

文章编号:1000-582X(2003)08-0060-04

修正的 UNIFAC - PR 模型预测汽液平衡*

傅杨武, 薛荣书, 魏顺安

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘要:对于组分分子结构非常相似的链烷烃溶液体系, Vidal 混合规则中的超额吉布斯自由能 (g_{res}^E) 近似为零, 由此可得到不含能量项的简化的 Vidal 混合规则。该简化的混合规则和原 Vidal 混合规则共同组成了改进的 UNIFAC - PR 模型。同时, 利用 Marquardt 法估算了部分小分子化合物间的相互作用参数, 并用修正模型对 40 个二元汽液平衡体系的泡点压力和汽相组成进行了预测, 大多数体系的预测平均偏差都低于 6.0%。尤其是对非对称体系的预测, 改进模型的预测偏差比原模型低得多, 如体系 $C_2H_6/n - C_{36}H_{74}$ (373 K), 压力预测平均偏差从 74.0% 下降到 13.0%。

关键词: UNIFAC - PR 模型; Vidal 混合规则; 非对称体系; 汽液平衡

中图分类号: TQ013.1

文献标识码: A

EOS/ g^E 模型是关于状态方程能量参数的最新混合规则, 它成功地将状态方程扩展应用于极性混合物体系。根据 EOS/ g^E 方法, 可假定无穷大压力下 (或其它条件, 条件选取主要依赖于所选取的模型):

$$g^{E, EOS}/RT = g^{E, M}/RT \quad (1)$$

式中 $g^{E, EOS}$ 是由状态方程计算得到的超额吉布斯自由能; $g^{E, M}$ 是由流体活度系数模型“M”计算得到的超额吉布斯自由能。根据所选取的状态方程、活度系数模型以及参考压力的不同, 由式(1)可推导出不同的 EOS/ g^E 模型。如 Lermite 和 Vidal(1992)^[1] 根据 Vidal 混合规则^[2] 建立的 UNIFAC - PR 模型。该模型用于预测对称体系的汽液平衡获得了成功, 但在预测非对称体系时却遇到了无法克服的困难。为解决这一困难, 笔者对 Vidal 混合规则进行了改进, 使这一模型的应用范围扩展到非对称体系, 并用改进模型对原模型不能预测 (无相互作用参数) 的一些体系如烯烃体系也进行了预测。同时, 为提高预测准确度和扩大预测范围, 对一些相互作用参数作了相应的修正并补充了部分轻组分基团间的相互作用参数。

1 基本原理

1.1 基团贡献状态方程模型

Lermite 和 Vidal 将 UNIFAC 模型引入到 HV^[2] 混

合规则中, 以无穷大压力为参考态, 得到如下修正的 HV 混合规则:

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{C_V} g_{res}^{E, M} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \quad (2)$$

式中 $g_{res}^{E, M}$ 为活度系数模型中的剩余项, 文中 $g_{res}^{E, M}$ 是 UNIFAC 模型^[3] 的剩余项, 它仅是温度和组成的函数; C_V 是一常数, 它的取值依赖于所选取的状态方程的形式, 对 PR^[4] 方程 $C_V = -\ln(3 + 2\sqrt{2})/2\sqrt{2}$ 。

对协体积采用如下简单线性形式:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3)$$

则根据 PR 方程和上述混合规则, 可以推导出逸度系数方程的表达式如下:

$$\begin{aligned} \ln \Phi_i = & \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_i}{V} \right) \right] - \\ & \frac{1}{2\sqrt{2}RT} \left(\frac{a_i}{b_i} - \frac{2\sqrt{2}RT \ln \gamma_i^{res}}{\ln(3 + 2\sqrt{2})} \right) \cdot \\ & \ln \left(\frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

1.2 对模型的改进

Lermite 和 Vidal(1992) 建立 UNIFAC - PR 模型在预测甲烷、乙烷等与大分子化合物组成的非对称体系时偏差很大, 如体系 $C_2H_6/n - C_{28}H_{58}$, 泡点压力预测

* 收稿日期: 2003-03-09

作者简介: 傅杨武(1973-), 男, 重庆垫江人, 重庆大学硕士研究生, 主要从事化工热力学相平衡方面的研究。

平均偏差为 56.0% (373 - 573 K)。原因在于该模型的推导过程中,假定参考压力为无穷大,也就是说,在推算能量参数时忽略了组合项对能量参数的影响。然而研究表明:对于非对称体系组合项对能量参数的影响是不能忽略的。因此,该模型在预测非对称体系时,不可避免地会出现很大的偏差。

