

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.05.009

基于固-液平衡和 Eyring 绝对速率理论推算 丁二酸酐液体黏度

王 俊, 欧 杰, 韶 晖, 冷一欣

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:首先,利用 Eyring 绝对速率理论和固-液平衡给出了反推计算丁二酸酐黏度的方法。其次,实验测量了丁二酸酐在 1,4-丁内酯中的溶解度数据及该体系的混合溶液黏度数据。再次,使用 NRTL 模型回归了溶解度数据得到了能量作用参数,以此为基础计算了该混合溶液的过量性质,利用计算结果和 Rother 关系得到了该混合溶液的流动吉布斯过量自由能。最后,利用这些数据回归得到丁二酸酐黏度模型,该模型可为丁二酸酐结晶装置的设计及优化提供相关参考。

关键词:丁二酸酐;黏度;Eyring 绝对速率理论;结晶

中图分类号:O 611.4

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)05-0064-06

Prediction of Viscosity of Succinic Anhydride Based on Solid-Liquid Equilibrium and Eyring's Absolute Rate Theory

WANG Jun, OU Jie, SHAO Hui, LENG Yixin

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Firstly, the method for back-calculating the viscosity of succinic anhydride by using Eyring's absolute rate theory and solid-liquid equilibrium was proposed. Secondly, the solubility data of succinic anhydride in 1,4-butyrolactone and the viscosity of the mixed solution were measured. Thirdly, the binary energy interaction parameters of the NRTL model were obtained by correlating the solubility data. Based on this, the excess properties of the mixed solution were calculated. The excess flow Gibbs free energy of the solution was obtained by using the calculated results and Rother's relation. Finally, these data were used to derive the succinic anhydride viscosity model, and this model can provide relevant reference for the design and optimization of succinic anhydride crystallization device.

收稿日期:2018-05-31。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21706017);江苏省青年科学自然科学基金资助项目(BK20150262)。

作者简介:王 俊(1986—),男,安徽马鞍山人,博士,讲师。通信联系人:冷一欣(1961—),E-mail:lengyixin61@163.com

引用本文:王俊,欧杰,韶晖,等. 基于固-液平衡和 Eyring 绝对速率理论推算丁二酸酐液体黏度[J]. 常州大学学报(自然科学版),2018,30(5):64-69.

Key words: succinic anhydride; viscosity; Eyring's absolute rate theory; crystallization

丁二酸酐是一种重要有机化合物的中间体,可用于1,4-丁内酯和四氢呋喃等化工原料的制造,同时也可作为食品加工、医药、农药、酯类和树脂合成的助剂^[1-3]。丁二酸酐可通过顺丁烯二酸酐选择加氢反应制得,反应的副产物主要有1,4-丁内酯和四氢呋喃^[1,4],因此分离这些混合物非常重要。丁二酸酐的熔、沸点分别为119.6℃和261.0℃^[5],这些物性参数值与其它两种副产物差别很大:1,4-丁内酯的熔、沸点为-43.4℃和204.0℃^[6-7];四氢呋喃的熔、沸点为-108.5℃和65.9℃^[7-8],使用精馏或结晶的方法很容易实现混合物的分离。考虑到精馏过程能耗较大,工业上常使用结晶技术分离丁二酸酐^[9]。

黏度是重要的传递性质。研究发现黏度是影响固-液间传质系数的重要因素,它不仅对结晶诱导期、成核速率有影响,还影响了晶体生长速率等,从而进一步影响晶体的大小和均匀程度^[10-11];同时溶液黏度对结晶过程中搅拌设备的能耗也有重要的影响。因此,无论从传质角度还是从能耗角度来优化结晶过程时,准确预测结晶体系的黏度变化规律很有意义。通常,要预测混合体系的黏度性质,首先需知道纯组分的黏度数据。然而,据作者所知,关于丁二酸酐的黏度数据公开报道的文献较少,且由于丁二酸酐熔点高、易升华,黏度数据很难直接测量得到,因此建立相关方法并推算出丁二酸酐的黏度数据对于工业结晶装置的设计和优化有重要的意义。本文首先基于 Eyring 绝对速率理论的混合溶液黏度模型反推得到纯组分黏度计算关系;利用测量得到的丁二酸酐在1,4-丁内酯中的溶解度数据,通过 NRTL 模型回归实验数据得到模型参数,以此计算丁二酸酐和1,4-丁内酯混合溶液的过量性质和混合溶液的流动过量自由能;实验测量了丁二酸酐与1,4-丁内酯混合溶液的黏度数据。使用混合溶液黏度数据、纯组分黏度计算关系式和流动过量自由能回归得到丁二酸酐黏度计算模型。

