

文章编号:1671-6833(2013)06-0036-04

真空下1,2-丙二醇-乙二醇二元体系汽液平衡研究

陈卫航¹, 陈军航¹, 蒋元力², 张 婕¹, 周 辉¹, 张浩勤¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南煤化集团, 河南 郑州 450046)

摘 要:为了解决1,2-丙二醇与乙二醇的分离问题,采用汽相单循环法测定了绝压6.67 kPa条件下1,2-丙二醇-乙二醇二元体系的汽液平衡数据;并用Herrington面积检验法对实验数据进行热力学一致性检验,结果表明实验数据符合热力学一致性.分别用Wilson、NRTL和UNIQUAC模型对汽液平衡数据进行关联,得到了各个模型的二元交互作用参数,并对汽液平衡数据的模型计算值与实验值进行比较,发现二者偏差较小,可满足工程上分离设计的需要.

关键词:汽液平衡;1,2-丙二醇;乙二醇;Wilson模型;NRTL模型;UNIQUAC模型

中图分类号:TQ013.1;O642.42 **文献标志码:**A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.009

0 引言

乙二醇(EG)作为一种重要的有机化工原料,广泛应用于生产聚酯纤维、防冻剂、润滑剂等行业^[1-2].目前,乙二醇的合成路线主要为石油路线,其主要反应为乙烯氧化生成环氧乙烷,然后环氧乙烷水合得到乙二醇^[3-4].随着石油资源的日渐匮乏,由煤基合成气制乙二醇工艺路线^[5]的开发越来越受到重视,但采用煤制乙二醇的产物中含有1,2-丙二醇等副产物,影响乙二醇产品的品质,在后续提纯工艺中需将其分离,特别是1,2-丙二醇沸点与乙二醇相近,分离难度较大.汽液平衡(VLE)数据是分离设计中重要的热力学基础数据,且工业上大多采用真空条件对乙二醇体系进行分离提纯,因此笔者采用汽相单循环法测定了真空6.67 kPa(绝压)下1,2-丙二醇-乙二醇二元体系的汽液平衡数据.

1 实验部分

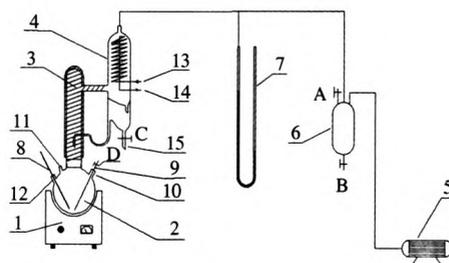
1.1 实验试剂

1,2-丙二醇:分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$,国药集团化学试剂有限公司;乙二醇:分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$,天津市风船化学试剂科技有限公司.

1.2 实验装置

汽相单循环汽液平衡釜;真空泵,淄博钰马泵

业有限公司;U型管水银压差计;DYM-1型动槽式水银气压表;0~50℃和100~150℃精密温度计各1支,使用过程中均已进行零点校正、刻度校正及露颈校正;汽、液相取液器各1支;GC-9800气相色谱仪,FID检测器, $\Phi 50\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 聚乙二醇色谱柱,上海科创色谱仪器有限公司.实验装置见图1.



1. 电加热套;2. 平衡釜;3. 电加热带;4. 冷凝器;5. 真空泵;6. 缓冲罐;7. U型管水银压差计;8. 温度计;9. 玻璃毛细管;10. 进气口;11. 液相取样口;12. 测温口;13. 冷凝水进口;14. 冷凝水出口;15. 汽相取样口;A. 放空阀;B. 调压阀;C. 汽相取样阀;D. 调节进气阀

图1 实验装置

Fig.1 Experimental apparatus

1.3 实验方法

将一定量组成不同的1,2-丙二醇-乙二醇混合溶液加入到平衡釜中加热,调节加热电压及伴热电压至合适大小,在保证汽相不会冷凝的前

收稿日期:2013-04-20;修订日期:2013-07-01

基金项目:河南省重大科技专项项目(豫科计[2011]6号)

作者简介:陈卫航(1957-),女,湖南湘潭人,郑州大学教授,主要从事化学分离工程研究,E-mail:cwh295@126.com.

