教学经验交流

# 基于 Aspen Plus 的化工热力学教学*
## ——原始 UNIFAC 及 UNIFAC(Dortmund)模型计算活度系数

钱 超[1,2],洪 增[1,2],陈新志[1,2],阮建成[1,2],沈俊禹[1,2],周少东[1,2]

(1.浙江大学 化学工程与生物工程学院 浙江省化工高效制造技术重点实验室,浙江 杭州 310027;
2.浙江大学衢州研究院,浙江 衢州 324000)

[摘要]化工生产中涉及诸多化学物质,仅靠实验手段测定所有溶液的性质是不可能的。UNIFAC 作为一种半经验的基团贡献法,是在缺少实验数据的情况下,预测活度系数及相平衡的有效方法。采用 Aspen Plus 软件,选择原始 UNIFAC 模型及 UNIFAC(Dortmund)模型计算液体混合物组分活度系数,能够有效简化计算过程,提高教学效率,对于提高学生的应用能力、加深学生对概念的理解也有重要作用。

[关键词]Aspen Plus; 化工热力学教学; UNIFAC; 活度系数

# Teaching of Chemical Engineering Thermodynamics Based on Aspen Plus Software——Calculate Activity Coefficients Using Original UNIFAC and UNIFAC (Dortmund) Model

Qian Chao[1,2], Hong Zeng[1,2], Chen Xinzhi[1,2], Ruan Jiancheng[1,2], Shen Junyu[1,2], Zhou Shaodong[1,2]

(*1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Chemical Engineering Manufacture Technology, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027; 2.Institute of Zhejiang University-Quzhou, 78 Jiuhua Boulevard North, Quzhou, Zhejiang 324000*)

**Abstract**: There are many kinds of substances in chemical production. It is impossible to determine the properties of all solutions by experiment. The UNIFAC model, as a semi-empirical group contribution method, can predict activity coefficient and phase balance effectively in the absence of experimental data.

[作者简介] 钱超(1978-),男,教授,博士;洪增(1995-),男,硕士生;陈新志(1962-),男,教授,博士;阮建成(1987-),男,工程师;沈俊禹(1994-),男,硕士生;周少东(1986-),男,研究员,博士。

[通信作者] 周少东,E-mail:szhou@zju.edu.cn。

* 基金项目:2018 年浙江省高等教育"十三五"第一批教学改革研究项目"工科专业学位硕士产学研基地化培养模式探索与实践"(编号:jg20180022);浙江大学工程师学院专业学位研究生实践教学品牌课程建设项目。

In this paper, the activity coefficient of liquid mixture components is calculated by Aspen Plus software using original UNIFAC model and UNIFAC (Dortmund) model, which can simplify the calculation process and improve teaching efficiency. It also has great importance in improving students' application ability and deepening their conceptual understanding.

**Key words**: Aspen Plus; Teaching of chemical engineering thermodynamic; UNIFAC; Activity coefficient

化工热力学的重要应用之一就是非均相系统热力学性质的计算。就汽液平衡中的液相而言,其组分逸度除了用状态方程法计算外,还可以用活度系数法来计算。活度系数模型主要分为两大类:一类是以 van Laar、Margules 方程为代表的,建立在正规溶液之上的经典模型;另一类是以 Wilson、NRTL 等方程为代表的,从局部组成概念发展而来的模型[1]。它们都需要从实验数据中得到相关模型参数,从而进行相关热力学计算。

然而,在实际化工生产过程中,由于混合物组成和数量繁多,不可能通过实验测定所有溶液性质,因此人们在实践中发展出了一种半经验的基团贡献法,UNIFAC 就是其中最典型的代表。1975 年,Fredenslund 等结合 ASOG 法中官能团溶液的概念[2],从 UNIQUAC 模型出发,导出了原始 UNIFAC 模型。经过多年的发展和完善,该模型已成为在缺乏实验数据的情况下,推算溶液活度系数及各类相平衡最常用的有效方法。随着应用范围的不断扩大,各种修正模型也受到了越来越多的重视。最主要的修正模型是 UNIFAC (Dortmund)[3-4],其他修正模型包括 UNIFAC (FV)[5]、UNIFAC (Kikic)[6]、UNIFAC (Larsen)[7]等,它们分别针对不同体系进行了修正,计算精度相比原始 UNIFAC 模型均有所提高。随着分子模拟与分子热力学的发展,UNIFAC 模型及其应用还在不断发展。

笔者已经就 Aspen Plus 软件辅助化工热力学教学进行了简单的探索[8-10],但由于现有课本内容与课堂教学的结合不够紧密,教学效果仍有待改进。基于此,本文将结合化工热力学课程教学,在热力学原理的基础上,从原始 UNIFAC 模型及 UNIFAC(Dortmund)模型出发,介绍用 Aspen Plus 软件辅助化工热力学教学的过程,以使学生掌握 UNIFAC 方法及 Aspen Plus 软件的计算内核,从而提高教学效果。

