

甲醇-四氟丙醇汽液相平衡研究

周涛¹, 吕克新¹, 刘登华¹, 孙超², 高军³

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 潍坊科技学院 化学工程学院, 山东 寿光 262700;
3. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要: 利用汽液相平衡仪测定了甲醇-四氟丙醇二元体系在常压下的汽液平衡数据, 并采用 Herington 半经验法对所得数据进行了热力学一致性检验, 采用 Wilson 模型和 NRTL 模型进行了关联计算。研究结果表明: 试验测定的甲醇-四氟丙醇体系汽液相平衡数据符合热力学一致性要求; 经关联计算, 得到甲醇-四氟丙醇二元体系在 Wilson 模型中的交互作用能量参数 $(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R$ 为-223.99 K, $(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R$ 为 174.12 K; 该体系在 NRTL 模型中的交互作用能量参数 $(g_{12}-g_{11})/R$ 为 478.41 K, $(g_{21}-g_{22})/R$ 为-624.15 K。

关键词: 汽液相平衡; 甲醇; 四氟丙醇

中图分类号: TQ013.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)06-0033-05

Vapor-Liquid Equilibria for Methanol-TFP System

Zhou Tao¹, Lü Kexin¹, Liu Denghua¹, Sun Chao², Gao Jun³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Center South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemical Engineering, Weifang College of Science and Technology, Shouguang Shandong 262700, China;

3. School of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract: The vapor-liquid equilibria data of methanol-TFP binary system were determined by using the steam liquid phase balancing apparatus under the atmospheric pressure. The thermodynamic consistency test was conducted for the experimental data by Herington semiempirical method. A correlated calculation was done on the vapor-liquid equilibria data by Wilson model and NRTL model. The results show that: the vapor-liquid equilibria data of methanol-TFP binary system meet the requirements of thermodynamics consistency; and for the calculated methanol-TFP binary system, the interaction energy parameters $(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R$ and $(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R$ in the Wilson model are -223.99 K and 174.12 K, respectively, but in the NRTL model the parameters $(g_{12}-g_{11})/R$ and $(g_{21}-g_{22})/R$ are 478.41 K and -624.15 K, respectively.

Keywords: vapor-liquid equilibrium (VLE); methanol; TFP

0 引言

在化学工业中, 蒸馏、吸收过程的工艺和设备设计都需要准确的汽液平衡^[1]数据, 此数据对提供最佳的操作条件, 减少能源消耗和降低成本等, 具有重要的意义。尽管有许多体系的平衡数据可以从

资料中找到, 但是这些数据大多是在特定的温度和压力条件下得到的, 因而不能满足实际应用要求。

随着科学技术的迅速发展, 以及新产品、新工艺的开发, 许多物系的平衡数据亟待测定, 因而需要通过试验测定以满足工程计算的需要。此外, 在溶液理论研究中, 研究者们提出了各种各样的描述

收稿日期: 2011-09-23

作者简介: 周涛(1963-), 男, 湖南常德人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事流态化技术及纳米材料, 超微细颗粒的制备和表面改性方面的研究, E-mail: zhoutao@mail.csu.edu.cn

通信作者: 吕克新(1987-), 女, 山东泰安人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为精细化学品应用技术, 流态化技术及纳米材料, E-mail: lvkexincsu@gmail.com

分子间相互作用的模型^[2], 准确的平衡数据是对这些模型的可靠性进行检验的重要依据。但在已有的相关报道中, 尚未见甲醇-四氟丙醇^[3]二元体系汽液相平衡数据的相关报导, 因此, 本研究拟对该体系的汽液相平衡状况进行探讨, 以期为化工理论研究和实际应用提供相应的基础数据。

1 试验部分

1.1 试验试剂

甲醇: 分析纯, 纯度 $\geq 99.7\%$, 由莱阳市康德化工有限公司生产。并将其精馏, 取中间 60% 的馏分备用, 且气相色谱分析显示该馏分无杂质峰。

