

关于 GLC 法测定二元系挥发组分 有限浓度时活度系数的研究

李佛华 李纯粹 陈扬* 叶平*

(江苏化工学院)

何家骏 刘萍*

(兰州大学)

摘 要

以 Chueh 和 Ziegler 所得的物料衡算公式为基础, 导出一个新的与色谱实验数据直接关联的计算活度系数的公式, 提出相应的实验规程。以此对正己烷—邻苯二甲酸二壬酯; 正庚烷—邻苯二甲酸二壬酯及苯-1,2,3,4-四(氰乙氧基甲基)甲烷三个体系的挥发组分有限浓度时的活度系数作了测定, 温度效应明显, 其中 $n-C_{10}$ —DNP 在 40℃ 时的计算结果与溶解度法测定的文献数据对照, 结果令人满意。

活度系数的测定对化学研究和化工生产具有现实意义, 测定活度系数的方法有多种, GLC 法是近二十年发展起来的一种新的方法^(1,2), 用 GLC 法测定二元系挥发组分有限浓度的活度系数, 亦见有文献报导^(3,4,5), 但是一般说来他们发展的方法, 其数据处理相当复杂, 而且实验规程不很明确, 使这些方法的推广受到限制, 我们曾对这些方法进行了研究比较⁽⁶⁾, 以 Chueh 和 Ziegler 所得到的物料衡算公式为基础, 对其推导过程加以改进, 导出一个新的与色谱实验数据直接关联的计算活度系数的公式, 并且提出了相应的实验规程。

Chueh 和 Ziegler 从理论塔板模型出发, 得到如下的物料衡算公式

$$N_m = \bar{G} + \frac{\bar{m}_s(1-y)}{(1-x)^2} \cdot \frac{dx}{dy} \quad (1)$$

N_m : 保留时间内通过色谱柱气体的总摩尔数。

\bar{G} : 色谱柱内气体的摩尔数。

\bar{m}_s : 色谱柱内固定液的摩尔数。

x, y : 色谱柱内易挥发组分在液、气两相中的摩尔分数,

*系 86、87 级有机化工或化学专业毕业生

设 N_r 为流过色谱柱的气体流速, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, t_r 为校正保留时间, 单位为 s 、定义 N_r 为校正保留摩尔数。

$$N_r = N_r \cdot t_r \quad (2)$$

可得如下的关系式:

$$N_r = N_m - \bar{G} = \frac{\bar{m}_s (1-y)}{(1-x)^2} \cdot \frac{dx}{dy} \quad (3)$$

然后引进分配系数 k , 导出处理 GLC 数据的一组关系式, 但这个方法在数据处理中不能满足 Chueh 和 Ziegler 理论中的可逆条件, 因此我们曾建议采用零进样量, 零流速的实验规程。

设 t_r° 为零进样量的校正保留时间 (s),

$N_r = N_r \cdot t_r^\circ$ 为零进样量的校正保留时间内通过色谱柱的气体摩尔数, N_r° 为零进样量零流速时校正保留时间内通过色谱柱的气体摩尔数, 则由 (1) 式得:

$$N_r^\circ = N_m - \bar{G} = \frac{\bar{m}_s (1-y)}{(1-x)^2} \cdot \frac{dx}{dy} \quad (4)$$

将 (4) 式作如下变换:

$$\frac{1-y}{(1-x)^2} \cdot \frac{dx}{dy} = -d \left[\frac{1}{(1-x)} \right] / d \ln(1-y) \quad (5)$$

则 (5) 式化为:

$$N_r^\circ d[1 - \ln(1-y)] = \bar{m}_s d \left(\frac{1}{1-x} \right) \quad (6)$$

色谱柱出口压力恒定时, N_r° 仅为 y 的函数。当 $y=0$ 时, $x=0$, $\ln(1-y)=0$, $\frac{1}{1-x}=1$,

利用这一边界条件将上式积分:

$$\int_0^y N_r^\circ d[-\ln(1-y)] = \bar{m}_s \frac{x}{1-x} \quad (7)$$

$$\text{移项后得 } \frac{1}{x} = 1 - \bar{m}_s / \int_0^y N_r^\circ d[\ln(1-y)] \quad (8)$$