## 一、原始 UNIFAC 模型和 UNIFAC(Dortmund)模型的计算原理

原始 UNIFAC 模型和 UNIFAC(Dortmund)模型均由两部分构成:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_{i组合} + \ln\gamma_{i剩余} \tag{1}$$

在原始 UNIFAC 模型中[2],$\ln\gamma_{i组合}$ 的表达式为

$$\ln\gamma_{i组合} = \ln\frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i}\sum_{i=1}^{N}x_i l_i \tag{2}$$

式中相关参数的计算请参考文献[2]。$\ln\gamma_{i剩余}$ 的表达式为

$$\ln\gamma_{i剩余} = \sum_{k=1}^{K^{(i)}}\nu_k^{(i)}\left[\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}\right] \tag{3}$$

基团活度系数 $\Gamma_k$ 和 $\Gamma_k^{(i)}$ 都能按下式计算:

$$\ln\Gamma_k = Q_k\left[1 - \ln\left(\sum_m\Theta_m\Psi_{mk}\right) - \sum_m\left(\frac{\Theta_m\Psi_{km}}{\sum_n\Theta_n\Psi_{nm}}\right)\right] \tag{4}$$

式中相关参数的计算请参考文献[2]。其中,基团间的相互作用项为

$$\Psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right) \tag{5}$$

计算时所涉及的基团能数($R_k$ 和 $Q_k$)和基团相互作用参数($a_{mn}$ 和 $a_{nm}$)可以从文献[5]中查阅。

UNIFAC(Dortmund)模型由 Weidlich 等于 1987 年建立[3]。他们用经验法修正了组合部分,并将基团体积参数做了指数修正:

$$\ln\gamma_{i组合} = 1 - \varphi_i' + \ln\varphi_i' - 5q_i\left[1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} + \ln\frac{\varphi_i}{\theta_i}\right] \tag{6}$$

其中

$$\varphi_i=\frac{r_i}{\sum_j r_j x_j},\varphi_i'=\frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4}x_j},\theta_i=\frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}\quad(7)$$

对于剩余部分,引入三参数模型,将基团相互作用参数当作温度的依变函数:

$$\Psi_{mn}=\exp[-(a_{nm}+b_{nm}T+c_{nm}T^2)/T]\quad(8)$$

$R_k$ 和 $Q_k$ 的值不再由分子相关参数进行计算,而用实验值和($a_{nm}$,$b_{nm}$,$c_{nm}$)一起拟合得到。相关参数可从文献[4]中查阅。

## 二、液体混合物中组分活度系数的计算

本文基于化学工业出版社出版的《化工热力学》(第四版)中的一个实例[1],对原始 UNIFAC 模型和 UNIFAC(Dortmund)模型的计算过程进行说明。

例:采用合适的方法和合理的假设计算 $T=308.15\text{K}$,$p=16.39\text{kPa}$ 时,下列甲醇(1)-水(2)系统的组分逸度和混合物逸度:1.$y_1=0.755\ 9$ 的气体混合物;2.$x_1=0.360\ 3$ 的液体混合物。

在求解问题 2 的过程中,活度系数的计算是关键。下面我们将采用原始 UNIFAC 模型和 UNIFAC(Dortmund)模型分别求解组分活度系数,并对手动计算和软件计算的结果进行比较。

### (一)采用原始 UNIFAC 模型计算

混合物体系中存在 2 个基团,即 $CH_3OH$ 和 $H_2O$,查得的基团能数和相互作用参数如表 1 所示。

表 1　原始 UNIFAC 模型基团能数表[5,11]

| 基团 | 基团体积参数 $R_k$ | 基团表面积参数 $Q_k$ |
|---|---|---|
| $CH_3OH$ | 1.4311 | 1.432 |
| $H_2O$ | 0.92 | 1.40 |

基团相互作用参数为

$$a_{CH_3OH,H_2O}=-181.0,a_{H_2O,CH_3OH}=289.6$$

将表 1 中数据代入式(2)得

$$\ln\gamma_{1组合}=\ln\frac{0.467\ 0}{0.360\ 3}+\frac{10}{2}\times1.432\times\ln\frac{0.365\ 5}{0.467\ 0}-0.435\ 6-\frac{0.467\ 0}{0.360\ 3}[0.360\ 3\times(-0.435\ 6)+0.639\ 7\times(-2.32)]=0.196\ 1$$