事实上链烷烃分子之间结构相似,因此由链烷烃组成的非对称体系可看成是无热溶液。对无热体系而言,超额吉布斯自由能可以假设为零。在这种情形下,式(1)中的能量项消失,Vidal 混合规则简化为如下简单形式:

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (5)$$

从式(5)可以看出,该简化的 Vidal 混合规则不再含能量项。但用这个简化的 Vidal 混合规则预测非对称的链烷烃体系却能取得较好的结果(Georgios 等人^[5]在对 EOS/ g^E 模型的研究中也有类似的分析)。由上述混合规则可导出 PR 方程的逸度系数表达式如下:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{a_i}{2\sqrt{2}RTb_i} \ln \left(\frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \right) \quad (6)$$

式(2) - (6) 共同组成了改进的 UNIFAC - PR 模型。

1.3 UNIFAC 模型基团的选择

Lermite 等指出应把气体如 O_2 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 N_2 看作是单个的基团。笔者在进行计算时,把 CO 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 等同样看作是单个的基团。其它基团的选取原则和 UNIFAC 模型相同。另外,在 UNIFAC 模型中基团 CH_3 、 CH_2 和 CH 之间并无区别,为提高预测的准确度,Lermite(1992) 等人在对 UNIFAC-PR 模型的研究中确定了它们之间的相互作用参数。笔者在计算中对这些参数进行了重新估算,但结果并没什么改变。另外,Abdoul^[6] 在针对碳氢化合物的类似研究中同样运用了这些区别。

1.4 对醇的处理

由于常用来预测纯物质引力参数的关联法在这儿预测醇类的蒸汽压会产生很大的偏差,为提高对含醇体系预测的准确度,同样采用 Lermite 等人提出的方法对醇的引力参数进行校正,即式(7):

$$a_i(T) = \alpha_i(T_c)\alpha_i(T_r)\alpha'_i(T) \quad (7)$$

式中: $\alpha'_i(T) = A + B + CT^2$; T_c 为临界温度; T_r 为对比温度; A 、 B 、 C 为醇的多项式系数。

2 基团参数的回归

由于原模型缺少轻组分之间的相互作用参数,因

此不能对由气体组成的体系进行预测。为了扩大该模型的预测范围,这里估算出了 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 CO 、 C_2H_2 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 等气体基团之间的相互作用参数。目标函数如下:

$$F = \sum_{j=1}^{N_p} (x_1^{cal} - x_1^{exp})_j^2 + \sum_{j=1}^{N_p} (y_1^{cal} - y_1^{exp})_j^2 \quad (8)$$

式中 x_1^{cal} 、 y_1^{cal} 分别为混合物中组分 1 液相组成和气相组成的计算值; x_1^{exp} 、 y_1^{exp} 分别为混合物中组分 1 液相组成和气相组成的实验值; N_p 为实验值的个数。采用 Marquardt^[7] 法回归基团之间的相互作用参数,结果见表 1。表 1 中: $a_{kl}^0(J) = a_{lk}^0(J)$, $a_{kl}^T(J) = a_{lk}^T(J)$ 。

表 1 UNIFAC - PR 模型基团交互作用参数

基团 k	基团 l	基团参数	
		$a_{kl}^0(J)$	$a_{kl}^T(J)$
N_2	O_2	21.75	40.91
N_2	C_3H_8	647.20	-420.85
N_2	ACH	1 646.82	-621.43
N_2	CH_4	344.37	-237.74
N_2	CO	21.08	-36.43
N_2	C_2H_4	-928.12	1 392.59
CO	C_2H_6	385.74	-274.26
CO	C_3H_8	419.25	-314.80
CO	C_3H_6	419.25	-314.80
CO_2	C_3H_8	1 570.19	-852.96
CO_2	C_3H_6	-480.99	1 229.60
C_2H_4	CO_2	1 299.86	-990.24
C_2H_4	C_2H_6	65.69	1.19
C_2H_6	C_3H_8	93.98	-62.66
C_2H_6	C_3H_6	-39.66	43.33

3 计算结果和分析

用改进的 UNIFAC - PR 基团贡献模型对 40 个二元体系进行了预测,具体结果列于表 2 - 4 中。表中 D_p 、 D_r 分别表示压力的预测平均偏差和气相组成的预测平均偏差。