挥发组分在液相的浓度为 x 时的活度系数 $r(x)$ 的定义为:

$$r(x) = f/x f^\circ \quad (9)$$

式中 f° 和 f 分别为挥发组分在纯液体和溶液中的逸度。将式 (9) 引入式 (8) 就得到:

$$r(x) = \frac{f}{f^\circ} \left[1 - \bar{m}_s / \int_0^y N_r^\circ d \ln(1-y) \right] \quad (10)$$

这就是在理论上严格的, 在实验规程上作出了明确规定的, 由 GLC 数据计算二元系中挥发组分活度系数的基本公式。

如果只用第二维里系数来表明实际气体的非理想性,并将 f 和 f° 的具体关系式代入式(10),最后得到如下的计算公式:

$$r(x) = y \frac{P}{P^\circ} \phi e^{-\beta(T)P^\circ} [1 - \bar{m}_s / I(y)] \quad (11)$$

式中: P : 色谱柱出口压力

ϕ : 挥发组分的逸度系数

$\beta(T)$: 柱温下易挥发组分的第二维里系数

P° : 柱温下易挥发组分的饱和蒸汽压

T : 柱温,即体系平衡温度

$I(y)$: 为和分式 $\int_0^y N_r^\circ d[\ln(1-y)]$

当 $y \rightarrow 0$, 可以得到计算无限稀活度系数的公式:

$$r(0) = \frac{\bar{m}_s}{N_r^\circ} \cdot \frac{P}{P^\circ} \phi e^{-\beta(T)P^\circ} \quad (12)$$

此式与目前通用的求 $r(0)$ 的公式完全一致。

为了对计算 $r(x)$ 的通式(11)及实验规程进行考察和验证,作者等曾进行过一些工作^(6,7),取得了较满意的结果,从已测定的体系所表现出的 N_r° 与 y 的关系分别是:

(1) N_r° 与 y 无关,为一常数。此时。

$$r(x) = y \frac{P}{P^\circ} \phi e^{-\beta(T)P^\circ} \left[1 - \frac{\bar{m}_s}{N_r^\circ \ln(1-y)} \right] \quad (13)$$

(2) N_r° 与 $-\ln(1-y)$ 成线性关系。

$$r(x) = y \frac{P}{P^\circ} \phi e^{-\beta(T)P^\circ} \left\{ 1 - \frac{2\bar{m}_s}{[N_r^\circ(y) + N_r^\circ(0)] \ln(1-y)} \right\}$$

(3) N_r° 与 y 存在着较为复杂的函数关系,为考虑这一问题和对其它体系进行验算,我们运用计算机进行计算,分别对正己烷(nC_6°)-邻苯二甲酸二壬酯在 40° 、 60° 和 $80^\circ C$; 正庚烷(nC_7°)-DNP 在 60° 和 $80^\circ C$ 在苯(ϕH)-1,2,3,4-四(氰乙氧基甲基)甲烷(TCP)在 50° 、 65° 和 $80^\circ C$ 三体系的挥发组分有限浓度时的活度系数作了测定。

实 验 规 程

(一) 实验装置和流程

本实验装置主体为上海分析仪器厂制造的 102-G 型气相色谱仪,经改装气路流程如下:

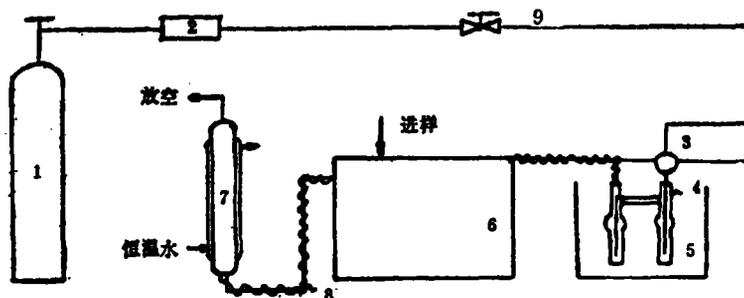


图 1 气路流程

- | | | | | |
|---------|----------|----------|----------|---------|
| 1. 氢气钢瓶 | 2. 干燥管 | 3. 金属四通阀 | 4. 蒸气饱和器 | 5. 恒温水浴 |
| 6. 色谱仪 | 7. 皂沫流速计 | 8. 电热丝 | 9. 稳压阀 | |

(二) 实验条件

色谱柱内担体：上海试剂一厂生产的 101 硅烷化白色担体，60—80 目。

色谱固定液：上海试剂一厂的 DNP, TCP。

溶质：均为上海试剂一厂生产的色谱纯试剂。

载气：高纯氢。

色谱柱甲 $\phi 6 \times 1$ 的不锈钢管，柱长约 1 米，固定液量 1.381×10^{-3} mol，色谱柱在实验前后进行称量，误差在允许范围之内。

