

文章编号: 0529-6579 (1999) 06-0116-04

o -, m -, p -二甲苯或乙苯加乙醇体系的汽液相平衡^{*}

黄钟奇, 陈 勇, 欧阳钢锋, 曾兰珍, 邹永匡

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 在 99.992 kPa 压力下用 Ellis 汽液平衡釜测定了乙醇+邻二甲苯、乙醇+间二甲苯、乙醇+对二甲苯和乙醇+乙苯 4 个二元体系的汽液平衡数据, 并进行了恒压下热力学一致性的检验. 用 Wilson 和 UNIQUAC 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; 热力学一致性检验

中图分类号: O 642.42 **文献标识码:** A

醇-烃体系由于其特殊的热力学性质, 已引起广泛的关注. 关于醇-C₈ 芳烃体系热力学性质的研究, 对于乙醇、正丁醇等几种低碳醇与 o -二甲苯、 m -二甲苯或 p -二甲组成体系的过量焓以及乙醇与对二甲苯的等温汽液平衡曾进行研究^[1]. 考察分离混合二甲苯, 本文研究了乙醇与 o -二甲苯、 m -二甲苯、 p -二甲苯和乙苯组成体系的等压汽液相平衡, 未见文献报道.

1 实验部分

1.1 试 剂 乙醇, o -, m -, p -二甲苯和乙苯均为国产 AR 或 CP 再经精馏、特殊精馏和分子筛吸附等方法进一步提纯, 纯度用 GC-9A 岛津气相色谱仪分析确定, $w(\text{乙醇})=99.95\%$, $w(\text{邻二甲苯})=99.78\%$, $w(\text{间二甲苯})=99.30\%$, $w(\text{对二甲苯})=99.90\%$.

1.2 实验方法 仪器装置与文献 [2] 相同. 系统压力由半自动稳压系统控制装置压力在 (99.992 ± 0.027) kPa, 系统压力用测高仪测定, 精度为 (± 2.6) Pa. 汽液相平衡的温度使用经校正的 1/10 玻璃水银温度计进行测量, 精度为 (± 0.05) K. 平衡汽液相组成通过折光率 (n)—标准浓度 (x) 工作曲线来确定.

2 结果与讨论

2.1 汽液平衡体系的测量数据 测定的 4 个二元体系的汽液平衡数据列于表 1. 其中 T 为平衡温度, x_1 , y_1 为平衡时乙醇的液相和汽相的摩尔分数.

2.2 活度系数的计算 对于这 4 个二元体系, 汽液相都应考虑为非理想性. 当汽液平衡时, 组份 i 汽相和液相的逸度相等, 可计算出组份 i 的活度系数^[2] (图 1), 这 4 个体系对理想溶液均呈现正偏差.

2.3 热力学一致性检验 4 个二元体系的汽液平衡实验数据用 Herington 提出的经验公

* 基金项目: 广东省自然科学基金 (980315) 资助项目

收稿日期: 1999-01-07 作者简介: 黄钟奇, 男, 1943 年生, 副教授.

表 1 乙醇+*o*-二甲苯、乙醇+*m*-二甲苯、乙醇+*p*-二甲苯和乙醇+乙苯体系的汽液平衡数据

Tab. 1 Vapor-liquid equilibrium data of ethanol+ *o*-xylene, ethanol+ *m*-xylene, ethanol+ *p*-xylene, ethanol+ ethyl benzene

