔模拟	107
6.11	萃取塔模拟	116
<b>7</b>	<b>反应器模拟</b>	119
7.1	化学计量反应器	119
7.2	产率反应器	122
7.3	平衡反应器	124
7.4	吉布斯反应器	126
7.5	动力学反应器	128
<b>8</b>	<b>工艺流程模拟</b>	136
8.1	环己烷生产过程模拟	136
8.2	二氯甲烷溶剂回收过程蒸汽用量优化	163

8.3 丙酮甲醇混合物萃取精馏过程模拟 .....	176
8.4 粗甲醇精馏脱水热集成过程模拟 .....	183
8.4.1 粗甲醇单塔分离过程设计与模拟 .....	184
8.4.2 粗甲醇脱水热集成流程合成与模拟 .....	184
<b>习题</b> .....	187
<b>参考文献</b> .....	190

# 1 绪言

化工过程设计没有固定的模式，同一个化工产品可能有多个可行的或接近最优的设计方案，对于一个复杂化工过程的设计，没有两个设计者遵从完全一样的设计步骤。设计是工程活动中最具创造性的部分，是具有很多机会发明、具有想象力的新过程，设计是工程的精髓，它把工程师和科学家区别开来。从事过程开发的工程师创造性地应用实验和理论揭示和解释过程操作（通常涉及复杂的反应动力学和不同流场的传热和传质），化学工程师面临的挑战性任务是创建复杂的流程、选择合适的操作条件生产需要的产品，要求产品选择性高、公用工程消耗低，以取得良好的经济性，同时要求过程可控性好、环境友好。

化工过程设计一般可以分为以下 5 个步骤。

① 初步的过程合成。即过程创建，在不同的原料路径和流程中选择，确定原料路线。

② 详细的过程合成。即开发基础案例，基于固定原料路线-单元操作选择-热集成超级结构的可行性研究，确定流程结构。

③ 详细设计。即关键过程参数的优化和对过程扰动及不确定性的灵敏度分析，得到优化的流程参数。

④ 全厂范围可控性评价。即流程的可控性研究、过程对扰动的动态响应及控制系统结构和参数的选择，得到控制结构及其参数。

⑤ 撰写设计报告并作口头陈述。

以上第①~③步都要进行稳态模拟，第②、③步要进行过程的可控性和抗干扰性分析，第④步需进行动态模拟。因此，模拟是辅助化工过程设计的必备手段，通过对不同方案的模拟分析和优化比较，才能得出最优或接近最优的方案。在化工过程设计特别是复杂化工过程设计中，手工计算的模拟分析方式不但费时费力，而且已经不能满足现代化工的发展需求，随着计算机技术的发展，利用计算机辅助化工过程设计是必然的发展趋势。特别值得关注的是，日趋成熟的化工流程模拟软件技术商业化开发应用，可以使工程设计人员从烦琐的编程中解脱出来，并有效地降低了设计难度和加快了过程开发的速度。对于设计工程师来说，通用流程模拟软件是必备的过程设计工具，对于化工生产企业的技术人员来说，掌握流程模拟软件的应用对于过程操作和改造也很有用，对于学习化学工程的师生而言，掌握流程模拟软件的应用对于强化工程概念、提高对化工过程的分析能力、掌握化工过程的设计方法特别有帮助。

目前商业化的化工流程模拟软件有 Aspen Plus、Hysys、Pro/II 和 ChemCAD 等。本教材的模拟例题大部分采用 Aspen Plus 软件完成，它源于 20 世纪 70 年代后期美国能源部在麻省理工学院（MIT）组织项目而开发的第三代流程模拟软件，称为“先进过程工程系统”



(Advanced System for Process Engineering), 简称 ASPEN。1982 年 Aspen Tech 公司成立, 将该软件商品化, 称为 Aspen Plus。这一软件经过不断改进, 是全世界公认的标准大型化工模拟软件。目前, Aspen Tech 公司在中国上海有分公司。而且, Aspen Tech 公司并购了 Hysys 软件技术, 可以在 Aspen Plus 平台上调用 Hysys, 汲取 Hysys 在动态模拟和石油加工过程模拟方面之长。

