

GLC法测定三元系中挥发组分 活度系数的研究(Ⅱ)

第二挥发组分为无限稀时的活度系数测定

李佛华 何家骏* 李纯粹 姚致远**

在精馏计算中,气液平衡数据(或活度系数),虽可通过实验得到,但对于多元体系这种实验是极为繁复的。目前虽可用各种模型来计算活度系数,但大都是属于以某种溶液理论为基础的半经验式,对不同体系的适用性也不同,都须通过实验验证,且所需基础数据的获得也并非容易。

对于萃取精馏过程,至少为三元系,其中萃取溶剂属于基本不挥发组分,在各层塔板的量基本不变。因而用气液色谱柱来模拟萃取精馏塔将是可行的,用气相色谱法来测定溶剂存在下的挥发组分的活度系数,并进行关联,必然会比半经验方法推导更接近于真实,在精馏传质设计中更有意义。

GLC法测定二元系中挥发组分的活度系数曾为 Chueh 和 Ziegler^[1] 等所研究。作者以其物料衡算公式为基础,定出相适应的实验规程,导出一个由 GLC 数据计算活度系数的公式,并应用于苯—角鲨烷等体系^[2] 苯—四氰乙氧基甲基甲烷等,苯—邻苯二甲酸二壬酯^[3] 正己烷—邻苯二甲酸二壬酯等^[4] 四个体系,所得结果与经典方法所得相符,并且表明 GLC 法在测量温度效应时较经典方法灵敏,可以认为这个方法是基本可行的。

多组分挥发组分系统活度系数的 GLC 法测定,Conder 和 Young 的色谱专著中曾有总结^[5],但仅处于初始阶段。因此,我们拟对这一方法进行探讨。本文在自行推导的从色谱数据计算多元系挥发组分的活度系数公式基础上,对三元系第二挥发组分为无限稀时的活度系数进行了测定。

一、基本计算公式

对于一个除作为载气的不溶于液体的气体外,含 k 个挥发组分的 $(k+1)$ 组分系统,设任意一个挥发组分在气相中的摩尔分数为 $y_i (i=1, 2, \dots, k)$, 则当气相中载气的摩

* 兰州大学化学系

** 86届有机化工专业毕业生

尔数为 N_c 时, 气相中 i 的摩尔数 n_i^g 为:

$$n_i^g = N_c (1 - \sum_{i=1}^k y_i)^{-1} y_i \quad (1)$$

微量物质的加入对其他物质的浓度影响可以忽略, 则此时 n_i^g 的增量为

$$\begin{aligned} dn_i^g &= N_c (1 - \sum y_i)^{-2} (1 - \sum_{j \neq i} y_j) dy_i \\ &= N_g (1 - \sum y_i)^{-1} (1 - \sum_{j \neq i} y_j) dy_i \end{aligned} \quad (2)$$

式中, N_g 为气相物质的总摩尔数。

设液相中不挥发组分以外的各挥发组分的摩尔数为 x_i ($i = 1, 2, \dots, k$), 不挥发组分的摩尔数为 m_s , 则液相中 i 组分的摩尔数为 n_i^l :

$$n_i^l = m_s (1 - \sum_{i=1}^k x_i)^{-1} x_i \quad (3)$$

除 i 物质之外的各挥发组分浓度不变时, n_i^l 的增量为:

$$dn_i^l = m (1 - \sum x_i)^{-2} (1 - \sum_{j \neq i} x_j) dx_i \quad (4)$$

当进样量 $\Delta n \rightarrow 0$ 时, 色谱柱内气相和液相的组成不变, 可以满足式 (2) 和式 (4) 的条件, 设在此条件下测得校正保留时间 t_r , 气体流过色谱柱的速度 N_r , 得到校正保留摩尔数 $N_r = N_r t_r$, 则根据理论塔板模型可得到物料衡算公式, 经变换得到:

$$m (1 - \sum x_i)^{-2} (1 - \sum_{j \neq i} x_j) dx_i = N_r (1 - \sum y_i)^{-1} (1 - \sum_{j \neq i} y_j) dy_i \quad (5)$$

