

# CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH 和 CO<sub>2</sub>/DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 体系的 汽液相平衡研究

曹文 郑丹星\*

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 文中基于对 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 和 DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 体系汽液相平衡研究的文献调查, 采用 Gibbs-Duhems 方程对实验数据做热力学一致性检验和热力学模型评价。研究表明, PR-NRTL 模型组合对四个体系都有良好的表现。进而基于通过检验的二元体系数据拟合了 5 个组合的 NRTL 模型的交互作用参数, 并以此模型研究了 CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH 和 CO<sub>2</sub>/DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 两个三元体系。计算给出的 CH<sub>3</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系的 VLE 数据与文献值偏差很小, 表明此 PR-NRTL 模型组合能较好地描述其高压下的 VLE 行为, 在此基础上对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系的 VLE 行为进行了预测, 给出了 VLE 相图。

**关键词:** CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH; CO<sub>2</sub>/DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 热力学一致性检验; PR-NRTL 模型

**中图分类号:** TQ013.1

## 引言

二甲醚 (DME) 被誉为 21 世纪的洁净燃料之一。煤基直接法制 DME 的技术有利于能源开发和 CO<sub>2</sub> 等温室气体减排<sup>[1]</sup>。受其相关技术开发的影响, 近年来, 含 DME, CO<sub>2</sub> 等相关混合物体系的高压汽液相平衡 (Vapor-liquid equilibria, 简称 VLE) 研究引起人们的注意<sup>[2-6]</sup>。

早期, Tsang<sup>[2]</sup>, Jonasson<sup>[3]</sup> 先后对 CO<sub>2</sub>/DME 体系开展了 VLE 研究。而 Chang<sup>[4]</sup>, Teodorescu<sup>[5]</sup> 先后发表了 DME/CH<sub>3</sub>OH 体系的 VLE 数据, Elbaccouch<sup>[6]</sup>, Dahlhoff<sup>[7]</sup> 亦先后发表了 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME 体系的 VLE 数据。这些是作者查阅到的这三个体系 VLE 数据中较重要的几套研究成果。在 VLE 模型化研究方面, Tsang, Street<sup>[2]</sup> 和 Jonasson<sup>[3]</sup> 等分别提出了用于计算 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH 体系的一些模型, Elbaccouch<sup>[7]</sup> 虽然对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME 提出了计算模型, 但上述研究都没有对实验数据做热力学一致性检验。

本文首先根据 Gibbs-Duhems 方程对 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME 四个二元体系的 VLE 实验数据进行热力学一致性检验, 然后以通过热力学一致性检验的数据为基础, 进行 CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH 和 CO<sub>2</sub>/DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 两个体系高压下的 VLE 行为的研究。

## 1 热力学一致性检验

理想的实验数据不仅覆盖的温度、压力和浓度范围要广, 还要满足热力学一致性。热力学一致性检验的基本原理是 Gibbs-Duhem 方程, 一般说来可靠的一致性检验包括由  $p-x$  (或  $T-y$ ) 数据计算  $y$ , 然后比较评价  $y$  的计算值与实验值之偏差, 如果实验值  $y_{i,exp}$  和计算值  $y_{i,cal}$  之间的平均绝对值偏差小于 0.01, 则可认为被检验的 VLE 数据满足热力学一致性, 详细原理见文献[8]。

用 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 四体系的实验数据, 计算  $y_{i,cal}$ 。将  $y = y_{cal} - y_{exp}$  对  $x$  作图。若实验点横坐标分布得越广, 说明所涉及的浓度范围越宽, 从纵坐标上看, 如果实验数据点集中分布在  $y = 0$  附近, 说明数据一致性良好。图 1 中 (a), (b), (c), (d) 所示的检验结果分别是: Jonasson<sup>[3]</sup> 提出的 308.65 K 下 CO<sub>2</sub>/DME 体系, Teodorescu<sup>[5]</sup> 提出的 353.15 K 下 DME/CH<sub>3</sub>OH 体系, Dahlhoff<sup>[7]</sup> 提出的 293.15 K 下 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/