提下尽可能的加快回流速度,当温度稳定2~3 h后,可认为汽液两相达到平衡,分别取出一定量的汽相和液相样,待分析。

1.4 分析方法

采用气相色谱法对样品进行分析。色谱分析条件如下:载气为氮气;柱前压0.08 MPa;尾吹0.035 MPa;分流流量60 mL/min;柱箱温度180 °C;气化室温度260 °C;检测器温度260 °C;进样量0.2 μL;每个样品至少分析3次。

在全浓度范围内配置一系列已知浓度的1,2-丙二醇-乙二醇标准溶液,经气相色谱分析,得到乙二醇质量分数与峰面积分数的关系式。由此式即可确定待测样中乙二醇的含量。1,2-丙二醇-乙二醇标准曲线如图2,拟合得到关系式(1),相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。

$$y = 3.6 \times 10^{-5} x^3 - 0.0077x^2 + 1.403x + 0.43. \quad (1)$$

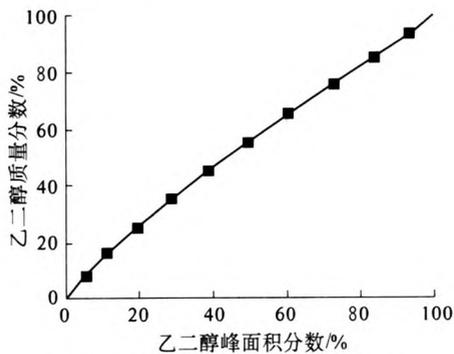


图2 1,2-丙二醇-乙二醇标准曲线
Fig.2 Standard curve of 1,2-propylene glycol - ethylene glycol

2 结果与讨论

2.1 汽液平衡数据的测定结果

在真空6.67 kPa(绝压)下测定了1,2-丙二醇(1)-乙二醇(2)二元体系的汽液平衡数据,结果见表1。在减压下汽相可视为理想气体,汽液平衡关系式可简化为

$$py_i = p_i^s \gamma_i x_i. \quad (2)$$

式中: p 为系统压力; y_i 为汽相摩尔分数; p_i^s 为纯物质的饱和蒸汽压; γ_i 为活度系数; x_i 为液相摩尔分数; i 为组分;其中,1,2-丙二醇与乙二醇的饱和蒸汽压 p_1^s, p_2^s 可由安托因方程^[6]计算:

$$\lg p_1^s = 90.293 - 6696.8/T - 28.109 \lg T - 1.3326 \times 10^{-10} T^2 + 9.3651 \times 10^{-6} T, \quad (3)$$

$$\lg p_2^s = 82.406 - 6347.2/T - 25.433 \lg T - 2.3732 \times 10^{-9} T^2 + 8.7467 \times 10^{-6} T. \quad (4)$$

式中: p 为压力,mmHg; T 为温度,K。根据上式可

计算出相应的液相活度系数,其结果见表1。

2.2 汽液平衡数据的热力学一致性检验

热力学一致性检验就是要检验测得的汽液平衡数据是否满足Gibbs-Duhem方程。笔者采用Herrington面积检验法^[7],对测得的数据进行热力学一致性检验。以 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 对 x_1 作图,如图3所示。

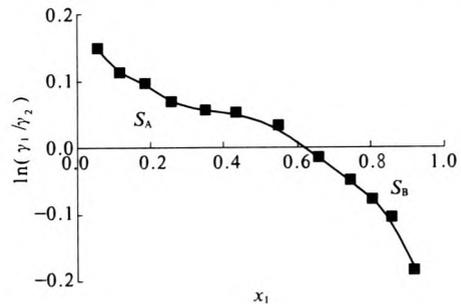


图3 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) - x_1$ 曲线图
Fig.3 Diagram of $\ln(\gamma_1/\gamma_2) - x_1$

