

基于 PR 方程的气液相平衡计算

李廷勋¹⁾ 刘志刚²⁾

1) 广东工业大学机械工程系, 广州, 510643 2) 西安交通大学工程热物理研究所, 西安, 710049

摘要 流体的气液相平衡一直是研究的重点, 目前计算大多采用由实验数据进行回归模拟的半理论方法, 然而实验数据多为 PTV_x 数据, 应用受到很大限制; 本文以此为目标, 首先以变交互作用参数 K_{ij} 的方法采用 PR 方程进行气液相平衡计算; 然后将 PR 方程与 HBT 式结合, 使计算结果尤其是液相摩尔比容的精度得到较大提高。

关键词 状态方程; 气液相平衡; 混合物

中图分类号 TK121

流体平衡性质研究始终是工程热物理领域的重点, 虽然热力学本身不能直接提供所需平衡性质的值, 但它能推导出平衡性质之间的关系. 因此, 只要测量其中的某些平衡性质, 就能凭籍热力学的原理计算其它所需要的平衡性质的值. 在相平衡领域中, 热力学为我们提供了两种方法, 即状态方程法 (EOS) 和活度系数法. 活度系数法必须有大量可靠的气液相平衡实验数据回归活度系数的计算模型 (如 NRTL 式等) 中的参数, 对于大多数所研究的具体系统目前还有困难; 状态方程是描述物质一切热力学性质的理论基础, 理论上如果存在完全能描述物质在整个热力学曲面上性质的状态方程, 那么所有热力学性质均可以通过状态方程和比热方程求出. 对于二元混合溶液, 根据相律知其气液相平衡系统自由度只有 2 个, 一般 T , P , x , y 中任知其二就可以推算其它的未知量, 气液相平衡时:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V; \quad (1)$$

$$\hat{y}_i^L x_i P = \hat{y}_i^V y_i P; \\ \hat{y}_i^L x_i = \hat{y}_i^V y_i; \quad (2)$$

$$RT \hat{f}_i = RT \ln \hat{f}_i / P y_i = \int_{e_r}^P \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j(i)}} \right] dV - RT \ln Z. \quad \text{er} (3)$$

如果有一个 $P-V-T$ 关系式不但能用于气相, 而且能用于液相, 则上式中从 V^L (气相) 至 V^L (液相) 的积分就能计算, 即以上 3 式加上流体的状态方程就能进行相平衡计算, 框图如文献 [1] (已知 T, P). 组份的液相、气相摩尔比容及逸度系数均须由状态方程计算, PR 方程因性能稳定、所需参数少、形式简单、适用面广而被广泛采用, 计算精度高于 RK 方程, 与 RKS 方程相当.

PR 方程:
$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2}, \quad (4)$$

其中: $a^{0.5} = 1 + K(1 - T_r^{0.5})$; $K = 0.37464 + 1.54226\omega - 2.6992\omega^2$; $a_{ii}(T) = a(T_c)a(T_r)$;
 $b_{ii} = b(T_c)$; $a(T_c) = 0.45724R^2T_c^2/P_c$; T_c, P_c : 临界温度、临界压力; ω 偏心因子.

混合法则:
$$a = x_1 a_1 + 2 x_1 x_2 (1 - K_{ij}) \sqrt{a_1 a_2} + x_2 a_2;$$
$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2.$$

对气相状态方程计算比较准确, 而对于液相成份, 即使有从实验数据拟合出的 K_{ij} 计算仍然有较大的误差, 尤其是计算液相摩尔比容, 文献[2] 给出了 R22/R144, R22/R142b 的气液相平衡实验数据, 并且拟合出了 K_{ij} (PR 方程), 将液相摩尔比容计算结果与实验结果对比, 对 R22/R114 为 7. 7%, R22/R142b 为 8. 1%, 如图 1、图 2:

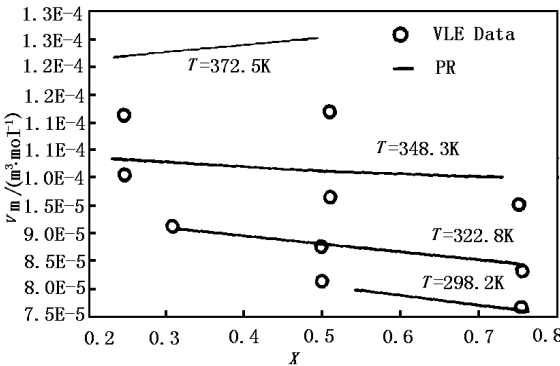
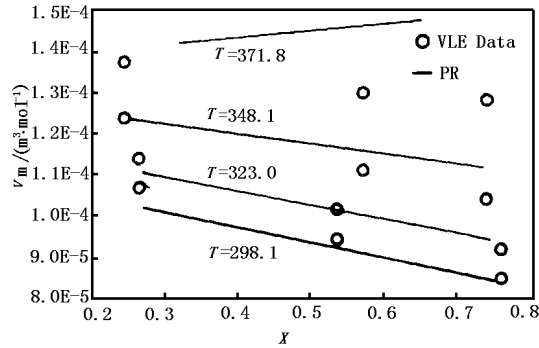


图 1 R22/R114 液相摩尔比容计算及实验数据

图 2 R22/R142b 液相摩尔比容计算及实验数据

1 针对定容法的改进

应用状态方程描述二元混合工质时, 不但要有一个性质优良的方程, 而且要选用合适的混合法则. 因此要获得较高的计算精度, 必须从状态方程和混合法则方程两方面进行开发、改进. 如果二者都选定以后, 重点将放在交互作用参数 K_{ij} 上, 它容纳了由纯质形成混合物时物性的所有复杂变化, 实际上如果对相平衡的每一个实验点都单独拟合一个 K_{ij} , 计算结果包括液相摩尔容积都能获得很高的精度. 因此它形式虽然极其简单, 但是所包括的物理意义却很复杂. 正确、全面地考虑理所当然应认为 K_{ij} 是温度 T 、组成 X 及混合物种类的函数(即相平衡的每一个实验点都有各自的 K_{ij}) $K_{ij} = K(T, x_i)$, 但是由于对混合过程的物理化学机理目前还没有充分认识, 写出具体的 K_{ij} 函数形式还不可能, 传统的作法是在气液相平衡实验数据的基础上, 用最小二乘法拟合出一个适用于一定温度范围的 K_{ij} , 或者将 K_{ij} 拟合成温度的函数. 虽然这样能使状态方程描述混合物的精度提高, 但是无论常数 K_{ij} 或 K_{ij} 作为 T 的函数都是对上述未知的 K_{ij} 复杂函数形式的近似, 只是近似的程度问题, 因此, 存在一定的误差是难免的. 所以, 要提高状态方程的精度, 关键是要突破恒定 K_{ij} 的限制, 最好能实现每一个实验点都有一个 K_{ij} .

目前流体的物性实验大多采用定容法, 即 V 可以视为恒定, 以一定的配比 X 形成混合工质后, 随着温度 T 的变化, 压力 P 、成分 x 、 y 及液体摩尔比容 V^L 都在不停变化. 实验中能准确测量的量一般只有温度 T 和压力 P . 如果有基于实验数据的 K_{ij} , 已知 T 、 P , 二组份混合工质就可以通过状态方程法描述定容系统相平衡时, 实际上多出两个约束条件, 可以考虑以此来迭代计算每一个相平衡点的 K_{ij} [3], 方法如下:

设: X (混合工质的摩尔组成) = 组份 1 的摩尔数 / 总摩尔数,

Lip = 液相摩尔数 / 两相总摩尔数,

$$X = \text{Lip} \times x + (1 - \text{Lip}) y, \tag{5}$$

$$v = \text{Lip} \times v^L + (1 - \text{Lip}) v^v.$$

(6)

式中 v 为系统的总摩尔比容, 联合式(5), (6) 消去 Lip 得:

$$v_{\text{cal}} = \frac{X - y}{x - y} v^L + \frac{x - X}{x - y} v^v,$$

(7)

其中 x, y 为液相、气相组成; v^L, v^v 为液相、气相摩尔比容, 由状态方程解出, 如果相平衡计算结果绝对准确的话, 则: $v_{\text{cal}} = v_{\text{exp}}$, 但是由于计算存在误差, 所以:

$$v_{\text{cal}} - v_{\text{exp}} \neq 0,$$

(8)

故可以以式(8) 为目标函数迭代每一个点的 K_{ij} 值, 计算程序如图 3(更为精确的考虑可以将容积 V 视为温度 T 、压力 P 的函数, 但是迭代方法不变).

