

计算醋酸—水系汽液平衡的一种方法

庄惠珍

(化工与生化工程系)

摘要 本文提出了在醋酸—水系汽液平衡中,计算汽相存在多种缔合分子的一个数学处理方法。

关键词 醋酸—水系,汽液平衡,缔合分子

0 引言

醋酸—水系统由于有氢键的作用产生缔合分子,所以汽液平衡的计算不能采用常规的方法进行关联,否则所算出的活度系数将不会满足热力学一致性的要求。现在计算含醋酸系统的汽液平衡都考虑了醋酸的缔合因素,opter⁽¹⁾、铃木⁽²⁾等提出醋酸不仅有二缔合还有三缔合分子存在,Sebastion⁽³⁾认为还有四缔合分子。但他们都为了简化计算,只单纯考虑醋酸本身的缔合,没有考虑醋酸与水分子的缔合和水分子本身的缔合。然而醋酸的缔合是因氢键作用,水也存在着氢键,所以忽略水分子的缔合因素是不太合适的。本文主要研究在较低压力下,水分子参与缔合汽液平衡应怎样进行计算。

1 平衡计算

1.1 缔合对逸度的影响

汽液两相平衡则

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l, \quad (1)$$

而
$$\hat{f}_i^v = \phi_i^v P Y_i, \quad (2)$$

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i X_i P_i^0 \phi_i^0, \quad (3)$$

* 本文 1991—02—25 收到。

这样

$$PY_i \phi_i = r_i X_i P_i^0 \phi_i^0 \quad (4)$$

现以醋酸单分子体来考虑,其分逸度 \hat{f}_A 的大小与下面两个因素有关:(1)汽相中醋酸单分子体的数量(n_A)越多,分逸度就越大,即 $\hat{f}_A \propto n_A \propto \eta_A$ 。其中

$$\eta_A = n_A / \sum n_i \quad (5)$$

(2)醋酸单分子体的体积:由于分子本身的体积相对地减少了分子自由运动的空间,也就是说增加了单位空间的分子数,因此分逸度也就增加了,设单分子的体积为 b_A ,则

$$\hat{f}_A \propto \exp(b_A P / RT)^{(4)},$$

所以

$$\hat{f}_A = P \eta_A \exp(b_A P / RT) \quad (6)$$

把式(6)代入式(2)得

$$\phi_A = \frac{\eta_A}{y_A} \exp(b_A P / RT) \quad (7)$$

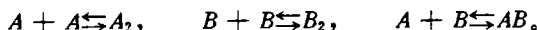
把式(7)代入式(4)即得醋酸单分子体汽液平衡的关联式

$$P \eta_A \exp(b_A P / RT) = r_A X_A P_A^0 \eta_A^0 \exp(b_A P_A^0 / RT), \quad (8)$$

式中, η_A^0 为纯醋酸情况下醋酸单分子体的分子分数; P_A^0 为醋酸饱和蒸汽压。

1.2 缔合模型

醋酸—水系由醋酸(A)和水(B)所组成。在中低压力下 Nothnagel⁽⁴⁾认为缔合物为二分子体,由于水参与缔合,这样此系统中就含有五种分子,即醋酸单分子 A、水单分子 B 以及由分子间氢键相互作用而产生缔合有以下三种二分子体,即



根据平衡常数的定义,其缔合常数 K 应为

$$K_{A_2} = \hat{f}_{A_2} / \hat{f}_A^2, \quad (9)$$

$$K_{B_2} = \hat{f}_{B_2} / \hat{f}_B^2, \quad (10)$$

$$K_{AB} = \hat{f}_{AB} / \hat{f}_A \cdot \hat{f}_B, \quad (11)$$

把式(6)代入式(9)、(10)、(11)得

$$K_{A_2} = \frac{\eta_{A_2} \exp(b_{A_2} P / RT)}{P \eta_A^2 \exp(b_A P / RT)^2}, \quad (12)$$

$$K_{B_2} = \frac{\eta_{B_2} \exp(b_{B_2} P / RT)}{P \eta_B^2 \exp(b_B P / RT)^2}, \quad (13)$$

$$K_{AB} = \frac{\eta_{AB} \exp(b_{AB} P / RT)}{P \cdot \eta_A \cdot \eta_B \cdot \exp(b_A P / RT) \exp(b_B P / RT)}, \quad (14)$$