这里, N_r 与气体流速、气相的组成和压力有关, 如果 $N_r \rightarrow 0$, 则 $P_i = P_0$, 色谱柱中气体的压力均匀一致, 在色谱柱出口压力为大气压力时, 忽略大气压力的变化, 可认为压力恒定, 则上式可以积分, 令 $N_r^0 = N_r (N_r \rightarrow 0)$, 则得到:

$$m (1 - \sum x_i)^{-1} x_i = (1 - \sum_{j \neq i} y_j) \int_0^{y_i} \frac{N_r^0}{1 - \sum_{j \neq i} y_j - y_i} dy_i \quad (6)$$

此式经整理后成为:

$$x_i^{-1} = (1 - \sum_{j \neq i} x_j)^{-1} \left[1 + m / (1 - \sum_{j \neq i} y_j) \int_0^{y_i} \frac{N_r^0}{1 - \sum_{j \neq i} y_j - y_i} dy_i \right] \quad (7)$$

设 $\phi_i (y_1, y_2, \dots, y_k)$ 为气相中 i 的逸度系数, 则液相中 i 的活度系数 $\gamma_i (x_1, x_2, \dots, x_k)$ 为:

$$\gamma_i = y_i \phi_i P / x_i f_i^0 \quad (8)$$

式中 P 为色谱柱中气体的总压力, f_i^0 为柱温下纯 i 液体的逸度, 将式 (8) 的 γ_i 引入式 (7) 中即得:

$$\begin{aligned} \gamma_i &= (y_i \phi_i P / f_i^0) (1 - \sum_{j \neq i} x_j)^{-1} \left[1 + m / (1 - \sum_{j \neq i} y_j) \times \right. \\ &\quad \left. \int_0^{y_i} \frac{N_r^0}{1 - \sum_{j \neq i} y_j - y_i} dy_i \right] \end{aligned} \quad (9)$$

这就是由 GLC 数据计算多组分系统中 i 组分活度系数的基本公式, 可以看到, 式 (9) 中的积分是在 i 组分以外的其他组分的浓度不变时的条件下进行的, 故要求在实验中测定相应的系统数据。

对于只有一个挥发组分的二组分系统, 由于: $\sum x_j = 0$, $\sum y_j = 0$, 式 (9) 化为:

$$\gamma_1 = (y_1 \phi_1 P/f_1^0) \left[1 - m_0 / \int_0^{y_1} N_r^0 d \ln(1 - y_1) \right] \quad (10)$$

与以前我们导出的计算公式^[2]完全相同。

对于含两个挥发组分的三组分系统, 如以下标1和2分别标示两个组分, 则式(9)化为:

$$\gamma_2 = (y_2 \phi_2 P/f_2^0) (1 - x_1)^{-1} \left[1 + m/(1 - y_1) \int_0^{y_2} \frac{N_r^0}{1 - y_1 - y_2} dy_2 \right] \quad (11)$$

当 y_2 很小时, 可以认为 N_r^0 与 y_2 无关, 为一常数,

$$\int_0^{y_2} \frac{N_r^0}{1 - y_1 - y_2} dy_2 = N_r^0 y_2 (1 - y_1)^{-1} \quad (12)$$

此时得到:

$$\gamma_2 = (\phi_2 P/f_2^0) (1 - x_1)^{-1} [y_2 + m/N_r^0] \quad (13)$$

当 $y_2 \rightarrow 0$ 时, 由上式得到:

$$\gamma_2 = (\phi_2 P/f_2^0) (1 - x_1)^{-1} (m/N_r^0) \quad (14)$$

此式就是我们在本工作中计算第二挥发组分无限稀时活度系数的公式, 可以看到, 当 $x_1 \rightarrow 0$, 式(14)就化为目前常用的由 GLC 数据计算二组分系统中挥发组分无限稀时活度系数公式。

