

文章编号: 1003-9015(2007)06-0919-05

## 二元液体混合物扩散系数的理论计算

阎建民<sup>1</sup>, 乐生龙<sup>1</sup>, Krishna R<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240; 2. 阿姆斯特丹大学 化工系, 荷兰)

**摘要:** 许多化工过程涉及扩散控制的质量传递, 扩散系数的获取对过程工程的精确量化具有重要意义。今提出了基于局部组成的扩散系数模型, 以估算 Maxwell-Stefan 扩散系数随浓度的变化。仅通过无限稀释下的扩散系数, 以及溶液的 Wilson 或 NRTL 参数, 能够预测二元混合物的扩散系数。与文献发表的实验数据比较, 对 15 种二元组分溶液的计算结果平均误差是 6.35%。结果显示, 这种模型优于目前常用的 Darken 模型。

**关键词:** 扩散系数; 局部组成; 唯象模型; Maxwell-Stefan 方程

中图分类号: TQ021.4

文献标识码: A

## Theoretical Calculation of Diffusivity in Binary Liquid Mixtures

YAN Jian-min<sup>1</sup>, LE Sheng-long,<sup>1</sup> Krishna R<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;  
2. van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands )

**Abstract:** Since the chemical reactions and separations are often limited by the diffusion process, the knowledge of diffusivity is crucial in many chemical engineering processes. The Maxwell-Stefan approach was considered in this paper, and it was assumed that the diffusive friction of species  $i$  in another species  $j$  is proportional to the local volume fraction of  $j$  ( $\phi_{ji}$ ), but not to the mole fraction of  $j$  ( $x_j$ ). Based on this local composition model, a new correlation equation for the prediction of the diffusivity in binary liquid mixtures was brought forward via using the diffusivities of infinite dilution and the Wilson and NRTL parameters of the binary solution. The results of theoretical calculation were evaluated with the published experimental data, and the total average relative deviation of the predicted values with respect to experimental data is 6.35% for 15 binary systems including those containing associative component. Results indicate that this model proposed is better than the currently used Darken's model.

**Key words:** diffusivity; local composition; Phenomenological model; Maxwell-Stefan equation

### 1 引言

扩散过程的精确量化计算已成为化工理论必须面对的问题。Maxwell-Stefan 方程采用不同分子的相对扩散速度, 基本避免了扩散参照系和溶剂的选择, 所定义扩散系数的数值相对稳定, 正在逐渐成为扩散速率计算的主流方法<sup>[1,2]</sup>。对于二元溶液体系, Maxwell-Stefan 方程形式为

$$\frac{1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{x_2}{\bar{D}} (u_1 - u_2) \quad \text{或} \quad \frac{1}{RT} \frac{d\mu_2}{dz} = \frac{x_1}{\bar{D}} (u_2 - u_1) \quad (1)$$

从分子运动的微观角度, 化学位是液体性质的一种宏观平均表述, 并未考虑微观局部的浓度涨落; 另外, 作为更合理的假设, 组分 1 分子受到的扩散摩擦阻力与分子 1 为中心的组分 2 分子的局部体积分数  $\phi_{21}$  或局部摩尔分率  $x_{21}$  成正比, 而非与组分 2 分子的摩尔分率  $x_2$  成正比。

收稿日期: 2007-01-24; 修订日期: 2007-07-12。

作者简介: 阎建民(1966-), 男, 河北冀州人, 上海交通大学副教授, 博士。通讯联系人: 阎建民, E-mail: yanjm@sjtu.edu.cn

依照不可逆过程热力学的基本假设, 扩散体系微元能够作为平衡态处理, 因此依据 Wilson 方程或 NRTL 方程所包含的局部组成理论, 可计算非平衡扩散体系的局部组成。已有的研究表明, 当混合体系分子体积差别很大, 如高分子-盐体系, 有时采用体积分率可能得到更好的计算结果<sup>[3]</sup>, 这时 Maxwell-Stefan 方程采用以下形式

$$\frac{1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{\phi_{21}}{\mathcal{D}^*} (u_2 - u_1) \quad \text{以及} \quad \frac{1}{RT} \frac{d\mu_2}{dz} = \frac{\phi_{12}}{\mathcal{D}^*} (u_2 - u_1) \quad (2)$$

