

化工部上海化工研究院
科研报告论文选

(1985年)

化工部上海化工研究院

前 言

一九八五年度《化工部上海化工研究院科研报告论文选》现已编辑出版，至此已有三个年度的论文选和读者见面了。我院出版论文选的宗旨是介绍和交流我院取得的科研成果，使之推广应用，为我国的化学工业添砖加瓦。

综观三年的论文报告，可以了解到我院近期的科研动态、专业方向和技术学术水平。我院是一个以研究化学肥料（包括肥效和环保）为主，兼有有机合成、高分子材料、新型材料、稳定性同位素、化工机械、化学工程、仪表自动化、辐射化学、低温技术、物化测试和计算机应用等专业的综合性研究院。具有基础研究、中间试验、工程放大和设计、设备加工安装、成套技术开发能力。

在“六五”期间我院承担了九项国家攻关课题，经过努力都按合同要求胜利完成。这些课题是：二水物湿法磷酸浓缩、磷酸一铵、高浓度复混肥二次加工、尿素—磷铵—氯化钾、滇池地区磷矿资源酸法加工评价、青海察尔汗湖盐田光卤石冷分解热溶结晶法制氯化钾、大型氨厂计算机分级控制、稳定性同位素 ^{15}N 标记化合物合成、PVC改性用EVA等，其中有些课题已经在工业上推广应用。

一九八五年是我院实行科研体制改革试点的第二年，也是取得重大成果较多的一年。通过部级以上鉴定的重大课题有： CO_2 发生车、气相法高密度聚乙烯中试、PVC改性用EVA、滇池地区磷矿资源酸法加工评价、碱吸收法处理硝酸尾气 NO_x ，大型氨厂计算机分级控制。同年获国家技术进步三等奖一项——水平真空带式过沪机，获上海市技术进步三等奖一项——乙烯二聚制丁烯-1。获化工部科技成果奖三项，B-107变换催化剂，二等奖；技术经济评价方法，三等奖；农用碳酸氢铵国家标准，二等奖。

收入一九八五年科研报告论文选共39篇，有些重大成果，因时间关系尚未收入，将在一九八六年论文选发表。

一九八六年正值我院建院三十周年，为回顾三十年来的成就，即将出版建院以来的重要科研成果和论文的摘要汇编，以饕读者。

本论文选由院总工程师室主编、院情报室编辑出版。

化工部上海化工研究院

1986年3月

目 录

化学肥料

| | |
|------------------------------------|--------|
| CO-CH ₃ OH体系气液平衡研究 | (1) |
| 水煤浆沉降稳定性评价研究 | (15) |
| 煤粉颗粒度分布对水煤浆流变特性的影响 | (23) |
| 饲料磷酸钙新技术的开发研究 | (30) |
| 高炉法钙镁磷肥生产能耗分析 | (37) |
| 脱水明矾石还原过程动力学的研究 | (45) |
| 氯化钾结晶动力学研究(五)——细晶溶解对结晶粒度分布(CSD)的影响 | (54) |
| 氯化钾结晶动力学研究(六)——氯化钾结晶动力学普遍方程 | (63) |
| 氯化钾、硫酸铵转化制硫酸钾铵和氯化钾铵 | (72) |
| 高岭土制洗用分子筛 | (79) |
| 大量磷存在时钾的火焰光度测定法 | (85) |
| 水稻、小麦、油菜氮磷钾适宜用量和配比 | (89) |

有机及新型材料

| | |
|--------------------------------------|---------|
| 气相法氧化铬催化剂制高密度聚乙烯 | (98) |
| 一步法制二甲基十二烷基胺 | (109) |
| 乙烯与氯代烷基铝常压合成高碳偶数直链伯醇新工艺流程的研究 | (116) |
| PVC改性用EVA研制 | (125) |
| 热导色谱法测定水中 ¹⁸ O | (131) |
| 碳-13浓缩及级联的流量研究 | (136) |
| L-色氨酸- α - ¹⁵ N的研制 | (143) |
| 氢能在汽车上的应用 | (149) |
| 弛放气提氩工艺精馏塔数学模型及计算 | (153) |

化工设备、仪表及自动化

| | |
|----------------------|---------|
| 磷酸计量泵 | (167) |
| 挠性叶轮泵压力计算公式及其验证 | (173) |
| 果树液氨直接施肥技术及设备的研究 | (180) |
| 静态混合器在层流和过渡流区的强化传热效果 | (184) |

| | |
|------------------------|---------|
| 大型合成氨装置关键参数的计算机控制····· | (190) |
| 水碳比值自动控制系统的进展····· | (195) |
| 无轴承涡轮流量计····· | (201) |
| 工业色谱仪数据处理装置····· | (208) |

工程开发

| | |
|--------------------------------|---------|
| 技术经济评价中的投资估算方法····· | (213) |
| 建立硫化罐内胶鞋温度的数学模型····· | (222) |
| 6000吨/年丙烯腈内旋风分离器系统开发及热态应用····· | (227) |
| 横向流动过滤特性的研究及其工业应用····· | (236) |

研究生论文

| | |
|--|---------|
| 高压低温甲醇洗吸收塔数学模型的研究····· | (241) |
| 合成氨低变气CO选择氧化催化剂的还原过程研究····· | (251) |
| $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度及热力学模型的研究····· | (257) |
| $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在磷酸和硫酸水溶液中的结晶动力学研究····· | (266) |
| 磷酸二氢钾盐析结晶动力学的研究····· | (272) |
| 化工流程模拟中联立模块求解策略的研究····· | (279) |

