

研究简报

UNIFAC 模型在非理想多组分
扩散系数计算中的应用

王二强 陈标华 李成岳 仲崇立

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

关键词 多组分扩散 非理想性 UNIFAC

中图分类号 TQ 021.4

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2003) 10-1455-04

APPLICATION OF UNIFAC ACTIVITY COEFFICIENT MODEL IN
MAXWELL-STEFAN EQUATION FOR DESCRIBING DIFFUSION
IN NONIDEAL MULTI-COMPONENT SYSTEMS

WANG Erqiang, CHEN Biaohua, LI Chengyue and ZHONG Chongli

(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions,
Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract UNIFAC activity coefficient model is used to calculate composition derivatives needed in estimation of the thermodynamic factors that appears in the Maxwell-Stefan equation describing the diffusion in nonideal multi-component systems, and is compared with the NRTL, Wilson and UNIQUAC models. Results calculated by UNIFAC for several systems agree well with not only those predicted by NRTL and Wilson models but also some literature data.

Keywords diffusion of multi-component, non-ideality, UNIFAC

引 言

对于非理想体系的多组分扩散, 由于各组分分子之间存在强烈的相互作用而导致许多“奇异”的扩散现象, 如渗透扩散、扩散障碍和反向扩散等^[1], 进行扩散通量计算必须考虑热力学非理想性对扩散的影响。基于不可逆热力学理论的多组分扩散的 Maxwell-Stefan 方程采用热力学因子矩阵 Γ 描述非理想性对扩散的影响, 已经广泛用于单相内扩散、相际传质、催化剂和吸附剂内扩散以及膜分离等有关扩散过程的研究^[2,3]。

估计热力学因子的主要困难在于各组分活度系数对组成导数的计算。目前应用较成熟的活度系数模型, 如基于局部组成概念的 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 模型, 对组成导数的计算比较简单, 但对于多组元混合物要求具备所有可能的二元系数, 从而大大限制了其应用。Taylor 和 Kooijman^[4]曾讨论过此类模型热力学因子的估算问题。利用以官能团概念为基础的 UNIFAC 模型^[5,6]仅需知道物系各组分的化学结构即可计算各组分的活度系数, 但由于对组成导数的计算较复杂, 应用起来尤为困难, 至今文献中未见利用其估计热力学因子

2002-06-25 收到初稿, 2002-08-21 收到修改稿。

联系人: 李成岳。第一作者: 王二强, 27 岁, 博士。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目
(No. G2000048006)。

Received date: 2002-06-25.

Corresponding author: Prof. LI Chengyue. E-mail: licy@mail.buct.edu.cn

Foundation item: supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000048006).

矩阵的报道。本文从所导出 UNIFAC 模型活度系数对组成导数的计算式出发估算热力学因子, 并和从 Wilson、NRTL 等活度系数模型出发得到的结果进行比较。

1 UNIFAC 活度系数对组成的导数计算

普遍化 Maxwell-Stefan 方程的矩阵形式如下^[7]

$$\mathbf{J} = c\mathbf{B}^{-1}\mathbf{F}\nabla\mathbf{X} \quad (1)$$

其中热力学因子矩阵 $\mathbf{F}$ 表示扩散体系非理想性的影响, 其元素形式为

$$F_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right) \bigg|_{T, p, x_k, k \neq j=1, 2, \dots, C-1} \quad (i, j=1, 2, \dots, C-1) \quad (2)$$

矩阵 $\mathbf{B}$ 的元素为

$$\begin{cases} B_{ii} = \frac{x_i}{D_c} + \sum_{k=1}^C \frac{x_k}{D_{kc}} \\ B_{ij} (i \neq j) = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_c} \right) \end{cases} \quad (i, j=1, 2, \dots, C-1) \quad (3)$$

对多元非理想物系, 摩尔过量 Gibbs 自由能 g^E 为

$$g^E = \sum_{i=1}^C x_i RT \ln \gamma_i \quad \text{或} \quad Q^E = \frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \ln \gamma_i \quad (4)$$

UNIFAC 活度系数模型可以由其导出

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_T Q^E)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_j} = Q^E + n_T \left(\frac{\partial Q^E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (5)$$

其中

$$\left(\frac{\partial Q^E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_{k=1}^C \left(\frac{\partial Q^E}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_{k=1}^C \left(Q_k^E \frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (6)$$