四氟丙醇: 分析纯, 纯度 $\geq 99.962\%$, 由青岛三江化工实业有限公司生产。

1.2 试验仪器

本试验中的主要仪器如下: 精密电子天平, FA2104 型, 由上海精科天平厂生产; 精密温度计, 精度为 0.01 °C, 购于市场; 汽液平衡釜, TJD X 型, 由天津大学生产; 超级恒温水浴, 501 型, 由上海实验仪器有限公司生产; 单目阿贝折射仪, 2AWJ 型, 由上海实验仪器有限公司生产。

1.3 试验步骤

1.3.1 标准曲线的测定

首先, 在常压 (101.325 kPa)、温度为 30.0 °C 条件下, 将甲醇与四氟丙醇按比例配制成不同组成的甲醇-四氟丙醇溶液。然后, 用单目阿贝折射仪测定各组溶液的折射率, 再确定溶液浓度比与折射率的关系, 即可得到该压力与温度下待测溶液浓度比与折射率的标准曲线。

1.3.2 汽液相平衡试验

在双循环汽液平衡釜^[4]的沸腾室内加入甲醇-四氟丙醇溶液。接通加热电源, 调节加热电压为 150~200 V, 于常压下开始加热, 并在平衡釜上方的冷凝管中通入冷却水。将平衡釜缓慢升温, 至釜内液体沸腾。此时, 汽相冷凝液开始出现, 继续加热体系, 直到冷凝液开始回流。

试验初始阶段中, 平衡温度计的读数不断变化, 此时应调节体系加热量, 使冷凝液生成的速度控制在每分钟 60 滴左右。最终使平衡温度趋于稳定, 体系汽液相平衡的主要标志由平衡温度的稳定加以判断。试验中, 体系经加热 1/2~1 h 后稳定, 此时应记录体系的平衡温度及气相温度, 并读取大气压力计上的大气压力。同时, 分别用干燥滴管吸取气相冷凝样品与液相样品各 1 mL, 用单目阿贝折射仪测定平衡汽液相样品的折射率, 由甲醇-四氟丙醇标准

曲线得到样品汽、液相的组成, 每一组样品分析 2 次, 分析误差应小于 0.5%。再以相同的方法测另一组样品, 得到一系列不同组成的甲醇-四氟丙醇汽、液两相的折光率, 从而得到不同组成溶液的恒压汽液相平衡数据。

2 结果与讨论

2.1 组成-折射率数据

在常压 (101.325 kPa)、温度为 30 °C 试验条件下, 所测得的甲醇-四氟丙醇二元体系的组成-折射率数据曲线见图 1。

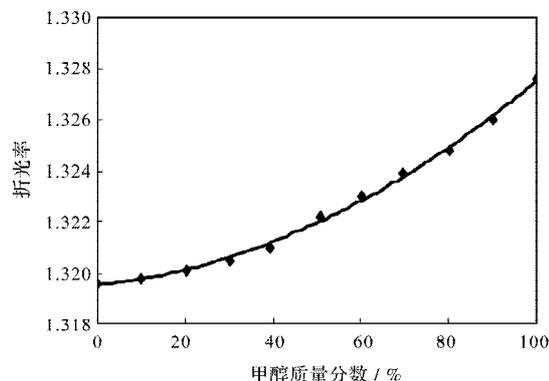


图 1 30.0 °C 时甲醇-四氟丙醇的折光率曲线

Fig. 1 The refractive index curve for Methanol-TFP at 30 °C

由图 1 可得, 该试验条件下, 甲醇-四氟丙醇二元体系中甲醇的质量分数与折射率的拟合曲线为:

$$y=0.006x^2+0.001x+1.319,$$

上式中: x 为甲醇的质量分数; y 为体系折射率。

该式可用于计算汽液相平衡实验中汽、液两相甲醇的质量分数。

2.2 相平衡数据

将本试验所测得的数据 (参见表 2 和表 3) 进行拟合, 可得如图 2 所示的甲醇-四氟丙醇二元体系在常压下的汽液平衡数据相图。

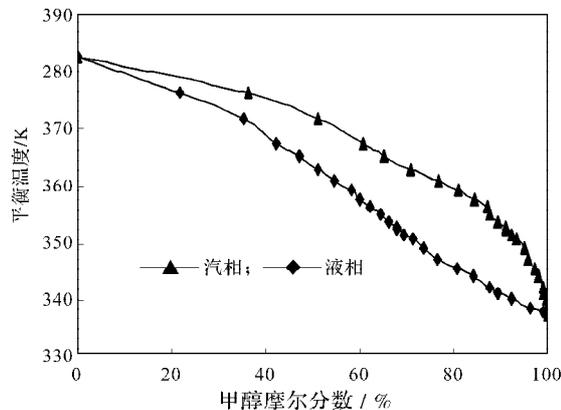


图 2 常压下甲醇-四氟丙醇的汽液平衡

Fig. 1 The vapor-liquid equilibrium of Methanol-TFP at atmospheric pressure

2.3 热力学一致性检验

对于二元系统,一般用 Gibbs-Duhem 方程^[2]进行热力学一致性检验,方程为:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = \frac{H^E}{RT^2} dT - \frac{V^E}{RT} dp, \quad (1)$$

式(1)中: γ_1 为组分1的液相活度系数;

γ_2 为组分2的液相活度系数;

H^E 为体系超额焓;

R 为通用气体常数;

V^E 为体系超额摩尔体积。

等压条件下,上式右边的第二项等于零。则式(1)变为:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = \frac{H^E}{RT^2} dT. \quad (2)$$

由于式(2)中 H^E 不可忽略,因此不易直接积分。所以本文采用 Herington 的半经验法来检验二元等压数据的热力学一致性。

检验方法为:先以 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 对 x_1 作图,计算出 D 值,计算式为:

$$D = \left[(S_A - S_B) / (S_A + S_B) \right] \times 100.$$

式中 A , B 分别为曲线在横轴以下和以上的区域,参见图3。

再将所得 D 值与另一数量 J 比较, J 为和组分的沸点范围有关的变量,且

$$J = 150 \times \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}}.$$

判别标准为:当 $D < J$ 时,实验数据符合热力学一致性检验。当 $D > J$ 时,如果 $D - J < 10$,实验数据仍符合热力学一致性检验;如果 $D - J \geq 10$,则实验数据不符合热力学一致性检验。

本实验中,甲醇-四氟丙醇体系的 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) - x_1$ 关系如图3所示。

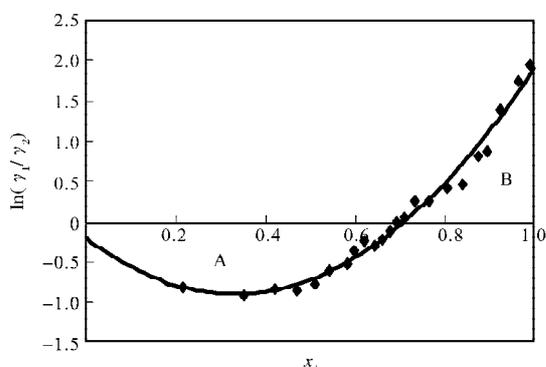


图3 甲醇-四氟丙醇常压汽液相平衡实验数据热力学一致性校验

Fig. 3 The thermodynamic consistency test for methanol-TFP system

由图3可得出其拟合的曲线为:

$$\ln(\gamma_1/\gamma_2) = 6.2891x_1^2 - 4.1864x_1 - 0.2072,$$

$$S_A = \left| \int_0^{0.712} (6.2891x_1^2 - 4.1864x_1 - 0.2072) dx_1 \right| = 0.4520,$$

$$S_B = \left| \int_{0.712}^1 (6.2891x_1^2 - 4.1864x_1 - 0.2072) dx_1 \right| = 0.2480,$$

$$D = 100 \times \left| \frac{S_A - S_B}{S_A + S_B} \right| = 100 \times \left| \frac{0.4520 - 0.2480}{0.4520 + 0.2480} \right| = 29.1400,$$