需注意的是, (2)式不满足 Gibbs-Duhem 方程, 难以获得普遍认同。这可能与另一个问题相关, 即求解 Maxwell-Stefan 方程不能避免参照系的选择, 需要一定的引导关系式(Bootstraps)<sup>[4]</sup>。目前普遍采用的引导关系以 Euler 坐标为参照, 忽略了剩余性质的影响。结合 Navier-Stokes 方程理论上可以计算每一组分的扩散速度, 避免引导关系式的使用, 也使得求解过程异常复杂<sup>[5]</sup>。

从工程计算角度, 采用 Darken 或 Vignes 关系计算 M-S 扩散系数, 结合简单的引导关系可以满足精度要求。Krishna 等人将 Vignes 关系直接推广到三元体系, 有

$$\mathcal{D}_{i,j} = \left( \mathcal{D}_{i,j}^{x_i=1} \right)^{x_i} \left( \mathcal{D}_{i,j}^{x_j=1} \right)^{x_j} \left( \mathcal{D}_{i,j}^{x_k=1} \right)^{x_k} \quad (3)$$

无限稀释组分之间的扩散系数, Kooijman 和 Taylor 建议<sup>[2]</sup>

$$\mathcal{D}_{i,j}^{x_k=1} = \left[ \left( \mathcal{D}_{i,k}^{x_k=1} \right) \left( \mathcal{D}_{j,k}^{x_k=1} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

对于分子差别悬殊的溶液体系, (4)式存在明显理论缺陷和计算误差。

局部组成理论能够准确反映溶液的状态, 并可以通过二元体系参数计算多元体系的活度系数。Li 等据此对二元体系扩散系数的 Darken 混合规则进行了修正<sup>[6]</sup>, 考虑到局部组成与整体组成的差异, 取得良好计算结果。他们提出

$$\mathcal{D}_{12} = \frac{\phi_{22}V}{V_2} \mathcal{D}_{12}^{x_2 \rightarrow 1} + \frac{\phi_{11}V}{V_1} \mathcal{D}_{21}^{x_1 \rightarrow 1} \quad (5)$$

式(5)适用于计算二元体系的内扩散系数。由于采用的二元液体摩尔体积参数并非常数, 与浓度相关, 不便向多元溶液体系推广, 背离了 Maxwell-Stefan 方程的宗旨。

本文同样基于局部组成理论, 建立了预测扩散系数关系式, 通过无限稀释下的扩散系数, 以及溶液的 Wilson 或 NRTL 参数, 能够预测二元混合物的扩散系数。本文唯象模型所用参数均为二元体系的常数, 可以直接将本文建立的关系式推广应用于多元体系, 其简化形式已经应用于多组分体系的 Maxwell-Stefan 扩散系数的计算<sup>[7]</sup>。从扩散系数的物理意义考虑, 这种推广是合理的。已经有许多理论方法可用于估算无限稀释下的扩散系数<sup>[4]</sup>, 因此本文为液体扩散系数的估算提供了一种较为通用的手段。

## 2 理论模型

(1) 式中的 M-S 扩散系数  $\mathcal{D}$  在物理意义上是可逆的, 由于局部组成存在涨落, 分子 1、2 的相对迁移速度存在波动(如前所述)。为方便扩散通量计算, 可以将相对迁移速度的波动计入扩散系数  $\mathcal{D}^*$  上。分子 1、2 的平均相对迁移速度为

$$(u_1 - u_2) \Big|_{av}^* = \frac{\phi_{21}}{\phi_{21} + \phi_{12}} (u_1 - u_2) \Big|_2 + \frac{\phi_{12}}{\phi_{21} + \phi_{12}} (u_1 - u_2) \Big|_1$$

因而有

$$\mathcal{D}^* = \frac{\phi_{21}}{\phi_{21} + \phi_{12}} \mathcal{D}_{21}^{x_2 \rightarrow 1} + \frac{\phi_{12}}{\phi_{21} + \phi_{12}} \mathcal{D}_{12}^{x_1 \rightarrow 1} \quad (6)$$