式中, b_A 、 b_B 分别为醋酸单分子和水单分子体积; b_{A_2} 、 b_{B_2} 、 b_{AB} 为醋酸二分子、水二分子和醋酸水交叉二分子的体积。Nothnagel⁽⁴⁾认为 $b_{A_2} = b_A$, $b_{B_2} = b_B$, $b_{AB} = (b_A 1/3 + b_B 1/3)/8$, 这样式(12)、(13)就可简化为:

$$K_{A_2} = \eta_{A_2} / P \eta_A^2 \exp(b_A P / RT), \quad (15)$$

$$K_{B_2} = \eta_{B_2} / P \eta_B^2 \exp(b_B P / RT). \quad (16)$$

1.3 汽相缔合物组成的计算

汽相混合物有 A 和 B 单分子, A_2 和 B_2 二分子和 AB 交叉二分子新组成,其真正的分子分

分别为 η_A 、 η_B 、 η_{A_2} 、 η_{B_2} 和 η_{AB} ，这些分子分数总和必定等于1，即

$$\eta_A + \eta_B + \eta_{A_2} + \eta_{B_2} + \eta_{AB} = 1. \quad (17)$$

然而通过取样分析出的汽相组成 Y_A 和 Y_B 为表观分子分数，它与真正的分子分数有关系

$$Y_A = \frac{\eta_A + 2\eta_{A_2} + \eta_{AB}}{\eta_A + 2\eta_{A_2} + \eta_B + 2\eta_{B_2} + \eta_{AB}} = \frac{\eta_A + 2\eta_{A_2} + \eta_{AB}}{1 + \eta_{A_2} + \eta_{B_2} + \eta_{AB}}, \quad (18)$$

可写成

$$y_A + y_A \eta_{A_2} + y_A \eta_{B_2} + y_A \eta_{AB} = \eta_A + 2\eta_{A_2} + \eta_{AB}. \quad (19)$$

表观分子分数 y_A 是代表所有物质分解为单分子后，总的单分子 A 的分子分数，可通过取样分析获得。由式(14)、(15)、(16)可得

$$\eta_{A_2} = K_{A_2} P \eta_A^2 \exp(b_A P / RT), \quad (20)$$

$$\eta_{B_2} = K_{B_2} P \eta_B^2 \exp(b_B P / RT), \quad (21)$$

$$\eta_{AB} = \frac{K_{AB} P \eta_A \eta_B \exp(b_A P / RT) \exp(b_B P / RT)}{\exp(b_{AB} P / RT)}. \quad (22)$$

将式(20)、(21)、(22)代入式(17)、(19)得

$$\begin{aligned} & \eta_A + K_{A_2} P \eta_A^2 \exp(b_A P / RT) + \eta_B \\ & + K_{B_2} P \eta_B^2 \exp(b_B P / RT) + \frac{K_{AB} P \eta_A \eta_B \exp(b_A P / RT) \exp(b_B P / RT)}{\exp(b_{AB} P / RT)} \\ & = 1, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} & y_A + y_A K_{A_2} P \eta_A^2 \exp(b_A P / RT) + y_A K_{B_2} P \eta_B^2 \exp(b_B P / RT) \\ & + y_A K_{AB} P \eta_A \eta_B \exp(b_A P / RT) \exp(b_B P / RT) / \exp(b_{AB} P / RT) \\ & = \eta_A + 2K_{A_2} P \eta_A^2 \exp(b_A P / RT) + K_{AB} P \eta_A \eta_B \exp(b_A P / RT) \exp(b_B P / RT) / \exp(b_{AB} P / RT), \end{aligned} \quad (24)$$

