

偏三甲苯或均三甲苯+异丙醇体系的等压汽液平衡*

欧阳钢锋, 黄钟奇, 康北笙
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用 CP-I 型汽液平衡双循环釜测定了异丙醇+偏三甲苯和异丙醇+均三甲苯 2 个二元体系在压力为 99.992 kPa 时的等压汽液平衡数据, 并进行了热力学一致性检验。用 Wilson 方程关联了实验数据, 拟合精度令人满意。

关键词: 汽液平衡, 活度系数, 热力学一致性, 三甲苯

中图分类号: O642.42 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2002) 01-0107-03

三甲苯异构体 (偏三甲苯、均三甲苯、连三甲苯) 存在于催化重整油的重馏分中, w (偏三甲苯) = 40%、 w (均三甲苯) = 15%、 w (连三甲苯) = 6%。三甲苯中尤其偏三甲苯和均三甲苯在工业上有重要用途, 可用于合成维生素 E、聚酰亚胺、染料等。由于 3 种三甲苯之间沸点相差很小 (偏三甲苯 θ_{BP} : 169.351 °C、均三甲苯 θ_{BP} : 164.716 °C、连三甲苯 θ_{BP} : 176.084 °C), 分离较为困难。为了研究高效分离三甲苯的技术, 筛选分离三甲苯的高效添加剂, 本文报道了异丙醇+偏三甲苯、异丙醇+均三甲苯 3 个二元体系的等压汽液平衡行为^[1,2]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 偏三甲苯、均三甲苯为进口 CP 试剂经精馏提纯; 异丙醇为国产 CP 试剂经精馏提纯, 用分子筛干燥。所有试剂用 GC-9A 岛津气相色谱仪测定, w (异丙醇) $\geq 99.9\%$, w (偏三甲苯) $\geq 99.8\%$, w (均三甲苯) $\geq 99.5\%$ 。试剂保存在干燥器中备用。

1.2 实验方法 用 CP-I 型汽液平衡双循环釜^[3]测量二元体系的汽液平衡数据。系统压力控制在 (99.992 $\pm$ 0.027) kPa, 温度用经校准的精密铂电阻温度计测量, 精度为 ± 0.02 K; 汽液两相组成通过折光率—标准浓度工作曲线来确定。

2 数据处理

2.1 汽液平衡体系的测量数据 各二元体系等压汽液平衡数据列于表 1。其中 x_1 和 y_1 分别为异丙醇在平衡液相和汽相中的摩尔分数; 平衡压力为

99.992 kPa。

表 1 异丙醇+偏三甲苯和异丙醇+均三甲苯体系的汽液平衡数据

Tab 1 Vapor-liquid equilibrium data of 2-propanol+1,2,4-trimethyl benzene and 2-propanol+1,3,5-trimethyl benzene

异丙醇+偏三甲苯			异丙醇+均三甲苯		
T/K	x_1	y_1	T/K	x_1	y_1
418.73	0.030	0.474	413.41	0.047	0.495
406.77	0.052	0.630	405.19	0.069	0.602
398.69	0.071	0.708	387.96	0.145	0.785
384.96	0.129	0.825	378.41	0.216	0.852
380.71	0.158	0.852	373.59	0.273	0.884
371.89	0.253	0.898	369.99	0.315	0.901
368.95	0.302	0.914	367.11	0.365	0.917
367.41	0.363	0.925	364.91	0.423	0.930
365.53	0.411	0.935	362.21	0.497	0.941
364.81	0.453	0.941	361.38	0.555	0.945
364.22	0.478	0.944	360.45	0.607	0.950
362.91	0.531	0.948	359.78	0.653	0.952
361.86	0.570	0.951	359.04	0.706	0.954
360.99	0.618	0.956	358.47	0.752	0.958
359.89	0.718	0.963	357.95	0.795	0.964
358.99	0.786	0.972	357.39	0.843	0.970
357.25	0.876	0.979	356.81	0.881	0.976
356.56	0.904	0.983	356.28	0.926	0.983
355.78	0.941	0.987	355.79	0.964	0.989

