

顺丁烯二酸酐与邻苯二甲酸二甲酯二元体系 在 4.00, 8.00 和 12.00 kPa 下的 等压气液平衡

徐 伟, 朱荣娇, 刘志华, 田宜灵, 李 丹
(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要 采用沸点仪测定了顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸二甲酯二元体系在 4.00, 8.00 和 12.00 kPa 下的等压气液平衡数据以及纯 DMP 组分饱和蒸气压数据, 将实验数据回归得到了纯 DMP 在 417 ~ 525 K 范围内的 Antoine 方程. 根据实验平衡温度、压力和组成数据进一步回归得到 NRTL 方程参数, 推算出平衡气液相组成, 并利用 UNIFAC 方程对实验数据进行了预测, 其结果与沸点仪测定结果及 NRTL 拟合的结果基本相符.

关键词 顺丁烯二酸酐; 邻苯二甲酸二甲酯; NRTL 方程; UNIFAC 模型; 气液平衡

中图分类号 O642.4 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)12-2349-04

顺丁烯二酸酐(MAN, 俗称马来酸酐)、醋酐和苯酐并称三大酸酐, 是一种重要的化工单体和原料, 在合成不饱和聚酯树脂、润滑油添加剂、农药和医药等方面具有广泛的应用. 目前, MAN 主要是由苯或 C₄ 烃(如丁烷)在催化剂存在条件下部分氧化生成. 传统工艺用水作溶剂回收 MAN, 存在水溶液的蒸馏和顺丁烯二酸脱水能耗大, MAN 回收过程中易转变成反丁烯二酸酐, 增加提纯难度和能耗等很多缺点. 因此, 采用更高回收率和低能耗的有机溶剂吸收 MAN 是必然趋势^[1]. 用多种溶剂, 特别是用邻苯二甲酸二甲酯(DMP)吸收 MAN 的研究已有专利报道^[2,3]. 利用 DMP 吸收 MAN 的特定系统的分离流程设计和确定最优化操作条件需要低压气液数据, 但此方面的数据目前未见文献报道. 因此, 有必要对该二元系统在不同组成条件下的饱和蒸气压和相平衡数据进行测定, 以便为提纯 MAN 所需溶剂的进一步研究提供热力学基础数据.

本文采用沸点仪测定了 MAN(1) + DMP(2)二元体系在 4.00, 8.00 和 12.00 kPa 下的等压平衡数据和纯 DMP 组分饱和蒸气压数据, 并对数据进行了 NRTL 方程(Nonrandom Two-Liquid Equation)拟合以及 UNIFAC 基团贡献法(Universal Quasi-Chemical Functional Group Coefficients)预测.

1 实验部分

1.1 试 剂

MAN(分析醇, 天津试剂一厂)经过 2 次重结晶提纯, 其熔点为 325.6 K, 接近文献值^[4]; DMP(分析醇, 天津试剂一厂)经过 2 次低压蒸馏, 用气相色谱检测纯度为 99.8%, 在 293.2 K 下测其折光率为 1.516.

1.2 实验设备与过程

采用沸点仪测定了 MAN(1) + DMP(2)二元体系的平衡温度和压力^[5,6]. 使用 50 °C 恒温水冷凝溶剂以使 MAN 的液体回流. 在冷凝管回流液滴速度一定的情况下, 以温度和压力的稳定情况判断气液平衡, 通过调节保温加热电压保证实验的回流速度在 100 ~ 120 drop/min 的范围内. 当压力波动范围为 ±133.3 Pa, 温度波动范围为 ±0.05 °C 时, 即认为汽液达到了平衡. 平衡体系的总压力用等压计测定.

收稿日期: 2005-12-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20476071)资助.

联系人简介: 田宜灵(1946 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事超临界流体研究. E-mail: tianyingling@eyou.com

为了防止 MAN 和溶剂在接近各自沸点时被氧化, 通入 N_2 气保护, 同时也可以调节压力.

2 结果与讨论

2.1 DMP 蒸气压的测定

实验为准确地得到纯组分 DMP 的 Antoine 常数, 利用沸点仪在 417.6 ~ 525.5 K 温度范围内测定了 DMP 的蒸气压, 所得数据用以下形式的 Antoine 方程进行拟合^[7]:

$$\ln p = A - B/(C + T) \quad (1)$$

式中 A , B 和 C 为 Antoine 常数, 经回归分别为 $A = 13.0807$, $B = 3334.3$, $C = -163.5460$. 拟合曲线见图 1. 实验所得纯组分 DMP 的蒸气压数据与回归得到的结果有很好的 consistency, 所以 DMP 的 Antoine 常数可以很好地关联 MAN 和 DMP 二元体系的气液平衡数据.

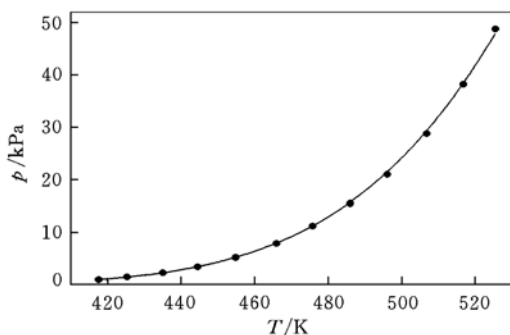


Fig. 1 Vapor pressures of dimethyl phthalate

2.2 滞留因子的确定

由于配料组成不等于气液平衡时的液相组成, 需要利用滞留因子对其进行校正. 沸点仪的滞留因子定义为^[5]

$$f = V/L \quad (2)$$

式中, V 为沸点仪中的气相流量 (mol/h), L 为沸点仪中的液相流量 (mol/h). 设配料摩尔组成为 q_i , 气相和液相摩尔组成分别为 y_i 和 x_i , 对 i 组分进行物料恒算, 当气液达到平衡时,

$$(V + L)q_i = Vy_i + Lx_i \quad (3)$$

式(2)和(3)联立可得

$$f = \frac{q_i - x_i}{y_i - q_i} \quad (4)$$

沸点仪的滞留因子见表 1. 当沸点仪沸腾时的回流滴数一定时, 其数值为沸点仪本身特有的属性, 仅与其结构有关, 与平衡系统的温度和压力均无关, 与二元体系的类型亦无紧密联系. 因此实验采用的沸点仪的滞留因子取平均值 0.0583^[5].