最后需要说明的是: 化工流程模拟软件 Aspen Plus 中的物理量单位的符号和国际单位符号不一致, 表 1-1 给出了软件单位和国际单位的对照和换算。

表 1-1 Aspen Plus 软件单位和国际单位的对照和换算

软件单位	国际单位	换算公式
hr	h	1hr=1h
sqm	m <sup>2</sup>	1sqm=1m <sup>2</sup>
cum	m <sup>3</sup>	1cum=1m <sup>3</sup>
tonne	kg	1tonne=1000kg
in	m	1in=0.0254m
ft	m	1ft=0.3048m
mmHg	kPa	1mmHg=0.1333kPa
F	°C	$T/F=1.8t/°C+32$
lbmol	kmol	1lbmol=2.2046kmol
lb	kg	1lb=0.45359kg
Btu	kJ	1Btu=1.055kJ
kmol/hr	kmol/h	1kmol/hr=1kmol/h
atm	MPa	1atm=0.101325MPa
bar	MPa	1bar=0.1MPa
psia	MPa	1psia=0.00689475MPa
psi	MPa	1psi=0.00689475MPa
kg/hr	kg/h	1kg/hr=kg/h
cum/hr	m <sup>3</sup> /h	1cum/hr=1m <sup>3</sup> /h
MMkcal/hr	kW	1MMkcal/hr=1162.79kW
kcal/hr-sqm-K	kJ/h·m <sup>2</sup> ·k	1kcal/hr-sqm-K=4.186kJ/h·m <sup>2</sup> ·k
gal/min	m <sup>3</sup> /h	1gal/min=0.2727m <sup>3</sup> /h
cP	Pa·s	1cP=0.001Pa·s

## 2 化工流程模拟基础

### 2.1 化工单元操作原理

化工流程是由化工单元操作设备和物流连接而成的。对整个化工流程的模拟实际上就是在一定的输入条件下,按照一定的计算顺序,分别对其中的单元操作进行模拟计算。通常进行多层循环的迭代计算,直到各层循环计算均收敛,得到整个流程的模拟计算结果。因此,对单元操作的设备结构、工作原理和数学模型的掌握是进行化工流程模拟的基础;另外,在对复杂化工过程流程进行模拟之前,通常需要对其中关键单元操作和各分段流程进行模拟,计算收敛后,在此基础上对整个流程进行模拟,这样比较容易实现整个流程的计算收敛,由此也可明白对于单元操作模型的熟悉是至关重要的。

典型的化工单元操作过程有反应过程、分离过程和传热过程等。这些过程及其相应的物理设备、数学模型在化工原理和化工分离工程课程都有较为详尽的阐述,在此不赘述,后续各章的单元模拟中会对这些过程的自由度分析和数学模型作简要介绍。

### 2.2 相平衡理论

#### 2.2.1 相平衡概念

相平衡是指多相组成的系统在宏观上保持不变的状态,即体系的宏观性质不随时间发生改变,这说明引起变化的势位都达到了平衡。比如由气相和液相组成的孤立系统长时间共存后,达到一种体系内没有任何变化趋势的状态,此时体系的温度、压力和相组成均保持不变,由此称体系处于气-液平衡状态。从微观上来看,平衡状态并不是静止不变的状态,由于分子永不停歇的运动,相界面上仍然存在各相之间的质量传递,但在相反的方向上,分子的平均通量相同,在相界面上任一组分的净传递量为零。

