

o -, m -, p -二甲苯或乙苯加丁酮体系的汽液平衡^{*}

陈 勇 黄钟奇 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 汽液平衡釜测定了丁酮+ 乙苯、丁酮+ o -二甲苯、丁酮+ m -二甲苯、丁酮+ p -二甲苯 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 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, 丁酮, 二甲苯, 乙苯

分类号 O 642.42

为分离混合二甲苯, 考察了 o -, m -, p -二甲苯和乙苯分别与丁酮组成的 4 个二元体系的等压汽液平衡行为, 未见文献报道.

1 仪器和试剂

实验采用 Ellis 汽液平衡釜^[1,2]测量所研究体系的汽液平衡数据. 所用试剂为国产 CP 或 AR 试剂再经精馏. 特殊精馏和分子筛吸附等方法进一步提纯, 其纯度用 GC-9A 岛津气相色谱仪进行分析确定, $w(\text{丁酮}) \geq 99.93\%$, $w(\text{乙苯}) \geq 99.93\%$, $w(o\text{-二甲苯}) \geq 99.78\%$, $w(m\text{-二甲苯}) \geq 99.30\%$, $w(p\text{-二甲苯}) \geq 99.90\%$. 系统压力由一套自动控压装置进行控制和测量, 使其维持系统压力在 (99.992 ± 0.027) kPa. 系统温度使用经校正的 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(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 各体系汽液平衡数据列于表 1. 其中 x_l 和 x_g 分别为丁酮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 对于这 4 个体系, 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, 可推导出组份 i 的活度系数 $V_i = \frac{x_{gi} h_i P}{x_{li} h_i^0 P_i^0} \exp \left[\frac{V_i^L (P_i^0 - P)}{RT} \right]$, 式中, h_i 和 h_i^0 为逸度系数, 可根据 $h_i = \exp \left[\frac{P}{RT} \left(\sum x_{gj} B_{ij} - B \right) \right]$, $B = \sum \sum x_{gi} x_{gj} B_{ij}$ 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 i 组份的第二维里系数. B_{ij} 采用 Hayden-O'Connell 法计算^[3]; 各纯组分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^[4]计算.

计算各体系各组份活度系数 (图 1). 从图中得 4 个体系对理想溶液均呈现正偏差.

* 国家“八五”重点科技攻关 (85-513-26-01) 资助项目

收稿日期: 1998-01-07 陈勇 男, 29 岁, 讲师

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

Tab. 1 Vapor-liquid equilibrium data of 2-butanone+ ethyl benzene, 2-butanone+ o -xylene, 2-butanone+ m -xylene and 2-butanone+ p -xylene

丁酮+ 乙苯			丁酮+ o -二甲苯			丁酮+ m -二甲苯			丁酮+ p -二甲苯		
T/K	x_1	x_g	T/K	x_1	x_g	T/K	x_1	x_g	T/K	x_1	x_g
404.20	0.026	0.136	411.53	0.026	0.152	408.43	0.014	0.093	405.06	0.024	0.156
399.29	0.062	0.290	405.46	0.063	0.308	397.95	0.071	0.355	397.05	0.071	0.353
392.89	0.111	0.421	398.30	0.111	0.458	391.39	0.121	0.491	390.22	0.126	0.497
388.09	0.157	0.520	391.96	0.164	0.581	384.27	0.198	0.622	384.93	0.182	0.587
383.57	0.211	0.605	386.26	0.217	0.660	379.07	0.266	0.698	378.99	0.280	0.706
379.50	0.273	0.678	381.62	0.280	0.734	375.89	0.316	0.746	375.54	0.324	0.738
376.29	0.332	0.731	377.20	0.342	0.781	373.06	0.364	0.779	372.82	0.394	0.786
372.93	0.391	0.774	374.07	0.404	0.821	371.86	0.398	0.797	370.73	0.445	0.815
370.30	0.438	0.806	371.05	0.460	0.849	370.27	0.443	0.824	368.72	0.493	0.839
368.03	0.500	0.837	368.00	0.516	0.873	367.49	0.501	0.855	366.66	0.540	0.860
365.98	0.553	0.861	366.06	0.576	0.894	365.66	0.549	0.876	364.86	0.586	0.880
363.54	0.602	0.881	364.28	0.614	0.908	363.93	0.588	0.892	363.47	0.626	0.893
362.93	0.646	0.897	363.08	0.652	0.921	363.07	0.628	0.902	362.20	0.666	0.908
361.00	0.684	0.912	361.35	0.688	0.930	362.09	0.662	0.910	360.57	0.702	0.919
360.17	0.721	0.923	360.23	0.724	0.940	360.28	0.695	0.923	359.69	0.739	0.930
359.01	0.759	0.935	359.41	0.754	0.947	359.86	0.733	0.931	358.40	0.781	0.943
357.50	0.809	0.950	357.88	0.807	0.961	358.15	0.782	0.946	357.03	0.818	0.953
356.57	0.846	0.961	356.36	0.845	0.969	356.67	0.829	0.957	355.71	0.857	0.964
355.66	0.886	0.972	355.59	0.875	0.976	356.21	0.840	0.962	355.09	0.884	0.971