化学肥料

CO—CH₃OH体系气液平衡研究

执笔 沈华民 专题组长 沈华民

(氮肥室甲醇相平衡组)

摘要 鉴于CO—CH₃OH体系气液平衡文献数据的匮乏,本工作用静态等温法系统地测定了温度范围在-15~-60℃、压力范围在10~80kg/cm²条件下CO—CH₃OH二元系气液平衡数据。描述本体系的热力学模型为SRK—Wilson方程,计算值与实验值平均相对误差(AAD)为1.23%。本文求得的最佳模型参数值为工程设计提供了重要的基础数据。

一、前言

世界上广泛采用的低温甲醇净化(RecTisol)技术,对于脱除以煤和重油所制合成氨原料气中的酸性气体具有明显的优越性^[1]。

七十年代末,我国从联邦德国、日本引进了四套年产三十万吨合成氨装置,均采用低温甲醇净化工艺。

为掌握消化引进的RecTisol净化技术,1980年以来,化工部下达我院的“低温甲醇相平衡研究”的任务,已先后完成了CO₂—CH₃OH、H₂—CH₃OH、H₂—CO₂—CH₃OH、H₂—H₂S体系气液平衡研究^[7-10]等课题。本研究是上述一系列研究的继续,对于合成氨流程二级甲醇洗工艺,CO—CH₃OH体系也是非常重要的体系。

随着国民经济的发展,国家科委拟在“七五”计划期间建立一套规模为年产三十万吨甲醇装置,并已列入国家攻关项目。其中CO—CH₃OH体系的气液平衡研究是合成甲醇Rectisol工艺的重要体系之一,它直接关系到该流程中原料气CO在溶剂中的溶解损失和溶剂循环量以及气体再生量等技经指标。

CO—CH₃OH体系气液平衡文献数据甚少,虽收集到一些曲线形式的溶解度数据及少量实验数据,但范围与合成甲醇RecTisol有一定差别。

属冷甲醇净化范围的CO—CH₃OH体系只有T_{AKЕУСКИ}^[2]发表了3个实验数据[t = 0~-50℃, P = 50巴(5 × 10⁶N/m²)]。

鉴于缺少高压低温范围的CO—CH₃OH体系气液平衡数据,为了满足工程设计及热力学关联计算,必须以实验为基础,测定一套完整的CO—CH₃OH体系气液平衡数据,并建立一个能精确地描述该体系气液平衡关系的热力学模型,为工程设计和CO—CH₃OH及有关多元体系的气液平衡计算奠定基础。

二、实 验

(1) 实验方法:

CO—CH₃OH体系气液平衡实验仍继续沿用静态等温法测定实验数据,即在等温条件下测定气液平衡数据,得等温线。

(2) 原料:

CO (纯度≥99.5%)——上分二厂产品。

无水甲醇 (A.R.)——北京化工厂。

(3) 实验装置 (见图 1):

本装置以2F—6.5复叠式冷冻机组 (型号D—8—0.4) 作冷源,制冷剂为F₂₂及F₁₃, 双级制冷,制冷量为16747KJ/h;制冷浴温度最低可达-78℃;工作浴最低温度 (即最低试验温度) 为-60℃;冷载体使用乙醇。

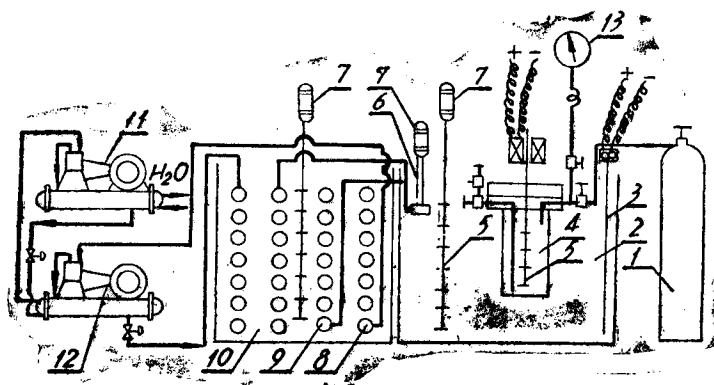


图 1 静态法气液平衡测试流程示意图

1. 钢瓶 2. 低温工作浴 3. 标准铂电阻温度计 4. 高压釜 5. 搅拌器 6. 低温液泵 7. 电动机
8. 冷交换器(F₁₃) 9. 冷交换器(酒精) 10. 制冷浴 11. F₂₂压缩机 12. F₁₃压缩机 13. 精密压力表

制冷浴内设置两组盘管,一组作为制冷剂 F₁₃ 在浴内蒸发制冷之用;另一组作为工作浴冷载体传递冷量之用。工作浴内设置一冷载体循环泵,以间接换热形式从制冷浴取得冷量来维持工作浴的低温。

气液平衡测试设备用18—8不锈钢高压釜,容积0.65升,最高试验压力可达300kgf/cm² (2.94×10⁷N/m²)。釜内用上下跳动式电磁搅拌装置搅拌物料,以加速平衡的到达。

温度的测量是采用经上海计量局校正过的双支铂电阻温度计,由QJ—49型电桥量测记录;平衡温度采用7151—DM型控温仪控制,控温精度为±0.3℃。

平衡压力的测量使用0.4级标准波登管压力表,经0.05级精密活塞式压力计校正。

(4) 实验步骤:

