

现行活度系数计算方程的局限性研究

王福安

(化工系)

提 要

NRTL方程、多参数Wilson方程、片山型修正Wilson方程、Enthalpic Wilson方程、三参数Wilson方程、长田型修正Wilson方程、Амхашов方程、ASMA、ASMB等活度系数计算方程。在一些领域的使用都是成功的。但有时收敛困难,存在参数多峰性问题,有时拟合精度较差,甚至难以应用。本文从数学角度讨论了上述方程的这种近似性和局限性的原因。

关键词: 活度系数, 局限性, 方程式

真实溶液中,组分的活度系数与其组成的关系是溶液热力学研究的重要内容,更是化学工程设计所必不可少的一个方面。理论上是用Gibbs—Duhem方程式描述,实用上则有许多经验的或半理论的活度系数计算方程,但这些方程常有其局限性。郑焱^[1]曾论述过Wilson方程的局限性,Б.В.Колосов^[2]进一步指出,Wilson方程以及Wohl—Scatchard—Hamer方程、Margules方程、Van laar方程存在的共同的原则性缺点,那就是对二元溶液中的两个组分不能同时保证遵守条件 $a_i \leq 1$,其原因在于被这些方程式表征的函数是非单值、不连续的、且具有极值的。

本文在前人工作基础上,进一步对国内外流行的一些活度系数计算方程所表征的函数关系进行剖析,并讨论其局限性原因。

一、NRTL参数的多峰性原因

计算二元体系中组分活度系数的NRTL方程^[3]:

$$\ln r_1 = x_2^2 \left[-\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + G_{21} x_2)^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(G_{12} x_1 + x_2)^2} \right] \quad (1)$$

$$\ln r_2 = x_1^2 \left[-\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(G_{12} x_1 + x_2)^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + G_{21} x_2)^2} \right] \quad (2)$$

式中

$$G_{12} = \exp(-a_{12} \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-a_{12} \tau_{21})$$

在 $a_{12} = 0.3$, $\tau_{21} = 1$, $x_1 = x_2 = 0.5$ 时,式(1)为:

本文1986年8月27日收到。

$$\ln r_1 = 0.1811 + \frac{\tau_{12} \exp(-0.3\tau_{12})}{[1 + \exp(-0.3\tau_{12})]^2}$$

从而,可绘出如图1所示的 $\ln r_1 - \tau_{12}$ 关系图。由图1看出,在 $\tau_{12} > 0$ 的范围内,NRTL方程所表征的函数存在极大值,而在 $\tau_{12} < 0$ 的范围内,函数存在极小值。这样,在两种不同的 τ_{12} 值下,如在同Raoult定律有正偏差的点 D_1 和 D_2 ,以及在同Raoult定律有负偏差的点 C_1 和 C_2 时,可能得到同一的 $\ln r_1$ 值。这就是NRTL参数多峰性的原因。

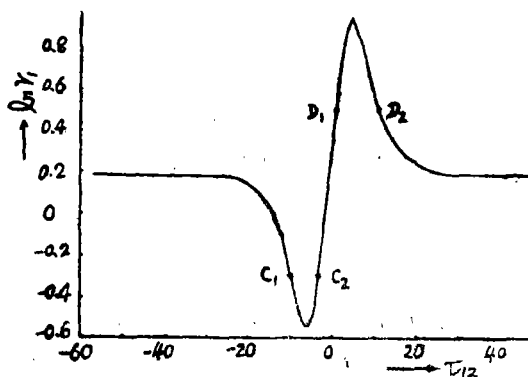


图1 NRTL方程的函数图

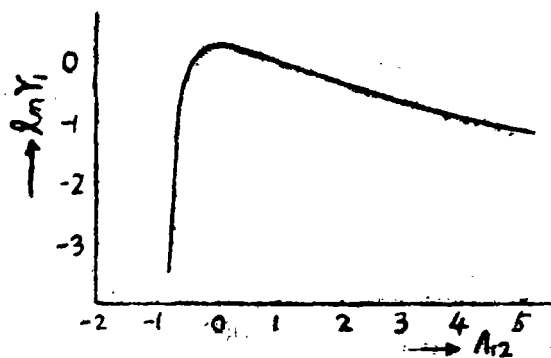


图2 多参数Wilson方程的函数图

二、多参数Wilson方程的局限性分析

多参数Wilson方程对二元体系为:

$$\ln r_1 = -c_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + c_1x_1 + c_2x_2 - \frac{c_1x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{c_2\Lambda_{21}x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \quad (3)$$

$$\ln r_2 = -c_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) + c_1x_1 + c_2x_2 - \frac{c_1\Lambda_{12}x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{c_2x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \quad (4)$$