2.2 活度系数的计算^[4] 这三个二元体系的汽液相都以非理想性来处理。当汽液平衡时, 组份 i 汽

* 收稿日期: 2001-09-11;
基金项目: 国家“八五”重点攻关资助项目 (85-513-26-01); 广东省自然科学基金资助项目 (980315)
作者简介: 欧阳钢锋 (1970-), 男, 讲师; E-mail: ccdcl3@zsu.edu.cn
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

相和液相的逸度相等,可推导出组份*i*的活度系数 $\gamma_i = \frac{y_i \varphi_i P}{x_i \varphi_i^0 P_i^0} \exp \left[\frac{V_i^L (P_i^0 - P)}{RT} \right]$, 式中, φ_i 为*i* 组份的逸度系数, φ_i^0 为*i* 组份纯液体在实验温度下的逸度系数, 可根据 $\varphi_i = \exp \left[\frac{P}{RT} (\sum y_j B_{ij} - B) \right]$, $B = \sum \sum y_j y_j B_{ij}$ 计算。式中 B_{ij} 为与组份*j* 的第二交互维里系数。当*i=j* 时, $B_{ij} = B_i$, 即纯组份*i* 的第二维里系数。 B_{ij} 采用 Hayden—O’connell^[5] 法计算; 各纯组份的饱和液体摩尔体积采用 Yen—Woods 关联式计算; 饱和蒸汽压采用 Antoine 公式计算。

用上述活度系数 γ_i 的关联式计算各体系各组份活度系数见图 1。这两个体系对理想溶液均呈现正偏差。

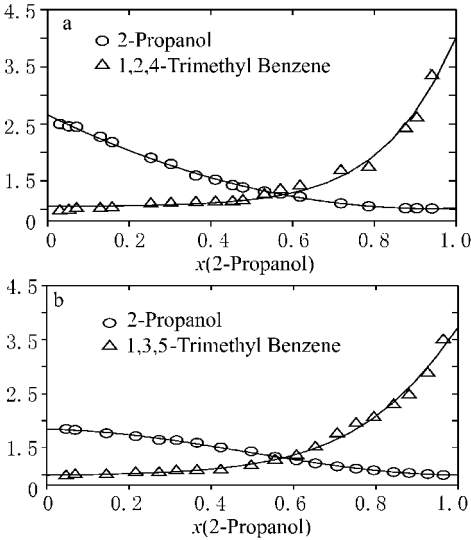


图 1 体系的摩尔分数 (*x*)—活度系数 (γ) 图
Fig. 1 Mole fraction-activity coefficient diagram

2.3 热力学一致性检验 各体系的汽液平衡实验数据用 Herington^[9] 的经验公式由面积法进行热力学一致性检验 (见表 2), 2 个体系的 *DJ* 值均小于 10, 说明汽液平衡数据符合热力学一致性检验的要求。

表 2 热力学一致性检验结果

Tah 2 Results of thermodynamic consistency test

体系		D	J	$D-J$
一致性	异丙醇+ 偏三甲苯	7.66	26.54	-18.80
检验	异丙醇+ 均三甲苯	20.48	24.29	-3.81

体系	$\Delta T/K$	Δy_1	$g_{12}-g_{11}$	$g_{21}-g_{22}$	
Wilson 方程	异丙醇+ 偏三甲苯	0.47	0.002	2937.50	1671.88
关联检验	异丙醇+ 均三甲苯	0.45	0.002	1396.80	3353.18

2.4 用 Wilson^[7] 方程关联实验数据 选用“汽相组成误差平方和”为目标函数, 应用“单纯形法”和“二分法”来计算 Wilson 方程中的最佳能量配偶参数 $g_{12} - g_{11}$ 和 $g_{21} - g_{22}$, 从而对各体系的平衡温度 *T*、平衡汽相组成 y_1 进行推算, 关联结果见表 2。从计算值与实验值的比较可见, 数据拟合精度令人满意。