1 模型建立

依据 Eyring 绝对速率理论^[12],非理想体系混合溶液黏度模型可表示为

$$\ln(V_{\text{mix}}\eta_{\text{mix}}) = x_1 \ln(V_1\eta_1) + x_2 \ln(V_2\eta_2) + \frac{\Delta G_E^*}{RT} \quad (1)$$

式中: V 表示分子摩尔体积; η 表示黏度;下标1,2和mix表示组分1,组分2和混合组分; ΔG_E^* 表示过量流动自由能,其值可通过 Rother 关系^[13]计算得到

$$\frac{\Delta G_E^*}{RT} = \frac{2H^E - G^E}{3RT} \quad (2)$$

式中: H^E 为溶液的过量吉布斯自由焓; G^E 为过量吉布斯自由能。这些过量性质可依据下列公式计算得到:

$$-\frac{H^E}{RT^2} = \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x} \quad (3)$$

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (4)$$

式中: γ_i 为组分*i*的活度系数,这些过量性质可通过常见活度系数模型如 Wilson, NRTL, UNIQUAC 计算得到,这里选择 NRTL 模型。

假设溶液中分子差异很小,忽略溶液体积混合的变化^[14],式(1)简化为

$$\ln(\eta_{\text{mix}}) = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + \frac{\Delta G_E^*}{RT} \quad (5)$$

式(5)重写为

$$\ln(\eta_2) = \left[\ln(\eta_{\text{mix}}) - x_1 \ln(\eta_1) - \frac{\Delta G_E^*}{RT} \right] / x_2 \quad (6)$$

只要有混合溶液和某一纯组分黏度数据以及该溶液过量性质的数据,便可通过式(6)反推计算得到另一纯组分的黏度数据。

NRTL 模型^[15]

$$\ln \gamma_i = \sum_j \frac{x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_n x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (7)$$

式中: $\tau_{ij} = b_{ij}/T$, $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$; b_{ij} 为分子间能量作用参数。此参数可通过拟合相平衡实验数据得到,常见的相平衡包含汽-液平衡、液-液平衡以及固-液平衡。李学民^[16]通过汽-液平衡得到 Wilson 模型参数,以此来预测溶液黏度。但由于工业上常使用结晶的方法分离丁二酸酐,这里使用固-液平衡数据来回归 NRTL 模型参数,用于计算丁二酸酐混合溶液的过量性质。这里选取 1, 4-丁内酯作为溶剂,原因如下:① 工业上常采用结晶的方法从 1, 4-丁内酯与丁二酸酐的混合液中(顺丁烯二酸酐加氢产物)分离丁二酸酐;② 1, 4-丁内酯与丁二酸酐分子结构相似,其混合溶液的过量体积可忽略。

丁二酸酐在 1, 4-丁内酯内的溶解度可通过下式进行计算

$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \ln \gamma_2 \quad (8)$$

式中: x_2 为丁二酸酐溶解度; $\Delta_{\text{fus}} H$ 为丁二酸酐熔融焓; T_m 为丁二酸酐熔点温度; γ_2 为丁二酸酐活度系数。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器设备

丁二酸酐,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1,4-丁内酯,分析纯,阿拉丁有限公司。Anton Paar SVMn 型黏度计(奥地利),温度波动: ± 0.05 K,测量不确定度: ± 0.07 mPa · s; EL104 型分析天平(上海),测量不确定度 ± 0.000 1 g;结晶器(天津);SYC-15 超级恒温水槽(巩义);GY-11 激光功率指示仪和氦氖激光器(天津)。

2.2 丁二酸酐溶解度测量

使用分析天平称取过量的丁二酸酐固体和一定量的 1,4-丁内酯,将称取物加入到结晶器中,调节超级恒温水槽至待测温度,并同时搅拌;恒温搅拌 3 h 使体系达到溶解平衡,然后静置 1 h 确保上层固体全部沉降;使用预热后带滤膜(聚四氟乙烯膜)的针筒吸取上层清液,用气相色谱分析溶液组成。注意:每个样品重复分析 3 次,取 3 次平均值作为最终分析结果。

