

电算化在化工热力学教学中的应用

彭 勇

(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘 要: 汽液相平衡计算是化工热力学教学中的一个重点和难点。以“化学”理论和 Hayden-O'Connell(HOC)方法为基础,关联水+醋酸体系的等压汽-液平衡数据。结果表明,该缔合相平衡模型的计算值与文献值吻合。以醋酸+N,N-二甲基甲酰胺(DMF)体系汽-液平衡数据为例,分别采用 van Laar, Wilson 及 NRTL 模型对醋酸-DMF 物系的汽液平衡数据进行关联,得到相应的模型参数,为汽液相平衡教学提供一种新思路。

关键词: 汽液相平衡;电算化;数学模型;醋酸;教学方法

中图分类号: O642.42;G43

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2009)04-0316-03

Application of computerization in teaching for chemical engineering thermodynamics

PENG Yong

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Calculation of vapor-liquid equilibrium (VLE) is a focus and difficulty for the teaching of chemical engineering thermodynamics. Based on the chemical theory and the Hayden-O'Connell (HOC) method, isobaric VLE data of the system water+acetic acid was connected. The results showed that the predicted value obtained in this way agree with the literature value. As the example, van Laar, Wilson and NRTL models were used during the data correlation for the experimental VLE data of the system acetic acid+N, N-dimethylformamide (DMF), and model parameters were obtained. This provides a new teaching idea for VLE.

Key words: vapor-liquid equilibrium (VLE); computerization; mathematical model; acetic acid; teaching method

化工热力学是化学工程学科的一个重要分支,是分离过程的一大基石。它是以物理化学的热力学为基础的,物理化学讲述热力学基本原理和概念,化工热力学则强调如何应用到真实体系中,如非理想

气体,非理想溶液,并给出大量真实体系的模型。所以,化工热力学是一门实用的课程,不论做研发还是设计,或者以后的模拟,都会用得到,但同时它也是一门很难学的课程,常被学生戏称为天书。而汽液

相平衡计算又是化工热力学教学大纲中的一个重点和难点^[1]。由于汽液相平衡计算综合性强,难以理解,同时还涉及非线性活度系数模型参数的拟合问题^[2-4],需要使用者具有扎实的热力学和数学功底,对于本科生来说,难度比较大。为了加强应用,提高学生的学习和效率,增强用化工热力学解决实际问题的自信心,笔者对电算化在汽液相平衡教学中的应用进行探讨。根据几年来化工热力学科研和教学积累^[2,4-6],考虑醋酸水溶液分离是一个重要的工业过程,它对相关行业的经济性能、环境保护和资源利用都具有重要意义,故以醋酸体系为实例,推导出缔合体系相平衡计算式,通过关联水+醋酸的等压汽液平衡数据,检验了相平衡模型和计算程序的可靠性。

1 数学模型

1.1 缔合体系相平衡模型

在实际生产中大部分是多元体系,由于多元体系推导的思路和二元体系相同,为便于理解,以二元体系为例,设缔合体系有 A 和 B 2 个组分,组分 B 分子间不发生缔合,组分 A 和 B 之间也不存在缔合反应,仅组分 A 发生缔合。在组分 A 缔合反应中存在^[6]:

$$K_{AA} = \frac{p_{A_2}^s \hat{\phi}_{A_2}}{(p_{A_1}^s \hat{\phi}_{A_1})^2} = \frac{p_{A_2}^s}{(p_{A_1}^s)^2 \hat{\phi}_{A_1}^s} = \frac{p_{A_2}^s}{(p_{A_1}^s)^2} \cdot \exp\left(-\frac{B_A^F p_A^s}{RT}\right) \quad (1)$$

式(1)中: K_{AA} 为缔合平衡常数, kPa^{-1} ; p_i^s 为纯组分 i 饱和蒸汽压, kPa ;下角标 A, A_1 , A_2 分别指组分 A, A 单体, A 二聚体; $\hat{\phi}_i^s$ 为组分 i 的真实逸度系数; B_A^F 为组分 A 第二维里系数的一个加和项(即“自由”项); R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为体系相平衡温度, K 。

$$p_A^s = p_{A_1}^s + p_{A_2}^s = p_{A_1}^s + K_{AA} \cdot (p_{A_1}^s)^2 \cdot \exp\left(\frac{B_A^F p_A^s}{RT}\right) \quad (2)$$