在工业应用中,存在液-液、液-固、气-固、气-液等多种相平衡,但是气-液两相平衡是最常见的,闪蒸器、精馏塔的模拟计算的经典方法就是基于气-液相平衡的假设。

#### 2.2.2 相平衡条件

相平衡可以用吉布斯自由能、化学势、逸度或活度等表达,对于多组分、多相系统中的任一相,总吉布斯自由能是温度 $T$ 、压力 $P$ 和每一组分的物质的量 $N_i$ 的函数,可以表达为:

$$G = G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad (2-1)$$

在相平衡时，系统的吉布斯自由能达到最小。

自由能的全微分可以表示为：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad (2-2)$$

式中， $\mu_i$  为组分  $i$  的化学势或偏摩尔吉布斯自由能。对于温度压力恒定的封闭系统，含  $c$  个组分、 $p$  相共存的系统的吉布斯自由能全微分如下：

$$dG_{\text{system}} = \sum_{p=1}^N \left[ \sum_{i=1}^c \mu_i^{(p)} dN_i^{(p)} \right]_{p,T} \quad (2-3)$$

由于任一组分  $i$  在系统中是守恒的，所以存在如下关系式：

$$dN_i^{(1)} = - \sum_{p=2}^N dN_i^{(p)} \quad (2-4)$$

将式 (2-4) 代入式 (2-3) 得到：

$$\sum_{p=2}^N \left[ \sum_{i=1}^c (\mu_i^{(p)} - \mu_i^{(1)}) dN_i^{(p)} \right] = 0 \quad (2-5)$$

由于式 (2-5) 中消除了  $dN_i^{(1)}$ ，其中的  $dN_i^{(p)}$  各项是相互独立的，这就要求  $dN_i^{(p)}$  的系数必须为 0，所以如下关系式成立：

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(N)} \quad (2-6)$$

此式表明，体系达到相平衡时，任一组分在各相中的化学势相等。

吉布斯自由能以及由此衍生的化学势（偏摩尔吉布斯自由能）是焓和熵的函数，由于焓的绝对值是不确定的，所以化学势的绝对值也不确定。而且，当压力趋近于 0 时，化学势的值趋向于负无穷。这使得化学势的值很难与其他容易测定的物理量相关联，不利于相平衡计算。1901 年，G.N.Lewis 提出的逸度概念代替化学势可以为相平衡的计算带来方便。

混合物中组分  $i$  的分逸度定义如下：

$$\bar{f}_i = c \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) \quad (2-7)$$

式中， $c$  是与温度有关的常数。当压力趋向于 0 时，化学势趋向于负无穷，而逸度趋向于 0。相平衡时任一组分在各相中的化学势相等的条件可以用逸度来等价地描述：

$$\bar{f}_i^{(1)} = \bar{f}_i^{(2)} = \bar{f}_i^{(3)} = \dots = \bar{f}_i^{(N)} \quad (2-8)$$

式 (2-6) 或式 (2-8) 成立限制了各相之间的宏观传质，即各相之间的净传质量为 0，因为任一组分在任一相中的逃逸能力是一样的。

另外，各相之间达到热平衡和机械平衡也是相平衡的必要条件，因此，如下关系式成立：

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(N)} \quad (2-9)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)} = \dots = p^{(N)} \quad (2-10)$$

式 (2-6) 或式 (2-8)、式 (2-9) 和式 (2-10) 是相平衡的充分必要条件。在逸度概念基础上定义的活度，以及引入辅助函数逸度系数和活度系数这些概念构成方便进行相平衡计算的方法基础，下面予以介绍。

### 2.2.3 相平衡计算

多组分多相系统达到相平衡时，其中任一组分在各相中的分配一般是不同的。存在于某两相中的任一组分  $i$  摩尔分率之比称作平衡比。对于气-液体系而言，平衡比称为气-液平衡常

数, 通常用  $K$  表示:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2-11)$$

对于液-液体系而言, 平衡比称为分配系数:

$$K_{D_i} = \frac{x_i^{(1)}}{x_i^{(2)}} \quad (2-12)$$

在多组分多相混合物的分离过程中, 两种组分平衡比的比值称为分离因子, 对于气-液混合物, 分离因子通常称作相对挥发度, 定义如下:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2-13)$$

