

从纯流体与等压下二元流体混合物

类比得出的 g^E 模型

吕秀阳* 侯虞钧

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘 要 由 Gibbs-Duhem 方程可得纯流体与等压下二元流体混合物变量间的对应关系。采用类比法, 得到了与现行状态方程相同形式的 g^E 模型。采用 3 种不同的温度函数, 并引入临界共溶点条件, 选择与 Martin-Hou 方程类比而得的 g^E 模型进行了研究。关联结果表明, 所提出的 g^E 模型能成功地用于关联液液平衡和汽液平衡。

关键词 g^E 模型 状态方程 液液平衡 汽液平衡

1 引 言

现行的 g^E 模型通常能较好地用于关联汽液平衡, 但用于液液平衡时却不能如愿, 且难以进行汽液平衡、液液平衡、超额焓间的相互推算与同时关联。原因之一是现行的 g^E 模型都未能很好地描述与温度间的关系^[1,2]。目前, 为弥补这一缺陷, 常将模型参数处理成温度的函数^[3]。

本文从 Gibbs-Duhem 方程得出的纯流体与等压下二元流体混合物变量间的对应关系出发, 类似于状态方程的形式得出了一些 g^E 模型, 并选其中之一应用于液液平衡与汽液平衡的关联中。

2 纯流体与等压下二元流体混合物间的类比

Gibbs-Duhem 方程应用于纯流体与等压下二元流体混合物时, 分别为^[4]

纯流体

$$(S/V)dT - dp + \rho d\mu = 0 \quad (1)$$

等压下二元流体混合物

$$s dT - d(-\mu_2) + x_1 d\Delta_{12} = 0 \quad (2)$$

式中, $\Delta_{12} = \mu_1 - \mu_2$ 。对比式 (1) 与式 (2) 可见, 纯流体与等压下二元流体混合物的变量间可作如下对应:

纯流体	T	p	μ	ρ	S/V
等压下二元流体混合物	T	$-\mu_2$	Δ_{12}	x_1	s

1992-11-23 收到初稿, 1993-03-30 收到修改稿。

* 通讯联系人。

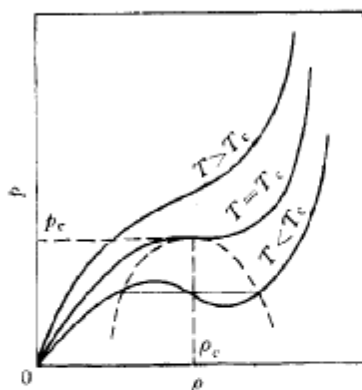
图 1 纯流体的 $p \sim \rho$ 图

Fig.1 Schematic representation of the $p \sim \rho$ diagram of a pure fluid

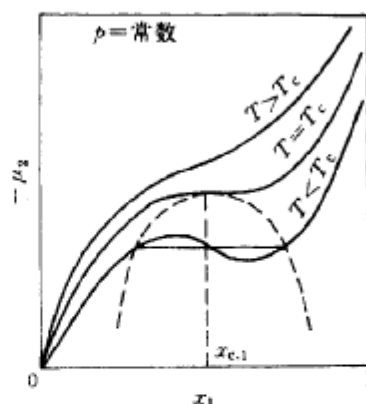
图 2 等压下二元流体混合物的 $-\mu_2 \sim x_1$ 图

Fig.2 Schematic representation of the $-\mu_2 \sim x_1$ diagram of a binary fluid mixture at constant pressure

纯流体与等压下二元流体混合物间的类似可由图 1 与图 2 直观地看出: 纯流体 $p \sim \rho$ 线与等压下二元流体混合物的 $-\mu_2 \sim x_1$ 线具有相同的变化趋势, 因此与状态方程相同形式的 g^E 模型有可能较好地描述等压下二元流体混合物的性质。

式(2)可改写为

$$s dT - d(-\mu_1) + x_2 d\Delta_{21} = 0 \quad (3)$$

式中, $\Delta_{21} = \mu_2 - \mu_1$ 。对比式(1)与式(3)可得出等价的对应关系。

3 与现行状态方程相同形式的 g^E 模型的建立

在建立与状态方程相同形式的 g^E 模型时, 需考虑以下几个方面的差别:

(1) 对于理想气体, 其状态方程为

$$p^{\text{id}} = RT\rho \quad (4)$$

对于理想溶液, 则由式(5)表达

$$-\mu_2^{\text{id}} = -RT \ln x_2 \quad (5)$$

因此对于纯流体与等压下二元流体混合物, 其理想态并不存在如上所示的对应。

(2) 真实气体状态方程可表示为

$$p = p^{\text{id}} + \Delta p^{\text{corr}} \quad (6)$$

对于纯流体, $p \rightarrow \infty$ 时, $\rho \rightarrow \text{定值}$, 此时式 (6) 右边的 p^{id} 为一定值, $\Delta p^{\text{corr}} \rightarrow \infty$ 。

对于等压下二元流体混合物

$$-\mu_2 = (-\mu_2^{\text{id}}) + (-\mu_2^E) \quad (7)$$

当 $x_1 \rightarrow 1$ 时, $-\mu_2 \rightarrow \infty$, 此时式(7)右边的 $(-\mu_2^{\text{id}}) \rightarrow \infty$, $(-\mu_2^E)$ 为一定值。

因此纯流体与等压下二元流体混合物在极限状态下是有差别的。

(3) 现行的状态方程有 2 种形式, 一种是

$$p = RT\rho + \Delta p^{\text{corr}} \quad (8)$$

另一种为

$$p = RT\rho / (1 - b\rho) + \Delta p \quad (9)$$

式(9)可改写为

$$p = RT\rho + RTb\rho^2 / (1 - b\rho) + \Delta p \quad (10)$$

在建立与状态方程相同形式的 g^E 模型时, 将式 (8) 和式 (10) 中的 $(RT\rho)$ 项与 $(-RT\ln x_2)$ 相对应, 其余项根据纯流体与等压下二元流体混合物作变量间的对应。以下针对不同的状态方程进行讨论。

(1) 理想气体状态方程

$$p = RT\rho \quad (11)$$

$$-\mu_2 = -RT\ln x_2 \quad (12)$$

$$-\mu_1 = -RT\ln x_1 \quad (13)$$

$$g^E = 0 \quad (14)$$

(2) Virial 方程

$$p = RT\rho + B\rho^2 + C\rho^3 + \cdots \quad (15)$$

$$-\mu_2 = -RT\ln x_2 + B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3 + \cdots \quad (16)$$

$$-\mu_1 = -RT\ln x_1 + B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 + \cdots \quad (17)$$

$$g^E = -x_1(B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 + \cdots) - x_2(B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3 + \cdots) \quad (18)$$

式中系数 B_1 、 C_1 ... 和 B_2 、 C_2 ... 由恒温恒压下的 Gibbs-Duhem 方程相互联系

$$x_1(\partial\mu_1^E / \partial x_1)_{T,p} = x_2(\partial\mu_2^E / \partial x_1)_{T,p} \quad (19)$$

式(18)相当于无穷项的 Margules 方程。

(3) vdW 方程

$$p = RT\rho / (1 - b\rho) - a\rho^2 \quad (20)$$

$$-\mu_2 = -RT\ln x_2 + RTb_2 x_1^2 / (1 - b_2 x_1) - a_2 x_1^2 \quad (21)$$

$$-\mu_1 = -RT\ln x_1 + RTb_1 x_2^2 / (1 - b_1 x_2) - a_1 x_2^2 \quad (22)$$

若式(19)成立, 只有令

$$b_1 = b_2 = 0; \quad a_1 = a_2$$

因此

$$g^E = a_1 x_1 x_2 \quad (23)$$

这与二尾标的 Margules 方程相同。

(4) Martin-Hou(简称 MH)方程⁽⁵⁾

$$p = RT\rho / (1 - b\rho) + \sum_{i=2}^5 f_i(T) [\rho / (1 - b\rho)]^i \quad (24)$$

$$-\mu_2 = -RT\ln x_2 + RTb_2 x_1^2 / (1 - b_2 x_1) + \sum_{i=2}^5 f_{i2}(T) [x_1 / (1 - b_2 x_1)]^i \quad (25)$$

$$-\mu_1 = -RT\ln x_1 + RTb_1 x_2^2 / (1 - b_1 x_2) + \sum_{i=2}^5 f_{i1}(T) [x_2 / (1 - b_1 x_2)]^i \quad (26)$$