$$J = 150 \times \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} = 150 \times \frac{109.2 - 64.2}{64.2 + 273.15} = 20.01,$$

$$D - J = 29.14 - 20.01 = 9.13 < 10.$$

因此,试验测定的甲醇-四氟丙醇体系汽液相平衡数据符合热力学一致性要求。

2.4 汽液平衡数据的关联

本研究拟采用 Wilson 模型^[5-7]和 NRTL 模型^[8-10]对甲醇-四氟丙醇二元体系的汽液相平衡数据进行关联分析。

对于二元系统,其 Wilson 方程为:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right]; \\ \ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} - \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} \right]. \end{cases}$$

其中:

$$A_{12} = \left(\frac{V_2^l}{V_1^l} \right) \exp \left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right];$$

$$A_{21} = \left(\frac{V_1^l}{V_2^l} \right) \exp \left[-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right].$$

对于二元系统,其 NRTL 方程为:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21}^2)^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12}^2)^2} \right]; \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12}^2)^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21}^2)^2} \right]. \end{cases}$$

上式中:

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{11})/RT; \quad \tau_{21} = (g_{21} - g_{22})/RT;$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}); \quad G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21}).$$

根据以上方程,经计算可以得出甲醇-四氟丙醇二元体系在 Wilson 模型中和在 NRTL 模型中的能量参数,具体数据见表1。

表1 甲醇-四氟丙醇能量参数

Table 1 The energy parameters of methanol-TFP system

Wilson 模型		NRTL 模型	
$(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R$	-223.99 K	$(g_{12}-g_{11})/R$	478.41 K
$(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R$	174.12 K	$(g_{21}-g_{22})/R$	-624.15 K

将试验所得甲醇-四氟丙醇二元体系常压下的汽液相平衡值与 Wilson 模型计算值进行比较, 所得结果如表 2 所示。

表2 甲醇-四氟丙醇体系常压下汽液相平衡实验值与 Wilson 模型计算值比较

Table 2 Comparison of VLE data and the calculated data of Wilson model for methanol-TFP system at atmospheric pressure

实验值			计算值		偏差	
T/K	x_1	y_1	T/K	y_1	$\Delta T/K$	Δy
382.35	0.000 0	0.000 0	382.17	0.000 0	0.18	0.000 0
376.35	0.216 2	0.363 5	375.16	0.369 2	1.20	-0.005 8
371.75	0.353 5	0.510 6	371.99	0.517 9	-0.24	-0.007 2
367.60	0.423 0	0.607 1	367.64	0.607 0	-0.04	0.000 1
365.25	0.470 8	0.652 6	365.87	0.652 3	-0.62	0.000 3
363.05	0.510 6	0.709 0	363.64	0.703 0	-0.60	0.005 9
361.00	0.544 5	0.767 4	361.79	0.765 2	-0.79	0.002 2
359.25	0.583 8	0.810 6	359.85	0.816 0	-0.60	-0.005 3
357.65	0.560 0	0.844 4	357.90	0.846 4	-0.25	-0.002 2
356.35	0.622 6	0.871 8	356.21	0.879 8	0.14	-0.008 0
355.05	0.643 3	0.876 8	355.20	0.878 0	-0.15	-0.001 2
353.87	0.662 0	0.894 7	353.29	0.894 5	0.58	0.000 2
352.75	0.678 9	0.910 5	352.48	0.910 1	0.27	0.000 4
352.65	0.678 9	0.910 5	352.47	0.910 1	0.18	0.000 4
351.45	0.694 6	0.924 6	351.73	0.924 9	-0.28	-0.000 3
350.74	0.712 4	0.934 2	349.98	0.939 6	0.75	-0.005 4
349.11	0.734 8	0.951 3	349.00	0.955 2	0.11	-0.003 9
347.37	0.764 8	0.959 1	347.83	0.951 5	-0.46	0.007 5
345.80	0.807 0	0.973 1	345.32	0.979 1	0.48	-0.006 0
344.35	0.840 8	0.979 4	344.20	0.984 1	0.15	-0.004 7
342.50	0.876 0	0.989 2	342.04	0.988 6	0.46	0.000 6
341.35	0.894 7	0.991 2	340.46	0.990 7	0.89	0.000 4
340.35	0.924 6	0.996 5	339.58	0.993 8	0.77	0.002 7
338.35	0.963 9	0.998 3	338.54	0.997 3	0.30	0.001 0
338.15	0.991 2	0.999 8	337.84	0.999 4	0.31	0.000 4
337.35	1.000 0	1.000 0	337.66	1.000 0	-0.31	0.000 0
绝对平均误差					0.43	0.002 8