对于液-液混合物, 分离因子通常称作相对选择性, 定义如下:

$$\beta_{ij} = \frac{K_{D_i}}{K_{D_j}} \quad (2-14)$$

下面先介绍通过逸度对活度的定义, 再引入逸度系数、活度系数的概念和用这些概念计算气-液平衡常数的方程。

在一定温度下, 定义任一组分  $i$  的分逸度与其标准状态的逸度的比为该组分的活度, 如果选择该组分纯物质为标准状态 (要求其温度和相态与所研究的混合物的相同), 则活度可以表达为:

$$\alpha_i = \frac{\bar{f}_i}{f_i^0} \quad (2-15)$$

式中,  $f_i^0$  为组分  $i$  的标准状态的逸度。体系处于相平衡状态时, 各相的  $f_i^0$  是相等的, 因此该式与式 (2-8) 联立可以得到以下用活度表示的相平衡条件:

$$\alpha_i^{(1)} = \alpha_i^{(2)} = \alpha_i^{(3)} = \dots = \alpha_i^{(N)} \quad (2-16)$$

理想溶液中某组分的活度就等于它在该相中的摩尔分率。

逸度与压力的关系密切, 对于理想气体混合物, 组分的分逸度就等于其分压, 对于纯组理想气体, 分逸度就是纯组分的逸度, 等于它的压力。对于纯物质而言, 分逸度系数分别定义如下:

$$\phi_i = \frac{f_i}{p} \quad (2-17)$$

显然, 对于理想气体, 任何组分的逸度系数为 1。对于气相和液相混合物, 任一组分的分逸度分别定义如下:

$$\bar{\phi}_{iV} = \frac{\bar{f}_{iV}}{y_i p} \quad (2-18)$$

$$\bar{\phi}_{iL} = \frac{\bar{f}_{iL}}{x_i p} \quad (2-19)$$

式 (2-18) 气相分逸度系数反映了实际气体对理想气体行为的偏离, 式 (2-19) 液相分逸度系数反映了实际溶液对于理想溶液性质的偏离。

活度系数定义如下:

$$\gamma_{iV} = \frac{\alpha_{iV}}{y_i} \quad (2-20)$$

$$\gamma_{iL} = \frac{\alpha_{iL}}{x_i} \quad (2-21)$$

活度是通过逸度定义的，显然，上述活度系数也分别反映了实际气体对理想气体的偏离和实际液体溶液对理想溶液的偏离。

根据相平衡条件和逸度、活度、逸度系数和活度系数及相平衡常数的定义，就可以写出计算相平衡常数的方程。

对于气-液平衡，任一组分的气相分逸度等于其液相分逸度，即：

$$\bar{f}_{iV} = \bar{f}_{iL} \quad (2-22)$$

由式 (2-18) 和式 (2-19) 得到：

$$\bar{f}_{iV} = \bar{\phi}_{iV} y_i P \quad (2-23)$$

$$\bar{f}_{iL} = \bar{\phi}_{iL} x_i P \quad (2-24)$$

由式 (2-15) 和式 (2-21) 可得：

$$\bar{f}_{iL} = \gamma_{iL} x_i f_{iL}^0 \quad (2-25)$$

由式 (2-11)、式 (2-22) ~ 式 (2-24) 可以得到状态方程形式气-液平衡常数计算式：

$$K_i = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}} \quad (2-26)$$

由式 (2-11)、式 (2-19)、式 (2-22)、式 (2-23) 和式 (2-25) 可以得到用活度系数表示的气-液平衡常数计算式：

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} f_{iL}^0}{\bar{\phi}_{iV} P} = \frac{\gamma_{iL} \phi_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}} \quad (2-27)$$

此外，对理想物系（气相为理想气体，液相为理想液体溶液），拉乌尔定律成立，即： $py_i = p_i^s x_i$ ，则气-液平衡常数简化为：

$$K_i = \frac{p_i^s}{P} \quad (2-28)$$

若拉乌尔定律的理想液体溶液的假设放松为非理想溶液，即  $py_i = p_i^s \gamma_i x_i$ ，则气-液平衡常数为：

$$K_i = \frac{\gamma_i p_i^s}{P} \quad (2-29)$$

对于临界温度低于体系温度的轻质气体，由亨利定律  $py_i = H_i x_i$  可以方便地得到气-液平衡常数的计算方程：

$$K_i = \frac{H_i}{P} \quad (2-30)$$

## 2.3 物性模型

### 2.3.1 剩余性质和过量性质

在化工流程模拟计算中，通常要计算物流的焓、熵、相平衡常数等热力学函数，实现这些计算的基础是化工热力学的剩余性质、过量性质以及状态方程模型和活度系数模型，下面作简要回顾。