数据处理及结果讨论

(一) 数据处理过程

(1) 在实验温度不高，变化范围不大的情况下，用 Berthelot 状态方程计算 $\beta(T)$ ，和引用 Lewis 逸度近似规则计算 y 。计算式如下：

$$\beta(T) = \frac{9}{128} \frac{T_c}{T} - \frac{1}{P_c} \left[1 - 6 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right]$$

$$y = \frac{P_v}{P} e^{\beta(T)(P_v - P)}$$

P_v 为蒸汽饱和器所控制的温度 T_v 时易挥发组分的饱和蒸气压 (atm)。

(2) 取 $I(y)$ 。

为了找出 N_r° 与 $-\ln(1-y)$ 之间的函数关系，我们采用了曲线拟合方法，以拟合的曲线中选出最佳拟合曲线，并采用了龙贝 (Rombery) 数值积分法^[8]较为简便，准确地计算出积分项 $I(y)$ 值。

(3) 利用式 (11) 算出 $r(x)$ ，再按下式算出相应的 x 值。

$$x = \frac{y}{r(x)} \frac{P}{P^\circ} e^{\beta(T)(P - P^\circ)} \quad (16)$$

所需液体饱和蒸汽压根据安托因 (Antoine) 方程计算^[6]。

(二) 结果与讨论

(1) 我们测定了在 40°, 60° 和 80°C 时 n-C₈-DNP; 60° 和 80°C 时 n-C₇-DNP 及 50°, 65° 和 80°C 时 Φ H-DNP 三个体系的挥发组分在一定浓度时的 r(x), 结果见表 1~3 和 2~4 图。所得结果表明: 随着 x 的增加 r(x) 向 1 靠近。

表 1 正己烷——邻苯二甲酸二壬酯体系

40°C			60°C			80°C		
x	r(x)	lg r(x)	x	r(x)	lg r(x)	x	r(x)	lg r(x)
0.0000	1.1470	0.0596	0.0000	1.1090	0.0451	0.0000	1.0691	0.0290
0.0743	1.1898	0.0755	0.0743	1.1140	0.0469	0.0535	1.0838	0.0350
0.1453	1.2069	0.0817	0.0941	1.1280	0.0523	0.0686	1.0856	0.0357
0.2154	1.2218	0.0870	0.1210	1.1260	0.0515	0.0872	1.0850	0.0354
0.2820	1.2512	0.0973	0.1745	1.1320	0.0538	0.1087	1.0940	0.0390
0.3560	1.2421	0.0942	0.2168	1.1450	0.0588	0.1344	1.1027	0.0425
0.4235	1.2390	0.0931						

表 2 正庚烷——邻苯二甲酸二壬酯体系

60°C			80°C		
x	r(x)	lg r(x)	x	r(x)	lg r(x)
0.0000	1.122	0.0502	0.0000	1.118	0.0484
0.1073	1.217	0.0852	0.02572	1.120	0.0492
0.1389	1.227	0.0889	0.0344	1.128	0.0523
0.1795	1.223	0.0876	0.0456	1.130	0.0531
0.2275	1.233	0.0909	0.0599	1.128	0.0523
0.2773	1.277	0.1063	0.0776	1.133	0.0542
			0.0988	1.142	0.0577
			0.1241	1.155	0.0626
			0.1547	1.166	0.0667
			0.1895	1.188	0.0748

表 3 苯—1,2,3,4—四(氧乙氧基甲基)甲烷体系

50°C			65°C			80°C		
x	r(x)	lg r(x)	x	r(x)	lg r(x)	x	r(x)	lg r(x)
0.0000	0.819	0.0863	0.0000	0.963	-0.0165	0.0000	1.109	0.0449
0.1466	0.923	0.0348	0.0795	1.016	0.0065	0.0444	1.131	0.0535
0.1676	0.940	0.0269	0.0910	1.027	0.0116	0.0521	1.127	0.0519
0.1907	0.958	0.0186	0.1049	1.044	0.0187	0.0604	1.132	0.0539
0.2165	0.981	0.0083	0.1199	1.043	0.0183	0.0698	1.137	0.0558
			0.1360	1.061	0.0257	0.0792	1.142	0.0577
			0.1556	1.075	0.0314	0.0913	1.146	0.0592