令

$$D = 100 \times \left| \frac{S_A - S_B}{S_A + S_B} \right|; \quad (5)$$

$$J = 150 \times \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}}. \quad (6)$$

式中: S_A 和 S_B 是 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 对 x_1 作图后,曲线与坐标轴所围的面积; T_{\max} 和 T_{\min} 分别是体系的最高和最低温度。

若 $D - J \leq 10$,则可认为该实验数据符合热力学一致性。对于笔者所测物系,求出 $D = 9.13, J = 3.20$,则 $D - J = 5.93 < 10$,表明所测数据符合热力学一致性。

2.3 实验数据的关联

利用Aspen Plus软件中的数据回归功能模块,分别选用适用广泛的Wilson^[8]、NRTL^[9]和UNIQUAC^[10]活度系数模型进行数据关联。选定目标函数为

$$F = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{T_i^{\text{cal}} - T_i^{\text{exp}}}{\sigma^T} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{\text{cal}} - y_i^{\text{exp}}}{\sigma^y} \right)^2 \right]. \quad (7)$$

式中: T_i^{exp} 和 y_i^{exp} 是实验值; T_i^{cal} 和 y_i^{cal} 是模型计算值; n 是实验点数; σ^T 和 σ^y 分别是温度和汽相组成的标准偏差。

采用非线性最小二乘法对所测的汽液平衡数据进行关联,分别得到Wilson、NRTL和UNIQUAC模型的二元交互作用参数,结果如表2所示。

分别将求得的相应二元交互作用参数代入到Wilson、NRTL和UNIQUAC活度系数模型中,计算绝压6.67 kPa条件下1,2-丙二醇(1)-乙二醇(2)二元体系的汽液平衡数据,并与实验值进行比较,其结果见表1。

表1 绝压 6.67 kPa 下 1,2-丙二醇(1) - 乙二醇(2) 二元体系的汽液平衡数据及其与模型计算值比较结果

Tab.1 Experimental VLE data and the results of the value compared with model calculated for the binary system 1,2-propylene glycol(1) - ethylene glycol(2) at 6.67 kPa

| T/K | x_1 | y_1 | γ_1 | γ_2 | Wilson | | NRTL | | UNIQUAC | |
|--------|---------|---------|------------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | | $ \Delta T /K$ | $ \Delta y_1 $ | $ \Delta T /K$ | $ \Delta y_1 $ | $ \Delta T /K$ | $ \Delta y_1 $ |
| 396.89 | 0.000 0 | 0.000 0 | — | — | 0.19 | 0.000 0 | 0.19 | 0.000 0 | 0.19 | 0.000 0 |
| 396.04 | 0.052 1 | 0.082 8 | 1.166 8 | 1.004 2 | 0.03 | 0.003 9 | 0.02 | 0.003 7 | 0.02 | 0.003 6 |
| 395.32 | 0.111 9 | 0.165 8 | 1.125 2 | 1.006 5 | 0.06 | 0.002 5 | 0.05 | 0.002 3 | 0.05 | 0.002 2 |
| 394.57 | 0.185 2 | 0.261 4 | 1.107 6 | 1.004 9 | 0.01 | 0.003 0 | 0.00 | 0.002 8 | 0.00 | 0.002 7 |
| 393.81 | 0.256 6 | 0.342 7 | 1.084 7 | 1.014 6 | 0.06 | 0.000 7 | 0.05 | 0.000 7 | 0.04 | 0.000 8 |
| 393.07 | 0.351 3 | 0.447 0 | 1.068 3 | 1.011 7 | 0.08 | 0.000 9 | 0.08 | 0.001 2 | 0.09 | 0.001 3 |
| 392.45 | 0.430 2 | 0.529 4 | 1.062 8 | 1.008 7 | 0.11 | 0.005 1 | 0.12 | 0.005 6 | 0.12 | 0.005 8 |
| 391.83 | 0.537 6 | 0.629 5 | 1.040 3 | 1.006 8 | 0.29 | 0.007 2 | 0.29 | 0.007 9 | 0.29 | 0.008 3 |
| 391.15 | 0.650 3 | 0.722 1 | 1.017 7 | 1.030 5 | 0.34 | 0.004 7 | 0.33 | 0.005 4 | 0.33 | 0.005 8 |
| 390.59 | 0.743 8 | 0.796 3 | 1.006 7 | 1.057 9 | 0.30 | 0.003 8 | 0.29 | 0.004 2 | 0.28 | 0.004 5 |
| 389.73 | 0.802 3 | 0.842 3 | 1.027 2 | 1.104 9 | 0.27 | 0.003 6 | 0.29 | 0.003 8 | 0.30 | 0.003 8 |
| 389.53 | 0.852 7 | 0.881 0 | 1.020 3 | 1.129 8 | 0.25 | 0.002 4 | 0.26 | 0.002 4 | 0.27 | 0.002 3 |
| 389.26 | 0.921 4 | 0.932 7 | 1.012 1 | 1.213 0 | 0.25 | 0.001 2 | 0.26 | 0.001 4 | 0.27 | 0.001 5 |
| 389.01 | 1.000 0 | 1.000 0 | — | — | 0.25 | 0.000 0 | 0.25 | 0.000 0 | 0.25 | 0.000 0 |