与 vdW 方程同理, 只有令 $b_1 = b_2 = 0$ 时, 式(19)才能成立, 由此得

$$g^E = \sum_{i=2}^5 [-f_{i1}(T)x_1x_2^i - f_{i2}(T)x_2x_1^i] \quad (27)$$

4 本文选用的 g^E 模型及其表达式

本文选择的 g^E 模型是与 MH 方程类比而得, 实际上这一模型是式(18)的截断式, 其表达式如下

$$\mu_1 = RT \ln x_1 + \sum_{i=2}^5 F_{i1}(T)x_2^i \quad (28)$$

$$\mu_2 = RT \ln x_2 + \sum_{i=2}^5 F_{i2}(T)x_1^i \quad (29)$$

$$\ln \gamma_1 = \mu_1^E / (RT) = \frac{1}{RT} \sum_{i=2}^5 F_{i1}(T)x_2^i \quad (30)$$

$$\ln \gamma_2 = \mu_2^E / (RT) = \frac{1}{RT} \sum_{i=2}^5 F_{i2}(T)x_1^i \quad (31)$$

$$g^E = \sum_{i=2}^5 [F_{i1}(T)x_1x_2^i + F_{i2}(T)x_2x_1^i] \quad (32)$$

根据式(19)可得

$$2F_{21} + 3F_{31}x_2 + 4F_{41}x_2^2 + 5F_{51}x_2^3 = 2F_{22} + 3F_{32}x_1 + 4F_{42}x_1^2 + 5F_{52}x_1^3 \quad (33)$$

将 $x_2 = 1 - x_1$ 代入上式, 且由 x_1 的各方次系数相等得

$$F_{22} = F_{21} + 1.5F_{31} + 2F_{41} + 2.5F_{51} \quad (34a)$$

$$F_{32} = -F_{31} - (8/3)F_{41} - 5F_{51} \quad (34b)$$

$$F_{42} = F_{41} + 3.75F_{51} \quad (34c)$$

$$F_{52} = -F_{51} \quad (34d)$$

根据不同需要, 选择以下 3 种不同的温度函数

$$\text{TG1} \quad F_i(T) = A_i + B_i T \quad (35)$$

$$\text{TG2} \quad F_i(T) = A_i + B_i T + C_i \exp(-DT/T_c) \quad (36)$$

$$\text{TG3} \quad F_i(T) = A_i + B_i T + C_i T \ln T \quad (37)$$

由式(34)可得出各参数间的联系。其中 TG2 与 MH 方程温度函数相同。

5 条件的确定以及参数的求取

图 3 为常用的 g^E 模型关联等压下二元液液平衡结果示意图。图中 C 为真实的临界共溶点; C' 为关联得到的临界共溶点。ACA' 为用条件

$$\left(\partial^n \mu_2 / \partial x_1^n \right)_{T_c, p} \bigg|_{x_1 = x_{c,1}} = 0 \quad n = 1, 2 \quad (38)$$

确定模型参数所得的关联结果; $BC'B'$ 为用实验数据拟合出其中的模型参数所得的关联结果。由图可见, 这2种方法都未能很好地描述临界共溶区。

近代对相变与临界现象的研究表明^[6], 液液平衡的临界区比汽液平衡临界区大, 因此液液共存线在临界区附近有较宽的区域很平坦。为了使模型能较好地描述临界共溶区, 本文假设模型在临界共溶点满足条件

$$\left(\partial^n \mu_1 / \partial x_2^n \right)_{T_c, p} \bigg|_{x_2 = x_{c,2}} = 0 \quad n = 1, 2, 3, 4 \quad (39)$$

式(39)与下式等价

$$\left(\partial^n \mu_2 / \partial x_1^n \right)_{T_c, p} \bigg|_{x_1 = x_{c,1}} = 0 \quad n = 1, 2, 3, 4 \quad (40)$$

将式(28)代入式(39)经简化后可得

$$F_{51}(T_c) = 0.2RT_c \left(\frac{1}{x_{c,1}^4 x_{c,2}} - \frac{1}{x_{c,1}^3 x_{c,2}^2} + \frac{1}{x_{c,1}^2 x_{c,2}^3} - \frac{1}{x_{c,1} x_{c,2}^4} \right) \quad (41a)$$

$$F_{41}(T_c) = \frac{RT_c}{4x_{c,1}^4} - 5F_{51}(T_c)x_{c,2} \quad (41b)$$

$$F_{31}(T_c) = \frac{RT_c}{3x_{c,1}^3} - 4F_{41}(T_c)x_{c,2} - 10F_{51}(T_c)x_{c,2}^2 \quad (41c)$$

$$F_{21}(T_c) = \frac{RT_c}{2x_{c,1}^2} - 3F_{31}(T_c)x_{c,2} - 6F_{41}(T_c)x_{c,2}^2 - 10F_{51}(T_c)x_{c,2}^3 \quad (41d)$$

