

研究简报

## 拟静态法测定汽液平衡的研究\*

周星凤 倪 良 韩世钧\*\*

(浙江大学化学系, 杭州)

### 一、引 言

组成分析是汽液平衡测定过程中常常遇到的较为困难的问题,多少年来,人们一直在寻求可靠的实验方法,以使能在较低代价下对汽液平衡数据进行准确测定。沸点计法的较大进展<sup>(1)</sup>就足以说明这一点。为了提高测定的精度和准确度,拟静态操作在沸点计法测定汽液平衡中得到了应用<sup>(2)</sup>。为此,研究适合拟静态法的新型沸点计对汽液平衡的测定具有重要的意义。

### 二、拟静态法的原理和实现

由沸点计法测定汽液平衡的误差公式

$$\varepsilon = \frac{x_0 - x}{x} = \frac{K-1}{1+r} (r + \alpha) \quad (1)$$

可知,当回流比  $r = 0$  时,汽液平衡的测定误差为

$$\varepsilon = \frac{x_0 - x}{x} = (K-1) \cdot \alpha \quad (2)$$

式中  $x_0$  为溶液总组成,  $x$  为平衡液相组成(均用摩尔分数表示);  $K$  为溶质的相平衡常数,  $\alpha$  为滞液量因子,  $\alpha = \Delta n_g / N$  ( $\Delta n_g$  为汽相滞液量,  $N$  为溶液总量,  $\alpha$  一般在  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  量级)。若此时汽液平衡区的温度平衡能够保持,则称之为拟静态。从式(2)看出,对  $K$  值不很大的体系,  $l \sim x_0$  曲线对  $l \sim x$  曲线达到了最佳逼近。

要实现拟静态循环,必须对仪器的性能和功能有较高的要求。本文设计了 CP-I 型、CP-II 型以及在斜式沸点计<sup>(2)</sup>基础上发展的 CL-I 型等新型沸点仪,并在实际应用中获得了比较理想的结果。

### 三、新型沸点仪和实验考核

上述涉及的三种新型沸点仪,见图 1、2、3。现分别加以讨论。

CL-I 型沸点仪具有斜式结构和泵结构。斜式结构减少了液体的提升功,泵结构能使液体在冷态下进行循环,这样在加热条件下即可减小回流比  $r$ ,从而能比斜式沸点仪更容易,

本文1987年9月15日收到,1988年8月5日收到修改稿。

\* 国家自然科学基金资助项目。

\*\* 通讯联系人。

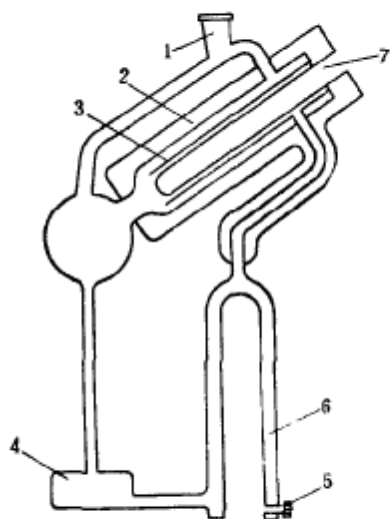


图 1 CL-II 型沸点仪

1—冷凝管接口；2—真空夹具；3—内保温套管；4—泵式搅拌器；5—密封阀口；6—沸腾室；7—测温井

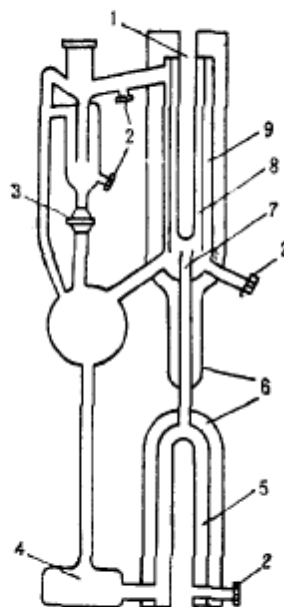


图 2 CP-I 型沸点仪

1—测温井；2—密封阀口；3—考克；4—泵式搅拌器；5—沸腾室；6—内保温套；7—提升管喷口；8—平衡室；9—内套管

更理想地实现拟静态操作。

CP-I 型沸点仪是一种多功能沸点仪。当汽相滞液区考克打开时，仪器处于“沸点仪状态”，当考克关闭时，仪器处于“平衡釜状态”，汽相区和液相区均可取样。另外，仪器测温