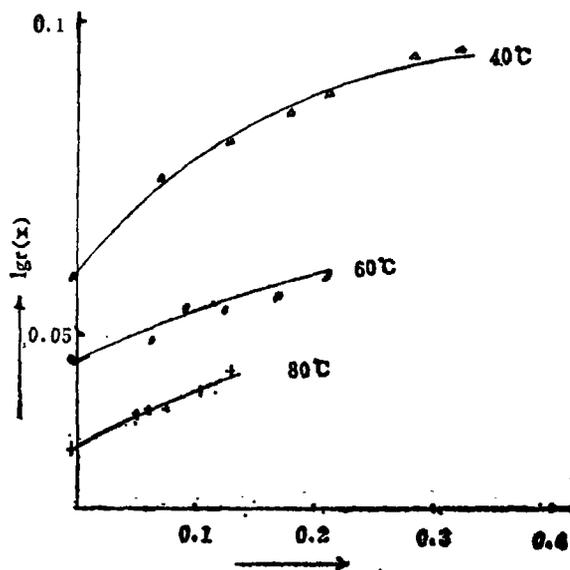


图 2 $n\text{-C}_6\text{-DNP}$ 的 $r(x)-x$ 曲线

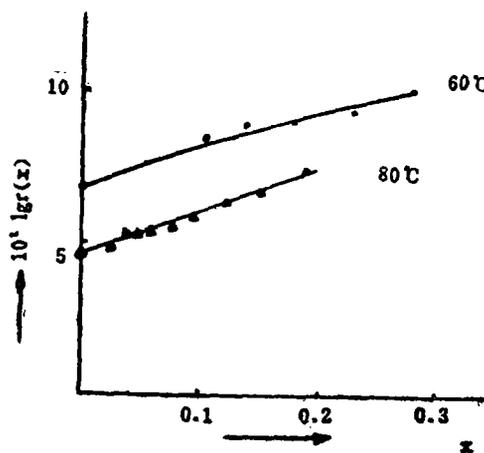


图 3 $n\text{-C}_7\text{-DNP}$ 的 $r(x)-x$ 曲线

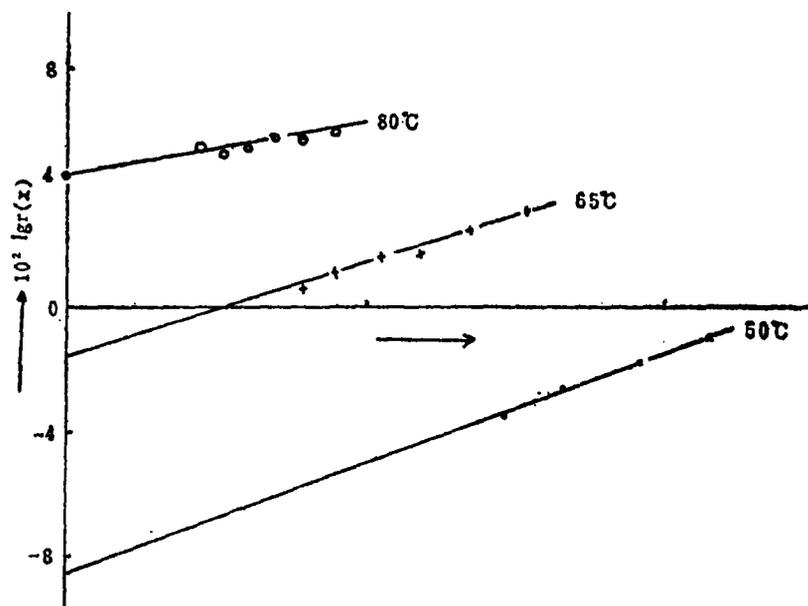


图 4 $\phi\text{H-TCP}$ 的 $r(x)-x$ 曲线

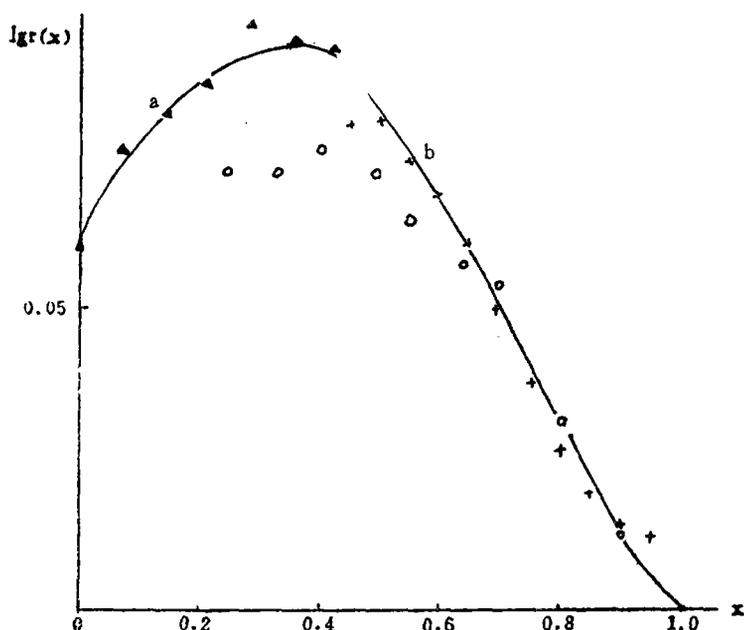


图5 40°C n C₆H₆-DNP r(x)~x 曲线

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| ▲ 本实验结果 | 30°C时 r(0) 文献值为 1.191 |
| + p-x 仪测定结果 | 40°C时本实验测定值为 1.147 |
| ○ 文献值 ^[10] | |

(2) 为考察计算公式和自编程序的可行性,我们同时用 p-x 仪对 40°C n C₆H₆-DNP 体系进行了测量,两者结果并与用溶解度法测量的文献值^[10]进行了对比,见图5,结果是令人满意的。

(3) 用 GLC 法测得的活度系数其温度效应较其他方法明显。

(4) 图5中所引用的文献值,因该文献值没有列出有关计算结果的数据表,只能按文中曲线放大而得,当 x 在 0~0.4 之间实验值波动较大,是由于该方法精度不够所致。

总 结

本文工作再次验证了我们所推导的计算公式和提出的实验规程的可行性。用计算机处理数据过程也表明所用的程序设计是可行的,为应用该方法提供了有利因素。该方法尚可进一步推广应用到求测三元系第二挥发组分为无限稀时的活度系数,以及三元系和多元系挥发组分有限浓度时的活度系数的测量,作者对前者已取得初步结果,对后者有待进一步去探索。

运用计算机计算过程中得到王洪元老师的热情帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Conder J R, Yong C L. Physicochemical Measurement by Gas Chromatography, New York: John Wiley and Sons, 1979; 414
- [2] Laub R J, Pecsok R L. Physicochemical Applications of Gas Chromatography, New York: John Wiley and Sons, 1978; 371
- [3] Conder J R, Purnell J H. Trans. Faraday Soc., 1968; 64 : 3100; 1965; 64 : 1505; 1969; 65 : 824; 1969; 65 : 839