2.3 纯溶剂和混合溶液黏度测量

使用分析天平称一定量的丁二酸酐固体和一定量的 1,4-丁内酯,配置不同浓度的丁二酸酐+1,4-丁内酯混合溶液。混合溶液中丁二酸酐浓度要低于其饱和浓度,待丁二酸酐溶解后使用激光器照射配置的混合溶液,观察显示仪示数有无变化,确保固体颗粒完全溶解,溶液中无固体存在。

取配好的溶液约 1.5 mL 至 Anton Paar SVMn 黏度计测量池中,设定测试温度,在 $((294.15 \sim 324.15) \pm 0.02)$ K 内,每隔 3.0~4.0 K 测量 1 次溶液黏度值,连续 3 次记录值的偏差需低于 1%,取 3 次测量值的平均值为实验测量值。

3 结果与讨论

图 1 显示了在温度 295.15~320.15 K 内,本文所测丁二酸酐在 1,4-丁内酯中的溶解度数据,从图中可以看出丁二酸酐的溶解度随着温度增加而升高。与此同时,使用文献[17]中的实验数据与本文数据进行了对比(见图 1),从图中可以看出实验数据与文献数据一致性较好。为了得到式(7)中的方程参数,这里构建以下函数

$$F_1 = \sum_{i=1}^N (x_2^{cal} - x_2^{exp})^2_i \quad (9)$$

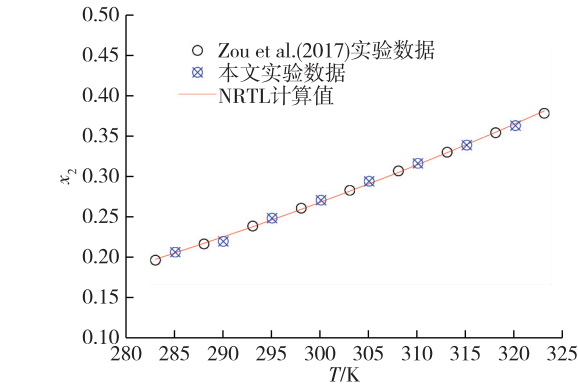


图 1 丁二酸酐溶解度实验值与文献值及模型计算值比较

式(8)中的丁二酸酐固体熔点温度和熔融焓可从文献中获得,分别为 393.17 K 和 17.52 kJ/mol^[17]。利用 MATLAB 2009 对式(9)进行优化计算(使目标函数值最小),可得到 NRTL 方程中的模型参数,优化结果见表 1 和图 1。从图 1 可以看出拟合结果与实验值吻合良好,表 1 显示了拟合的平均相对误差为 0.001 2,均方差为 0.001 4。此结果表明:利用 NRTL 模型计算得到的丁二酸酐溶解度与实验值误差较小,因此利用该模型可对丁二酸酐与 1,4-丁内酯溶液的过量性质进行描述。

表 1 能量交互作用参数与计算值均方差和平均相对偏差

模型	1,4-丁内酯(1)+丁二酸酐(2)			计算值均方差	平均相对偏差
	b_{ij}	b_{jc}	b_{ij}		
NRTL	-211.157 1	1 515.692 6	0.727 8	0.001 4	0.001 2

1)计算值均方差= $\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{2i}^{cal} - x_{2i}^{exp})^2 / N}$; 2)平均相对偏差= $\sum_{i=1}^N |(x_{2i}^{cal} - x_{2i}^{exp})| / N$ 。

图 2 显示了 1,4-丁内酯在温度 294.15~324.15 K 内的黏度变化规律。从图中可以看出 1,4-丁内酯的黏度随着温度的升高而降低。本文作者总结了文献中发表的 1,4-丁内酯的黏度数据,发现不同作者(不同年代)^[18-20]报道的实验数据相差较大,本文测量得到的数据与 Boodida et al.^[20]报道的数据一致。通常情况下,纯组分的液体黏度可用阿伦尼乌斯公式进行描述,使用该公式对 1,4-丁内酯的黏度进行关联,结果见式(10)和图 2。