注: $|\Delta T| = |T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}|$; $|\Delta y_1| = |y_1^{\text{cal}} - y_1^{\text{exp}}|$.

表2 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC

模型的二元交互作用参数

Tab.2 Binary interaction parameters of Wilson, NRTL and UNIQUAC models

| 模型 | a_{12} | a_{21} | b_{12}/K | b_{21}/K | α_{12} |
|---------|----------|----------|------------|------------|---------------|
| Wilson | 0.643 3 | 1.023 9 | -145.71 | -595.40 | — |
| NRTL | -1.276 4 | -0.433 3 | 732.54 | 26.84 | 0.3 |
| UNIQUAC | 0.413 3 | 0.269 6 | -330.78 | 9.10 | — |

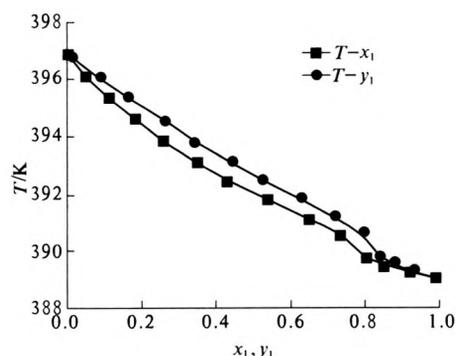
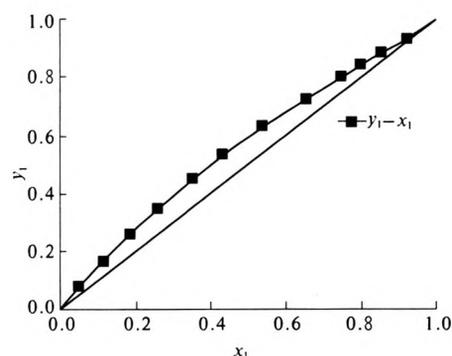
注: 由于参数所赋初值不同, 会得到 n 组参数, 但最终都不影响模型的符合程度。

由表 1 可知, 用 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 模型对实验数据进行关联得到的值与实验值比较, 平衡温度的最大绝对偏差分别为 0.34, 0.33, 0.33 K, 平均绝对偏差分别为 0.178, 0.177, 0.177 K; 1,2-丙二醇汽相摩尔分率的最大绝对偏差分别为 0.007 2, 0.007 9, 0.008 3, 平均绝对偏差分别为 0.003 2, 0.003 4, 0.003 5。