首先将清洁干燥过的高压釜用真空泵排除釜内残留空气 (真空度~760mmHg), 然后

向釜内注入 300ml AR 无水甲醇，接着在搅拌下向釜内充入高纯 CO 气体至试验压力附近，再将高压釜置入工作浴内，待温度达试验温度时，再在搅拌下补充 CO 气体至试验压力，维持恒温、恒压，并不断搅拌釜内物料，平衡时间达 2~4 小时，即可取样分析。

(5) 取样及分析:

(i) 取样: 采用直接减压法取样。

(ii) 气相分析: 色谱定量，分析平衡气相中的 CH₃OH 量，CO 采用差减法。气相分析仪为 102G 型的气相色谱仪，色谱担体为 Porapak QS，以热导检测器进行测定。

(iii) 液相分析: 气液分离法定量，由高压釜减压排出之液相样品分离为液相和气相，液体甲醇收集在特制的气液分离瓶内。该瓶在取样前先放置 20ml 封闭液 (~20% Na₂SO₄ + 5% H₂SO₄ 水溶液)，本封闭液的使用是为了降低 CO 溶解在甲醇中的量。封闭液的加入也稀释了液体 CH₃OH，从而减少了 CH₃OH 的挥发量。

取液相后，分离瓶液相称重，释放气之相量测体积，释放气中极少残留甲醇量由色谱法定量 (方法同气相分析)。

(6) CO 溶解度 (X_{CO}) 计算:

$$V_o \left(V - \frac{W}{D} - V_{M_o} \right) \times \frac{P_{\text{气压}}}{760} \times \frac{273.16}{273.16 + t_{H_2O}}$$

$$V_{M_o} = \left(V - \frac{W}{D} \right) \times \frac{h_2}{h_1} \times \frac{P_i^*}{P_{\text{气压}} + P_{H_o}}$$

$$X_{CO} = \frac{V_o/22400}{V_o/22400 + W/32.04 + \frac{V_{M_o}}{22470} \times \frac{273.16}{273.16 + t_{H_2O}} \times \frac{P_{\text{气压}}}{760}}$$

式中:

X_{CO}——CO 在甲醇中溶解度 (分子分率);

V_o——标准状态下 CO 体积 (ml);

V_{M_o}——释放气中甲醇量 (ml);

V——量气管体积读数 (ml);

W——液体甲醇量 (g);

D——室温下甲醇比重 (g/ml);

P_{气压}——气压计读数 (mmHg);

t_{H₂O}——量气管水夹套温度 (°C);

P_i^{*}——室温下，甲醇饱和蒸汽压 (mmHg);

P_{H_o}——标准甲醇蒸汽发生器差压 (mmHg);

h₂, h₁——分别为液相释放气中甲醇峰高及标准甲醇蒸汽峰高 (mm);

(7) 实验数据:

根据合成甲醇低温甲醇净化工艺要求，本研究在压力 P = 10~80 kgf/cm² (表) (9.8 × 10⁵~7.84 × 10⁶ N/m²) (表)、温度 t = -15~-60 °C 范围内测定了一套完整的 CO—CH₃OH 体系气液平衡数据。

本研究范围，气相分析中甲醇含量均为零，即 Y_{CO} = 1。

三、热力学模型

(1) 基本热力学关联式:

对于CO(1)—CH₃OH(2)二元系, 恒温恒压处于气液平衡状态时, 每个组分在气液两相中的逸度必须相等:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (1)$$

用逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 使气相逸度与系统压力及气相分子分率关联起来:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\varphi}_i Y_i P \quad (2)$$

用活度系数 γ_i 使液相逸度与液体中的标准态活度和液相分子分率关联起来:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i X_i f_i^0 \quad (3)$$

由于本模型的实验温度范围在-60℃~-15℃, 甲醇在此温度区间以液体存在, 而CO在此温度范围并不能作为纯液体而存在, 因此选择了两种不同的标准态^[11]。一种是可凝性物质甲醇的标准态; 另一种是不凝性物质CO的标准态。我们取基准态压力 $P^0 = 0$ 。

对于甲醇标准态逸度 $f_2^{0(P^0)}$: 甲醇纯液体在系统温度下、零压时的逸度,

$$f_2 = P_2^s \varphi_2^s \exp \int_{P_2^s}^0 \bar{V}_2^L / RT dp \quad (4)$$

对于CO标准态逸度 $f_1^{0(P^0)}$: 选择系统温度下、零压时的亨利常数

$$H_{1,2}^{P^0} = H_{1,2}^{P_2^s} \exp \int_{P_2^s}^0 \bar{V}_{1,2}^\infty / RT dp \quad (5)$$

根据不对称规则使活度系数归一化。

溶剂CH₃OH(2): 当 $X_2 \rightarrow 1$ 时, $\gamma_2^{P^0} \rightarrow 1$

溶质CO(1): 当 $X_1 \rightarrow 0$ 时, $\gamma_1^{*P^0} \rightarrow 1$

$$\text{则: } H_{i,j}^{P^0} = \lim_{x_j \rightarrow 1} f_i^L / x_i$$

根据热力学原理, 联合(2)、(3)、(4)、(5)式, 可得基本热力学关联式如下:

$$\text{CO(1): } \hat{\varphi}_1 Y_1 P = \gamma_1^{*P^0} \cdot X_1 \cdot H_{1,2}^{P^0} \exp \int_0^P \bar{V}_{1,2}^\infty / RT dp \quad (6)$$

$$\text{CH}_3\text{OH(2): } \hat{\varphi}_2 Y_2 P = \gamma_2^{P^0} \cdot X_2 \cdot P_2^s \varphi_2^s \exp \int_{P_2^s}^P \bar{V}_2^L / RT dp \quad (7)$$