将基团参数代入式(5)得

$$\Psi_{CH_3OH,H_2O}=\exp\left[\frac{-(-181.0)}{308.15}\right]=1.799\ 3,$$

$$\Psi_{H_2O,CH_3OH}=\exp\left(\frac{-289.6}{308.15}\right)=0.390\ 7$$

因此有

$$\ln\Gamma_{CH_3OH}=1.432[1-\ln(0.365\ 5+0.634\ 5\times0.3907)-\left(\frac{0.365\ 5}{0.365\ 5+0.634\ 5\times0.390\ 7}+\frac{0.634\ 5\times1.799\ 3}{0.365\ 5\times1.799\ 3+0.634\ 5}\right)]=0.0133$$

$$\ln\gamma_{1剩余}=\upsilon^{(1)}_{CH_3OH}[\ln\Gamma_{CH_3OH}-\ln\Gamma^{(1)}_{CH_3OH}]=1\times(0.0133-0)=0.0133$$

$$\ln\gamma_1=\ln\gamma_{1组合}+\ln\gamma_{1剩余}=0.196\ 1+0.013\ 3=0.209\ 4,\gamma_1=1.233\ 0,\text{同理}\ \gamma_2=1.119\ 4。$$

### (二)采用 UNIFAC(Dortmund)模型计算

重新查得相关参数如表 2 所示。

表 2　UNIFAC(Dortmund)模型基团能数表[4]

| 基团 | 基团体积参数 $R_k$ | 基团表面积参数 $Q_k$ |
|---|---|---|
| $CH_3OH$ | 0.858 5 | 0.993 8 |
| $H_2O$ | 1.733 4 | 2.456 1 |

基团相互作用参数为

$$a_{CH_3OH,H_2O}=108.20K,b_{CH_3OH,H_2O}=-0.9224,c_{CH_3OH,H_2O}=0.0K^{-1}$$

$$a_{H_2O,CH_3OH}=-774.50K,b_{H_2O,CH_3OH}=3.8720,c_{H_2O,CH_3OH}=0.0K^{-1}$$

将表 2 中数据代入式(6)可得

$$\ln\gamma_{1组合}=1-0.692\ 6+\ln0.692\ 6-5\times0.993\ 8\left[1-\frac{0.605\ 4}{0.515\ 1}+\ln\frac{0.605\ 4}{0.515\ 1}\right]=8.56\times10^{-3}$$

将基团相互作用参数代入式(8)可得

$$\Psi_{CH_3OH,H_2O}=\exp[-(108.20-0.922\ 4\times308.15)/308.15]=1.770\ 5$$

$$\Psi_{H_2O,CH_3OH}=\exp[-(-774.5+3.872\ 0\times308.15)/308.15]=0.257\ 0$$

因此有

$$\ln\Gamma_{CH_3OH}=0.993\ 8[1-\ln(0.185\ 6+0.8144\times0.257\ 0)-\left(\frac{0.185\ 6}{0.185\ 6+0.814\ 4\times0.257\ 0}+\right.$$

$$\frac{0.814\ 4\times 1.770\ 5}{0.185\ 6\times 1.770\ 5+0.814\ 4}\Bigg)\Bigg]=0.196\ 4$$

$$\ln\gamma_{1剩余}=v_{CH_3OH}^{(1)}[\ln\Gamma_{CH_3OH}-\ln\Gamma_{CH_3OH}^{(1)}]=$$

$$1\times(0.196\ 4-0)=0.196\ 4$$

$$\ln\gamma_1=\ln\gamma_{1组合}+\ln\gamma_{1剩余}=0.196\ 4+8.56\times$$

$10^{-3}=0.205\ 0$，$\gamma_1=1.227\ 5$，同理 $\gamma_2=1.081$。

**（三）采用 Aspen Plus 软件进行活度系数计算**

采用 Aspen Plus 软件对原始 UNIFAC 模型的计算过程如下：1.启动 Aspen Plus User Interface，选择 Run type 为 Property analysis；2.在 Components→Specifications→Selection 下设定组分为 METHA-01 和 WATER；3.在 Property→Specifications→Global→Base method 下选择状态方程 UNIFAC；4.在 Property→Prop-Sets 下新建一个“PS-1”，在 Property→Prop-Sets→PS-1→Properties 下设定物性参数 GAMMA（混合物中某组分活度系数），在 Qualifiers→Phase 中选择 Liquid；5.在 Property→Analysis 下新建一个物性分析“PT-1”，Select Type 选择 GENERIC；6.在 Property→Analysis→PT-1→System 下选择 Point(s) without flash，输入甲醇的摩尔流量为 0.3603kmol/h，水的摩尔流量为 0.6397kmol/h；7.在 Property→Analysis→PT-1→Variable 下输入温度为 308.15K，压力为 16.39kPa，在 Adjusted variables 下选择 Variable 为 Mole fraction，Component 为 METHA-01，随后点击 Range/List，输入值为 0.3603；8.在 Property→Analysis→PT-1→Tabulate 下选择第 4 步建立的物性集 PS-1；9.点击 Run，计算完毕，在 Results 界面查看结果。