式中的局域体积分率  $\phi_{12}$ 、 $\phi_{21}$  可以由 Wilson 方程或者 NRTL 方程计算

$$\phi_{21} = \frac{x_2 A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} \quad \phi_{12} = \frac{x_1 A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}}$$

对 Wilson 理论

$$A_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad A_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right)$$

NRTL 理论引入非随机参数  $\alpha_{12}$

$$A_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{11})/RT\right] \quad A_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{22})/RT\right]$$

式(6)与 Darken 关系在形式上类似, 但用局域浓度代替总体浓度, 可以更好表述扩散体系内分子间相互作用的影响。当两组分的摩尔体积相近, 同时分子间作用差别不大时, (6)式可以简化为 Darken 关系。(6)式计算得到的 M-S 扩散系数  $\mathcal{D}^*$  可以通过热力学校正因子换算为 Fick 扩散系数  $D$ , 从而与扩散系数的实验测定结果进行比较。对二元体系, 有

$$\Gamma = \frac{\mathcal{D}^*}{D} = \frac{d \ln \alpha_2}{d \ln x_2} = 1 + \frac{d \ln \gamma}{dx} \quad (7)$$

与局部组成的计算方法相一致, 热力学校正因子  $\Gamma$  同样可以采用 Wilson 方程或 NRTL 方程参数计算, 具体计算方法参见文献[2]。

### 3 计算结果及分析

采用上述的方法, 计算了十五种二元组分溶液在 25 的扩散系数, 局部体积分率分别由 Wilson 方程和 NRTL 方程计算, Wilson 参数和 NRTL 参数均来自文献[8], 所用到的溶液及其组份的参数列于表 1, 计算结果与文献报道的实验结果对比情况总结在表 2。计算过程所用到无限稀释下的扩散系数  $\mathcal{D}_{21}^{x_2 \rightarrow 1}$  和  $\mathcal{D}_{12}^{x_1 \rightarrow 1}$ , 部分为文献实验测定结果(用\*标出), 其余根据文献[9]提供的方法计算。

表 1 二元溶液及其组份的参数  
Table 1 Parameters of binary solutions

Systems 1-2	Wilson		NRTL			Molar Volume $V_1$	Molar Volume $V_2$
	$\lambda_{11}-\lambda_{21}$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$	$g_{12}-g_{11}$	$g_{21}-g_{22}$	$\alpha_{12}$		
Hexane-CCl <sub>4</sub>	151.8605	40.2340	-292.2364	499.1284	0.2931	131.61	97.09
CCl <sub>4</sub> -benzene	-252.1256	355.2046	410.7374	-296.6526	0.3052	97.09	89.41
Acetone-cyclohexane	1054.0376	267.1229	385.4843	771.1362	0.2921	74.05	108.75
Cyclohexane-toluene	-279.2808	623.0145	797.4637	-429.4265	0.3036	108.75	106.85
Benzene-cyclohexane	346.0688	-70.4353	26.6575	245.3010	0.3025	89.41	108.75
Chloroform - benzene	-123.3837	-184.4193	-86.1025	-227.3671	0.3062	80.67	89.41
Benzene-toluene	-333.9041	579.9992	60.1980	-51.0865	0.3019	89.41	106.85
Benzene-chlorobenzene	14.4852	19.0041	24.5239	1.3739	0.3033	89.41	102.24
Acetone-benzene	809.0284	-342.9787	-396.4935	886.5703	0.2971	74.05	89.41
Acetone -CCl <sub>4</sub>	539.7984	81.9142	211.0539	380.6299	0.2993	74.05	97.09
CHCl <sub>3</sub> -CCl <sub>4</sub>	-409.8965	831.8887	976.0567	-662.8304	0.3040	80.67	97.09
Acetone -CHCl <sub>3</sub>	28.8819	-484.3856	-643.2770	228.4574	0.3043	74.05	80.67
Acetone-water	344.3346	1482.2133	656.6727	1197.4439	0.5103	74.05	18.07
Methanol-water	271.1382	433.0681	-306.1552	998.5807	0.3012	40.73	18.07
Ethanol-water	177.7372	1102.1827	21.6167	1192.7527	0.3015	58.68	18.07