(2) 活度系数的计算——Wilson方程^[12]

对于高压低温下的CO—CH₃OH体系之液相属非理想的溶液。从热力学角度分析, 非理想溶液的Gibbs过量自由能不等于零, $G^E \neq 0$ 。

目前有多种非理想溶液的活度系数方程, 如Van Laa, Marglues, Wilson等均属半经验半理论性质的模型方程。

本体系选用 Wilson 方程以表征溶液的非理想性，除了考虑工作的系统性和连续性因素外，还有如下原因：

① Wilson 方程对于醇类体系（本体系的关键组分是强极性物质甲醇）具有良好的适应性。

② Wilson 方程只要少量可调参数即可较准确地关联数据。

③ 可由二元系求得之参数，用以较准确地推算多元系。

Wilson 方程是 1964 年 Wilson 从局部分子组成概念出发导得的半经验半理论方程；

据 Guggenheim 溶液拟晶格理论，得到溶液 Gibbs 过量自由能的普遍方程（以二元为例）：

$$\frac{G^E}{RT} = X_1 \ln \frac{R_1}{R_1 X_1 + R_2 X_2} + X_2 \ln \frac{R_2}{R_1 X_1 + R_2 X_2} + \frac{(R_1 X_1)(R_2 X_2)}{R_1 X_1 + R_2 X_2} \frac{\mu_{12}}{RT} \quad (8)$$

Wilson 假定：(i) $h^E = 0$ （无热溶液理论），即 $\mu_{12} = 0$ ，则上式成

$$\frac{G^E}{RT} = X_1 \ln \frac{R_1}{R_1 X_1 + R_2 X_2} + X_2 \ln \frac{R_2}{R_1 X_1 + R_2 X_2} \quad (9)$$

(ii) 考虑到分子分布的有规性，引入 Boltzmann 因子：

$$\frac{R_1}{R_2} \cong \frac{V_1}{V_2} \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT] = \Lambda_{21} \quad (10)$$

$$\frac{R_2}{R_1} \cong \frac{V_2}{V_1} \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT] = \Lambda_{12} \quad (11)$$

式中： R_1, R_2 ——局部体积分率

V_1, V_2 ——组分 1, 2 分子分率

$\lambda_{11}, \lambda_{22}$ ——组分 1 或 2 同分子相互作用能

λ_{12} ——组分 1 和 2 分子间互相作用能

$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$ ——Wilson 参数。

将 $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$ 代入 (9) 得：

$$\frac{G^E}{RT} = -X_1 \ln (X_1 + \Lambda_{12} X_2) - X_2 \ln (\Lambda_{21} X_1 + X_2) \quad (12)$$

对于多元体系，则 Q 函数成：

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{j=1}^N X_j \ln \left[\sum_{i=1}^N X_i \Lambda_{ij} \right] \quad (13)$$

$$\text{式中：} \Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT] \quad (14)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_i}{V_j} \exp[-(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})/RT] \quad (15)$$

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

一般地： $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}, \Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$

由热力学得知：

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n_T G^E}{RT} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \frac{\partial}{\partial X_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{T, P, x_j \neq i} \quad (16)$$

$$(13) \text{代入}(16) \text{得: } \ln \gamma_i = -\ln \left[\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{ij} \right] + 1 - \frac{\sum_{k=1}^N X_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{kj}} \quad (17)$$

对于二元系:

$$\ln \gamma_1 = -\ln (X_1 + \Lambda_{12} X_2) + X_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} X_1 + X_2} \right] \quad (18)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (X_2 + \Lambda_{21} X_1) - X_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} X_1 + X_2} \right] \quad (19)$$

对于有超临界组分的体系, 由于 $\Lambda_{ij} \gg \Lambda_{ji}$, 且 $\Lambda_{ji} \approx 0$, Prausnitz 建议^[11]使用单参数 Wilson 方程, 故(17)式成为:

$$\ln \gamma_i = -\ln \left[\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{ij} \right] + 1 - \frac{X_i}{\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{kj}} \quad (20)$$

O'Connell^[12]由热力学原理, 求得了对称归一化与不对称归一化活度系数之间的关系为:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \lim_{x_i \rightarrow 0} \ln \gamma_i \quad (21)$$

$$(20) \text{式求极限, 得: } \lim_{x_i \rightarrow 0} \ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j \neq i}^N X_j \Lambda_{ij} \quad (22)$$

(22)及(20)代入(21)得超临界组分的计算公式为:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \frac{\sum_{j \neq i}^N X_j \Lambda_{ij}}{\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{ij}} - \frac{X_i}{\sum_{j=1}^N X_j \Lambda_{kj}} \quad (23)$$

由上述, 对于CO(1)—CH₃OH(2)二元体系, 活度系数表达式如下:

$$\text{CO}(1) \langle \text{方程}(23) \rangle: \ln \gamma_1^* = \ln \frac{X_2 \Lambda_{12}}{X_1 + X_2 \Lambda_{12}} - \frac{X_1}{X_1 + X_2 \Lambda_{12}} \quad (24)$$

$$\text{CH}_3\text{OH}(2) \langle \text{方程}(19) \rangle: \ln \gamma_2 = -\ln X_2 - \frac{X_1 \Lambda_{12}}{X_1 + X_2 \Lambda_{12}} \quad (25)$$

(3) 逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 的计算——SRK 方程^[13]

对于高压低温下的CO—CH₃OH体系之气相, 属于非理想气体, 而逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 是表征气相非理想性的主要参数, 从热力学原理导得逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 与P、V、T及Y_i间的关系式为:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (26)$$