式中， R 为气体常数； P 为实验系统压力； T 为平衡温度； b_A 、 b_B 为单分子体积，可从有关文献查得； K_{A_2} 、 K_{B_2} 、 K_{AB} 为缔合平衡常数。根据热力学可推导^[5] $-RT \ln K = \Delta G^\circ$ 。又 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \Delta S^\circ$ ，所以 $\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R$ 。 ΔS° 、 ΔH° 为缔合熵和焓，它们与物质的特性有关，可用经验式来计算其值，比如铃木^[1]就提出醋酸二分子缔合常数经验式为 $\log K_{A_2} = -10.322 + 3083/T$ 。所以式(17)、(18)中的未知数只有两个，即 η_A 和 η_B 。现令 $y_A = D$ ， $K_{A_2} P \cdot \exp(b_A P / RT) = A$ ， $K_{B_2} P \cdot \exp(b_B P / RT) = B$ ， $K_{AB} P \exp(b_{AB} P / RT) = C$ ， $\eta_A = x$ ， $\eta_B = y$ 。代入式(23)、(24)整理得

$$Ax^2 - x + By^2 + y + cxy - 1 = 0, \quad (25)$$

$$A(D - 2)x^2 - x + DBy^2 + C(D - 1)xy + D = 0. \quad (26)$$

这是一组二次非线性方程，本文采用泰勒^[6]级数展开。设方程(25)为 $F(x, y) = 0$ ，方程(26)为 $G(x, y) = 0$ ，取一组初值 (x_0, y_0) ，将 $F(x, y)$ 、 $G(x, y)$ 在 (x_0, y_0) 附近进行 Taylor 展开，并取线性部分来近似 $F(x, y)$ 和 $G(x, y)$ ，即

$$\begin{cases} F(x_0, y_0) + \frac{\partial F(x_0, y_0)}{\partial x} (x - x_0) + \frac{\partial F(x_0, y_0)}{\partial y} (y - y_0) = 0, \\ G(x_0, y_0) + \frac{\partial G(x_0, y_0)}{\partial x} (x - x_0) + \frac{\partial G(x_0, y_0)}{\partial y} (y - y_0) = 0, \end{cases} \quad (27)$$

$$\begin{cases} F(x_0, y_0) + \frac{\partial F(x_0, y_0)}{\partial x} (x - x_0) + \frac{\partial F(x_0, y_0)}{\partial y} (y - y_0) = 0, \\ G(x_0, y_0) + \frac{\partial G(x_0, y_0)}{\partial x} (x - x_0) + \frac{\partial G(x_0, y_0)}{\partial y} (y - y_0) = 0, \end{cases} \quad (28)$$