理想物系热力学函数是比较容易计算的,有直接的计算公式。非理想物系热力学函数计算没有直接的计算公式。为了计算非理想物性的热力学函数,化工热力学上提出了剩余性质和过量性质的概念。剩余性质是实际气体热力学函数与该气体等温等压下视为理想气体时的相应热力学函数的差值。剩余性质如剩余吉布斯自由能、剩余焓,剩余熵等都可以根据流体的  $p$ - $V$ - $T$  实验数据获得数值解,或利用状态方程获得解析解。过量性质是实际液体溶液热力学函数与该液体等温等压下视为理想溶液时的相应热力学函数的差值。其中过量吉布斯自由能是非常有用的一个过量性质。化工热力学上过量吉布斯自由能与活度系数的关联式如下:

$$\frac{-\bar{g}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(N_i g_j^E / RT)}{\partial N_i} \right]_{p,T,N_i} = \frac{g_j^E}{RT} - \sum_k x_k \left[ \frac{\partial(g_j^E / RT)}{\partial x_k} \right]_{p,T,x_r} \quad (2-31)$$

式中,  $g_i^E$ 、 $\bar{g}_i^E$  分别为纯组分  $i$  的过量吉布斯自由能和组分  $i$  的分过量吉布斯自由能。并且  $j \neq i, r \neq k, k \neq i, r \neq i$ 。

通过这个关联式和不同的活度系数模型,就可以求解液体组分的活度系数,从而可以求解气-液平衡常数及其他的热力学函数。

### 2.3.2 状态方程模型

#### (1) 理想气体状态方程

最简单的状态方程是理想气体状态方程,它是在假定气体分子本身的体积与其所占据的空间体积相比忽略不计并且分子间不存在相互作用力的条件下得出的,因此,只有低压高温气体行为接近理想气体的假定,理想气体状态方程如下:

$$p = \frac{RT}{v} \quad (2-32)$$

式中,  $v$  为气体的摩尔体积。

#### (2) 范德华方程

Vander Waals (范德华) 对理想气体状态方程进行修正,提出如下所示的范德华方程:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-33)$$

$\frac{a}{v^2}$  项用于修正分子间吸引力对气体压力的影响,该项修正值随着摩尔体积和分子间距离的增大而下降;分子本身具有体积使得分子可以自由运动的空间体积小于摩尔体积,因此需从摩尔体积中扣除某一体积值  $b$ ,  $b$  值大致等于该物质液体或固体的摩尔体积(固态或液态是分子紧密排列)。 $a$ 、 $b$  参数值是由物质种类决定的。范德华方程是第一个提出的可用于描述实际气体的状态方程,也可用于液相。但是范德华方程的应用范围很窄,工程计算较少应用,但是它的开创意义非常重要,此后出现了  $R$ - $K$ 、 $S$ - $R$ - $K$ 、 $p$ - $R$  等应用范围更广、精度更好的方程,1930年 Vander Waals 获得诺贝尔奖。

#### (3) 普遍化方程

范德华方程的应用范围很窄,但是它表明,不同的物质在相同的对比温度和对比压力下,就有相同的对比摩尔体积,这个发现称为对比状态原理,由此可以得到普遍化的状态方程:

$$p = \frac{ZRT}{v} \quad (2-34)$$

式中,  $Z$  为压缩因子,它是对比温度、对比压力和临界压缩因子(或偏心因子)的函数,

即:

$$Z = Z\{p_r, T_r, Z_c(\omega)\} \quad (2-35)$$

参数偏心因子反映了分子结构的差异, 它由物质的蒸气压和临界压力定义如下:

$$\omega = [-\lg(\frac{p^s}{p_c})_{T_r=0.7}] - 1 \quad (2-36)$$

该定义导致对称分子的偏心因子为 0, 如甲烷; 甲苯的偏心因子为 0.263; 正十二烷的偏心因子为 0.489。

#### (4) R-K 方程

1949 年, Redlich 和 Kwong 提出了一个类似于范德华方程的两参数状态方程:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + bv} \quad (2-37)$$