由表 2 可以看出, 甲醇-四氟丙醇二元体系温度的绝对平均误差为 0.43 K, 汽相组成绝对平均误差为 0.002 8。这一结果表明, 试验所得数据与 Wilson 模型推导的数据吻合度较高。因此, 采用实验回归的 Wilson 相互作用能量参数预测甲醇-四氟丙醇二元体系的液汽相平衡数据是可靠的。

将试验所得甲醇-四氟丙醇二元体系常压下的汽液相平衡值与 NRTL 模型计算值进行比较, 所得结果如表 3 所示。

表3 甲醇-四氟丙醇体系常压下汽液相平衡实验值与 NRTL 模型计算值比较

Table 3 Comparison of VLE data and the calculated data of NRTL model for methanol-TFP system at atmospheric pressure

实验值			计算值		偏差	
T/K	x_1	y_1	T/K	y_1	ΔT	Δy
382.35	0.000 0	0.000 0	382.17	0.000 0	0.18	0.000 0
376.35	0.216 2	0.363 5	375.94	0.356 4	0.41	0.007 1
371.75	0.353 5	0.510 6	371.13	0.517 7	0.62	-0.007 0
367.60	0.423 0	0.607 1	367.97	0.609 7	-0.37	-0.002 6
365.25	0.470 8	0.652 6	365.56	0.650 8	-0.31	0.001 9
363.05	0.510 6	0.709 0	363.41	0.701 5	-0.36	0.007 5
361.00	0.544 5	0.767 4	360.48	0.768 9	0.52	-0.001 5
359.25	0.583 8	0.810 6	359.38	0.813 3	-0.13	-0.002 7
357.65	0.560 0	0.844 4	357.30	0.847 9	0.35	-0.003 4
356.35	0.622 6	0.871 8	356.58	0.879 5	-0.23	-0.007 7
355.05	0.643 3	0.876 8	355.41	0.872 1	-0.36	0.004 6
353.87	0.662 0	0.894 7	353.33	0.892 6	0.54	0.002 1
352.75	0.678 9	0.910 5	352.36	0.911 1	0.39	-0.000 6
352.65	0.678 9	0.910 5	352.35	0.911 1	0.30	-0.000 6
351.45	0.694 6	0.924 6	351.45	0.928 2	0.00	-0.003 6
350.74	0.712 4	0.934 2	350.54	0.935 0	0.20	-0.000 8
349.11	0.734 8	0.951 3	349.34	0.952 9	-0.23	-0.001 5
347.37	0.764 8	0.959 1	347.92	0.951 1	-0.55	0.007 9
345.80	0.807 0	0.973 1	345.08	0.970 3	0.72	0.002 8
344.35	0.840 8	0.979 4	344.74	0.985 9	-0.39	-0.006 4
342.50	0.876 0	0.989 2	342.38	0.990 5	0.12	-0.001 2
341.35	0.894 7	0.991 2	341.73	0.992 5	-0.38	-0.001 4
340.35	0.924 6	0.996 5	339.73	0.995 2	0.62	0.001 3
338.35	0.963 9	0.998 3	338.60	0.998 0	0.24	0.000 3
338.15	0.991 2	0.999 8	337.86	0.999 6	0.29	0.000 2
337.35	1.000 0	1.000 0	337.66	1.000 0	-0.31	0.000 0
绝对平均误差					0.35	0.003 0