乙醇+ <i>o</i> -二甲苯			乙醇+ <i>m</i> -二甲苯			乙醇+ <i>p</i> -二甲苯			乙醇+乙苯		
<i>T</i> /K	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	<i>T</i> /K	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	<i>T</i> /K	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁	<i>T</i> /K	<i>x</i> ₁	<i>y</i> ₁
417.00	0.000	0.000	411.65	0.000	0.000	410.85	0.000	0.000	408.60	0.000	0.000
398.45	0.023	0.409	389.41	0.029	0.484	383.81	0.048	0.537	376.30	0.070	0.626
383.21	0.058	0.632	373.56	0.080	0.682	372.62	0.094	0.710	366.95	0.122	0.735
369.65	0.130	0.787	365.57	0.137	0.771	366.70	0.143	0.775	363.00	0.179	0.783
364.70	0.191	0.834	362.02	0.195	0.802	362.05	0.209	0.825	359.95	0.242	0.810
359.78	0.290	0.856	356.89	0.356	0.843	357.82	0.284	0.846	357.50	0.328	0.829
357.26	0.366	0.869	355.66	0.428	0.854	355.40	0.358	0.854	355.30	0.405	0.841
356.16	0.445	0.878	355.20	0.482	0.860	354.79	0.424	0.863	354.35	0.465	0.851
355.33	0.529	0.888	354.50	0.536	0.867	354.34	0.485	0.867	353.75	0.540	0.861
354.59	0.608	0.895	354.24	0.595	0.873	353.88	0.545	0.875	353.30	0.603	0.868
353.83	0.718	0.909	353.83	0.646	0.878	353.57	0.599	0.879	352.85	0.659	0.876
353.22	0.764	0.917	352.81	0.696	0.888	353.40	0.633	0.884	352.55	0.703	0.881
352.86	0.802	0.923	352.40	0.742	0.896	353.07	0.672	0.889	352.20	0.748	0.891
352.66	0.832	0.930	352.11	0.784	0.904	352.86	0.708	0.894	351.90	0.793	0.900
352.36	0.857	0.935	351.80	0.820	0.913	352.66	0.739	0.899	351.65	0.830	0.910
352.02	0.881	0.943	351.55	0.853	0.922	352.41	0.765	0.904	351.40	0.863	0.920
351.85	0.904	0.950	351.38	0.887	0.933	352.26	0.792	0.910	351.20	0.893	0.932
351.67	0.930	0.960	351.09	0.916	0.945	351.85	0.845	0.923	351.00	0.924	0.946
351.55	0.947	0.968	350.98	0.937	0.955	351.50	0.901	0.942	350.90	0.945	0.958
350.75	1.000	1.000	350.75	1.000	1.000	350.75	1.000	1.000	350.75	1.000	1.000

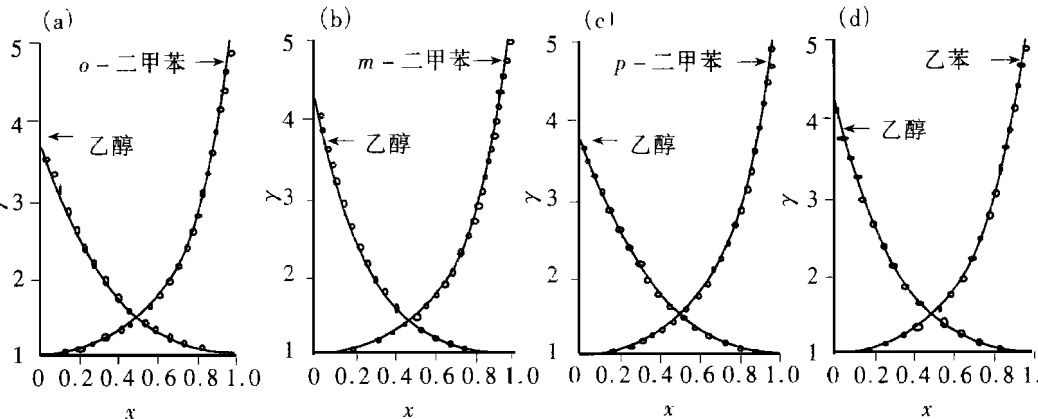


图 1 体系的摩尔分数 (*x*) -活度系数 (γ) 图

Fig. 1 Mole fraction (*x*) -activity coefficient (γ) diagrams

a 乙醇+邻二甲苯; b 乙醇+间二甲苯; c 乙醇+对二甲苯; d 乙醇+乙苯

式^[4],使用面积法进行热力学一致性检验(表2),由表2可知这4个体系的*D*—*J*值均小于10,说明汽液平衡数据都符合热力学一致性检验的要求。

2.4 用 Wilson 和 UNIQUAC 方程关联实验数据 Wilson 方程^[5]对很多互溶体系的汽液平衡数据的关联有较好的精度,即使非理想性很高的体系也能适用。UNIQUAC 方程^[5]则几乎是所有活度系数与液相组成关系式的普遍化方程。

本文以最大似然原理^[5]的一般应用为基础对实验数据进行关联。关联结果见表3。从

表中各变量的均方根偏差可知，Wilson 方程和 UNIQUAC 方程均能很好地描述本文所研究的 4 个体系的汽液平衡行为。

表 2 热力学 一致性检验结果

Tah 2 Results of thermodynamic consistency test

体系	<i>D</i>	<i>J</i>	<i>D</i> — <i>J</i>
乙醇+ <i>o</i> -二甲苯	19. 20	28. 36	—9. 16
乙醇+ <i>m</i> -二甲苯	17. 33	25. 81	—8. 48
乙醇+ <i>p</i> -二甲苯	12. 65	25. 73	—13. 08
乙醇+ 乙苯	17. 11	24. 89	—7. 78