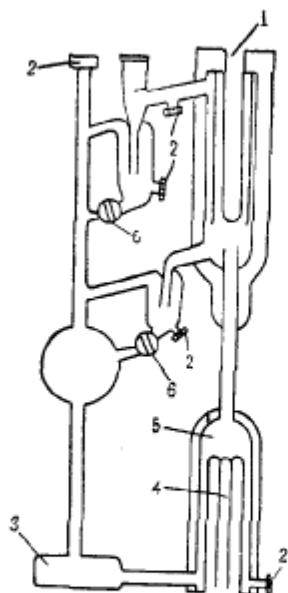


图 3 CP-II 型沸点仪

1—测温井；2—密封阀口；3—泵式搅拌器；4—三阱加热器；5—沸腾室；6—考克

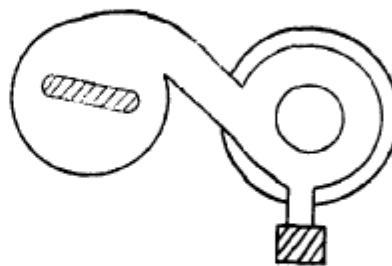


图 4 泵式搅拌器结构

部采用内保温套结构,提升管喷口处于其中。这样在内套管与平衡室内壁之间形成一个蒸汽夹层,使测温部有良好的绝热环境,以保持温度的稳定性。

CP-II型沸点仪除有CP-I型沸点仪的特点外,还具有测定纯物质的回流比 $r_0$ 和滞液量因子 $\alpha_0$ 的功能。另外,它使用了三阱加热器,增加了加热面积,也提高了热均匀性。

需要特别提到的是,三种新型沸点仪均具有泵结构搅拌器。泵结构搅拌器是按离心泵原理设计的。该结构俯视图见图4。图中左侧内装搅拌磁子,只要将电磁搅拌器置于其下,打开电源,调整转速,即能承担液体的循环。

本文对设计的新型沸点仪的性能和拟静态法的可靠性进行了考证。

### 1. 纯溶剂沸点的测定

对纯溶剂,在有汽相回流和无汽相回流时,正常沸点相同,温度波动 $|\delta t| < 0.002$  (用贝克曼温度计监测)。

### 2. 端值的测定

沸点计法测定活度系数端值 $\gamma_1^{\infty}$ 起源于60年代初,以后不少学者对此作了改进,但对用 $x_0$ 代替 $x$ 所导致的误差一直没能正确估计,而拟静态法所依据的沸点计误差公式,以及由此导出的误差传递的结论<sup>(1)</sup>正阐明了这一问题,为了对这一问题加以说明,作者用计量法和拟静态法在不同循环态测定端点的 $t \sim x_0$ 曲线斜率 $(\partial t / \partial x_0)_P^{\infty}$ ,然后由计算式<sup>(1)</sup>求出 $\gamma_1^{\infty}$ 的值,结果见表1。

表1 丙酮(1)-甲醇(2)体系不同循环状态下 $\gamma_1^{\infty}$ 的测定结果 ( $P=101325\text{Pa}$ )

循环条件	仪器	$r_0$	$\alpha_0$	$(\partial t / \partial x_0)_P^{\infty}$	$\gamma_1^{\infty}$
无泵	*	0.22	0.01	-29.11	1.87
有泵	CP-II	0.031	0.004	-36.00	1.88
拟静态	CP-I	0.000	0.003	-38.35	1.90

\* 所用仪器见文献(1),测定值见文献(3)。

表2 无限稀释活度系数 $\gamma_1^{\infty}$ 的测定结果

仪器	体系	$t, ^\circ\text{C}$	$(\partial t / \partial x_0)_P^{\infty}$	$\gamma_1^{\infty}$	$r_0$	$\alpha_0$
CP-II	苯(1)-正庚烷(2)	98.21	-37.18	1.224		
			-37.29	1.227		
CP-II	丙酮(1)-甲醇(2)	64.50	-36.00	1.882	0.031	0.004
			-36.05	1.878	0.026	0.005
CP-I	丙酮(1)-甲醇(2)		-38.00	1.893		
			-38.35	1.903		
			-38.40	1.904		
CP-I	苯(1)-乙醇(2)	78.20	-78.98	4.30		
			-79.70	4.33		
CP-I	苯(1)-乙醇(2)		-78.25*	4.25		