收稿日期: 2004-01-08

基金项目: 国家重点基础研究项目 (No. G2000026307); 国家自然科学基金重点资助项目 (No. 90210032)

第一作者: 男, 1974 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: dxzh@mail.buct.edu.cn

DME,以及 Hong<sup>[9]</sup> 所提出的 290 K 下的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 体系的实验数据。这四套数据的浓度范围分布较广。汽相摩尔分数的实验值与计算值的平均绝对偏差均小于 0.01。由图 1 可见,在横坐标表示上大多点集中分布在 y = 0 附近。如果具体地考

察四个体系汽相摩尔分数的实验值与计算值绝对偏差,CO<sub>2</sub>/DME 体系为 0.008 45 ,DME/ CH<sub>3</sub>OH 体系为 0.009 92 ,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME 体系为 0.000 25 ,而 CO<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>OH 体系为 0.000 42。可以认为,这些实验数据均通过了热力学一致性检验。

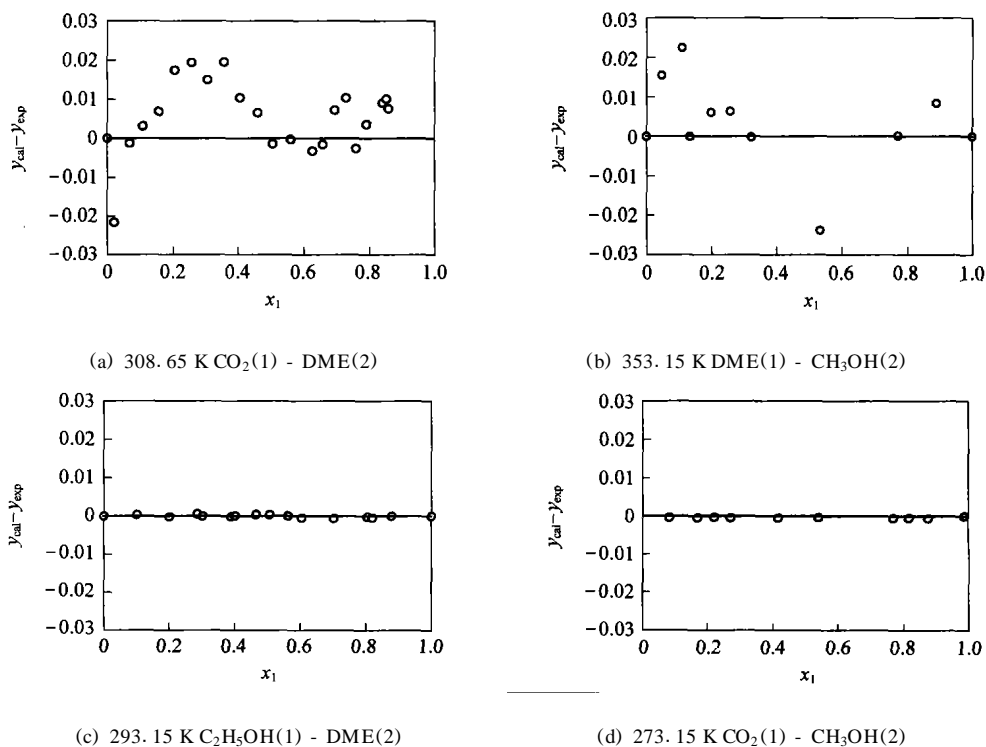


图 1 热力学一致性检验结果

Fig. 1 Results of thermodynamic consistency test

## 2 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 体系的研究

### 2.1 PR-NRTL 模型组合

采用 PR-NRTL 模型组合方程研究这四个体系,选用根据见文献[10]。

PR 方程的基本形式为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \frac{a}{V_m + b} \quad (1)$$