由 $x_k = \frac{n_k}{n_T}$ 可得到

$$\left. \frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_j} = \frac{\delta_{ik} - n_k / n_T}{n_T} = \frac{\delta_{ik} - x_k}{n_T} \quad (7)$$

由式 (5)、式 (6) 和式 (7) 联立可得

$$\ln \gamma_i = Q^E + Q_i^E - \sum_{k=1}^C x_k Q_k^E \quad (8)$$

上式两端对 x_j 求得

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, p, x_k, k \neq j=1, 2, \dots, C} = Q_{ij}^E - \sum_{k=1}^C x_k Q_{kj}^E \quad (9)$$

其中

$$Q_{ij}^E = \left. \frac{\partial Q_i^E}{\partial x_j} \right|_{T, p, x_k, k \neq j=1, 2, \dots, C}$$

式 (2) 中

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, p, x_k, k \neq j=1, 2, \dots, C-1}$$

$$\begin{aligned} &= \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, p, x_k, k \neq j=1, 2, \dots, C} - \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_C} \right|_{T, p, x_k, k \neq j=1, 2, \dots, C} \\ &= Q_{ij}^E - Q_{iC}^E + \sum_{k=1}^C x_k (Q_{kj}^E - Q_{kC}^E) \end{aligned} \quad (10)$$

最终, $\mathbf{F}$ 的元素

$$F_{ij} = \delta_{ij} + x_i [Q_{ij}^E - Q_{iC}^E + \sum_{k=1}^C x_k (Q_{kj}^E - Q_{kC}^E)] \quad (11)$$

2 计算结果与讨论

为验证所导出的 UNIFAC 模型中活度系数对组成的导数计算式是否可靠, 首先考察二元非理想物系甲醇(1)-水(2), 在温度 350 K 和压力 1.01325×10^5 Pa 条件下采用 UNIFAC、Wilson 和 NRTL 模型分别计算各组分的活度系数及热力学因子, 计算结果见图 1 和图 2, UNIFAC 模型参数来自文献 [8]。可以看出, 分别由 3 个模型得到的各组分活度系数随组成的变化曲线符合很好, 各模型求得的热力学因子值也都比较接近。

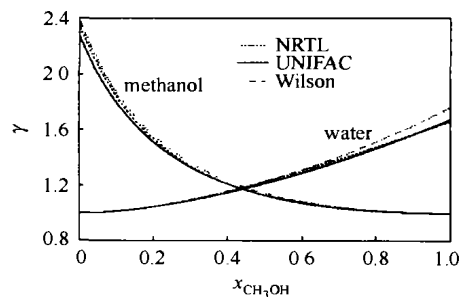


Fig. 1 Activity coefficients for system methanol (1)-water (2) calculated from NRTL, UNIFAC and Wilson models

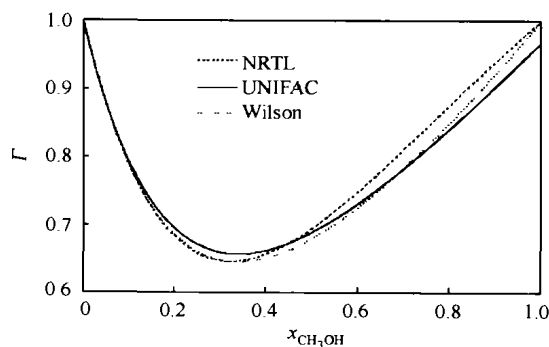


Fig. 2 Thermodynamic factor for system methanol (1)-water (2) calculated from NRTL, UNIFAC and Wilson models

其次, 对多元非理想物系丙酮(1)-苯(2)-四氯化碳(3)分别采用 Wilson 和 UNIFAC 模型求取在 25 °C 和 1.01325×10^5 Pa, $x_1 = x_2 = 0.35$,

$x_3=0.30$ 条件下的热力学因子 Γ_{ij} , 与文献值^[7] 比较的结果如表 1 所示. 可以看出, UNIFAC 和 Wilson 模型都能够比较精确地计算给定非理想体系的 Γ_{ij} , 而 UNIFAC 模型的计算值更接近文献值.