式中,  $a = 0.42748R^2T_c^{2.5} / (p_cT_c^{0.5})$ ;  $b = 0.08664RT_c / p_c$ ;  $T_c$ 、 $p_c$  分别为物质的临界温度和临界压力。

与范德华方程相比, R-K 方程精度有很大提高, 也可近似描述液相。当 R-K 方程应用于混合物时, 需要用混合物各组分纯物质的参数  $a$  和  $b$  来计算得到用于混合物的参数  $a$  和  $b$ , 这种计算方法叫做混合规则。对于一个含有  $c$  个组分的气体混合物, 可采用如下混合规则:

$$a = \sum_{i=1}^c \left[ \sum_{j=1}^c y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} \right] \quad (2-38)$$

$$b = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (2-39)$$

#### (5) R-K-S 方程

Soave 对 R-K 方程进行改进后称作 R-K-S (或 S-R-K) 方程。改进后的方程对烃类和轻质气体混合物的计算更加精确。R-K-S 方程中的参数  $a$  中引入了偏心因子以提高对烃类蒸气压的拟合效果, 大大提高了对液相的预测能力。R-K-S 方程和参数表达式如下所示:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + bv} \quad (2-40)$$

式中,  $b = 0.08664RT_c / p_c$ ;  $a = 0.42748R^2T_c^2 [1 + f_\omega(1 - T_r^{0.5})]^2 p_c$ ;  $f_\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$ 。

#### (6) p-R 方程

Peng 和 Robinson 对 R-K 方程和 S-R-K 方程进一步改进, 提出如下的 p-R 方程:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2-41)$$

式中,  $b = 0.07780RT_c / p_c$ ;  $a = 0.45724R^2T_c^2 [1 + f_\omega(1 - T_r^{0.5})]^2 p_c$ ;  $f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$ 。  
p-R 方程提高了对临界区域实验数据和液体摩尔体积的预测精度。p-R 方程和 R-K-S 方程被广泛地应用于过程模拟计算, 当应用于烃类和轻质气体的混合物时, 计算参数  $b$  的混合规则仍是式 (2-39), 计算参数的  $a$  混合规则在式 (2-38) 的基础上引入二元交互作用参数  $k_{ij}$ , 计算式如下:

$$a = \sum_{i=1}^c \left[ \sum_{j=1}^c y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (2-42)$$

$k_{ij}$  由物质的实验数据反算得到, p-R 方程和 R-K-S 方程计算各种物系的  $k_{ij}$  可以查阅相关文献, 在化工流程模拟软件 Aspen Plus 中, 二元交互作用参数  $k_{ij}$  已经存在于软件数据库中,



应用时打开调用即可。通过实验数据的反算表明，如果提高二元交互作用参数  $k_{ij}$  到接近 0.5， $p$ - $R$  方程和  $R$ - $K$ - $S$  方程可以近似用于描述含有极性组分的混合物，但是应用于含有极性组分的混合物，最好采用 Wong 和 Sandler 的混合规则，该混合规则使立方型状态方程和活度系数模型方程预测领域靠近了，具体请参看相关文献，在此不赘述。

### (7) 维里方程

维里方程可从统计力学推导出来，具有坚实理论基础，维里方程如下所示：

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (2-43)$$

式中， $Z$  为压缩因子； $B$  为第一维里系数； $C$  为第二维里系数…… $B$ 、 $C$ ……的值与温度物质本性有关； $\frac{B}{v}$  反映了两分子之间相互作用； $\frac{C}{v^2}$  反映了三分子之间的相互作用……以此类推， $v$  为摩尔体积。通常在  $T < T_c$ 、 $p < 1.5\text{MPa}$  条件下，维里方程两项截断式用于气体计算已足够准确。维里方程可用于极性和非极性物质。