式中 $c_1 = (V_1/V_2)^{1/3}$;

$c_2 = (V_2/V_1)^{1/3} = 1.00$

首先,由式(3)看出:当 $(x_1 + \Lambda_{12}x_2) \leq 0$,即 $\Lambda_{12} \leq -x_1/x_2$ 时,函数中断,方程失去意义。

其次,在 $c_1 = 1.50$, $c_2 = 1.00$, $\Lambda_{21} = 1.00$, $x_1 = x_2 = 0.5$ 时,由式(3)可作出如图2所示的曲线。

可见,在 $\Lambda_{12} \leq -1$ 时,函数不存在。而在 $\Lambda_{12} = 0$ 时,函数有极大值。Raoult定律($\ln r_1 = 0$)在两种 Λ_{12} 值时都遵守。同时,在与Raoult定律有正偏差以及在与Raoult定律有负偏差的范围内,不同的 Λ_{12} 值可能得到同一的 $\ln r_1$ 值。这当然也是该方程参数多峰性的原因。

三、片山型修正Wilson方程的局限性原因

对二元系统, 片山型修正Wilson方程^[6]为:

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{21}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{21}x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12}x_1 + x_2} \right] + \ln(x_1 + \rho_{21}x_2) - x_2 \left[\frac{\rho_{21}}{x_1 + \rho_{21}x_2} - \frac{\rho_{12}}{\rho_{12}x_1 + x_2} \right] \quad (5)$$

$$\ln r_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{12}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{21}x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12}x_1 + x_2} \right] + \ln(\rho_{12}x_1 + x_2) + x_1 \left[\frac{\rho_{21}}{x_1 + \rho_{21}x_2} - \frac{\rho_{12}}{\rho_{12}x_1 + x_2} \right] \quad (6)$$

式中 $\rho_{ij} = V_i/V_j$, $\Lambda_{ij} = \rho_{ij} \exp[-(g_{ji} - g_{ij})/RT]$

在 $\rho_{12} = 1.25$, $\rho_{21} = 0.8$, $\Lambda_{12} = 1$, $x_1 = x_2 = 0.5$ 时, 由式(5)可作出如图3所示的曲线。虽然没有出现极值, 但在 $\Lambda_{12} = -1$ 时函数中断。且可看出, 在 $\Lambda_{12} > -1$ 或 $\Lambda_{12} < -1$ 的附近范围内, Λ_{12} 的微小变化可引起 $\ln r_1$ 值的很大改变。而在较远的范围内, $\ln r_1$ 值随 Λ_{12} 的变化却很不敏感。

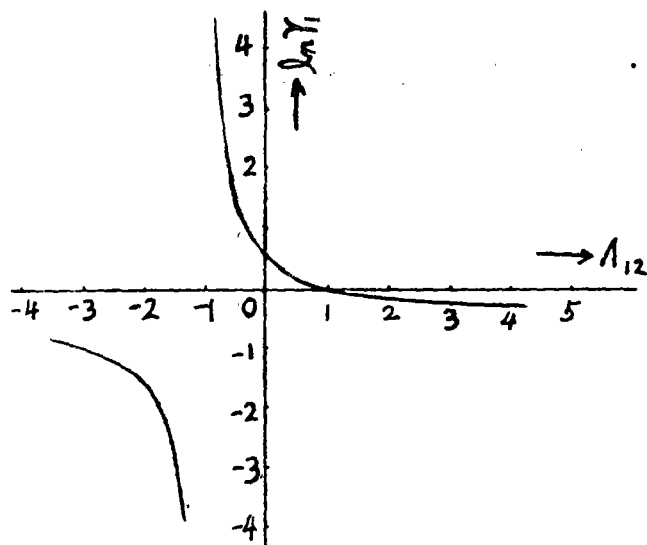


图3 片山型修正Wilson方程的函数图

四、Enthalpic Wilson方程的局限性原因

对二元体系Enthalpic Wilson方程^[6]为:

$$\ln r_1 = - \frac{x_2 \ln(\Lambda_{12} \Lambda_{21})}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)(x_2 + \Lambda_{21} x_1)} \left[1 + x_1 \left(1 - \frac{1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right) \right] \quad (7)$$

$$\ln r_2 = - \frac{x_1 \ln(\Lambda_{12} \Lambda_{21})}{(\Lambda_{21} x_1 + x_2)(x_1 + \Lambda_{12} x_2)} \left[1 + x_2 \left(1 - \frac{1}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12} x_2 + x_1} \right) \right] \quad (8)$$

首先, 在如下两种情况之一时, 式(7)、(8)表征的函数必然中断:

① $\Lambda_{12} = 0$ 或者 $\Lambda_{21} = 0$;

② Λ_{12} 和 Λ_{21} 互为相反数

其次, 在 $\Lambda_{21} = 1$, $x_1 = x_2 = 0.5$ 时, 由式(7)可算得如下数据:

Λ_{12}	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.50	0.80	1.0	2.0
$\ln r_1$	0.136	0.190	0.215	0.224	0.214	0.154	0.055	0	-0.154
Λ_{12}	4.0	4.9	5.0	5.1	5.5	6.0	9.0	100	
$\ln r_1$	-0.222	-0.224	-0.224	-0.223	-0.222	-0.219	-0.198	-0.0451	

显然, 在 $\Lambda_{12} = 0.2$ 时, 函数有极大值。并且, 在 $\Lambda_{12} = 5.0$ 时, 函数有不太明显的极小值。

五、其它一些活度系数计算方程局限性原因

二元体系的三参数 Wilson 方程^[7]:

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + c x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (9)$$

$$\ln r_2 = -\ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) + c x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (10)$$

Orye 方程^[6]:

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] - \frac{x_2 \ln(\Lambda_{12} \Lambda_{21})}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)(x_2 + \Lambda_{21} x_1)} \left[1 + x_1 \left(1 - \frac{1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right) \right] \quad (11)$$

$$\ln r_2 = -\ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \right] -$$

$$- \frac{x_1 \ln(\Lambda_{12} \Lambda_{21})}{(\Lambda_{21} x_1 + x_2)(x_1 + \Lambda_{12} x_2)} \left[1 + x_2 \left(1 - \frac{1}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12} x_2 + x_1} \right) \right] \quad (12)$$

长田型修正 Wilson 方程^[8]:

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] - \frac{B_{12}}{RT} \\ \left[\frac{x_2}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)(x_1 \Lambda_{21} + x_2)} \left[1 + x_1 - \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21} x_1}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \right] \quad (13)$$

$$\ln r_2 = -\ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] - \frac{B_{12}}{RT} \\ \left[\frac{x_1}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)(\Lambda_{21} x_1 + x_2)} \left[1 + x_2 - \frac{x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} - \frac{\Lambda_{12} x_2}{\Lambda_{12} x_2 + x_1} \right] \right] \quad (14)$$

Алуханов方程^[9]:

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] + 2x_1 x_2^2 \\ \left[\frac{x_2 \Lambda_{12} \tau_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \cdot \frac{z_1 - z_0}{z_1} - \frac{x_1 \Lambda_{21} \tau_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \cdot \frac{z_2 - z_0}{z_2} \right] \quad (15)$$

$$\ln r_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] + 2x_2^2 x_1 \\ \cdot \left[\frac{x_2 \Lambda_{12} \tau_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \cdot \frac{z_1 - z_0}{z_1} - \frac{x_1 \Lambda_{21} \tau_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \cdot \frac{z_2 - z_0}{z_2} \right] \quad (16)$$