Table 1 Comparison of thermodynamics factor Γ_{ij}

Activity coefficient models	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{21}	Γ_{22}
literature values ^[5]	0.69	-0.13	0.07	1.05
UNIFAC	0.695	-0.195	0.097	1.009
Wilson	0.630	-0.095	0.108	1.008

最后选取甲醇(1)-水(2)-丙酮(3)非理想物系, 在 350 K 和 1.01325×10^5 Pa 压力条件下分别采用 Wilson、NRTL 和 UNIFAC 活度系数模型计算该物系各组分活度系数及其热力学因子 Γ_{ij} 随水的组成变化的情况, 而甲醇和丙酮的组成则按 $x_{\text{methanol}} = x_{\text{acetone}} = (1 - x_{\text{H}_2\text{O}})/2$ 计算, 结果列于图 3 和图 4.

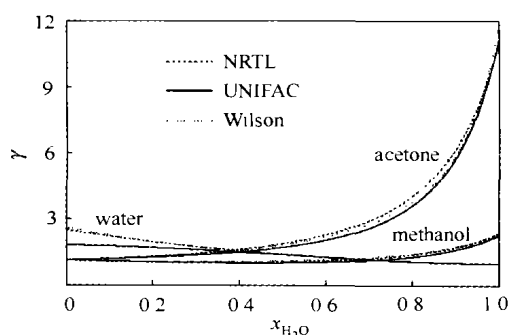


Fig. 3 Activity coefficients for system methanol (1)-water(2)-acetone (3) calculated from NRTL, UNIFAC and Wilson models

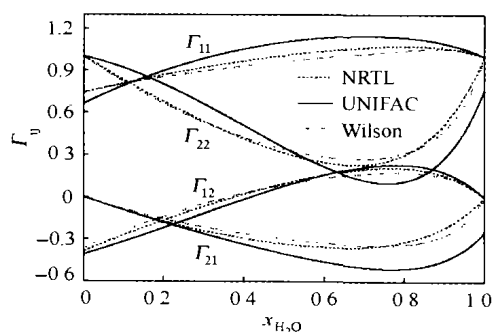


Fig. 4 Thermodynamics factor Γ_{ij} for system methanol (1)-water(2)-acetone (3) calculated from NRTL, UNIFAC and Wilson models

Taylor 和 Kooijman^[4] 指出, 用不同的活度系

数模型求同一物系在相同温度、压力和摩尔组成条件下的活度系数, 其值大致相等, 但是求出的热力学因子值不一定严格相等. 原因是热力学因子值的求取涉及到活度系数对组成的一阶导数. 不过, 由图 2 和图 4 可以看出, 用不同活度系数模型求出的热力学因子值之间虽有一定的差别, 但偏差不大, 能够满足一般计算的精度要求. 换句话说, 在一般情况下评价用什么活度系数模型来计算热力学因子值意义不大, 但应注意到不同的活度系数模型在适用物系上的限制. Margules 方程仅能用于二元物系, Wilson、NRTL、UNIQUAC 和 UNIFAC 模型都可用于多元物系, 但 Wilson 模型不能用于部分互溶系统, 并且 Wilson、NRTL、UNIQUAC 模型需要相应的各对二元系汽液平衡数据. 从 UNIFAC 模型出发无需难以收集齐全的二元汽液平衡数据, 仅需知道物系中各组分的化学结构即可估计热力学因子矩阵, 进而估计出非理想多元物系各组分的扩散通量.

3 结 论

(1) 利用本文导出的 UNIFAC 模型活度系数对组成导数的计算方法, 无需知道多元物系相关二元汽液平衡数据即可估计多元非理想物系 Maxwell-Stefan 扩散方程中热力学因子矩阵的诸元素.

(2) 计算实例表明, 用这种方法得到的热力学因子矩阵元素的计算值和新近的文献值吻合良好.

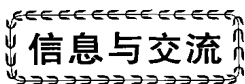
符 号 说 明

- a_{rk} ——UNIFAC 活度系数模型中官能团交互作用参数, K
- B ——Maxwell-Stefan 扩散系数的倒数形成的矩阵
- C ——组分数目
- c ——总物质的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- D_{ij} ——两组元 i - j Maxwell-Stefan 扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- J —— $n-1$ 维扩散通量的列向量, $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- N_i ——组分 i 的传质通量, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
- n_k ——组分 i 中官能团 k 的数目
- p ——压力, Pa
- Q_k ——官能团 k 的表面积参数
- q_i ——UNIFAC 模型中组分 i 的表面积参数
- R ——气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- R_k ——官能团 k 的体积参数
- r_i ——UNIFAC 模型中组分 i 的体积参数
- T ——热力学温度, K