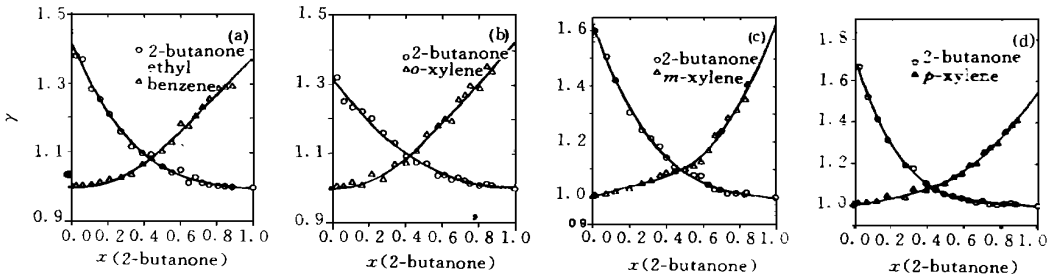


图 1 体系的摩尔分数 (x_1) - 活度系数 (γ) 图

Fig. 1 Mole fraction- activity coefficient diagram

(a) 丁酮+ 乙苯 (b) 丁酮+ o -二甲苯; (c) 丁酮+ m -二甲苯; (d) 丁酮+ p -二甲苯

2.3 热力学一致性检验 4个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 (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方程关联实验数据 二元体系的 Wilson方程^[6]

$$\ln V_1 = -\ln(x_{11} + \Lambda_{12}x_{12}) + x_{12} \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_{11} + \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_{12} + \Lambda_{21}x_{11}} \right],$$
$$\ln V_2 = -\ln(x_{12} + \Lambda_{21}x_{11}) + x_{11} \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_{12} + \Lambda_{21}} - \frac{\Lambda_{12}}{x_{11} + \Lambda_{12}x_{12}} \right]$$

式中, $\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp \left[-\frac{g_{12} - g_{11}}{RT} \right]$, $\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp \left[-\frac{g_{21} - g_{22}}{RT} \right]$, $\Lambda_{12} \neq \Lambda_{21}$, $g_{12} = g_{21}$, g_{ij} 为分子间交

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

互作用能参数 .

表 2 热力学 一致性检验结果

Tab. 2 Results of thermodynamic consistency test

体 系	D	J	$D - J$
丁酮+ 乙苯	30. 96	24. 34	6. 62
丁酮+ o -二甲苯	31. 08	27. 80	3. 28
丁酮+ m -二甲苯	2. 04	25. 26	- 23. 22
丁酮+ p -二甲苯	33. 80	25. 17	8. 63

表 3 用 Wilson 方程关联实验数据的结果

Tab. 3 Coefficients for Wilson equation

体 系	$\epsilon(T)/K$	$\epsilon(x_g)$	$g_{12} - g_{11}$	$g_{21} - g_{22}$
丁酮+ 乙苯	0. 22	0. 004	3 099. 6	870. 7
丁酮+ o -二甲苯	0. 53	0. 005	3 021. 2	109. 5
丁酮+ m -二甲苯	0. 62	0. 004	3 135. 2	625. 9
丁酮+ p -二甲苯	0. 73	0. 003	2 831. 7	973. 4

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 $g_{21} - g_{22}$ ，从而可对各体系的平衡温度 T 平衡汽相组成 x_g 进行推算，关联结果列于表 3。从计算值与实验值的比较可见对其数据的拟合精度令人满意。

参 考 文 献

1 Ellis S R M. A new equilibrium still and binary equilibrium data. Trans Inst Chen Eng, 1952, 30 58~ 64

2 戴路茜, 汤沛民. 乙酸乙烯-乙酸乙酯及乙酸-乙二醇二乙酯二元体系汽液平衡数据的测定和关联. 化学工程, 1997, 25 (2): 61~ 63

3 Hayden J G, O'connell J P. A generalized method for predicting second virial coefficients. Ind Eng Chem (Process des develop), 1975, 14 209

4 Robert C R, John M P, Bruse E P. The properties of gases and liquids. Fourth ed. New York McGraw-Hill Book Company, 1987. 656

5 汪绍昆. 汽液平衡测定的热力学一致性. 化学工程, 1980 (5): 25~ 38

6 Wilson G M. A vapor-liquid equilibrium XI. A new expression for the excess free energy of mixing. J Am Chem Soc, 1964, 86 127~ 130

Vapor Liquid Equilibrium of o -, m -, p -Xylene
or Ethyl Benzene+ 2-Butanone

Chen Yong* Huang Zhongqi Ouyang Gangfeng Zeng Lanzhen Zhou Yongkuang

Abstract Vapor liquid equilibrium data were determined in an Ellis still at 99. 992 k Pa for 2-butanone+ ethyl benzene, 2-butanone+ o -xylene, 2-butanone+ m -xylene and 2-butanone+ p -xylene, 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 equation was selected to correct composition and component's activity coefficient of the liquid phase. The calculated values of the vapor composition 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