用上述方法重新对 R22/R114, R22/R142*b* 进行计算, 与前面 PR 方程的计算结果相比较可以发现, 计算精度有了较大的提高, 尤其是 x, y , 如图 4,5, 但是液相摩尔比容的计算精度变化不大, 如图 6、7.

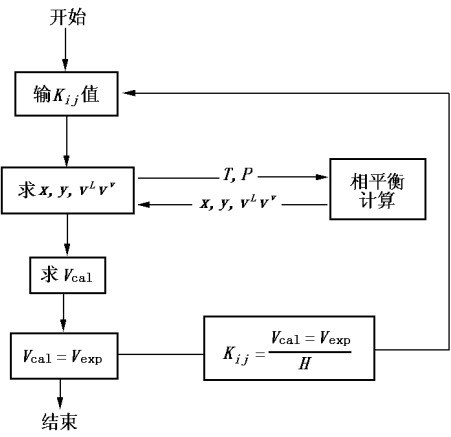


图 3 计算程序框图

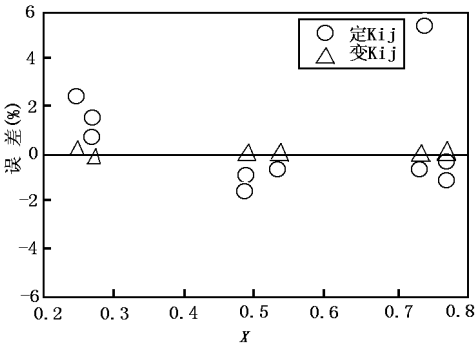


图 4 R22/R114 气液组分计算误差

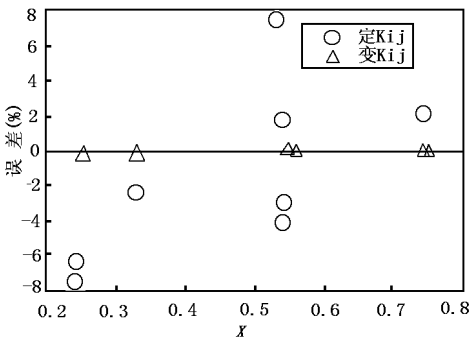


图 5 R22/R142*b* 气液组分计算误差

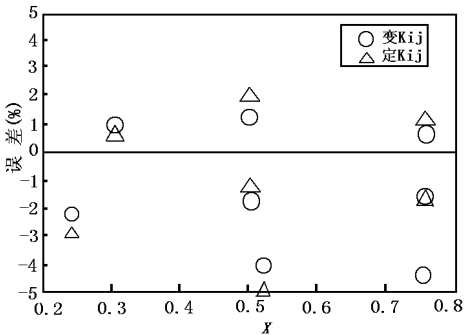


图 6 R22/R114*b* 液体摩尔比容计算误差

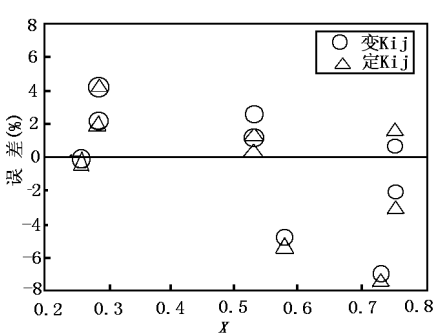


图 7 R22/R114 液体摩尔比容计算误差

2 针对 PR 方程的改进

因为 PR 方程没有考虑到液相分子间吸引力, 所以计算液相比容存在较大误差是 PR 方程

固有的特性,要使状态方程法描述流体气液相平衡(尤其是液相比容) 具有相当精确,只有开发出不仅适用于气相,而且适用于液相的新的状态方程,或者另外采用描述液相的模型.对于纯质有很成熟的饱和液体密度公式,液体密度仅仅是温度 T 的函数,对于混合物情况则复杂得多,一般是将纯质的计算公式结合一定的混合法则使之应用于混合物,文献[4] 中归纳了 4 种计算混合物饱和液体比容的方法: PR 状态方程法、PR 方程结合 Volum- Transation 法、修正 Rackett 式的 MR 法, Hunckinson- Brobst- Thomson(HBT) 法,经过比较发现 HBT 式的精度最高,其中,MR 式为 0. 50%, HBT 法为 0. 28%. 因此本文拟采用 HBT 式计算混合物的饱和液体比容. 基于 Yen- wood, 修正 Rackett 式, 及 Gumm- tmmada 等饱和液体密度公式, 在 1972 年, Hunchisson^[5] 等人提出了新的饱和液体密度计算式(HBT) 为:

$$\frac{v^*}{v} = v_R^{(0)} (1 - \omega_{SRK} v_R^{(\delta)})$$

(9)