\* 用置换法测定<sup>(4)</sup>。

表1结果表明,若不准确计量 $r_0$ 和 $\alpha_0$ ,在有回流存在下仅凭 $(\partial t/\partial x_0)_P$ 来决定 $\gamma^*$ 的数值是不可靠的。

表2列出了三种仪器测定 $\gamma^*$ 值的平行测定结果。根据仪器汽相空间的估算,在拟静态 $\alpha_0$ 取0.002。

由此可见,用不同方法测得的 $\gamma^*$ 的值具有良好的一致性,且精度较好。

### 3. 泡点线的测定

从拟静态法的基本原理可知,对非理想性适中的体系,用该方法测定泡点线是可行的。本文测定了丙酮(1)-甲醇(2)体系稀浓度区泡点线及丙酮(1)-乙醇(2)体系全浓度范围泡点线,结果见图5和图6。

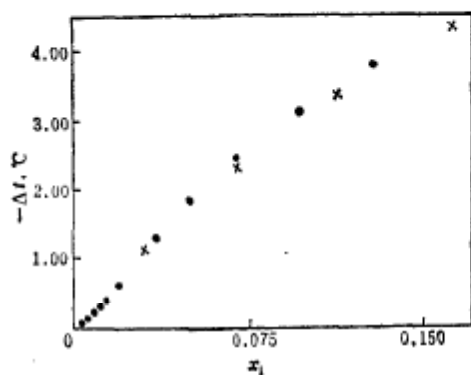


图5 丙酮(1)-甲醇(2)体系稀浓度泡点线数据  
( $P=101325\text{Pa}$ )  
• 本工作; × 文献值<sup>(3)</sup>

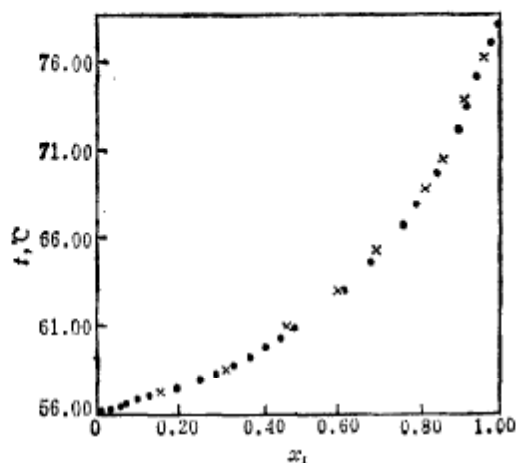


图6 丙酮(1)-乙醇(2)体系泡点线测定结果  
( $P=101325\text{Pa}$ )  
• 实验点; × 文献值<sup>(4)</sup>

## 四、结 论

本文提出了三种具有泵结构新型沸点仪,并通过多个体系无限稀释活度系数 $\gamma^*$ 和泡点线的测定,对沸点仪的性能和拟静态法测定汽液平衡数据的可靠性进行了考证,均获得了满意的结果。

## 参 考 文 献

- (1) 蔡志亮、周星风、洪瑞楼, 化工学报, (2)172(1986)。
- (2) 何卓立、周星风、傅慧、韩世钧, “新型斜式沸点仪测定无限稀释活度系数”, 燃料化学学报, 17(4)344(1989)。
- (3) 周星风, “测定汽液平衡的非分析沸点计方法及相关计算方法和状态方程的研究”, 浙江工学院硕士学位论文 (1985)。
- (4) 周星风、韩世钧, 物理化学学报, (3)225(1987)。
- (5) Oeki K., Benjamin C. Y. Lu, *Fluid Phase Equilibria*, (1)185(1977-1978)。
- (6) Gmehling J., Orken U., Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 2a, Published by DECHMA(1977)。

## A Study on Pseudo-static Method for VLE Determination

Zhou Xingfeng, Ni Liang and Han Shijun

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

### Abstract

Based on the error equation of ebulliometry:

$$e = \frac{x_0 - x}{x} = \frac{K - 1}{1 + r} (r + \alpha)$$

the  $t \sim x_0$  line measured by a ebulliometer has the best approximation of the bubble-point line  $t \sim x$  when the circulation is set on the pseudo-static state where the condensate reflux diminishes to zero ( $r=0$ ). In this paper, the principle and realization of the method are further studied from different points of view, and three newly designed ebulliometers with pump stirrer are shown. The functions of the new ebulliometers and the reliability of the method are tested through experiments done in different concentration ranges and in different ways.