选用不同的状态方程, 可得到各种逸度系数的计算式。

本体系之气相状态方程, 继续选用SRK方程^[14], 处理气相的非理想性, 求取 $\hat{\varphi}_i$ 。

$$\text{原型SRK方程如下: } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (27)$$

$$\text{由于 } Z = \frac{PV}{RT} \text{ 则(27)式成: } Z = \frac{V}{V-b} - \frac{\alpha a}{RT(V+b)} \quad (28)$$

对于纯组分:

$$a_i = 0.42747R^2T_{ci}^2/P_{ci} \quad (29)$$

$$b_i = 0.08664RT_{ci}/P_{ci} \quad (30)$$

$$\alpha_i = [1 + S_i(1 - Tr_i^{0.6})]^2 \quad (31)$$

$$S_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (32)$$

对于混合物, 使用如下混合规则:

$$\alpha a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \alpha_{ij} a_{ij} \quad (33)$$

$$b = \sum_{i=1}^N y_i b_i \quad (34)$$

$$\alpha_{ij} a_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j a_i a_j} (1 - K_{ij}) \quad (35)$$

K_{ij} 为气相中*i*, *j*组分间相互作用参数。在本研究体系范围, 气相中 $CO \approx 1$, 故 $K_{ij} = 0$ 。

将(27)、(28)代入(26), 经整理得逸度系数计算式:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left[\frac{\alpha \sum_{j=1}^N y_j \alpha_{ij} a_{ij}}{\alpha a} - \frac{b_i}{b} \right] \cdot \ln(1+B/Z) \quad (36)$$

$$\text{式中: } A = \frac{\alpha a p}{R^2 T^2} \quad (37)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (38)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (39)$$

(4) 热力学关联式参数的求算:

兹将 $CO-CH_3OH$ 体系基本热力学关联式(6)、(7)中各项参数的求取分述如下:

(i) P_2^s :

纯组分甲醇的饱和蒸汽压 P_2^s 由下式计算^[15]:

$$\ln p^s = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad (40)$$

式中: P^s ——甲醇饱和蒸汽压(巴)

T ——体系温度($^{\circ}K$)

$C_1 \sim C_6$ ——系数, 其值见表 1

表 1 CH_3OH 蒸汽压计算式的系数值

| 系 数 | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 | C_6 |
|-----------------------|------------|-----------|-----------|---------------------------|----------------------------|----------|
| 温度范围($^{\circ}K$) | | | | | | |
| $T=175.55 \sim 239.4$ | -56.137716 | -781.1588 | -93.39204 | 4.249923×10^{-8} | -1.490418×10^{-6} | 10.00976 |
| $T=239.4 \sim 343.15$ | -56.137716 | -7053.27 | 141.6024 | 4.249923×10^{-8} | -5.202764×10^{-6} | 12.94271 |

(ii) \bar{V}_2^L 及 $\bar{V}_{1,2}^\infty$

(a) 甲醇的偏摩尔体积 \bar{V}_2^L : 由于液相中几乎为纯甲醇, CO 分子分率很低, 且由于系统温度远低于甲醇的临界温度, 并假定液体的摩尔体积不随压力而变化, 则 $\bar{V}_2^L \approx V_2^L$, 在 $0 \sim -60^\circ\text{C}$ 范围, V_2^L 可由下式计算: [7]

$$V_2^L = 39.5656 + 4.6416 \times 10^{-2}t + 4.79 \times 10^{-5}t^2 \quad (41)$$

(b) 超临界组分 CO 在溶剂 CH_3OH 中的无限稀释体积 $\bar{V}_{1,2}^\infty$ 可根据 Brelvi 和 O'Connell [16] 提供的方法计算:

$$\frac{\bar{V}_{i,j}^\infty}{K_j^0 RT} = 1 - C_{ij}^0 \quad (42)$$

$$\ln\left[1 + \frac{1}{\tilde{\rho} K_j^0 RT}\right] = -0.4270(\tilde{\rho} - 1) + 2.089(\tilde{\rho} - 1)^2 - 0.42367(\tilde{\rho} - 1)^3 \quad (43)$$

$$\ln\left(-C_{ij}^0 \left[\frac{V_j^*}{V_i^*}\right]^{0.62}\right) = -2.4467 + 2.12074\tilde{\rho} \quad (44a)$$

$$(2.0 \leq \tilde{\rho} \leq 2.785)$$

$$\ln\left(-C_{ij}^0 \left[\frac{v_j^*}{v_i^*}\right]^{0.62}\right) = 3.02214 - 18705\tilde{\rho} + 0.2955\tilde{\rho}^2 \quad (44b)$$

$$(2.785 \leq \tilde{\rho} \leq 3.20)$$

式中: $\tilde{\rho}$ (对比密度) = $\frac{v^*}{v^L}$

v^* 为物质的特性体积, 可用临界体积 V_c 代替。

(iii) φ_2^s 及 $\hat{\varphi}_i$:

(a) 系统温度下, 甲醇的饱和态逸度系数 φ_2^s 可由 SRK 状态方程计算, (27) 式可表示成 V 的立方型算式 ($V = f(p, T)$):

$$PV^3 - RTV^2 + (\alpha a - RTb - Pb^2)V - \alpha ab = 0 \quad (45)$$

求解 V (取三个根中的最大值), 代入 (36) 式化简得:

$$\ln \varphi^s = Z - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) - 1 \quad (46)$$

