

文章编号 :0529-6579(2000)04-0122-03

偏、均、连三甲苯+叔丁醇体系的等压汽液平衡^{*}

欧阳钢锋,黄钟奇,陈 勇,曾兰珍,邹永匡

(中山大学化学与化学工程学院,广州 510275)

摘 要 :用 CP-I 型汽液平衡双循环釜测定了叔丁醇+偏三甲苯、叔丁醇+均三甲苯、叔丁醇+连三甲苯 3 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;叔丁醇

中图分类号 :O642.42 **文献标识码** :A

曾报道过二甲苯异构体与醇体系等压汽液平衡数据^[1],三甲苯异构体与醇类的汽液平衡数据未见文献报道.三甲苯是重整 C9 芳烃的主要成分,茂名石油化工公司的重整油中偏三甲苯的含量为 30% 左右,连三甲苯含约为 8%~9%.在研究分离三甲苯的时候,本文报道叔丁醇+偏三甲苯、叔丁醇+均三甲苯、叔丁醇+连三甲苯的等压汽液平衡行为.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 本实验用 CP-I 型汽液平衡双循环釜测量汽液平衡数据,其优点是试剂用量小(试剂量约 50~70 mL),平衡快(约 5~10 min)^[2].

偏三甲苯、均三甲苯、连三甲苯为进口 CP 试剂进一步精馏提纯;叔丁醇为国产 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, $w(\text{叔丁醇}) \geq 99.9\%$, $w(\text{偏三甲苯}) \geq 99.8\%$, $w(\text{均三甲苯}) \geq 99.5\%$, $w(\text{连三甲苯}) \geq 99.5\%$.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测量体系的汽液平衡数据.系统压力控制在 (99.992 ± 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(n)-标准浓度(c)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 分别为叔丁醇在平衡液相和汽相中的摩尔分数;平衡压力为 99.992 kPa.

2.2 活度系数的计算^[3] 这 3 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

* 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)

收稿日期:1999-09-23; 作者简介:欧阳钢锋(1970~),男,讲师.

中, φ_i 和 φ_i^0 为逸度系数, 可根据 $\varphi_i = \exp\left[\frac{P}{RT}\left(\sum y_j B_{ij} - B\right)\right]$, $B = \sum \sum y_i y_j B_{ij}$ 计算. 式中, B_{ij} 为组份 i 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^[4] 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 3 个体系对理想溶液均呈现正偏差.

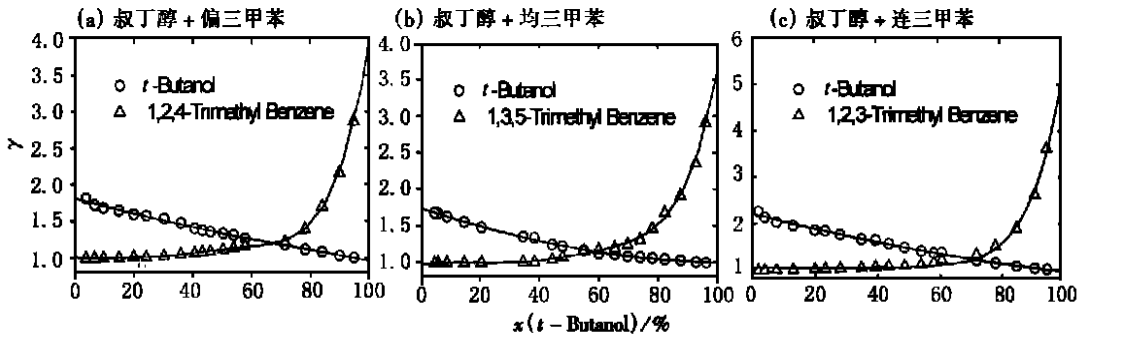


图 1 体系的摩尔分数 (x)-活度系数 (γ) 图

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^[5] 的经验公式由面积法进行热力学一致性检验 (见表 1), 3 个体系的 $D-J$ 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 1 各体系汽液平衡数据热力学一致性检验结果

Fig 1 The result of thermodynamic consistency test to the experiment data

体系	热力学一致性检验结果			用 Wilson 方程关联实验数据的结果			
	D	J	$D-J$	$\Delta T/K$	Δy_1	$g_{12}-g_{11}$	$g_{21}-g_{22}$
叔丁醇+ 偏三甲苯	0.34	26.54	-26.20	0.42	0.002	62.00	5593.91
叔丁醇+ 均三甲苯	19.76	24.68	-4.92	0.90	0.002	759.38	2515.63
叔丁醇+ 连三甲苯	6.34	32.41	-26.07	0.56	0.002	297.14	8902.34

2.4 用 Wilson^[6] 方程关联实验数据

由于实验测定过程中, 汽相组成往往较难获得准确的结果, 所以选用“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 1. 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) ≈ 3.6 ; 当 $x \rightarrow 1.0$ 时, γ^∞ (连三甲苯) ≈ 5.0 . γ^∞ (连三甲苯) $> \gamma^\infty$ (偏三甲苯) $> \gamma^\infty$ (均三甲苯), 即连三甲苯与叔丁醇组成的二元体系对理想溶液呈现的正偏差最大, 而均三甲苯与叔丁醇组成的二元体系对理想溶液呈现的正偏差较小. 这与三甲苯异构体的极性连三甲苯 $>$ 偏三甲苯 $>$ 均三甲苯相吻合.

参考文献:

- [1] 陈勇, 黄钟奇, 欧阳钢锋, 等. σ -, m -, p -二甲苯强乙苯加丁酮体系的汽液平衡 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (6), 112~114.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] WILSON G M. A vapor-liquid equilibrium X I. A new expression for the excess free energy of mixing [J]. J Am Chem Soc, 1964, 86: 127~130.

Vapor-Liquid Equilibrium of Trimethyl Benzene + t -Butanol

OUYANG Gang-feng^{*}, HUANG Zhong-qi, CHEN Yong, ZENG Lan-zhen, ZHOU Yong-kuang

Abstract: Vapor-liquid equilibrium data were determined in a CP-I still at 99.992 kPa for t -butanol + 1, 2, 4-trimethyl benzene, t -butanol + 1, 3, 5-trimethyl benzene and t -butanol + 1, 2, 3-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 have been tested by the method proposed by Herington and the results show that the experimental data conform to the demand of thermodynamic consistency. Wilson equation was selected to correct the 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.

Keywords: vapor-liquid equilibrium; activity coefficient; thermodynamic consistency

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China