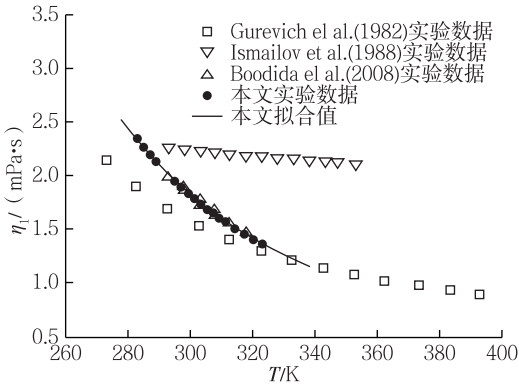


图 2 1,4-丁内酯黏度实验值与文献值和模型计算值比较

$$\ln(\eta_1) = -10.431\ 66 + \frac{1\ 238.789\ 66}{T} \quad (10)$$

图 2 中拟合公式的相关系数 R^2 达到了 0.999 4,表明该公式可以很好的描述 1,4-丁内酯黏度变化规律。

图 3 显示了丁二酸酐浓度和体系温度对丁二酸酐与 1,4-丁内酯混合溶液黏度的影响。从图中可以看出,随着溶液中丁二酸酐浓度的提高,混合溶液的黏度增加;随温度的升高,溶液黏度降低。需要注意的是,高浓度时,低温下溶液中可能会有固体析出,从而影响溶液黏度测量结果的可靠性,因此当丁二酸

酞浓度(摩尔分数)超过 0.26 时,图 3 中有部分低温下的黏度数据没有测量。通过前文的叙述可知,预测该混合溶液的黏度必须有丁二酸酞在该温度范围内的纯组分黏度数据见式(5)。由于丁二酸酞的熔点高达 392.75 K,在本文实验的温度范围内丁二酸酞是以固态的形式存在。因此低温度的真实黏度值不存在,只能通过其它温度下的黏度数据进行外推,但这种外推的可靠性无法判断。

为了解决这个问题,作如下定义:认为在该温度下溶液中的丁二酸酞液体为过冷状态,并且认为此过冷状态下的丁二酸酞液体黏度满足阿伦尼乌斯公式即

$$\ln(\eta_2) = A + \frac{B}{T} \quad (12)$$

式中 A, B 为方程系数。为了得到式(12)中的参数,构建了下面函数

$$F_2 = \sum_{i=1}^N (\eta_{\text{mix}}^{\text{cal}} - \eta_{\text{mix}}^{\text{exp}})^2_i \quad (13)$$

利用 MATLAB 2009,结合式(2)~(7),对式(13)进行优化(使目标函数值最小),拟合得到方程参数 A 和 B ,其中拟合结果见图 3,图 4 和式(14)。

$$\ln(\eta_2) = -12.746\,26 + \frac{2\,609.872\,81}{T} \quad (14)$$

从图 3 可以看出在整个实验参数范围内,计算结果与实验值一致性较好,仅在丁二酸酞浓度较高、温度较低时,计算结果稍低于实验值。图 4 为丁二酸酞混合溶液黏度的计算结果误差图,从图中可以看出,计算结果的最大误差为 $\pm 3\%$,其中平均相对误差为 0.68%,这些计算结果显示:使用本文给出的非理想溶液的黏度模型计算误差小,从侧面证明了本文所提方法的可行性。

4 结 论

利用溶解度数据回归的得到了 NRTL 模型中丁二酸酞与 1,4-丁内酯的能量交互作用参数,使用该参数并结合 NRTL 模型可计算出该混合溶液的过量性质。以此为基础,利用丁二酸酞与 1,4-丁内酯混合溶液的黏度数据回归得到了丁二酸酞的黏度模型。考虑到本模型是通过测量混合溶液的黏度数据反推得到,且反推过程具有一定的理论基础,因此这里推荐该模型用以计算或预测丁二酸酞液相黏度。本文研究表明基于 Eyring 模型和 Rother 关系,利用混合溶液的黏度数据推测纯组分的黏度数据是可行的,该方法可为高熔点化合物液体黏度数据的获得提供思路。

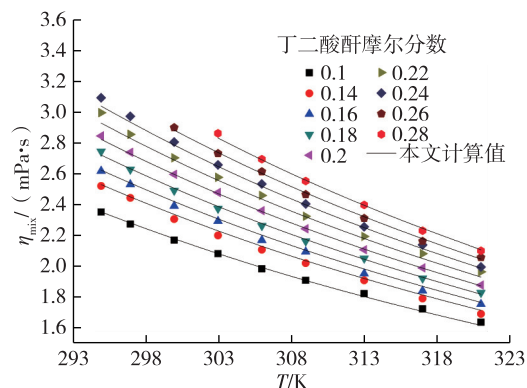


图 3 丁二酸酞溶液黏度值与计算值比较

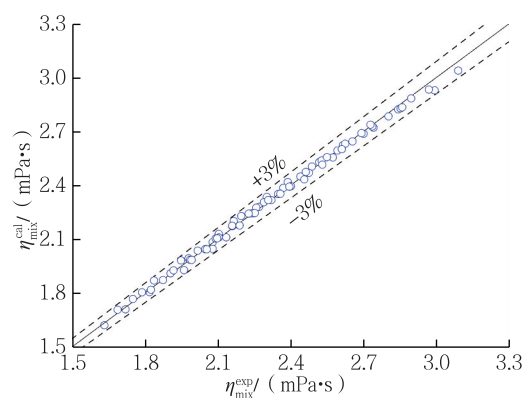


图 4 丁二酸酞溶液黏度计算值误差图

参考文献:

- [1]UNNIKRISHNAN R P, ENDALKACHEW S. Selective hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone over Pd/ Al_2O_3 catalyst using supercritical CO_2 as solvent[J]. Chem Commun, 2002, 7: 422-423.
- [2]BUDRONI G, CORMA A. Gold and gold-platinum as active and selective catalyst for biomass conversion: Synthesis of γ -butyrolactone and one-pot synthesis of pyrrolidone[J]. J Catal, 2008, 257: 403-408.
- [3]ZHANG B, ZHU Y, DING G, et al. Modification of the supported Cu/ SiO_2 catalyst by alkaline earth metals in the selective conversion of 1, 4-butanediol to γ -butyrolactone[J]. Appl Catal A, 2012, 443: 191-201.
- [4]THOMAS W D, TAYLOR P D, TOMFOHRDE III H F. Process for the production of gamma butyrolactone THF in predetermined amounts: US 5149836[P]. 1992-09-22.
- [5]Aspen Technology Inc. ASPEN Plus software, version 8.7[CP]. Burlington: MA, 2014.
- [6]LEBEDEV B V, YEVSSTROPOV A A. Thermodynamics of β -propiolactone, γ -butyrolactone, δ -valerolactone, and ϵ -caprolactone from 13.8 to 340 K[J]. J Chem Thermodyn, 1983, 15(2): 115-128.
- [7]张文慧, 丁传芹, 赫佩军. 1, 4-丁二醇装置副产物 γ -丁内酯的分离回收[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(2): 105-106.
- [8]LEBEDEV B V, RABINOVICH I B, MILOV V I, et al. Thermodynamic properties of tetrahydrofuran from 8 to 322 K[J]. J Chem Thermodyn, 1978, 10(4): 321-329.
- [9]梁旭, 蒋元力, 魏灵朝. 丁二酸酐生产技术及其研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(增刊1): 251-257.
- [10]郭军臣, 于秀芹. 溶剂黏度对头孢噻肟钠结晶晶形的影响[J]. 内蒙古石油化工, 2014, 12: 30-32.
- [11]陈爱强, 张建华, 张宏建, 等. 晶浆粘度对谷氨酸结晶习性及粒度分布的影响[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 1-5.
- [12]EYING H. Theory of rate process[M]. New York: McGraw-Hill, 1941.
- [13]ROTHER M, BITTRICH H J. Zusammenhänge zwischen der Viskosität und thermodynamischen Mischungsfunktionen[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1967, 235(1): 195-204.
- [14]岑沛霖, 朱自强. 用拟化学溶液模型从液体混合热数据推算溶液的粘度[J]. 浙江大学学报, 1984, 4(8): 1-7.
- [15]RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. AIChE J. 1968, 14: 135-144.
- [16]李学民, 陈钟秀. 由汽液平衡数据推算溶液粘度的研究[J]. 化学工程, 1999, 27(4): 52-53.
- [17]ZOU Y, LENG Y, HUANG C, et al. Measurement and correlation of solubility of succinic anhydride in pure solvents and binary solvent mixtures[J]. J Chem Thermodyn, 2017, 104: 82-90.
- [18]GUREVICH I G, GISINA K B, SHITNIKOV V K, et al. Viscosity and density of aprotic solvents and electrolytes on their bases[J]. Inzh Fiz Zh, 1982, 52(3): 422-427.
- [19]ISMAILOV T S, GABZALILOVA N R, MAKHKAMOV K M. Complex study of physicochemical properties of gamma-butyrolactone[J]. Uzb Khim Zh, 1988(4): 48-50.
- [20]BOODIDA S, BACHU R K, PATWARI M K, et al. Volumetric and transport properties of binary liquid mixtures of N-methylacetamide with lactones at temperatures (303.15 to 318.15) K[J]. J Chem Thermodyn, 2008, 40: 1422-1427.

(责任编辑:殷丽莉)