方程(27)、(28)各偏导数分别为

$$\partial F(x_0, y_0) / \partial x = 2Ax_0 + Cy_0 + 1,$$

$$\partial F(x_0 y_0) / \partial y = 2B y_0 + C x_0 + 1,$$

$$\partial G(x_0 y_0) / \partial x = 2A(D-2)x_0 + C(D-1)y_0 - 1,$$

$$\partial G(x_0 y_0) / \partial y = 2B D y_0 + C(D-1)x_0.$$

本文采用牛顿⁽⁷⁾对方程组(27)(28)求其近似解。令行列式为

$$\begin{aligned} J_0 &= \begin{vmatrix} \frac{\partial F(x_0 y_0)}{\partial x} & \frac{\partial F(x_0 y_0)}{\partial y} \\ \frac{\partial G(x_0 y_0)}{\partial x} & \frac{\partial G(x_0 y_0)}{\partial y} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} (2Ax_0 + Cy_0 + 1) & (2Ax_0 + Cy_0 + 1) \\ [2A(D-2)x_0 + C(D-1)y_0 - 1] & [2BDy_0 + C(D-1)x_0] \end{vmatrix} \\ &= 2ACx_0^2 + [CD - 2AD + 4A]x_0 + 8ABx_0y_0 + 2BCy_0^2 \\ &\quad + (2DB + 2B - CD + C)y_0 + 1, \\ J_1 &= \begin{vmatrix} \frac{\partial F(x_0 y_0)}{\partial y} & F(x_0 y_0) \\ \frac{\partial G(x_0 y_0)}{\partial y} & G(x_0 y_0) \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} (2By_0 + (x_0 + 1)) & (Ax_0^2 + x_0 + By_0^2 + y_0 + Cx_0y_0 - 1) \\ [2By_0 + C(D-1)x_0] & [A(D-2)x_0^2 - x_0 + DB y_0^2 + C(D-1)x_0y_0 + D] \end{vmatrix} \\ &= -ACx_0^3 + (AD - 2A - CD)x_0^2 - (C+1)x_0 - 4ABx_0^2y_0 \\ &\quad - 2B(D+1)x_0y_0 - BCx_0y_0^2 + 4BDy - bDy_0^2 + D, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_2 &= \begin{vmatrix} F(x_0 y_0) & \frac{\partial F(x_0 y_0)}{\partial x} \\ G(x_0 y_0) & \frac{\partial G(x_0 y_0)}{\partial y} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} (Ax_0^2 + x_0 + By_0^2 + y_0 + Cx_0y_0 - 1) & (2Ax_0 + Cy_0 + 1) \\ [A(D-2)x_0^2 - x_0 + DB y_0^2 + C(D-1)x_0y_0 + D] & [2A(D-2)x_0 + C(D-1)y_0 - 1] \end{vmatrix} \\ &= 2A(D-2)x_0^3 + A(3-D)x_0^2 - ACx_0^2y_0 + 4A(1-D)x_0 + 2A(D-2)x_0y_0 \\ &\quad - 4ABx_0y_0^2 + [C - 2CD - 1]y_0 + [DC - C - B - BD]y_0^2 - BCy_0^3 - D + 1, \end{aligned}$$

那么

$$x_1 = x_0 + J_1/J_0,$$

$$y_1 = y_0 + J_2/J_0.$$

解出 x_1, y_1 , 又用 x_1, y_1 代替 x_0, y_0 算出 x_2, y_2 反复迭代, 直到 $|x_n - x_{n+1}| < \epsilon, |y_n - y_{n+1}| < \epsilon$ 为止, 取 $x \approx x_{n+1}, y \approx y_{n+1}$, 这样单分子分数 $\eta_A = x, \eta_B = y$ 就解出, 而 η_{A_2}, η_{B_2} 和 η_{AB} 可由式(20)、(21)、(22)求得。溶液洗度系数 η 可由式(8)算得。

参 考 文 献

[1] Potter, Jr., A. E. Bender, P. and Ritter, H. L., J. phy. Chem., 59, (1955), 250.

[2] 铃木, 功·石川, 矫·小松, 工业化学志, 72, (1969), 2173.

- [3] *Sebastion, E.*, *Chem. eng. Sei.*, 22, (1967), 1155.
- [4] *Nothnagel, K. H. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. m* *Ind. eng. Chem. Process Develop*, 12, (1973), 25.
- [5] *Smith, J. m. Van Ness, H. C.* (苏裕光等译), *化工热力学导论* (第三版), 化学工业出版社, (1982), 263.
- [6] 同济大学数学教研室, *高等数学* (下册), 人民教育出版社, (1982), 66.
- [7] 中科院计算技术研究所, *计算方法讲义*, 科学出版社, (1958), 94.

A Method for Calculating Vapor—Liquid Equilibrium of an Acetic Acid—Water System

Zhuang Huizhen

(*Department of Chemical and Biochemical Engineering*)

Abstract In relation to an acetic—water system in vapor—liquid equilibrium, a mathematical method is proposed for calculating the diversified associated molecules existing in its vapor phase

Key Words acetic—water system, vapor—liquid equilibrium, associated molecule