表 3 用 Wilson 和 UNIQUAC 方程关联实验数据结果¹⁾

Tah 3 The root-mean-square deviation of *P*, *T*, *x*, *y* and parameters of Wilson and UNIQUAC equation

	项目	r_P/Pa	r_T/K	r_x	r_y	P_1	P_2
Wilson	乙醇+ <i>o</i> -二甲苯	9. 3	0. 12	0. 001 2	0. 008 1	1 117. 41±24. 13	407. 19±25. 24
	乙醇+ <i>m</i> -二甲苯	24. 0	0. 33	0. 001 5	0. 010 8	1 243. 95±48. 87	376. 76±42. 78
	乙醇+ <i>p</i> -二甲苯	20. 0	0. 25	0. 002 8	0. 008 1	1 130. 28±34. 49	512. 14±38. 75
	乙醇+乙苯	16. 0	0. 20	0. 002 7	0. 009 9	1 113. 60±32. 69	500. 63±38. 74
UNIQUAC	乙醇+ <i>o</i> -二甲苯	12. 0	0. 15	0. 002 2	0. 008 5	−27. 26±7. 22	305. 84±12. 39
	乙醇+ <i>m</i> -二甲苯	32. 0	0. 44	0. 002 9	0. 011 2	−41. 89±12. 18	347. 71±23. 62
	乙醇+ <i>p</i> -二甲苯	13. 3	0. 16	0. 002 5	0. 008 4	−7. 76±6. 70	290. 96±11. 11
	乙醇+乙苯	24. 0	0. 32	0. 004 4	0. 010 6	−4. 78±12. 61	283. 37±20. 16

1) *r* 对应变量的均方根偏差；*P*₁，*P*₂ 为对应方程的估算参数，详见文献 [5]

乙醇分子间存在氢键，与邻、间、对二甲苯或乙苯混合时，液相中的力场发生改变，使部分乙醇分子中氢键发生断裂，但由于羟基与 π 电子存在 $\text{HO}\cdots\pi$ 作用，而 $\text{HO}\cdots\pi$ 作用的焓变约是氢键生成焓的 1/2，这使得这类溶液有着特殊的热力学性质，在低醇区，氢键断裂较多，加上乙醇的相对分子质量很小，分子间溶剂化作用较弱，因此乙醇与 *o*，*m*，*p*-二甲苯组成的体系组份间相对挥发度较大，表现在 *x*-*y* 相图的低醇区较“陡”；而在高醇区，乙醇分子中氢键断裂较少，由于氢键作用较强，*x*-*y* 相图在高醇区表现较平缓。

由于乙醇与 *o*，*m*，*p*-二甲苯或乙苯混合时乙醇分子中氢键发生断裂，所以混合过程呈吸热效应，混合溶液对理想溶液呈正偏差，图 1 反映了这种正偏差。

参考文献:

[1] STROKES R H, FRENCH H T. Thermodynamic functions for the system ethanol + *p*-xylene from vapor pressures, enthalpies of mixing and volume of mixing, and their interpretation in terms of association [J]. J C S Faraday I , 1980, 76: 537~548.

[2] 陈勇, 黄钟奇, 欧阳钢锋. 等. *o*，*m*，*p*-二甲苯或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.

[3] HAYDEN J G, O' CONNELL J P. A generalized method for predicting second virial coefficients [J]. Ind Eng Chem Process des Develop, 1957, 14: 209.

[4] 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.

- [5] PRAUSNITZ J.M. 用计算机计算多元汽-液和液-液平衡 [M]. 陈川美等译. 北京: 化学工业出版社, 1987.

Vapor-liquid Equilibrium of *o*-, *m*-, *p*-Xylene and Ethyl Benzene-Ethanol Systems

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

Abstract: Isobaric vapor liquid equilibrium data were determined in an Ellis still at 99.992 kPa for ethanol+*o*-xylene, ethanol+*m*-xylene, ethanol+*p*-xylene and ethanol+ethyl benzene, respectively. A thermodynamic model proposed by Hayden-O'Connell for accounting the nonideal behavior of the vapor phase and liquid 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 and UNIQUAC equations were selected to correct the composition and the activity coefficients of the corresponding liquid phases. The calculated values are in good agreement with experimental data.

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

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