$B$ - $W$ - $R$  和  $L$ - $K$ - $p$  是两个修正的维里方程， $BWR$  方程参数多（至少 8 个），只用于极低温纯物质； $L$ - $K$ - $p$  可以适用于很宽的温度和压力范围的烃类或烃类和轻质气体混合物，也可以描述液相。

## 2.3.3 活度系数模型

### (1) Wohl (伍尔) 型方程

Wohl 型方程是在正规溶液的假设基础上推导得到的（所谓正规溶液就是指过量焓为零的溶液，也就是这种溶液在混合时与理想溶液在混合时的焓变相同。由于焓是分子无序程度的函数，如果焓变与理想溶液相同就说明这种溶液是“规则的”，因此叫做“正规溶液”或“规则溶液”），包括 Margules（马居士）方程和 Van Laar（范拉）方程、Wohl 型方程的两组分过量吉布斯自由能模型和由此得到的活度系数模型方程如表 2-1 所示。

表 2-1 Wohl 型方程的过量吉布斯自由能模型和活度系数模型方程

方程名称	过量吉布斯自由能 $G^E$ 模型	活度系数模型方程
Margules (两尾标)	$G^E = Ax_1x_2$	$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$
Margules (三尾标)	$G^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
Margules (四尾标)	$G^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 - 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$
Van Laar	$G^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1\left(\frac{A}{B}\right) + x_2}$	$RT \ln \gamma_1 = A\left(1 + \frac{A}{B} \times \frac{x_1}{x_2}\right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = B\left(1 + \frac{B}{A} \times \frac{x_2}{x_1}\right)^{-2}$

应用 Wohl 型方程计算较为简单，但对于非理想性程度高（含有强极性组分）的物系不适用。



## (2) 局部组成型方程

局部组成型方程包括 Wilson (威尔逊) 方程、NRTL (非随机双流体) 方程、UNIQUAC (通用似化学理论) 和 UNIFAC (普遍功能活度系数)。这些方程建立的共同基础是混合物微观组成与其宏观组成是不同的, 局部组成的不同是由于分子性质的不同以及分子之间的相互作用力不同造成的, 所以一般来说, 某一个分子周围局部其他分子的排列并不是随机的、任意的。

1964 年, Wilson 提出了如下二元溶液过量吉布斯自由能的关联式:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1) \quad (2-44)$$

由此推导的活度系数方程为:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2-45)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2-46)$$

Wilson 方程中两个可调参数计算式如下:

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (2-47)$$

$$A_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (2-48)$$

式中,  $v_i$  为相应组分纯物质的液相摩尔体积;  $\lambda_{ij}$  为组分之间的相互作用能。

多元组分混合物溶液的 Wilson 方程的过量吉布斯自由能表达式如下:

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^m x_i \ln \left( \sum_{j=1}^m x_j A_{ij} \right) \quad (2-49)$$

其中有:

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (2-50)$$

$$A_{ji} = \frac{v_i}{v_j} \exp\left(-\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT}\right) \quad (2-51)$$

任一组分  $k$  的活度系数:

$$\ln \gamma_k = -\ln \left( \sum_{j=1}^m x_j A_{kj} \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i A_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j A_{ij}} \quad (2-52)$$

Wilson 方程可用于极性物系, 特别适用于极性组分在非极性溶剂中的溶液, 而前述 Wohl 型方程通常不适合此类溶液的计算, 但要注意, Wilson 方程适用于完全互溶的溶液, 或虽然所研究溶液可能形成部分互溶体系, 但对于此溶液仅存在一个液相区的极限区域也是可以用 Wilson 方程描述的, 但 Wilson 方程不能预测有限互溶性。

1968 年, Renon 基于局部组成的概念和双流体理论, 提出了二元过量吉布斯自由能模型并给出了计算活度系数的 NRTL 方程。

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2-53)$$