表 2 二元非对称体系泡点压力的预测平均偏差

体系	T/K	$D_p/\%$	
		原模型	修正模型
$CH_4 - n - C_9H_{20}$	223 ~ 423	2.26	5.38
$CH_4 - n - C_{10}H_{22}$	244 ~ 583	3.83	5.51
$CH_4 - n - C_{16}H_{34}$	300 ~ 623	7.51	2.46
$CH_4 - n - C_{30}H_{62}$	373	—	3.01
$C_2H_6 - C_8H_{18}$	273 ~ 373	3.71	9.44
$C_2H_6 - n - C_{10}H_{22}$	277 ~ 510	2.77	7.53
$C_2H_6 - n - C_{20}H_{42}$	290 ~ 450	17.70	6.50
$C_2H_6 - n - C_{22}H_{46}$	300 ~ 360	19.80	7.42
$C_2H_6 - n - C_{28}H_{58}$	373 ~ 573	56.00	12.70
$C_2H_6 - n - C_{36}H_{74}$	373 ~ 573	74.00	13.40
$C_2H_6 - n - C_{44}H_{90}$	373	—	18.10

表2分别列出了用原模型和改进模型对11个链烷烃体系泡点压力的预测结果。从表中可以看出,当体系中长链烷烃的碳原子数大于16时,改进模型较原模型的预测精度提高了很多,如体系 $C_2H_6/nC_{36}H_{74}$ 的压力预测平均偏差从74.0%降到了13.4%。原因在于:当体系中两种组分分子大小相差不大时(即对称体系),剩余项对能量参数的影响是主要的,组合项对能量参数的影响可以忽略,因此原模型对于对称体系能够给出较好的预测结果。但随着体系中两种组分分子大小差异的增加,组合项对能量参数的影响将越来越显著而不能忽略。而原模型估算能量参数时只考虑了剩余项的贡献而没考虑组合项的贡献,随着体系中长链烷烃碳原子数目的增多,进而导致预测值的平均偏差随着体系中2种组分分子大小差异增加而增大。事实上,由于链烷烃的分子结构相似,链烷烃体系可以看成是无热体系,其超额吉布斯自由能可以假设为零。换言之,由链烷烃组成的非对称体系中组分之间的相互作用是非常小的,从理论上讲并不需要任何能量参数,也就是不需要引入活度系数模型来计算其能量项,状态方程本身(如PR和SRK方程等)对这类体系可以给出较好的描述。改进模型正是基于这一原理得到了不含能量项的混合规则,在预测非对称链烷烃体系方面得到了比原模型更好的预测结果。但需指出,对于由非链烷烃组成的非对称体系,用这一简单的处理方法显而易见是不合适的,还必需考虑剩余项和组合项对能量参数的影响。

表3 极性体系泡点压力和汽相组成预测平均偏差

物系 ¹⁾	T/K	$D_p/\%$	$D_y/\%$
$C_1OH - C_3OH$	273 ~ 370	2.39	1.07
$C_1OH - 2C_3OH$	328 ~ 355	2.25	1.01
$C_1OH - CO_2$	273 ~ 473	5.00	0.15
$C_1OH - B$	273 ~ 493	1.99	1.65
$C_1OH - CH_4$	200 ~ 373	4.90	1.32
$C_3OH - 2C_3OH$	298	1.61	1.42
$C_3OH - 3MC_4OH$	323 ~ 353	0.91	0.80
$C_4OH - n - C_7H_{16}$	338	9.37	3.10
$C_3one - C_4one$	329 ~ 397	2.10	1.18
$C_4one - n - C_6H_{14}$	333 ~ 338	2.32	0.47
$C_3one - n - C_7H_{16}$	323 ~ 373	2.21	1.16
$C_3one - n - C_5H_{12}$	238 ~ 422	3.01	0.97
$3C_3one - n - C_6H_{14}$	279 ~ 338	5.91	1.30
$C_2H_4 - n - C_7H_{16}$	216 ~ 516	4.90	1.19
$C_2H_4 - n - C_{10}H_{22}$	313 ~ 353	3.94	1.17

1) C_1OH 为甲醇, C_3OH 为丙醇, $2C_3OH$ 异丙醇, $3MC_4OH$ 为3-甲基-1-丁醇, C_3one 为丙酮, C_4one 为丁酮, $3C_3one$ 为3-戊醇,B为苯。