式(41)能确定模型中的4个参数。实际计算时, 将式(35)~式(37)中的某几个参数取零, 剩下的参数用单纯形法优化。

对于液液平衡, 采用以下目标函数

$$F^{LLE} = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} (x_{1,cal} - x_{1,exp})^2 \quad (42)$$

对于汽液平衡, 采用的目标函数为

$$F^{VLE} = \frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} \left[(p_{exp} - p_{cal})^2 + \omega (y_{exp} - y_{cal})^2 \right] \quad (43)$$

式中, n_1 、 n_2 为数据点数, ω 为加权系数。只有 T - p - x_1 数据时, ω 取零。

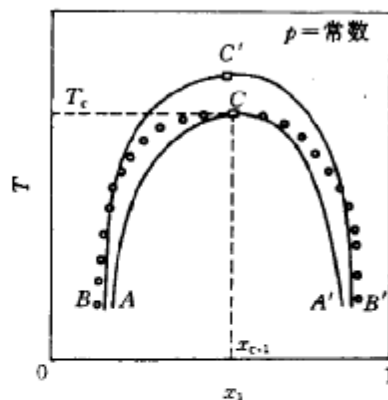


图3 等压下二元液液平衡关联结果示意图

Fig.3 Schematic representation of the liquid-liquid equilibrium correlation

6 关联结果及讨论

6.1 $TG1-g^E$ 模型及其应用于液液平衡

$TG1-g^E$ 模型含有 8 个模型参数, 式 (41) 能限制 4 个, 在假设 $A_{51}=0$ 时, 只有 3 个可调参数。该模型应用于液液平衡时, 其关联结果如表 1 所示, 典型结果见图 4。从结果可见, $TG1-g^E$ 模型能很好地关联液液平衡。

表 1 $TG1-g^E$ 模型关联液液平衡结果Table 1 Liquid-liquid equilibrium correlation with model $TG1-g^E$

No.	体 系		T_c / K	$x_{c,1}$	n	T / K	$F \times 10^4$	平均偏差	最大偏差	数据来源
	(1)	(2)								
1	环己烷	-甲醇	318.26	0.49	25	288.15~318.14	0.519	0.006	0.017	[7~10]
2	环己烷	-乙腈	349.789	0.47	36	276.50~349.67	0.275	0.004	0.014	[11]
3	正庚烷	-醋酸酐	341.672	0.47	32	275.65~341.08	1.237	0.009	0.027	[12]
4	硝基苯	-正己烷	293.17	0.43	10	266.85~293.11	1.102	0.009	0.019	[13]
5	糠醛	-环己烷	339.45	0.44	18	289.45~339.35	1.495	0.009	0.042	[14]
6	碳酸二甲酯	-正癸烷	286.62	0.69	19	281.16~286.60	2.054	0.010	0.045	[15]
7	碳酸二甲酯	-正十二烷	297.82	0.74	21	280.09~297.70	1.211	0.009	0.025	[15]
8	碳酸二甲酯	-正十四烷	307.61	0.78	22	277.13~307.50	0.394	0.005	0.014	[15]
9	碳酸二甲酯	-正十六烷	316.21	0.81	26	286.12~316.16	0.285	0.004	0.019	[15]
10	正己烷	-甲醇	305.50	0.45	26	245.15~306.45	1.293	0.008	0.040	[16]

注: 平均偏差 = $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_{i,cal} - x_{i,exp}|$; 最大偏差 = $\max |x_{i,cal} - x_{i,exp}|$ 。

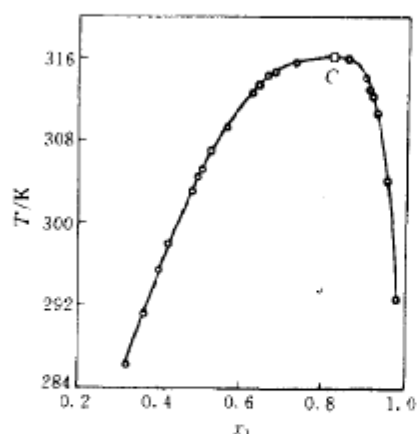


图 4 $TG1-g^E$ 模型关联液液平衡的典型结果
[碳酸二甲酯(1)/正十六烷(2)体系]

Fig.4 Liquid-liquid equilibrium for the system
dimethyl carbonate(1) / *n*-hexadecane(2)
at constant pressure