表 2 计算结果与对照

Table 2 Results of predictions and comparisons

Systems 1-2	Diffusivities of infinite dilution		$N_p$	A.R.D / %			Data source(Refs)
	$\mathcal{D}_{21}^{x_2 \rightarrow 1}$	$\mathcal{D}_{12}^{x_1 \rightarrow 1}$		Wilson	NRTL	Darken	
Hexane-CCl <sub>4</sub>	1.47	3.87	5	2.0	2.8	4.7	[10]
CCl <sub>4</sub> -benzene	1.92	1.41	5	3.1	3.3	2.4	[11]
Acetone-cyclohexane	2.22	4.06	7	2.9	2.8	3.2	[12]
Cyclohexane-toluene	2.42	1.57	9	4.9	6.8	10.5	[13]
Benzene-cyclohexane	1.89	2.10	9	3.1	3.1	3.9	[14]
Chloroform - benzene	2.25	2.88	10	4.3	3.1	11.7	[14]
Benzene-toluene	2.55	1.83	10	2.2	2.5	2.8	[13,14]
Benzene-chlorobenzene	2.12	1.85	10	3.2	2.8	2.9	[15,18]
Acetone-benzene	2.76*	4.20*	5	1.8	2.9	7.1	[11]
Acetone -CCl <sub>4</sub>	1.71*	3.57*	5	4.5	5.1	4.7	[11]
CHCl <sub>3</sub> -CCl <sub>4</sub>	1.50	2.03	8	5.1	4.1	6.2	[17]
Acetone -CHCl <sub>3</sub>	2.33*	3.62*	5	8.6	10.2	17.9	[18]
Acetone-water	1.31*	5.22*	8	24.3	18.7	35.6	[13]
Methanol-water	1.56	2.19	10	13.2	15.5	26.3	[13,19]
Ethanol-water	1.25	1.22	9	9.88	6.85	18.6	[13,16]
average				6.48	6.20	11.09	

\* experimental data

其中平均误差由下式计算

$$A.R.D.(\%) = \frac{100\%}{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} \frac{|D_{\text{exp}(k)} - D_{\text{cal}(k)}|}{D_{\text{exp}(k)}} \quad (8)$$

从计算结果看,本文所采用的经验关联式计算扩散系数与实验结果较好吻合,无论采用 Wilson 参数抑或 NRTL 参数,误差普遍小于经常被使用的 Darken 关联式。NRTL 模型涉及第三参数,但相对 Wilson 模型的计算结果并无突出优势,因为所计算的各种二元液体混合物均有较好的互溶性。

另外,对于分子间缔合作用强烈的二元液体混合体系(丙酮-三氯甲烷),以及强分子极性有机物的水溶液,计算结果与实验数据有明显差别。同时,本文的计算结果明显好于 Darken 关联式。说明本文所采用的关联式可以一定程度上有效表示分子间力对扩散过程的影响。

## 4 结 论

本文建立了新的二元溶液体系扩散系数的关联式,并考虑到溶液局部组成与整体浓度的差异,对传统 Maxwell-Stefan 方程中分子扩散摩擦阻力的计算方法做了修正。新的关联式对扩散系数的计算结果与文献发表的实验结果吻合,优于目前常用的 Darken 关联式。

符号说明:

$c$	— 摩尔浓度, $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	$\alpha_{12}$	— NRTL 模型参数
$D$	— Fick 扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^9$	$\gamma$	— 液体活度系数
$\bar{D}$	— Maxwell-Stefan 扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^9$	$\lambda_{ij}, \lambda_{ii}$	— Wilson 模型参数
$g_{ij}, g_{ii}$	— NRTL 模型参数	$\Gamma$	— 热力学校正因子
$N_p$	— 实验点数量	$\Lambda$	— Wilson 和 NRTL 模型参数
$R$	— 热力学常数, $1.983\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\mu$	— 化学位
$T$	— 绝对温度, K	$\phi_i$	— 分子体积分数 ( $\phi_i$ 表示分子 $i$ 为中心的局部分子 $j$ 的体积分数)
$u$	— 分子扩散速率, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	下标:	
$V$	— 摩尔体积, $\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$	1、2	— 二元体系组分代码
$x$	— 摩尔分数	$i, j$	— 多元体系组分代码
$z$	— 扩散坐标方向		