由表 3 可以看出, 甲醇-四氟丙醇二元体系的温度绝对平均误差为 0.35 K, 汽相组成绝对平均误差为 0.003 0。这一结果表明, 试验所得数据与 NRTL 模型推导的数据吻合度较高。因此, 由实验回归的 NRTL 模型能量参数预测甲醇-四氟丙醇二元体系的相平衡数据是可靠的。

3 结论

本文测定了常压下甲醇-四氟丙醇二元体系的汽液相平衡数据, 并对所得数据进行了热力学一致性检验, 得到了如下结论:

1) 测得了各甲醇-四氟丙醇二元体系于 101.33 kPa 下的汽液相平衡数据。采用 Herington 面积法对试验数据进行热力学一致性检验的结果表明, 所得到的该二元体系的汽液相平衡数据均符合热力学一致性要求。

2) 选用 Wilson 模型和 NRTL 模型对试验数据进行

关联度分析,得到甲醇-四氟丙醇 Wilson 模型的能量参数 $(\lambda_{12}-\lambda_{11})/R$ 为 -223.99 K , $(\lambda_{21}-\lambda_{22})/R$ 为 174.12 K ; NRTL 模型的能量参数 $(g_{12}-g_{11})/R$ 为 478.41 K , $(g_{21}-g_{22})/R$ 为 -624.15 K ,且试验所得数据与模型计算数据能较好地吻合。

参考文献:

- [1] Abbott M. Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE[J]. Fluid Phase Equilibria, 1986, 29: 193-207.
- [2] 金克新,赵传均,马沛生.化工热力学[M].天津:天津大学出版社,1990:183-188.
Jin Kexin, Zhao Chuanjun, Ma Peisheng. Chemical Engineering Thermodynamics[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1990: 183-188.
- [3] 陈文华.四氟丙醇[J].精细与专用化学品,2002(8):21-22.
Chen Wenhua. Four Fluorine Propanol[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2002(8): 21-22.
- [4] 王琦,陈庚华,韩世钧.双循环加压气液相平衡装置的建立与校核[J].石油学报:石油加工,1988,4(2):50-56.
Wang Qi, Chen Genghua, Han Shijun. Establishment and Tests of Double-Circulating Vapor-Liquid Equilibrium Equipment under Pressure[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 1988, 4(2): 50-56.
- [5] 金彰礼,邱道发.用 Wilson 方程计算汽相组分活度系数[J].化学工程,1983(1):27-33.
Jin Zhangli, Qui Daofa. The Calculation of Vapor Activity Coefficient by WILSON [J]. Chemical Engineering: China, 1983(1): 27-33.
- [6] 胡福欣.二元体系气液平衡的测定和关联[J].信阳师范学院学报:自然科学版,1996,9(1):53-56.
Hu Fuxin. Measurement and Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary Systems[J]. Journal of Xinyang Teachers College: Natural Science Edition, 1996, 9(1): 53-56.
- [7] 谷里鹏. WILSON 参数的快速求取法[J].化工进展,2003,22(增刊1):262-265.
Gu Lipeng. A Simplified Method to Acquire the Parameters of WILSON[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(S1): 262-265.
- [8] Li Chunxi, Wang Wenchuan. A Surface Tension Model for Liquid Mixtures Based on NRTL Equation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2001, 9(1): 45-50.
- [9] 蒋晓伟,汪洋,关春欣. NRTL 方程与 SRK 方程在非理想体系的气液平衡计算[J].化工设计,2007,17(5):11-15.
Jiang Xiaowei, Wang Yang, Guan Chunxin. Calculation for Vapor-Liquid Phase Equilibrium of Nonideal System with NRTL and SRK Equation[J]. Chemical Engineering Design, 2007, 17(5): 11-15.
- [10] Peng D Y, Robinson D B. A New Two-Constant Equation of State[J]. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976, 15: 58-64.

(责任编辑:廖友媛)