2.5 讨论 由图 1 可以看出, 当 $x \rightarrow 1.0$ 时, γ^∞ (偏三甲苯) ≈ 4.0 ; 当 $x \rightarrow 1.0$ 时, γ^∞ (均三甲苯) ≈ 3.7 。 γ^∞ (偏三甲苯) $> \gamma^\infty$ (均三甲苯), 即偏三甲苯与异丙醇组成的二元体系比均三甲苯与异丙醇组成的二元体系对理想溶液呈现的正偏差大。这主要是由于均三甲苯为非极性化合物, 偏三甲苯为弱极性化合物, 因此偏三甲苯与异丙醇组成的体系正偏差较大。

参考文献:

[1] 欧阳钢锋, 黄钟奇, 陈勇, 等. 偏、均、连三甲苯+叔丁醇体系的等压汽液平衡[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 39(4): 122—124.
[2] 黄钟奇, 陈勇, 欧阳钢锋, 等. *o*—, *m*—, *p*—二甲苯或乙苯加乙醇体系的汽液相平衡[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(6): 116—119.
[3] 周星风, 段晓斌, 韩世钧. 置换法测定汽液平衡[J]. 化工学报, 1989(6): 741.
[4] ANA D, VICENTA G, FRANCISCO J, et al. Isobaric vapor—liquid equilibrium of binary mixtures of 1-butanol+chlorobenzene and 2-butanol+chlorobenzene at 20 and 100 kPa [J]. J Chem Eng Data 1997, 42: 374—378.
[5] HAYDEN J G, O’CONNELL J P. A generalized method for predicting second virial coefficient[J]. Ind Eng Chem (Process des develop), 1957, 14: 209.
[6] 汪绍昆. 汽液平衡测定的热力学一致性[J]. 化学工程, 1980(5): 25—38.
[7] WILSON G M. A vapor-liquid equilibrium XI. A new expression for the excess free energy of mixing[J]. J Am Chem Soc, 1964, 86: 127—130.

Vapor liquid Equilibrium of 1, 2, 4-Trimethyl Benzene or 1, 3, 5-Trimethyl Benzene + *t* Butanol

OUYANG Gang feng, HUANG Zhong qi, KANG Bei sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Vapor liquid equilibrium data were determined in a CP-1 still at 99.992 kPa for 2-propanol + 1, 2, 4-trimethyl benzene and 2-propanol + 1, 3, 5-trimethyl benzene respectively. A thermodynamic model proposed by Hayden-O'Connell for accounting the nonideal behavior of the vapor phase was used for calculating the activity coefficient of liquid phase. All the experimental data were tested by the method proposed by Herington. The results show that they conform to the demand of thermodynamic consistency. Wilson equation was selected to correct composition and the activity coefficient of the components in liquid phase. The calculated values of the vapor composition are in good agreement with experiment data.

Key words: vapor liquid equilibrium; activity coefficient; thermodynamic consistency

(接第 104 页)

A Model of Application Software

XIAO Jin sheng

(Computer Center,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The deficiency of extant software development methods is discussed, and the origin of the deficiency is analysed. An application software model is also presented. Finally, an idea to set up a software development method by that model is advanced.

Key words: application software; development method; model

(接第 106 页)

Studies of Blue Emission of n-Type GaN

LI Xin, PENG Lin-feng, HUANG Qi-wen, LAI Tian-shu, LIN Wei-zhu

(State Key Lab of Ultrafast Laser Spectroscopy // Department of Physics, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The spectral characterized techniques were used to study the mechanisms of blue emission in undoped n-type GaN. A model for 427~496 nm (2.5~2.9 eV) emission is presented. The blue emission is considered as a contribution from the donor states originated from the interstitials.

Key words: GaN; donor; blue emission