则,组分 A 单体的饱和蒸汽压 $p_{A_1}^s$ 为:

$$p_{A_1}^s = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 K_{AA} \cdot p_A^s \cdot \exp\left(\frac{B_A^F p_A^s}{RT}\right)}}{2 K_{AA} \cdot \exp\left(\frac{B_A^F p_A^s}{RT}\right)} \quad (3)$$

式(1)整理得^[5]:

$$\eta_2 = K_{AA} \cdot p^i \eta_1^2 \cdot \exp\left(\frac{B_A^F p}{RT}\right) \quad (4)$$

式(4)中: η 为组分 i 的真实摩尔分数; p 体系总压, kPa 。由式(4)可得:

$$\eta_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 K_{AA} \cdot p \cdot \exp\left(\frac{B_A^F p}{RT}\right) \cdot y_A \cdot (2 - y_A)}}{2 K_{AA} \cdot p \cdot \exp\left(\frac{B_A^F p}{RT}\right) (2 - y_A)} \quad (5)$$

式(5)中: y_i 为组分 i 在汽相中的表观摩尔分数。

$$\eta = 1 - \eta_1 - \eta_2 \quad (6)$$

当汽-液相平衡时,组分 A 单体存在:

$$\hat{f}_{A_1} = \hat{f}_{A_1}^L \quad (7)$$

式(7)中: \hat{f} 为组分的真实逸度;上角标 L, V 分别指液相,汽相;

可得:

$$\hat{\phi}_{A_1}^{\#} \eta_{A_1} p = x_{A_1} \gamma_{A_1} \hat{\phi}_{A_1} p_{A_1}^s \exp\left(\frac{V_{A_1}^L (p - p_{A_1}^s)}{RT}\right) \quad (8)$$

式(8)中:上标 # 表示真实状态; x_i 为组分 i 在液相中的摩尔分数; γ_i 为组分 i 的活度系数; $\hat{\phi}_i$ 为体系温度下,纯组分 i 饱和蒸汽的逸度系数; V 为摩尔体积, L/mol ;

1.2 数据回归模型

采用非线性最小二乘法回归,选择式(9)为目标函数^[6]:

$$F = \sum_{k=1}^N \left(\left(\frac{\gamma_{i,\text{exp}} - \gamma_{i,\text{cal}}}{\gamma_{i,\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_{j,\text{exp}} - \gamma_{j,\text{cal}}}{\gamma_{j,\text{exp}}} \right)^2 \right) \quad (9)$$

式(9)中: F 为目标函数; k 为实验点的数目;下角标 i, j 表示组分;下角标 cal 为计算值;下角标 exp 为实验值;活度系数实验值 γ_{exp} 由式(8)可得;活度系数计算值 γ_{cal} 用 NRTL 模型校正^[7]:

$$\ln \gamma_{i,\text{cal}} = x_j^2 \left[\tau_{ij} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ji} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (10)$$

$$\ln \gamma_{j,\text{cal}} = x_i^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ij}}{x_j + x_i G_{ij}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ji}}{(x_i + x_j G_{ji})^2} \right] \quad (11)$$

式(10)和式(11)中: τ 为 NRTL 模型参数; G 为 NRTL 模型参数。

为考察缔合体系相平衡模型及程序的可靠性,用文献数据为计算实例,所需各纯物质标准沸点 T_b 和 Antoine 方程常数见表 1,程序运算流程如图 1 所示。

表 1 纯物质标准沸点 T_b 和 Antoine 方程常数
Table 1 Normal boiling points T_b of pure components and constants of Antoine equation

组分	安托因方程常数 ^[2]			$T_b / K^{[8]}$
	A_i	B_i	C_i	
醋酸	8.021 00	1 936.010	258.451	391.035
DMF	7.108 5	1 537.780	210.390	426.2
水	8.071 31	1 730.63	233.426	373.15