NRTL 方程形式

$$\ln \gamma_i = \frac{x_j}{x_k} \frac{G_{ji}}{G_{ij}} + \frac{x_j G_{ij}}{x_k G_{kj}} \left[ \frac{x_m}{x_k} \frac{m_j G_{mj}}{x_k G_{kj}} \right] \quad (2)$$

其中,

$$G_{ij} = \exp(-\tau_{ij}) \quad (3)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (4)$$

$$\tau_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15 \text{ K}) \quad (5)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad G_{ii} = 1 \quad (6)$$

$$a_{ij} = a_{ji} \quad b_{ij} = b_{ji} \quad (7)$$

$$e_{ij} = e_{ji} \quad f_{ij} = f_{ji} \quad (8)$$

即,NRTL 模型中的参数  $\tau_{ij}$  由模型参数  $a_{ij}, b_{ij}, e_{ij}$  和  $f_{ij}$  来描述,模型参数  $\tau_{ij}$  表示为温度的函数,由模型参数  $c_{ij}, d_{ij}$  描述。二元参数  $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}$  和  $f_{ij}$  可通过 VLE 数据回归确定,利用二元参数便可预测多元体系的 VLE 数据。基于通过热力学一致性检验的四个二元体系 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的实验数据,可拟合出表 1 所示的 NRTL 模型的交互作用参数。所有模型参数都由计算机软件 Aspen plus 拟合而成。

表 1 NRTL 模型的交互作用参数

Table 1 Interaction parameters of NRTL model

	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$c_{ij}$	$d_{ij}$	$d_{ji}$	$e_{ij}$	$e_{ji}$	$f_{ij}$	$f_{ji}$
CO <sub>2</sub> - DME	0	0	426.211	- 282.5555	0.300	0	0	0	0	0	0
DME - CH <sub>3</sub> OH	2.4526	- 1.2715	- 546.9672	505.0935	0.300	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	0	0	771.0888	- 1.3137	0.300	0	0	0	0	0	0
DME - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0	0	311.5694	- 3.5719	0.300	0	0	0	0	0	0
CO <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0	0	525.9896	- 76.5646	0.300	0	0	0	0	0	0

2.2 结果与讨论

运用表 2 实验数据拟合所得的参数,采用 PR-NRTL 模型组合分别对 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 和 DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 四个二元体系进行研究。图 2 是计算值与实验值的等温  $p - x - y$  相图。点代表实验值,线代表由 PR-NRTL 方程的计算值。由图 2 可知,处于下方表示液相 VLE 平衡关

系的  $p - x$  线,四个体系的计算值与实验值相差非常小,四个体系的液相绝对平均偏差:CO<sub>2</sub>/DME 体系为 0.00036305, DME/CH<sub>3</sub>OH 为 0.00043005, DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 为 0.00019, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 为 0.00030004。均对液相的描述取得了比较好的效果。同理,对汽相的描述也取得了良好的效果。