ASMA 方程^[10]:

$$\ln r_1 = \ln \left[\frac{1 + k_{12}}{(1 + k_{12}) x_1 + \rho_{21} x_2} \right] + \frac{1}{k_{12}} \left[\ln(1 + k_{12}) - \right. \\ \left. \ln \left(1 + \frac{k_{12} x_1}{x_1 + \rho_{21} x_2} \right) \right] - \frac{\rho_{12}}{k_{21}} \ln \left(1 + \frac{k_{21} x_2}{\rho_{12} x_1 + x_2} \right) \quad (17)$$

$$\ln r_2 = \ln \left[\frac{1 + k_{21}}{\rho_{12} x_1 + (1 + k_{21}) x_2} \right] + \frac{1}{k_{21}} \left[\ln(1 + k_{21}) - \right. \\ \left. \ln \left(1 + \frac{k_{21} x_2}{\rho_{12} x_1 + x_2} \right) \right] - \frac{\rho_{21}}{k_{12}} \ln \left(1 + \frac{k_{12} x_1}{x_1 + \rho_{21} x_2} \right) \quad (18)$$

ASMB 方程^[10]:

$$\ln r_1 = \ln \left[\frac{1+k_{12}}{(1+k_{12})x_1 + \rho_{21}x_2} \right] - x_2 \left[\frac{\rho_{12}}{\rho_{12}x_1 + (1+k_{21})x_2} - \frac{\rho_{21}}{(1+k_{12})x_1 + \rho_{21}x_2} \right] \quad (19)$$

$$\ln r_2 = \ln \left[\frac{1+k_{21}}{\rho_{12}x_1 + (1+k_{21})x_2} \right] - x_1 \left[\frac{\rho_{12}}{\rho_{12}x_1 + (1+k_{21})x_2} - \frac{\rho_{21}}{(1+k_{12})x_1 + \rho_{21}x_2} \right] \quad (20)$$

在这些方程中, 式(9)一式(16)都存在对数项 $\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2)$ 或 $\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2)$, 这和方程(3)、(4)一样, 必然导致这些方程存在着中断或不连续现象。同时, 方程(11)、(12)还含有导致方程(7)、(8)所表征的函数中断的因素。

由式(17)、(18)看出, 在如下三种情况之一时, ASMA方程表征的函数必然中断:

- ① $k_{12} = -1$ 或者 $k_{21} = -1$;
- ② $k_{12} = 0$ 或者 $k_{21} = 0$;
- ③ $k_{12} < -1$ 或者 $k_{21} < -1$ 。

而ASMB方程所表征的函数, 由式(19)、(20)看出, 在 $k_{12} = -1$ 或者 $k_{21} = -1$ 时, 也必然存在中断现象。

六、结 论

NRTL方程、种种修正型Wilson方程、Orye方程、Алуканов方程、ASMA方程以及ASMB等活度系数计算方程, 在一些领域的使用都是成功的。但是, 这些方程在某些领域中, 存在着运算收敛困难, 参数多峰性问题, 有时拟合精度较差, 甚至不能使用。本文在前人工作基础上, 从数学角度分析了这些方程的近似性和局限性的原因。应用这种数学方法, 可以帮助预测活度系数计算方程的运算收敛速度, 是否存在参数多峰性以及能否适用等问题。

参 考 文 献

- [1] 郑炯, 化学工程, (5), 1(1977)。
- [2] Б.В.КОЛОСОВ, Ж.ФИЗ.ХИМ., 55(4), 958(1981)。
- [3] H.Ranon, J.M.Prausnitz, AIChE J., 14(1), 135(1968)。
- [4] Mitsuyasu Hiranuma, I.E.C.Fund., 13(1), 219(1974)。
- [5] 片山等, J.Chem.Eng.Japan, 8(3), 181(1975)。
- [6] S.Bruin, I.E.C. Fundan, 9, 305(1970)。
- [7] P.M.Cukor, J.M.Prausnitz, Proceeding of the International Symposium on Distillation (1969)。

- [8] I. Nagata, J. Chem. Eng. Japan, 8 (2) 71 (1975) .
[9] Ю. В. Алыханов, , Ж. Физ. Хим, 55 (6) , 1487 (1981).
[10] 郑锡胤, 李贞兰, 大连工学院学报, 19 (4) , 59 (1980) .

RESEARCH FOR THE BOUNDEDNESS OF PRESENT CALCULATION EQUATION OF THE ACTIVITY COEFFICIENT

Wang Fu-an

(Department of Chemical Engineering)

Abstract

This paper use mathematical technique, research into on the boundedness of the following calculation equation for the activity coefficient, the NRTL, the improvement on 5 forts Wilson, the ASMA, the ASMB and the Алыханов equation etc.

Key words: activity coefficient, boundedness, equation.