式中: $v_R^{(0)} = 1 + a \tau^{1/3} + b \tau^{2/3} + c \tau + d \tau^{3/4}$ ($0. 25 < Tr < 0. 95$),
 $\tau = 1 - Tr$,
 $a = - 1. 52816$ $b = 1. 43907$ $c = - 0. 81446$ $d = 0. 190454$,
 $e = - 0. 296123$ $f = 0. 386914$ $g = - 0. 0427258$ $h = - 0. 0480645$,
 v^* : 特征容积,
 ω_{SRK} : SRK 方程的偏心因子,
 Tr : 对比温度.

式(9) 应用于混合物时必须结合混合法则求 v_m^* , ω_{SRK} 及假临界参数 T_{cm} , 对于 HBT 式, 一般有 3 种混合法则^[4], 本文采用渡部康一等人的修正式^[5]:

$$v_m^* = [\sum_i x_i v_i^* + 3 \{ \sum_i x_i (v_i^*)^{1/3} \} \{ \sum_i x_i (v_i^*)^{2/3} \}] / 4 ,$$

$$T_c = [\sum_i \sum_j x_i x_j (T_{ci} v_i^* T_{cj} v_j^*)^{0.5}] / v^* ,$$

$$\omega_{SRK} = \sum_i x_i \omega_{SRK,i} .$$

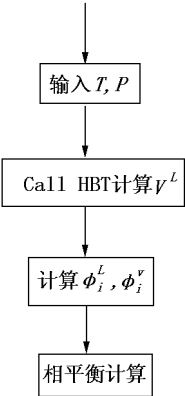


图 8 计算框图

溶液相平衡计算的关键是溶液中各组分逸度的计算,而液相组分逸度必须以液体比容计算为基础(式(3)),因此可以考虑将 HBT 式与 PR 状态方程结合于前面所述的相平衡迭代计算中,以弥补 PR 方程对液相描述的不足提高流体相平衡计算精度,原理如图 8,重新对 R22/ R142b、R22/ R114 进行计算,液相摩尔比容计算误差结果如图 9、10:

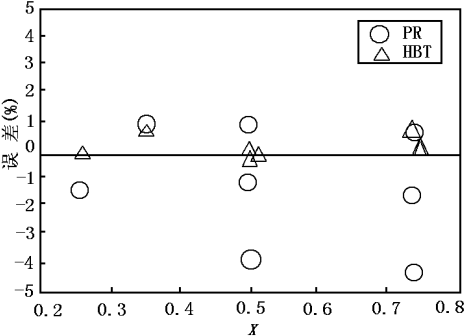


图 9 R22/R142b 液相摩尔比容计算误差

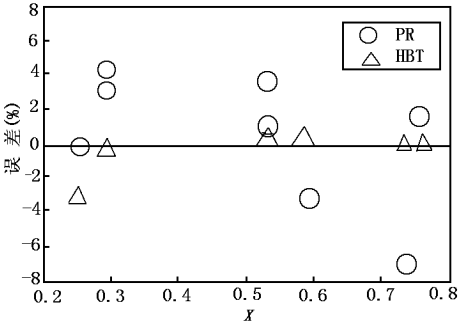


图 10 R22/R114 液相摩尔比容计算误差

前面的计算都是以相平衡实验数据为对象, 为了更好地检验所述方法, 选择 PVT_x 实验数据重新计算并与文献所给 VLE 数据比较, 计算结果如图 11, 12, R22/R114 的 PVT_x 数据摘自文献[6], VLE 数据摘自文献[2], R22/R114 的 PVT_x 数据摘自文献[7], VLE 数据摘自文献[2].