可得到 φ_2^s 。

(b) 混合气相逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 也可用 SRK 方程计算:

使用混合规则求得的气相混合物 αa 、 b , 代入 (45) 式, 得到气相混合物 V (取三个根中最大值) 代入 (36) 式得 $\hat{\varphi}_i$ 。

本体系气相计算所需之物性参数列于表 2。

表 2

物 性 参 数 表

| 项 目 物 质 | Pc(atm) | Vc(ml/m01) | Tc(°K) | W | 文献来源 |
|-----------------------|---------|------------|--------|-------|------|
| CO (1) | 34.5 | 93.1 | 132.9 | 0.041 | (17) |
| CH ₃ OH(2) | 78.5 | 118 | 513.2 | 0.556 | |

(IV) $\gamma_1^*(P^0)$ 及 $\gamma_2^*(P^0)$

选用 Wilson 方程计算：本体系 CO 与 CH₃OH 之活度系数分别由 (24) 及 (25) 式计算。此两式只有一个调节参数 Λ_{12} ，因此，只要求得两式中的 Wilson 常数 Λ_{12} ，就可由已知液相组成计算活度系数。鉴于 Wilson 方程为一半理论半经验方程， Λ_{12} 并不能由纯物质性质计算得到，必须由体系的气液平衡实验数据应用最优化方法求取模型参数 Λ_{12} 之值。

(V) $H_{1,2}^{P^0}$

超临界组分 CO 在甲醇中的亨利常数 $H_{1,2}^{P^0}$ 之值也可由最优化方法求得。

四、热力学关联及计算

(1) 目标函数及参数估计方法：

为了计算优化参数 Λ_{12} 及 $H_{1,2}^{P^0}$ ，必须确定目标函数。根据热力学，目标函数个数等于体系自由度个数，由相律得知，本体系自由度等于 2，故，本研究设计的目标函数为：CO 液相溶解度相对误差平方及气相 CO 相对误差平方之和。表达式为：

$$F = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{X_{e1,j} - X_{c1,j}}{X_{e1,j}} \right)^2 + \left(\frac{Y_{e1,j} - Y_{c1,j}}{Y_{1,j}} \right)^2 \right] \quad (47)$$

本模型参数估计的优化方法选用单纯形法标准程序，全部计算均在本院 CJ—709 机上完成的。

(2) 电算框图设计

本研究的参数估计及计算的电算框图示于图 2。

(3) 优化之热力学参数及误差分析：

使用 (47) 式为目标函数，单纯形法多维搜索优化程序对本体系 (CO(1)—CH₃OH(2) 二元系) 每组等温实验值取得了最优的参数估计值 Λ_{12} 及 $H_{1,2}^{P^0}$ ，其值列于表 3。

为便于工程设计及模拟计算，本文将 Λ_{12} 和 $H_{1,2}^{P^0}$ 回归成温度关系式：

$$\ln \Lambda_{12} = 22.59567 - \frac{1.15454177 \times 10^4}{T} + \frac{1.432066335 \times 10^6}{T^2} \quad (48)$$

$$\ln H_{1,2}^{P^0} = 15.0184112 - \frac{2.96546722 \times 10^3}{T} + \frac{2.951147163 \times 10^6}{T^2} \quad (49)$$