表 1 中:安托因方程常数

$$\lg(p^s/0.133) = A_i - \frac{B_i}{T - 273.15 + C_i}$$

表 2 为回归的 NRTL 模型参数。从表 2 可以看出,计算值与文献值基本吻合。

表 2 NRTL 模型参数和关联偏差

Table 2 The parameters and correlation deviations of the NRTL model

体系		$A_{12} / (J \cdot mol^{-1})$	$A_{21} / (J \cdot mol^{-1})$	α	D_{y1}	d_{y1}	DT/K	dT/K
水(1)+醋酸(2) 在 101.33 kPa	本工作	2 007.4	906.8	1.0	0.008 9	0.025 2	0.35	0.65
	文献值 ^[2]	2 744.0	196.3	0.300 2	0.009 4	0.026 3	0.37	0.71

表 2 中: $A_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})$

$$D_{y1} = (1/N) \sum_{k=1}^N |y_{1,exp}^{(k)} - y_{1,cal}^{(k)}|$$

$$d_{y1} = \max(|y_{1,exp}^{(k)} - y_{1,cal}^{(k)}|)$$

$$DT = (1/N) \sum_{k=1}^N |T_{exp}^{(k)} - T_{cal}^{(k)}|$$

$$dT = \max(|T_{exp}^{(k)} - T_{cal}^{(k)}|)$$

上式中: A_{ij} 为定义的变量, $J \cdot mol^{-1}$; g 为 NRTL 模型二元交互作用能量参数, $J \cdot mol^{-1}$; D_{y1} 为组分 1 在汽相中的表观摩尔分数平均绝对偏差; d_{y1} 为组分 1 在汽相中的表观摩尔分数最大绝对偏差; DT 为平衡温度的平均绝对偏差, K; dT 为平衡温度的

表 3 醋酸(1)-DMF(2)物系的 van Laar, Wilson 和 NRTL 方程参数及关联偏差

Table 3 Parameters and correlation deviations of acetic acid(1)-DMF(2) system

模型	参数			关联偏差			
	$A_{12} / (J \cdot mol^{-1})$	$A_{21} / (J \cdot mol^{-1})$	α	D_{y1}	d_{y1}	DT/K	dT/K
van Laar	1.002 0	-0.221 2		0.007 6	0.020 8	0.98	1.84
Wilson	1 992.7	2 475.2		0.011 5	0.032 7	1.06	2.28
NRTL	-298.6	-4 442.4	0.2	0.006 7	0.018 7	0.47	1.00

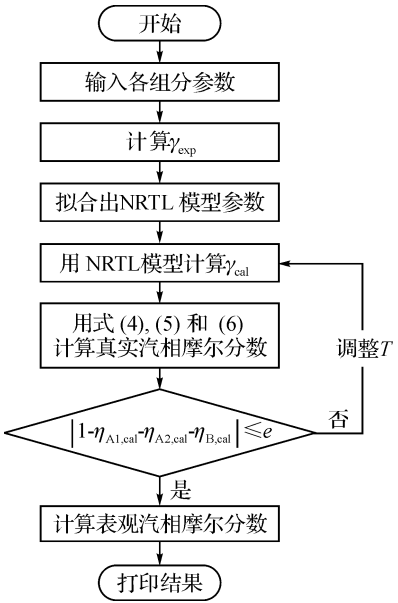


图 1 汽液平衡数据计算流程图

Fig.1 Flow sheet for processing of VLE data

最大绝对偏差, K; α 为 NRTL 模型参数。

2 应用

以文献[5]中的醋酸+DMF 等压汽-液平衡数据为例,其中醋酸为缔合组分。选用活度系数计算值与实验值之差的平方和为目标函数,实验数据采用非线性最小二乘法回归。根据醋酸(1)-DMF(2) 汽液平衡数据,分别回归出 van Laar, Wilson 和 NRTL 模型参数,并求出温度和汽相组成的偏差,关联结果见表 3^[5]。