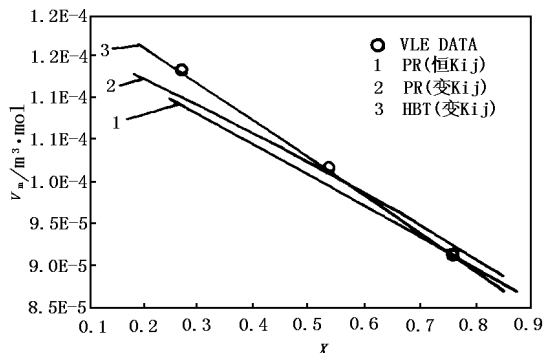


图 11 R22/R114 液相摩尔比容计算结果

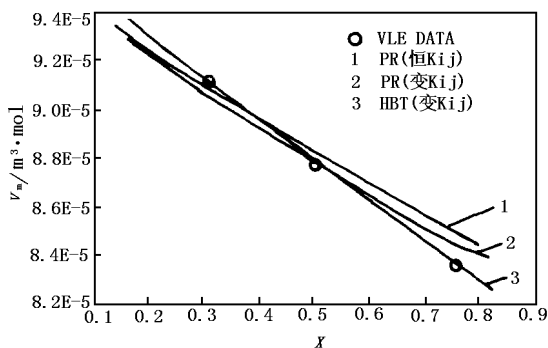


图 12 R22/142b 液相摩尔比容计算结果

3 结论

从计算结果可以看出, 采用本文的相平衡计算方法后:

- (1) 计算精度有较大的提高, 尤其是混合物饱和和液体比容, 突破了状态方程本身固有的限制.
- (2) 可以由 PVT_x 数据得到 VLE 数据, 减少实验工作量, 对于气液相平衡的研究及应用具有实用意义.

参 考 文 献

- 1 苏长荪, 谭连城, 刘桂玉. 高等工程热力学. 高等教育出版社, 1987. 93~95
- 2 A Valtz, Slaughter and D Richon, Bubble Pressures and Saturated Liquid Molar Volume of Difluoromethane-fluorochloroethane Binary Mixtures: Experimental Data and Modelling Int. J. Refrig. 1986, 9: 282~289
- 3 王怀信. R152a/R22 新型混合工质状态方程. [博士学位论文]. 天津: 天津大学图书馆, 1992
- 4 Yoishige Maezawa, Haruki Sato, Koichi Watanabe. Some Correlations for Saturated-Liquid Density of Refrigerants Mixtures, Trans of the JAP. 1993, 10 (1): 125~133
- 5 G H Thomson, K R Brobst, R W Hankinson. An improved Correlation for Density of Compressed Liquids and Liquid Mixtures, AIChE Journal. 1982, 28(4): 671~676
- 6 Naomichi Hasegawa, Masahiko Uematsu and, Kiyohiko Watanabe, Measurements of PVT_x Properties for the R22+R114 System, J Chem Eng Data. 1995, (30): 32~36
- 7 Kalashnikov Kumagal, Naoyuki Yada, Haruki Sato and Kiyohiko Watanabe, Measurements of PVT_x Properties for the Binary Refrigerants HCFC142b+ HCFC22 system. J Chem Eng Data. 1991, (36): 236~240

Calculating of Equilibrium with EOS (PR)

Li Tingxun¹⁾ Liu Zhigang²⁾

1) Dept. of Mechanical Engineering. GDUT, 510643

2) Institution of Engineering Thermophysics. XAJTUT, 710049

Abstract Vapom-liquid equilibrium is always focused on, its calculating mostly is a half-theory at present which retreats and simulates the experimental data, it is limited because the data mostly is PVT_x data. therefore the EOS (PR) is joined with HBT equation to calculate equilibrium with inconstant K_j in this paper, and result computed the liquid molar volum is more accurate.

Key words EOS (equation of state); equilibrium; mixture

(责任编辑: 利 民)

(上接第 28 页)

Study on the Intelligent Internal Model Controller

Wang Hong¹⁾ Gao xuejun²⁾ Liu Lexing²⁾

1) TV University of Yichang,

2) Wuhan irrigation & electrical engineering University, Yichang 443000

Abstract The internal model control using neural networks is introduced. Authors proposed a two step means for using neural networks directly within the IMC structure. The simulation results have demonstrated that this kind of controller can be used in the control systems with uncertain mathematics model, changeful parameters and nonlinearity.

Key words artifical neural networks; internal model control; model identification; BP algorithms

(责任编辑: 利 民)