由关联结果可知, Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 模型的计算值与实验值相比, 偏差都不大, 均可用于 6.67 kPa 条件下 1,2-丙二醇 - 乙二醇二元体系汽液平衡数据的关联, 其结果可以满足工程上分离设计的要求。

2.4 汽液平衡相图

绝压 6.67 kPa 条件下 1,2-丙二醇 - 乙二醇二元体系的 $T-x-y$ 关系见图 4, $y-x$ 关系见图 5。

图4 1,2-丙二醇 - 乙二醇二元体系的 $T-x_1-y_1$ 图Fig.4 $T-x_1-y_1$ diagram for binary system 1,2-propylene glycol - ethylene glycol图5 1,2-丙二醇 - 乙二醇二元体系的 y_1-x_1 图Fig.5 y_1-x_1 diagram for binary system 1,2-propylene glycol - ethylene glycol

3 结论

(1) 实验测定了绝压 6.67 kPa 条件下 1,2-丙二醇-乙二醇二元体系的汽液平衡数据,并用 Herrington 面积检验法对测得的汽液平衡数据进行热力学一致性检验,结果表明实验数据满足热力学一致性要求。

(2) 利用 Aspen Plus 软件中的数据回归模块,分别用 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 模型对实验数据进行关联,得到了各个模型的二元交互作用参数,进而用这些参数计算出了 1,2-丙二醇-乙二醇二元体系的汽液平衡数据,结果表明实验值与各个模型的计算值相比,偏差较小,说明该数据满足工程领域分离设计的需要。

参考文献:

- [1] 江镇海. 国内外合成制乙二醇技术进展[J]. 合成技术及应用,2010,25(4):27-30.
- [2] DREISEITLOVÁ J, REHÁK K, MORÁVEK P. Liquid-liquid equilibrium in ternary systems containing ethylene glycol, monofunctional benzene derivative, and ethyl acetate[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2011,56(5):1899-1902.
- [3] 杨志剑,任楠,唐颐. 环氧乙烷催化水合制备乙二醇

醇的研究进展[J]. 石油化工,2010,39(5):562-569.

- [4] PANG Ji-feng, ZHENG Ming-yuan, WANG Ai-qin, et al. Catalytic hydrogenation of corn stalk to ethylene glycol and 1,2-propylene glycol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(11): 6601-6608.
- [5] 丁博文,杨帆,周春艳. 合成气制乙二醇技术进展[J]. 化工科技市场,2007,30(3):41-44.
- [6] YAWS C L. Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals[M]. 北京:世界图书出版公司,1999.
- [7] 陈新志,蔡振云,胡望明. 化工热力学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [8] WILSON G M. Vapor-liquid equilibrium XI: A new expression for the excess free energy of mixing[J]. J Am Chem Soc,1964,86(2):127-130.
- [9] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. AIChE J,1968,14(1):135-144.
- [10] ABRAMS D S, PRAUSNITZ J M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems[J]. AIChE J,1975,21(1):116-118.

Investigation into Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary System 1,2-Propylene Glycol – Ethylene Glycol Under Vacuum

CHEN Wei-hang¹, CHEN Jun-hang¹, JIANG Yuan-li², ZHANG Jie¹, ZHOU Hui¹, ZHANG Hao-qin¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Coal Chemical Industry Group Co. Ltd., Zhengzhou 450046, China)

Abstract: In order to separate 1,2-propylene glycol and ethylene glycol, the method of only vapor phase circulation was used to measure vapor-liquid equilibrium values at 6.67 kPa. And the experimental data of the binary system measured in this work passed the thermodynamic consistency test according to Herrington area method. The experimental data of the binary system were correlated by Wilson, NRTL and UNIQUAC activity coefficient models. And all the models showed rather smaller deviation from the experimental results, indicating that the experiment data are suitable for the further industry process design.

Key words: vapor-liquid equilibrium; 1,2-propylene glycol; ethylene glycol; Wilson model; NRTL model; UNIQUAC model