若采用 UNIFAC(Dortmund)模型计算，仅需在第三步中将 Method name 选为 UNIF-DMD 即可。手动计算与软件计算的结果对比如表 3 所示。

表 3　原始 UNIFAC 法和 UNIFAC(Dortmund)法手动计算与软件计算比较

| 模型方法 | 计算值 | | 偏差/% | |
|---|---|---|---|---|
| | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ |
| Wilson(教材) | 1.219 0 | 1.103 8 | — | — |
| 手动计算原始 UNIFAC | 1.233 0 | 1.119 4 | 1.15 | 1.41 |
| 软件计算原始 UNIFAC | 1.233 9 | 1.119 1 | 1.22 | 1.39 |
| 手动计算 UNIFAC(Dortmund) | 1.227 5 | 1.081 0 | 0.70 | −2.07 |
| 软件计算 UNIFAC(Dortmund) | 1.218 8 | 1.1074 | −0.02 | 0.33 |

从表 3 中可以看到，由于模型参数引用的数据库不同，手动计算结果与软件计算结果存在差异，但差异不大。同时，采用 UNIFAC(Dortmund)模型的软件计算结果与教材中用 Wilson 法得出的结果最为接近。

**三、讨论**

用 Aspen Plus 软件计算混合物的活度系数时，由于软件自带了特性数据库（包括基团参数、基团相互作用参数等），因此应用时不需要查找特性参数，只需指定温度、压力和组分等即可。这就大大节省了计算时间，提高了计算效率和计算结果的准确性。教材计算实例的应用[1]，可加深学生对 UNIFAC 系列模型的计算原理的理解；而 Aspen Plus 软件辅助热力学教学，有助于提升课堂教学效率，增强学生的软件应用能力。教材实例和 Aspen Plus 软件辅助教学相辅相成，缺一不可。此外，在使用 UNIFAC 系列模型时，无论是软件计算还是手动计算，都需要注意以下几点：1.原始 UNIFAC 模型主要用于估算汽液平衡，且对于温度范围在 300～425K，中低压范围内不含强电解质、强聚物体系的汽液平衡，估算结果较好；而 UNIFAC(Dortmund)模型中的（$a_{nm}$，$b_{nm}$，

$c_{nm}$）是在 293.15～398.15K 范围内拟合得到的，若温度超过该区间（本题温度在此区间内），计算结果可能不准确。2.UNIFAC（Dortmund）模型的计算准确度优于原始 UNIFAC 模型，很大程度上得益于前者的基团能数 $R_k$、$Q_k$ 和基团相互作用参数采用实验数据回归得到，故计算结果更接近真实值。显然，在能够获得实验数据的前提下，UNIFAC（Dortmund）模型更具有优势。

## 四、结论

本文利用教材实例展示了 UNIFAC 系列模型的计算原理，并且通过对比手动计算和软件计算的结果，证明 Aspen Plus 软件的计算结果准确、操作步骤简单易行，有助于加深学生对 UNIFAC 系列模型的理解，强化其对热力学知识的应用。同时，软件辅助教学还有助于增强学生运用热力学知识解决化工实际问题的能力。特别是对于特殊物质的热力学性质计算，在其物性参数缺失的情况下，使用 Aspen Plus 软件辅助计算更为便捷准确，这也体现了该软件在辅助化工热力学教学方面的重要意义。

（文字编辑：李丽妍）

**参考文献：**

[1] 陈新志，蔡振云，钱超.化工热力学[M].4 版.北京：化学工业出版社，2015.

[2] Fredenslund A, Jones R L, Prausnitz J M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures[J].AIChE Journal,1975,21:1086-1099.

[3] Weidlich U, Gmehling J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLB, $h^E$, and $\gamma^\infty$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,1987,26:1372-1381.

[4] Gmehling J, Li J, Schiller M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,1993,32:178-193.

[5] Oishi T, Prausnitz J M. Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design,1978,17:333-339.

[6] Kiki I, Rasmussen P, Fredenslund A. On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models [J].Canadian Journal of Chemical Engineering,1980,58:253-258.

[7] Larsen B L, Rasmussen P, Fredenslund A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1987,26(11):2274-2286.

[8] 陈新志，赵倩，钱超.基于 Aspen-Plus 的化工热力学教学（Ⅰ）均相性质计算[J].化工高等教育，2011(5)：75-79.

[9] 陈新志，赵倩，钱超.基于 Aspen-Plus 的化工热力学教学（Ⅱ）纯物质饱和性质计算[J].化工高等教育，2011(6)：58-60.

[10] 陈新志，张哲明，钱超.基于 Aspen-Plus 的化工热力学教学——热力学计算[J].化工高等教育，2018(1)：90-93.

[11] Skjold-Jorgensen S, Kolbe B, Gmehling J, et al.Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. revision and extension[J].Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development,1979,18(4):714-722.