参考文献:

- [1] ZHANG Bao-quan(张宝泉), CHU Cai-yun(楚彩云), ZHU Hui-ming(朱慧铭) *et al.* Measurements and prediction of infinite diffusion coefficients for some organic solutes in high-pressure ethanol(一些有机物在高压乙醇中无限稀释扩散系数的测定与计算) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2004, 18(4): 403-408.
- [2] Taylor R, Krishna R. **Multicomponent Mass Transfer** [M]. New York: Wiley, 1993.
- [3] Fornasiero F, Prausnitz J M, Radke C J. Multicomponent diffusion in highly asymmetric systems. An extended Maxwell-Stefan model for starkly different-sized, segment-accessible chain molecules [J]. **Macromolecules**, 2005, 38(6): 1364-1379.
- [4] YAN Jian-min(阎建民), LUO Xian-jin(罗先金), Krishna R. Review on theoretical calculation of diffusion coefficients in non-electrolytic solutions(非电解质溶液扩散系数的理论研究评述) [J]. **J Chem Ind and Eng** (化工学报), 2006, 57(10): 2263-2269.
- [5] Kerkhof P J, Geboers M. Toward a unified theory of isotropic molecular transport phenomena [J]. **AIChE J**, 2005, 51(1): 79-121.
- [6] Li J, Liu H, Hu Y. Mutual-diffusion-coefficient model based on local composition [J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2001, 187-188: 193-209.
- [7] Krishna R, van Baten J M. The Darken relation for multicomponent diffusion in liquid mixtures of linear alkanes: An investigation using molecular dynamics (MD) simulations [J]. **Ind Eng Chem Res**, 2005, 44(17): 6939-6947.
- [8] Gmeling J, Onken U. **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection** [M]. Frankfurt: DECHMA Chemistry Series, 1977.
- [9] Kooijman H A. A modification of the Stokes-Einstein equation for diffusivities in dilute binary mixtures [J]. **Ind Eng Chem Res**, 2002, 41(13): 3326-3328.
- [10] Caldwell C S, Babb A L. Diffusion in ideal binary liquid mixtures [J]. **J Phys Chem**, 1956. 60(1): 51-56.
- [11] Cullinan H T, Toor H L. Diffusion in the three-component liquid system acetone benzene carbon-tetrachloride [J]. **J Phys Chem**, 1965, 69(11): 3941-3950.

- [12] Tasic A Z, Djordjevic B D, Serbanovic S P *et al.* Diffusion coefficients for the liquid system acetone-cyclohexane [J]. **J Chem Eng Data**, 1981, 26(2): 118-120.
- [13] Tejraj M Aminabhavi, Petr Munk. Diffusion coefficients of some non-ideal liquid mixtures [J]. **J Phys Chem**, 1980, 84(4): 442-446.
- [14] Sanni S A, Hutchison P. Diffusivities and densities for binary liquid mixtures [J]. **J Chem Eng Data**, 1973, 18(3): 317-322.
- [15] Harris K R, Pua C K N, Dunlop P J. Mutual and tracer diffusion coefficients and frictional coefficients for the systems benzene-chlorobenzene, benzene-*n*-hexane, and benzene-*n*-heptane [J]. **J Phys Chem**, 1970, 74(19): 3518-3529.
- [16] Anderson D K, Hall J R, Babb A L. Mutual diffusion in non-ideal binary liquid mixtures [J]. **J Phys Chem**, 1958, 62(4): 404-409.
- [17] Kelly C M, Wirth G B, Anderson D K. Tracer and mutual diffusivities in the system chloroform-carbon tetrachloride at 25° [J]. **J Phys Chem**, 1971, 75(21): 3293-3296.
- [18] Tyn M T, Calus W F. Temperature and concentration dependence of mutual diffusion coefficients of some binary liquid systems [J]. **J Chem Eng Data**, 1975, 20(3): 310-316.
- [19] Derlacki Z J, Easteal A J, Edge A V J *et al.* Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol-water solutions [J]. **J Phys Chem**, 1985, 89(24): 5318-5322.