- [4] Chueh C F, Zeigler W T. A.I.Ch.E.J.; 1965; 11 (3) : 508
- [5] Chen C J, Parcher J F. Anal. Chem., 1971; 43 : 1738
- [6] 何家骏, 李佛华, 丁志峰. 兰州大学学报(自然科学报), 1984; 20 (2) : 72—78
- [7] 何家骏, 李佛华, 黄忠良. 高等学校化学学报, 1987; 8 (7) : 645
- [8] 华中工学院、工程数学：算法语言、计算方法. 北京：高等教育出版社, 1978
- [9] 天津大学. 基本有机化学工程. 北京：人民教育出版社, 1976; 276
- [10] Ashwoorth A J. Everett O H. Trans. Faraday Soc., 1960; 56 : 1609

Study of GLC Method For Determination of the Activity Coefficients of the Volatile Components in Binary System

Li Fuhua Li Chuncui Chen Yang Ye Ping
(Jiangsu Institute of Chemical Technology)

He Jiajun Liu Ping
(Lanzhou University)

ABSTRACT

The GLC method for determination of the activity coefficients of the volatile components in binary systems has been studied. Based on Chueh Ziegler method, a regular experimental process and a new formula for calculating activity coefficients from GLC data are presented. Three systems, n-hexane - Dinonyl phthalate (DNP), at 40, 60 and 80°C, n-heptane - DNP at 60 and 80°C, benzene (ϕ H) - tetracyanotethylated pentaerythritol (TCP) at 50, 65 and 80°C, were investigated by GLC method, and good results were obtained. For temperature effect, the GLC method seems more sensitive than the classical one.