如果气体的非理想性只用第二维里系数 β 表明, 气体的状态方程式为:

$$PV = RT + \beta P \quad (15)$$

则气体的摩尔 Gibbs 函数 \widetilde{G} 为:

$$\widetilde{G} = \widetilde{G}^0 + RT \ln P + \beta P \quad (16)$$

对于混合气体, \widetilde{G}^0

$$\widetilde{G}^0 = \sum y_i (\mu_i^0 + RT \ln y_i) \quad (17)$$

第二维里系数 β 为:

$$\beta = \sum y_i y_j \beta_{ij} \quad (18)$$

将式(17)的 \widetilde{G}^0 和式(18)的 β 代入式(16)得到:

$$\widetilde{G} = \sum y_i [\mu_i^0 + RT \ln y_i P + \sum y_j \beta_{ij} P] \quad (19)$$

另一方面, 混合气体中 i 组分的化学势 u_i 为:

$$u_i = u_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + RT \ln y_i P + RT \ln \phi_i \quad (20)$$

得到混合气体的摩尔自由焓 \widetilde{G} 为:

$$\widetilde{G} = \sum y_i \mu_i = \sum y_i [\mu_i^0 + RT \ln y_i P + RT \ln \phi_i] \quad (21)$$

比较式(19)和式(21), 得到:

$$RT \ln \phi_i = \sum y_j \beta_{ij} P \quad (22)$$

按照 Berthelot 状态方程, 第二维里系 β 可表为:

$$\beta = b - a/RT^2 \quad (23)$$

Berthelot 认为, 混合气体的 Berthelot 常数 a 和 b 为:

$$b = \sum y_i y_j b_{ij}, \quad a = \sum y_i y_j a_{ij} \quad (24)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}), \quad a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (25)$$

对于 $i-j$ 二元混合气体, 我们得到:

$$b = y_i^2 b_{ii} + y_i y_j b_{ij} + y_j^2 b_{jj} \quad (26)$$

$$a = y_i^2 a_{ii} + 2 y_i y_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} + y_j^2 a_{jj} \quad (27)$$

由此得到 $i-j$ 二元混合气体的第二维里系数 β 为:

$$\beta = y_i^2 b_{ii} + y_{ii} y_j b_{ij} + y_i y_j b_{jj} + y_j^2 b_{jj} - y_i^2 a_{ii}/RT^2 - 2 y_i y_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}}/RT^2 - y_j^2 a_{jj}/RT^2 \quad (28)$$

根据式 (18), $i-j$ 二元混合气体的第二维里系数又可表为:

$$\beta = y_i^2 \beta_{ii} + 2 y_i y_j \beta_{ij} + y_j^2 \beta_{jj} \quad (29)$$

将纯气体的第二维里系数表为纯气体的 Berthelot 常数, 得到:

$$\beta = y_i^2 b_{ii} - y_i^2 a_{ii}/RT^2 + 2 y_i y_j \beta_{ij} + y_j^2 b_{jj} - y_j^2 a_{jj}/RT^2 \quad (30)$$

比较式 (28) 和式 (30), 得到:

$$\beta_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ii} + b_{jj} - 2 \sqrt{a_{ii} a_{jj}}/RT^2] \quad (31)$$

二、实验 规 程

实验所用主要仪器为上海分析仪器厂制造的 102 G 型气相色谱仪, 经适当改装, 温度控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内, 实验装置的气路示意图如图 1 由四通阀控制使通过色谱柱的气体为纯载气或含有挥发组分一定组成的混合载气, 在我们的实验中固定液为邻苯二甲酸二壬酯, 第一挥发组分有正己烷或环己烷, 载气为氢。