X ——液相摩尔分数向量
 x ——液相摩尔分数
 γ_i ——组分 i 的活度系数
 γ_i^C ——组分 i 的组合活度系数
 γ_i^R ——组分 i 的剩余活度系数
 δ_{ij} ——Kronecker delta 函数 ($\delta_{ij(i=j)}=1$, $\delta_{ij(i \neq j)}=0$)
 Γ ——热力学因子矩阵
 Γ_k ——官能团 k 的剩余活度系数
 Γ_k' ——官能团 k 在仅含 i 组分分子“参考溶液”中的剩余活度系数
 μ ——组分化学位, $J \cdot \text{mol}^{-1}$
 ∇ ——梯度

References

- 1 Duncan J B, Toor H L. An Experimental Study of Three Components Gas Diffusion. *AIChE J.*, 1962, **8**: 38—41
- 2 Xin Feng (辛峰), Han Sen (韩森), Yin Xiaohong (尹晓红), Liao Hui (廖晖), Li Shaofen (李绍芬). Network Analysis of Ternary Gas Diffusion in Porous Media. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2001, **52** (3): 236—240
- 3 Xin Feng (辛峰), Yin Xiaohong (尹晓红), Wang Fumin (王富民), Liao Hui (廖晖), Li Shaofen (李绍芬). Effective Diffusivities of Gas Diffusion in Porous Aluminas. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2001, **52** (4): 306—310
- 4 Taylor R, Kooijman H A. Composition Derivatives of Activity Coefficient Models (for the Estimation of Thermodynamics Factors in Diffusion). *Chem. Eng. Comm.*, 1991, **102**: 87—106
- 5 Guo Tianmin (郭天民). The Vapor-Liquid Equilibrium and Distillation of Multicomponent Mixtures (多元汽液平衡和精馏). Beijing: Chemical Industry Press, 1983
- 6 Aage Fredenslund, Jurgen Gmehling, Petter Rasmussen Calculate Vapor-Liquid Equilibrium Based on UNIFAC (UNIFAC 功能团法推算汽-液平衡). Xu Zhihong (许志宏), Wang Leshan (王乐珊), Zheng Xiugui (郑修贵). trans, Beijing: Chemical Industry Press, 1982
- 7 Krishna R, Wesselingh J A. The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer. *Chem. Eng. Sci.*, 1997, **52**: 861—911
- 8 Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E. The Properties of Gases and Liquids. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2000



业内人士提出八大措施防治我国水污染问题

新华社信息北京 9 月 28 日电, 据中国新闻社报道, 国家环保总局有关人士在“中国水行业发展战略研讨会”上指出, 目前我国面临的水环境问题主要是水资源短缺, 水质较差, 废水排放量已远远超过水环境的承载能力。由于农业污染和生活污染, 湖泊富营养化比较严重。针对这种形势, 应坚持以人为本的原则进行水污染防治。

首先, 严格控制污染物排放总量, 继续削减工业污染, 对钢铁、电力、化工、煤炭等重点污染行业推广废水循环闭路的零排放制度, 切实加强对污染排放单位的审核和监督。其次, 加快建设节水型工业和节水型社会。进一步研究工业节水管理办法, 规范企业节水范围, 对水污染重点排放行业严格执行用水定额和节水标准。第三, 大力推进城市污水处理与资源化。从根本上避免城市水环境继续恶化, 另外还要完善城市排水系统, 提高城市污水处理的技术水平。缺水城市在规划污水处理设施的同时要安排回用设施的建设, 开展污水的深度处理。第四, 发展生态农业和有机农业, 综合防治面源污染。今后主要推广有机肥, 制定农药、化肥的减量计划, 切实解决农业面源污染问题。第五, 采取措施切实保护海洋生态环境。第六, 科学合理地调配水资源, 保证生态用水。开发利用水资源应以保护水环境功能为前提, 兼顾水资源上、下流域的需求, 要按照水资源可开发总量来发放许可证。第七, 要优先保护饮用水源地水质。制定全国城市和农村饮用水源地的保护规定, 在水源地保护区内严格限制各种开发活动。第八, 要严格控制持久性有机污染物。农药的大量使用使我国水体中持久性的有机污染物比例较高, 对此要严格控制。

(摘自“中国化工信息网”)