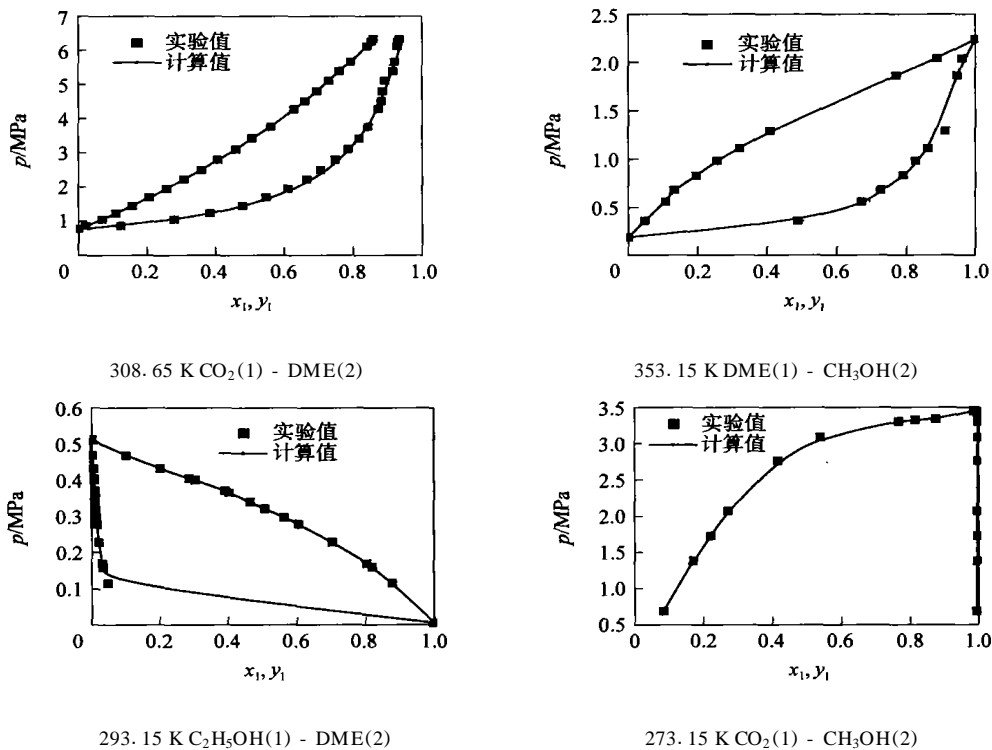


图 2 实验值与计算值的比较

Fig. 2 Comparison between the experimental and calculational values

3 CH<sub>3</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系的研究

3.1 CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH 体系的研究

在上述工作的基础上,对 CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH 体系的 VLE 进行了研究。用 PR-NRTL 模型对 CH<sub>3</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系在 313.15 K (0.62 ~ 4.88

MPa) 和 333.15 K (1 ~ 6.14 MPa) 下的汽相和液相进行计算,与文献[5,6]的实验数据进行比较,其摩尔分数绝对平均偏差为 ( $x_{1,m}$ ,  $y_{1,m}$  分别代表组分 CO<sub>2</sub> 的液相,汽相偏差;  $x_{2,m}$ ,  $y_{2,m}$  分别代表组分 DME 的液相,汽相偏差): 313.15 K 时,  $y_{1,m} = 2.075\%$ ,  $y_{2,m} = 2.00\%$ ;  $x_{1,m} = 2.60\%$ ,  $x_{2,m} = 2.53\%$ 。在 333.15 K 时,  $y_{1,m} = 1.04\%$ ,  $y_{2,m} =$

1.98 %;  $x_{1,m} = 0.43$  %,  $x_{2,m} = 4.54$  %。说明此 PR-NRTL 模型以及新的交互作用参数可以较好地描述 CH<sub>3</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系。

### 3.2 CO<sub>2</sub>/DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 体系的研究

采用同样的模型对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系 VLE 进行了预测,在计算过程中,采取固定温度  $T$ 、压力  $p$ ,同时固定 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系中两组分的摩尔比  $n_2/n_3$  ( $n_2$  为 CH<sub>3</sub>OH 或 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 物质的量,  $n_3$  为 DME 物质的量),逐渐改变另一组分量  $n_1$  ( $n_1$  为 CO<sub>2</sub> 物质的量)的方式,利用计算机程序计算得到一系列相平衡点。对同一温度、压力条件,  $n_2/n_3$  先后取不同的值,可以分别得到几组不完整的 VLE 数据,对应一幅三元相图中的几段 VLE 平衡线。将这些数据合并之后,就得到该温度、压力下的完整 VLE 数据。

图 3, 4 为 5 MPa, 25 MPa, 40 °C 下 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系的三元相图。左侧空白区域为完全液相区,两条粗实线(左侧深色线为液相线,右侧浅色线为汽相线)之间区域为汽液相共存区,右侧窄条空白区域为完全汽相区,汽液相共存区域中的虚线为汽液平衡梯度线。对于某温度、压力下一组分的混合物,若对应的状态点处在完全汽相或完全液相区域,则此时体系完全为气态或液态。若处于汽液共存区域内,则系统处于汽液两相共存。此时,可以沿着该状态点所在汽液平衡梯度线的方向绘制直线,该直线与液相线的交点为此时的液相组成点,与汽相线的交点为此时汽相组成点。