表4 含小分子化合物的二元体系泡点压力和汽相组成的预测平均偏差

物系	T/K	$D_p/\%$	$D_y/\%$
$N_2 - O_2$	750 ~ 125	0.91	0.85
$N_2 - C_3H_8$	143 ~ 323	6.30	0.96
$N_2 - C_6H_6$	348 ~ 398	1.61	0.75
$N_2 - CH_4$	90 ~ 180	2.93	2.21
$N_2 - CO$	70 ~ 122	2.21	1.91
$CO - C_2H_6$	173 ~ 273	3.35	4.18
$CO - C_3H_8$	148 ~ 323	6.61	2.15
$CO_2 - C_3H_8$	244 ~ 344	6.62	7.48
$CO_2 - C_3H_6$	252 ~ 273	3.06	3.71
$CH_4 - CO_2$	153 ~ 288	1.79	0.88
$CH_4 - C_2H_6$	130 ~ 280	1.44	0.42
$CH_4 - C_3H_8$	115 ~ 344	2.41	0.21
$C_2H_4 - CO_2$	223 ~ 293	1.78	3.50
$C_2H_4 - C_2H_6$	169 ~ 293	1.97	3.85
$C_2H_6 - C_3H_6$	260 ~ 344	0.61	3.63
$C_2H_6 - C_3H_8$	255 ~ 355	0.74	2.50

表3则是对13个二元极性体系和2个含烯烃的体系的预测结果,其泡点压力和汽相组成的预测平均偏差分别为3.52%、1.20%。总的来说,改进模型对这部分体系的预测结果和原模型非常接近,也很接近实验值。但需指出,虽然UNIFAC-PR模型对预测醇的引力参数的关联法进行了改进,使部分含醇体系的预测精度得到一定的提高,但对有些含醇体系的预测结果同样并不理想,甚至偏差很大,如甲醇和烷烃组成的体系以及含二元醇的体系等。表4则是用新回归出的基团参数对16个二元轻组分混合物的汽液平衡预测的结果。其中,压力的预测平均偏差为2.78%,汽相组成的预测平均偏差为2.45%,预测值与实验值吻合良好。

4 结论

Lermite和Vidal等人提出的UNIFAC-PR模型不能用于预测含烯烃的体系以及轻组分混合物体系,对非对称体系的预测偏差也非常大,如体系 $C_2H_6/n - C_{36}H_{74}$ (373K)的压力预测平均偏差高达74.0%。通过对模型的混合规则进行改进和回归轻组分基团间的相互作用参数,使模型能够对烯烃和烷烃组成的体系以及轻组分混合物体系进行预测,并取得了较好的预测结果,大部分体系泡点压力的预测平均偏差低于5.0%,汽相组成的预测平均偏差低于2.0%。而对非对称体系,使压力的预测平均偏差从7.51%~74.0%下降至2.46%~13.4%。从对40个体系的预测结果来看,

该模型在缺乏实验数据的情况下预测汽液平衡有一定的意义,其计算结果也较为可靠。不足之处是该模型对有些体系的预测还存在较大偏差甚至不能预测,如甲醇和烷烃组成的体系。因此该模型还需要进一步改进,以扩大这种方法的预测范围和提高其预测精度。

参考文献:

- [1] LERMITE C, VIDAL J. A group contribution equation of state for polar and non-polar compounds[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1992, 72: 111-130.
- [2] HURON M J, VIDAL J. New mixing rules in cubic equations of state for representing vapour-liquid equilibria and heat of strongly non-ideal mixtures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1979, 3: 255-271.
- [3] LARSEN B L, RASMUSSEN P, FREDENSLUND A. A

modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 2274-2286.

- [4] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15: 59-64.
- [5] KONTOGEORGIS G M, VLAMOS P M. An interpretation of the behavior of EOS/GE models for asymmetric systems[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55: 2351-2358.
- [6] ABDOIL W. Une méthode de contributions de groupes applicable à la corrélation et à la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides pétroliers[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, 68: 47-102.
- [7] 席少霖, 赵凤治. 最优化计算方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.

Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with Modified UNIFAC-PR Group Contribution Equation of State

FU Yang-wu, XUE Rong-shu, WEI Shun-an

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The structure of alkane molecules are very similar to each other, so it is reasonable to assume that the excess Gibbs free-energy appearing in the Vidal mixing rule should be equal to zero for alkane systems. According to this hypothesis, we can get a modified Vidal mixing rule. Both this modified mixing rule and original Vidal mixing rule compose the so-called modified UNIFAC-PR model. And the interaction parameters of some gas have been estimated by means of Marquardt's method. Predictions for the bubble-pressure and vapor composition of binary vapor-liquid phase equilibrium are performed by means of this modified UNIFAC-PR model. This calculation includes 40 binary systems. The mean deviations of the calculation of bubble-pressure and vapor composition for most systems are between 0.1% and 6.0%. Especially to asymmetric systems, modified model yields much better prediction results compared with the original model. E. g. for $C_2H_6/n-C_{36}H_{74}$, the mean deviations for the calculation of bubble-pressure decrease from 74.0% to 13.0% at 373K.

Key words: UNIFAC-PR model; Vidal mixing rule; asymmetric systems; vapor-liquid equilibrium

(编辑 张 苹)