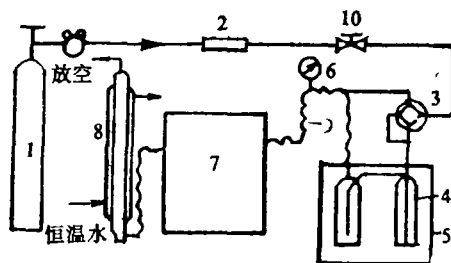


图 1 色谱气路示意图

1. 氢气钢瓶 2. 干燥器 3. 金属四通阀 4. 蒸气饱和器 5. 恒温水浴
6. 压力表 7. 色谱仪 8. 皂沫流速计 9. 电热丝 10. 稳压阀

色谱柱 $\phi 6 \times 1$ 不锈钢管, 柱长约 1 米, 色谱担体为上海试剂一厂产硅烷化 101 白色担体。不挥发组分邻苯二甲酸二壬酯 (DNP) 为上海试剂一厂产的色谱固定液, 色谱柱内 DNP 为 $1.381 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 第一挥发组分均为上海试剂一厂生产的分析纯试剂, 经处理, 正己烷的 $n_{\text{D}}^{20} = 1.3757 \pm 0.0001$, 环己烷的 $n_{\text{D}}^{20} = 1.4260 \pm 0.0001$ 。第二挥发组分均为上海试剂一厂生产的色谱纯试剂。

载气经蒸汽饱和器后进入色谱柱, 蒸汽饱和器由恒温水浴恒温, 混合气体的组成由恒温水浴温度 T , 确定, 设 y_1 为第一挥发组分在混合气中的摩尔分数, P_v 为 T 时第一挥发组分的饱和蒸汽压, 则:

$$y_1 = \left(\frac{P_v}{P} \right) e^{\beta (P_v - P)}$$

式中 β 为第二维里系数。

本文测定了四个第二挥发组分作为探针的零进量、零流速时的校正保留摩尔数 N_i^0 。

三、结果与讨论

1. 我们以邻苯二甲酸二壬酯(DNP)为不挥发组分, 正己烷或正庚烷为第一挥发组分, 苯、环己烷、正庚烷等作为第二挥发组分, 测定了 60℃ 和 80℃ 时, 不同 x_1 条件下, 第二组分无限稀时的活度系数, 所得结果见图 2 至图 5。 x_1 的计算如下公式^[3]

$$\frac{1}{x_1} = 1 - m / \int_0^{y_1} N_i^0 d \ln (1 - y_1)$$

当 $x_1 \rightarrow 0$ 时, 第二挥发组分活度系数采用如下公式:

$$\gamma_2(0) = (\phi_2 P / f_2^0) (m / N_i^0)$$

并假定气体为 Lewis 气体。

2. 结果表明随着 x_1 的增大, 第二挥发组分无限稀时活度系数均向 1 趋近, 随温度的变化也符合规律, 其中图 3, 虽然 80℃ 的曲线在 60℃ 之下, 这是由于在 DNP-cC₈ 体系中, 环己烷的活度系数随着浓度的变化具有正的极大值^[6]。