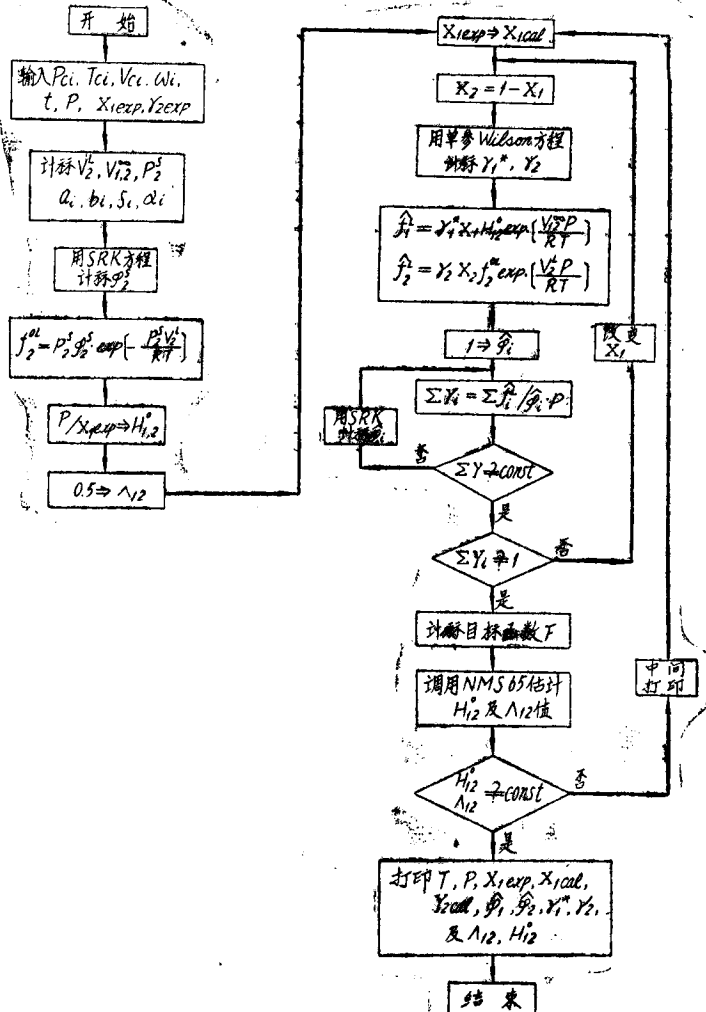


图 2 CO—CH₃OH 二元系参数估计及气液平衡计算框图

表 3 中还列出了液相 CO 的模型计算值及其他重要的热力学参数 $\hat{\phi}_i$ 和 V_i 。

X_1 的 exp 和 cal 比较图绘于图 3。点子密集地分布于对角线两侧， X_1 之实验值和模型计算值绝对相对误差 (AAD) = 1.23%。

用本模型还计算了文献 [6] 的实验数据 (图 3)，实验值与计算值相对误差为 3 ~ 5%。

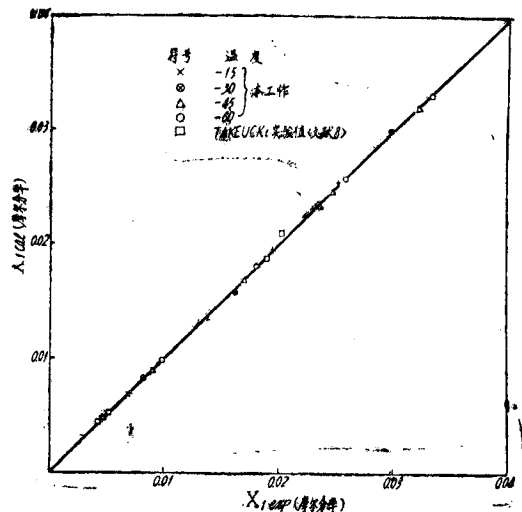


图 3 X_1 实验值与计算值对比图

表 3

参数估计及模型计算值

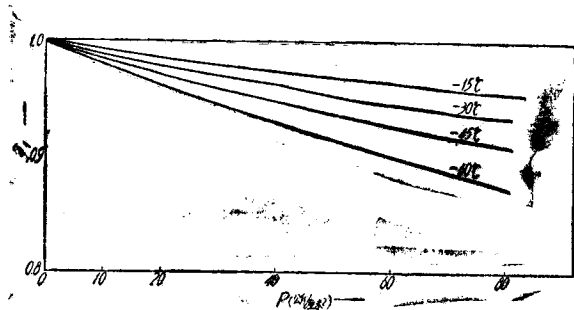
| 编 号 | $H_{1,2}^0$ | Λ_{12} | $\hat{\varphi}_1$ | $\hat{\varphi}_2$ | γ_1 | γ_2 |
|-----------------|-------------|----------------|-------------------|-------------------|------------|------------|
| C ₁ | 2892.89 | 0.5148 | 0.9565 | 0.3507 | 0.9056 | 1.0010 |
| C ₂ | | | 0.9648 | 0.4484 | 0.9271 | 1.0006 |
| C ₃ | | | 0.9746 | 0.5790 | 0.9497 | 1.0003 |
| C ₄ | | | 0.9861 | 0.7534 | 0.9735 | 1.0001 |
| C ₅ | 2419.78 | 0.5500 | 0.9354 | 0.2791 | 0.8961 | 1.0012 |
| C ₆ | | | 0.9482 | 0.3775 | 0.9195 | 1.0007 |
| C ₇ | | | 0.9631 | 0.5164 | 0.9442 | 1.0003 |
| C ₈ | | | 0.9800 | 0.7113 | 0.9705 | 1.0001 |
| C ₂₂ | | | 0.9892 | 0.8360 | 0.9842 | 1.0000 |
| C ₉ | 2236.81 | 0.5735 | 0.9085 | 0.2070 | 0.8952 | 1.0012 |
| C ₁₀ | | | 0.9270 | 0.3020 | 0.9183 | 1.0008 |
| C ₁₁ | | | 0.9283 | 0.4456 | 0.9430 | 1.0009 |
| C ₁₂ | | | 0.9722 | 0.6610 | 0.9696 | 1.0001 |
| C ₂₃ | | | 0.9851 | 0.8051 | 0.9837 | 1.0000 |
| C ₁₃ | 1991.70 | 0.9677 | 0.8738 | 0.1386 | 0.9333 | 1.0006 |
| C ₁₄ | | | 0.8998 | 0.2243 | 0.9474 | 1.0004 |
| C ₁₅ | | | 0.9293 | 0.3674 | 0.9629 | 1.0002 |
| C ₁₆ | | | 0.9621 | 0.6013 | 0.9799 | 1.0001 |
| C ₂₄ | | | 0.9797 | 0.7671 | 0.9892 | 1.0000 |

五、讨 论

(1) 气液相的非理想性:

(i) 气相非理想性:

在 $-15 \sim -60^\circ\text{C}$ 范围, CO 和 CH_3OH 汽相逸度系数 $\hat{\varphi}_1$ 与 $\hat{\varphi}_2$ 和压力关系示于图 4、5。

图 4 $\hat{\varphi}_1 \sim P$ 关系图

从图可看到：气相非理想性随压力增加、温度的降低而增强；比较CO与CH₃OH两者的非理想性，显示出CO的非理想性较之甲醇的弱，图5中示出甲醇气相逸度系数随压力增加而急剧降低， $\hat{\varphi}_2$ 是压力的强函数。

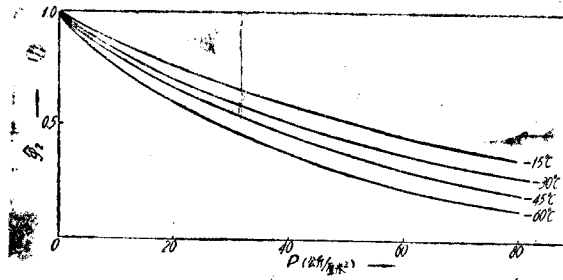


图5 $\hat{\varphi}_2 - p$ 关系图

(ii)液相非理想性:

Wilson参数 $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ 是衡量溶液偏离理想态的参数，本研究范围 $\lambda_{12} - \lambda_{11} = 0.1657$ J/mol，说明本体系非理想性不强。表3所列模型计算数据可看到，甲醇活度系数 $\gamma_2 = 1$ ，CO之 γ_1 较甲醇强些，但总的讲，液相非理想性并不强。

(2)气相甲醇含量:

热力学模型计算表明：高压下气相中甲醇的分子分率远大于拉乌尔定律计算值。图6示出 $y_2 \sim p$ 关系，可以看到：拉乌尔定律计算值与本模型计算值之间随压力的增加而变大。

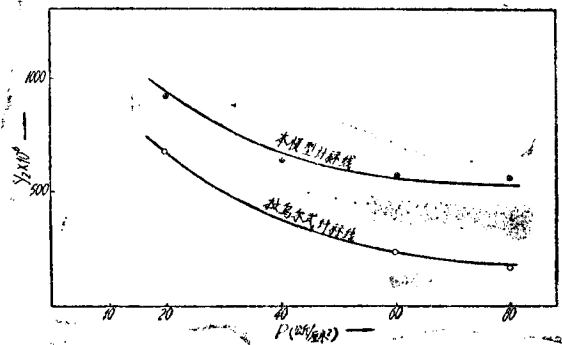


图6 $y_2 - p$ 关系图(-15°C)

(3)溶解度的压力效应:

图7示出：一定温度下，溶解度(X_1)与压力的关系曲线。可以看到，CO在甲醇中的溶解度随压力升高而增加，但溶解度的增率有变小的趋势。

(4)溶解度的温度效应:

图8示出：一定压力下，溶解度(X_1)与温度的关系曲线。曲线图显示出CO在甲醇中的溶解度随温度的降低而增加，即在本研究范围，显示出顺溶性规律，这与其他研究者的结论是一致的^[2-5,8,15]。但是，仅在低压段 $[P < 40 \text{ kgf/cm}^2 (3.92 \times 10^6 \text{ N/m}^2)]$ ，本研究范围的

$X_{CO} \sim t$ 曲线形状才与文献相似；高压段 [$p \geq 40 \text{ kgf/cm}^2 (3.92 \times 10^6 \text{ N/m}^2)$] 则随温度降低， X_1 的增率变小，溶解度曲线趋于平缓。

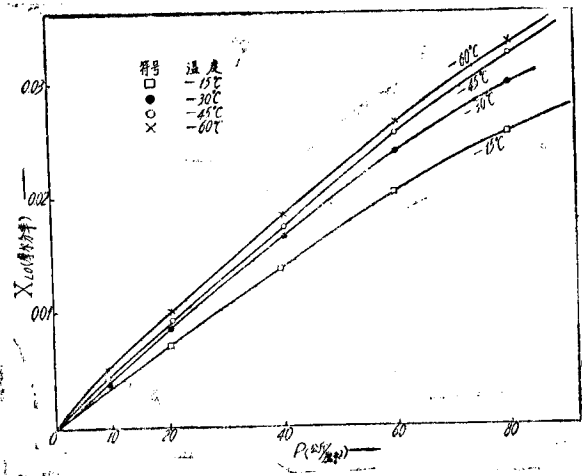


图 7 $X_{CO} \sim p$ 关系图

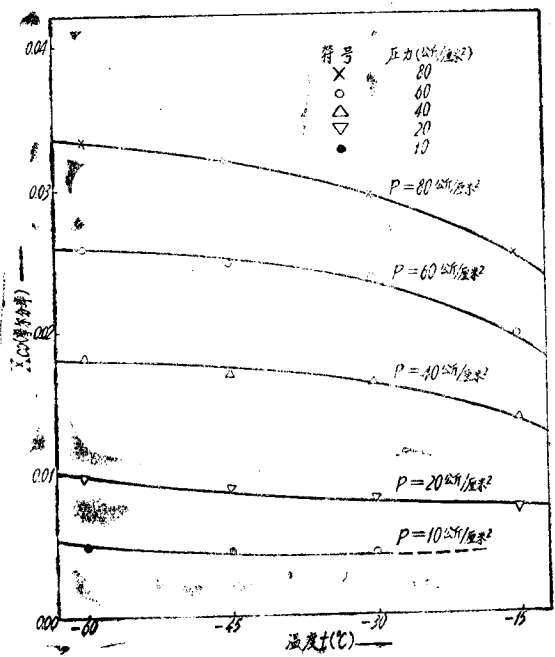


图 8 $X_{CO} \sim t$ 关系图

六、结 语

(1) 用静态等温法系统地测定了温度范围在 $-15 \sim -60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力范围在 $10 \sim 80 \text{ kgf/cm}^2 (9.8 \times 10^5 \sim 7.84 \times 10^6 \text{ N/m}^2)$ 条件下一氧化碳-甲醇体系气液平衡数据，为低温甲醇净化工艺提供了可靠的基础数据。

(2) 描述本体系性状的热力学模型为 SRK-Wilson 模型，即用 SRK 状态方程处理气相的非理想性，用 Wilson 方程处理液相的非理想性。热力学关联结果是令人满意的，计算值与实验值的平均相对误差 (AAD) 为 1.23%。数据的关联精度表明：在本研究范围，