○ 文献值^[15]; — 关联结果; □ 临界共溶点

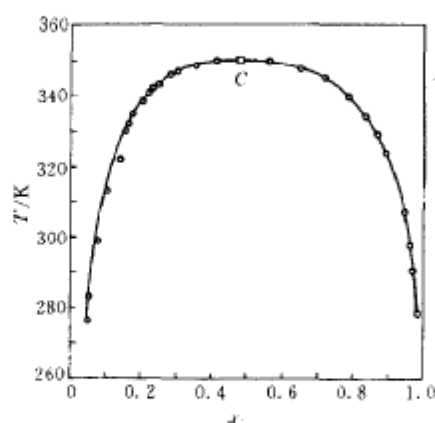


图 5 $TG2-g^E$ 模型关联液液平衡结果
[环己烷(1)/乙腈(2)体系]

Fig.5 Liquid-liquid equilibrium for the system
cyclohexane(1) / methyl-cyanide(2)
at constant pressure

○ 文献值^[11]; — 关联结果; □ 临界共溶点

6.2 TG2- g^E 模型及其应用于液液平衡

TG2- g^E 模型含有13个模型参数,在假设 $C_{41}=A_{51}=C_{51}=0$ 加上式(41),此时模型有6个可调参数。将它应用于液液平衡关联结果比TG1- g^E 模型有明显改进,典型结果见图5。

TG2- g^E 模型中的 D 是一个特殊参量,当 $D \rightarrow +\infty$ 或 $D \rightarrow 0$ 时,模型成为TG1- g^E 模型。在关联中发现, D 对关联结果影响很大,且 D 难以优化出合理的值,优化时, D 常会出现很大或 $D \rightarrow 0$ 的情形,此时实际上已回到TG1- g^E 模型,故本文不推荐用TG2- g^E 模型。

6.3 TG3- g^E 模型及其应用于汽液平衡

TG3- g^E 模型含有12个参数,为了说明其应用于汽液平衡的可行性,选择在临界共溶区附近,对正己烷-甲醇体系⁽¹⁷⁾的 T - x_2 - p 数据进行了关联,以式(43)为目标函数,其中 ω 取零,总压由式(44)计算

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^s + x_2 \gamma_2 p_2^s \quad (44)$$

表2列出了4种情况下的关联结果,用情况3关联的部分结果如图6所示。由图可见,用TG3- g^E 模型关联汽液平衡是可行的。从表2的4种情况看出,关联汽液平衡时引入临界点条件式(39)是不合适的。

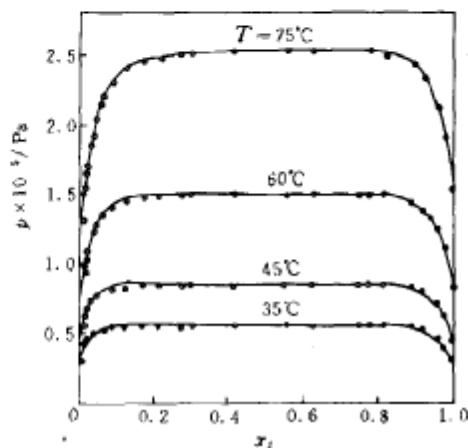


图6 TG3- g^E (情况3)模型关联汽液平衡结果
[正己烷(1)/甲醇(2)⁽¹⁷⁾体系]

Fig.6 Vapor-liquid equilibrium correlation with model TG3- g^E (situation 3)

○ 实验值; — 关联结果

表2 TG3- g^E 模型关联汽液平衡结果(正己烷(1)/甲醇(2)体系⁽¹⁷⁾)

Table 2 Vapor-liquid equilibrium correlation for the system *n*-hexane(1)/methanol(2) with model TG3- g^E
($n=161$, $T=35\sim 75^\circ\text{C}$)

情况	临界点条件	附加条件	可调参数	$F \times 10^{-3}$	$\Delta \bar{p} / \%$	$\Delta p_{\max} / \%$
1	式(39)	$C_{41}=A_{51}=C_{51}=0$	5	1.576	4.90	24.5
2	式(39)		8	1.216	4.54	24.3
3	式(38)	$C_{41}=A_{51}=C_{51}=0$	7	0.445	2.44	12.3
4	式(38)		10	0.431	2.38	13.0