3. 所得初步结果是令人满意的, 它表明, 用 GLC 法测定多组分系统中各挥发组分有限浓度的活度系数, 值得进一步探讨。

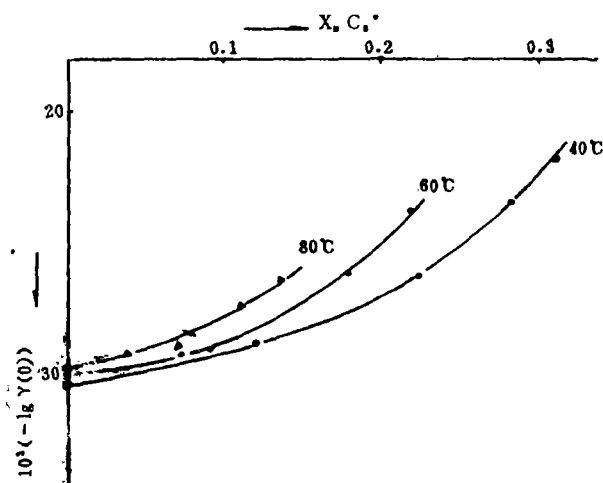


图 2 DNP-nC₈、φH 体系中 φH 无限稀时的活度系数与 X_nC_n⁰ 的关系

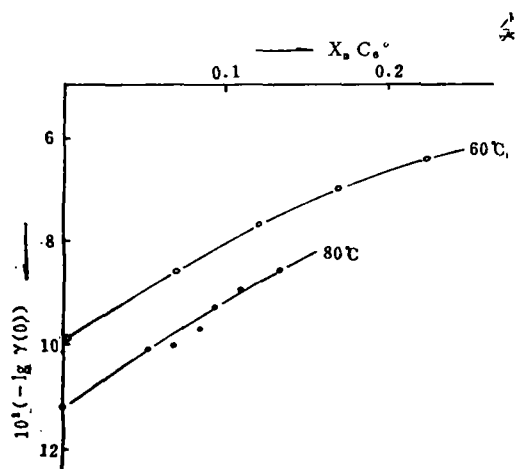


图3 DNP-n C₆O、c C₆O 体系中 c C₆O 无限稀时的活度系数

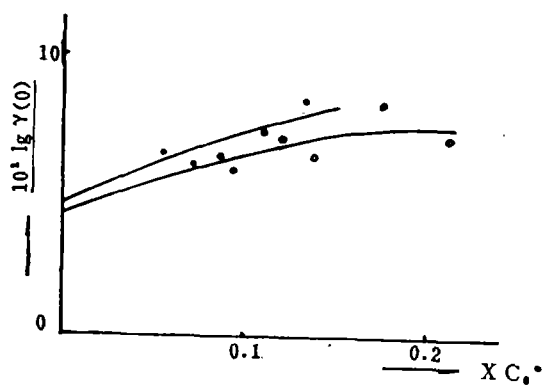


图4 DNP-n C₇O-n C₆O 体系中 n C₆O 无限稀时的活度系数

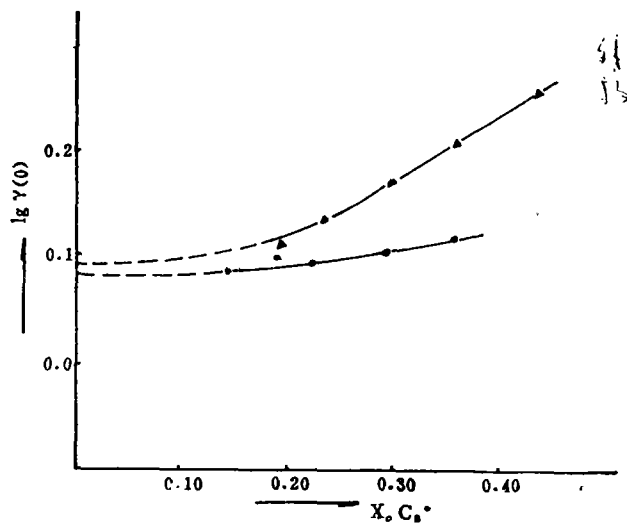


图5 DNP-c C₆O、n C₇O 体系中 n C₇O 无限稀时的活度系数

参 考 文 献

- [1] Chueh CF, Ziegler WT. *AIChE J* 1965; 11 (3): 508
[2] 何家骏, 李佛华, 丁志峰. 兰州大学学报(自然科学版) 1984; 20 (2): 62
[3] 何家骏, 李佛华, 黄忠良. 高等学校化学学报 1987; 8 (7): 645
[4] 李佛华, 李纯粹等. 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
江苏化工学院学报, 1989; 1(3): 28~35
[5] Conder JR, Young CL, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*. New York: John Wiley and Sons, 1979: 156
[6] Ashworth AJ, Everett DH. *Trans Faraday Soc.* 1960; 56: 1609

A Study of GLC Method for Determination of the
Activity Coefficients of the Volatile
Components in Ternary System

The Activity Coefficients of the Second Volatile
Component at Infinite Dilution

Li Fuhua Li Chuncui Yao Zhiyuan

He Jiajun

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

For calculating the activity coefficients of the two volatile components in a 3 components system, a formula is derived from theoretical plate model, with this formula, we determine the GLC data of DNP-n C₆-φH (c C₆⁰, n C₇⁰) and DNP-c C₆⁰-n C₇⁰ systems and calculate the activity coefficients. For temperature-effect and concentration effect, the GLC method seems more sensitive than the classical method.