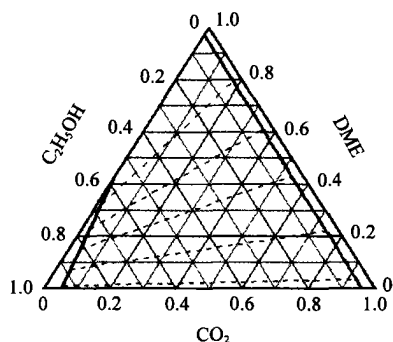


图 3 5 MPa, 40 °C 下 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-DME-CO<sub>2</sub> 体系的三元相图

Fig. 3 Equilibrium of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-DME-CO<sub>2</sub> system at 5 MPa and 40 °C

在图 3 中, 40 °C, 压力 5 MPa 时纯 DME 为气态, 接近纯 DME 处的体系为气态, 且汽相线与右上

坐标轴基本平行, 说明此时 DME 的性质与 CO<sub>2</sub> 类似。在图 4 中, 25 MPa 条件下纯 DME 为液态, 液相线与左上坐标轴近似平行, 说明此时 DME 液相性质更接近于 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 图中汽相线很贴近右上坐标轴, 与 DME/CO<sub>2</sub> 轴相交于 0.319, 与 CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 轴相交于 0.990, 这表明此温度、压力条件下 DME 比 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 易于完全汽化。由两幅图的发展趋势可以看到: 压力增大过程中液相区增大, 汽相区减小, 两条相平衡曲线均向右侧移动。

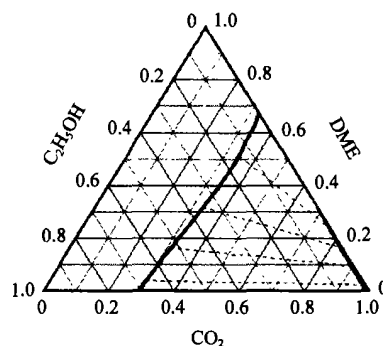


图 4 25 MPa, 40 °C 下 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-DME-CO<sub>2</sub> 体系的三元相图

Fig. 4 Equilibrium of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-DME-CO<sub>2</sub> system at 25 MPa and 40 °C

## 4 结论

(1) 对 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 汽液相平衡实验数据做热力学一致性检验, Jonasson 提出的 308.65 K 下 CO<sub>2</sub>/DME 体系, Teodorescu 提出的 353.15 K 下 DME/CH<sub>3</sub>OH 体系, Dahlhoff 提出的 293.15 K 下 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME, 以及 Hong 提出的 290 K 下的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 体系的实验数据通过了热力学一致性检验。

(2) 采用 NRTL-PR 模型组合对 CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH 以及 DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 四个二元体系进行研究, 取得了良好的效果。

(3) 应用 NRTL-PR 模型组合计算了 CH<sub>3</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub>, 与实验数据相比, 偏差较小, 取得了良好的结果, 表明此模型组合能较好地描述其体系 CH<sub>3</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 高压下的 VLE 行为, 在此基础上对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> 体系 VLE 性质进行了预测, 根据这些数据绘制出的三元相图, 可以直观的反映三元体系 VLE 行为随温度条件, 或者随压力条件变化的情况。

## 符 号 说 明

$a, b$ ——PR 方程的模型参数

$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}, c_{ij}, d_{ij}, d_{ji}, e_{ij}, e_{ji}, f_{ij}, f_{ji}$ ——NRTL 模型参数