注: $\Delta \bar{p} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |100(p_{i,\text{exp}} - p_{i,\text{cal}}) / p_{i,\text{exp}}|$; $\Delta p_{\max} = \max[100(p_{i,\text{exp}} - p_{i,\text{cal}}) / p_{i,\text{exp}}]$

7 结 论

1. 根据纯流体与等压下二元流体混合物变量间的对应关系,得出了一些与现行状态方程相同形式的 g^E 模型。

2. 采用 3 种不同的温度函数, 并引入临界共熔点条件, 选择与 MH 方程类比而得的 g^E 模型进行了研究。结果表明: TG1- g^E 模型能成功地用于关联液液平衡; 与 MH 方程温度函数相同的 TG2- g^E 模型用于关联液液平衡时, 尽管结果比 TG1- g^E 模型有明显的改进, 但由于可调参数多, 且其中的参数 D 难以优化得到合理的值, 因而不拟采用; TG3- g^E 模型用于关联汽液平衡是可行的。

符 号 说 明

A_i, B_i, C_i, D —— 温度函数系数	μ —— 化学势
F —— 目标函数	ρ —— 密度
$F_i(T), f_i(T)$ —— 温度函数	上角标
g —— Gibbs 自由能	corr —— 修正项
n —— 数据点数	E —— 超额性质
p —— 压力	id —— 理想态
R —— 通用气体常数	LLE —— 液液平衡
S —— 总熵	s —— 饱和态
s —— 摩尔熵	VLE —— 汽液平衡
T —— 温度	下角标
V —— 体积	1, 2, ..., j —— 组分
x —— 液相组成摩尔分率	c —— 临界点
y —— 汽相组成摩尔分率	p —— 恒压
γ —— 活度系数	T —— 恒温

参 考 文 献

- 1 吕秀阳. 临界区修正、 g^E 模型和气体溶解度的研究. [学位论文]. 杭州: 浙江大学, 1992
- 2 Lafyatis D S, Scott L S, Trampe D M, et al. Ind Eng Chem Res. 1989, 28(5/6): 585~590
- 3 Nagata I, Meyer T, Gmehling J. Fluid Phase Equilibria. 1991, 65: 19~39
- 4 de Pablo J J, Prausnitz J M. Fluid Phase Equilibria. 1989, 50: 101~131
- 5 侯虞钧, 张彬, 唐宏青. 化工学报, 1981(1): 1~10
- 6 Kumar A, Krishnamurthy H R, Gopal E S R. Physics Reports, 1983, 98(2): 57~143
- 7 Jones D C, Amstell S. J Chem Soc, 1930, 1316~1323
- 8 Eckfeldt E L, Lucasse W W. J Phys Chem. 1943, 47: 164~183
- 9 Singh R R, Van Hook W A. J Chem Phys. 1987, 87(10): 6097~6110
- 10 Ewing M B, Johnson K A, McGlashan M L. J Chem Thermodynamics. 1988, 20: 49~62
- 11 Vani V, Guha S, Gopal E S R. J Chem Phys. 1986, 84(7): 3999~4007

- 12 Nagarajan N, Kumar A, Gopal E S R, et al. *J Phys Chem*, 1980, 84(22): 2883~2887
- 13 Snyder R B, Eckert C A. *J Chem Eng Data*, 1973, 18(3): 282~285
- 14 Sorensen J M, Arlt W. *Liquid-Liquid Equilibria Data Collection*. Frankfurt: DECHEMA, Chemistry Data Series, Vol V, part 1, 1979
- 15 Gonzalez J A, Garela I, Cobos J C, et al. *J Chem Eng Data*, 1991, 36(2): 162~164
- 16 Hradetzky G, Lempe D A. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 69: 285~301
- 17 Wolff V H, Hoppel H E. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1968, 72(6): 710~721

g^E MODEL BY ANALOGY BETWEEN PURE FLUID AND BINARY FLUID MIXTURE UNDER CONSTANT PRESSURE

Lü Xiuyang and Hou Yujun (Y C Hou)

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract From the Gibbs-Duhem equation, there exists a one-to-one correspondence of variables between pure fluid and binary fluid mixture under constant pressure. By analogy, g^E models similar in form to equations of state (EOS) are obtained. The g^E model corresponding to the Martin-Hou EOS is selected for detailed study. Three different temperature functions are considered. Calculations show that the g^E model can be used successfully to correlate liquid-liquid equilibrium and vapor-liquid equilibrium data.

Keywords g^E model, equation of state, liquid-liquid equilibrium, vapor-liquid equilibrium