$G_{mj}, G_{kj}, G_{ij}, G_{ji}$ ——NRTL 模型参数

$p$ ——体系压力, Pa

$R$ ——气体常数,  $8.314510\text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T$ ——热力学温度, K

$V_m$ ——摩尔体积,  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$x$ ——液相摩尔分数

$y$ ——汽相摩尔分数

$y_{i,\text{exp}}$ ——实验值, 汽相中的摩尔分数

$y_{i,\text{cal}}$ ——计算值, 汽相中的摩尔分数

$y$ ——计算值与实验值之偏差

$i$ ——活度因数

## 参 考 文 献

- [1] Adachi Y, Komoto M, Watanabe I, *et al.* Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis [J]. *Fuel*, 2000, 79(3): 229 - 234
- [2] Tsang C Y, Streett W B. Vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide/ dimethyl ether [J]. *J Chem Eng Data*, 1981, 26(6): 155 - 159
- [3] Jonasson A, Persson O, Fredenslund A. High-pressure solubility of carbon dioxide and carbon monoxide in dimethyl ether [J]. *J Chem Eng Data*, 1995, 40(1): 296 - 300
- [4] Chang E, Calado J, Streett W. Vapor-liquid equilibrium in the system dimethyl ether/ methanol from 0 to 180 and at pressure to 6.7 MPa [J]. *J Chem Eng Data*, 1982, 27(3): 293 - 298
- [5] Teodorescu M, Rasmussen P. High-pressure vapor-liquid equilibria in the systems nitrogen + dimethyl ether, methanol + dimethyl ether, carbon dioxide + dimethyl ether + methanol, and nitrogen + dimethyl ether + methanol [J]. *J Chem Eng Data*, 2001, 46(3): 640 - 646
- [6] Elbaccouch M, Elliott J. High-pressure vapor-liquid equilibrium for dimethyl ether + ethanol and dimethyl ether + ethanol + water [J]. *J Chem Eng Data*, 2000, 45(6): 1081 - 1087
- [7] Dahlhoff G, Pfennig A, Hammer H, *et al.* Vapor-liquid equilibria in quaternary mixtures of dimethyl ether + n-butane + ethanol + water [J]. *J Chem Eng Data*, 2000, 45(5): 887 - 892
- [8] 阿格·弗雷登斯隆德, 于根·格麦林, 彼特·拉斯穆森. UNIFAC 功能团法推汽-液平衡 [M]. 许志宏, 王乐珊, 郑修贵, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1982, 32 - 39
- [9] Jane hong, Riki Kobayashi. Vapor-liquid equilibrium studies for the carbon dioxide-methanol system [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 41(3): 269 - 276
- [10] 曹 文, 郑丹星. DME-CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH 体系高压下的 VLE 研究 [C]. 全国热物性测量学术会议论文集. 北京: 中国计量测试学会热物性专业委员会, 2002, 11

## Vapor-liquid equilibrium of CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH and CO<sub>2</sub>/DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH systems

Cao Wen Zheng Dan-xing

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Gibbs-Duhem equation was applied to make the thermodynamic consistency test and the thermodynamic model estimation for CO<sub>2</sub>/DME, DME/CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH and DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH on the basis of the vapor-liquid equilibrium experimental data referred. The study shows that the PR-NRTL model combination is reasonable for the above four systems. Then, the NRTL binary interaction-parameters of the above systems were regressed from the vapor-liquid equilibrium data evaluated by the thermodynamic consistency test and the PR-NRTL model combination was employed with the new parameters to calculate the vapor-liquid equilibrium for CH<sub>3</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> at the temperature of 313.15 K and 333.15 K. Compared with the experimental data, the calculated deviation is small. On the basis of the above study, the vapor-liquid equilibrium in the system C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/DME/CO<sub>2</sub> was estimated and the phase diagrams of the system was presented.

**Key words:** CO<sub>2</sub>/DME/CH<sub>3</sub>OH; CO<sub>2</sub>/DME/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; thermodynamic consistency test; PR-NRTL model

(责任编辑 云志学)