Table 1 Calculated values of the mean evaporation coefficient (\bar{f}) for the ebullimeter used

Pressure/kPa	93.33	50.66	36.13
\bar{f}	0.0581	0.0572	0.0596
σ^*	0.00370	0.00449	0.00217

* Standard deviation: $\sigma = \sqrt{\sum |f_i - \bar{f}|^2 / (n - 1)}$.

2.3 MAN 和 DMP 二元体系的气液平衡数据计算

用沸点仪法获得二元体系 MAN(1) + DMP(2) 在 4.00, 8.00 和 12.00 kPa 下的 T 和配料组成 q_i , 将所得实验数据用 NRTL 模型可以计算平衡气液组成 $x_{i, \text{Calcd.}}$ 和 $y_{i, \text{Calcd.}}$ ^[8], 计算采用的 NRTL 参数 ($g_{12} - g_{22}$ 和 $g_{21} - g_{11}$) 见表 2, 实验数据和计算值见表 3.

由表 3 可以看出, MAN 的气相组成 y_1 随压力的降低而升高, 当配料组成大于 0.4 时, y_1 值均高于 0.9, 说明二元体系中 MAN 的挥发性大于 DMP. 因此, 用 DMP 吸收 MAN 更有利于 MAN 解吸, 这也是利用 DMP 作 MAN 有机溶剂吸收剂的优势之一.

Table 2 NRTL parameters for the binary system at 4.00, 8.00 and 12.00 kPa^a

T_{exp}/K	372—464	T_{exp}/K	372—464
$a_1/(J \cdot \text{mol}^{-1})$	-2673.13	$b_2/(J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1})$	2.9138
$b_1/(J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1})$	3.7432	α_{12}	0.20
$a_2/(J \cdot \text{mol}^{-1})$	179.48	RMSD ^b in T/K	0.26

a. $g_{12} - g_{22} = a_1 + b_1 T$; $g_{21} - g_{11} = a_2 + b_2 T$. b. Root mean squared deviations.

Table 3 VLE data for the binary system maleic anhydride(1) + dimethyl phthalate(2) at different pressures

$p_{\text{Exp.}}/\text{kPa}$	q_1	$T_{\text{Exp.}}/\text{K}$	$x_{1,\text{Calcd.}}$	$y_{1,\text{Calcd.}}$	$T_{\text{Calcd.}}/\text{K}$	$(T_{\text{Exp.}} - T_{\text{Calcd.}})/\text{K}$
4.00	0.079 9	427.21	0.053 8	0.530 0	424.12	3.09
	0.201 5	409.24	0.164 6	0.838 1	406.25	2.99
	0.284 2	398.01	0.247 8	0.910 0	398.01	0.00
	0.400 0	388.74	0.367 7	0.955 3	389.63	0.89
	0.492 9	384.57	0.464 9	0.973 0	384.61	0.04
	0.599 2	381.35	0.576 9	0.984 6	380.08	1.27
	0.699 8	378.50	0.682 9	0.991 1	376.50	2.00
	0.798 5	375.62	0.787 1	0.995 3	373.52	2.10
8.00	0.898 3	372.27	0.892 5	0.998 1	370.93	1.34
	0.079 9	451.81	0.057 9	0.458 0	452.12	0.31
	0.201 5	435.28	0.168 4	0.771 3	434.76	0.52
	0.284 2	424.44	0.250 6	0.861 4	426.21	1.77
	0.400 0	415.78	0.369 4	0.925 4	417.23	1.45
	0.492 9	411.80	0.466 1	0.952 8	411.69	0.11
	0.599 2	406.05	0.577 6	0.972 0	406.45	0.40
	0.699 8	402.63	0.683 4	0.983 4	402.38	0.25
12.00	0.798 5	400.35	0.787 3	0.990 9	398.93	1.42
	0.898 3	396.43	0.892 6	0.996 2	395.88	0.55
	0.079 9	464.29	0.059 8	0.424 9	464.29	0.00
	0.201 5	447.28	0.169 9	0.745 0	446.64	0.64
	0.284 2	435.51	0.251 7	0.842 9	437.67	2.16
	0.400 0	427.60	0.370 1	0.913 3	428.27	0.67
	0.492 9	423.08	0.466 6	0.943 9	422.52	0.56
	0.599 2	416.40	0.578 0	0.965 6	417.18	0.78
0.699 8	413.18	0.683 6	0.978 9	413.03	0.15	
0.798 5	411.23	0.787 5	0.988 0	409.52	1.71	
0.898 3	406.19	0.892 7	0.994 8	406.38	0.19	

2.4 UNIFAC 模型预测气液平衡数据

以基团贡献分析法为基础的 UNIFAC 模型已经被广泛地应用于对气液平衡数据的预测, 但此模型很少应用于含酸酐组分的二元体系的气液平衡数据计算^[9]. 本文采用 UNIFAC 模型基团贡献法预测 MAN 和 DMP 在不同压力下二元体系气液平衡数据, 两组分基团的划分方法和基团之间的相互作用参数确定见文献[5]. MAN(1) + DMP(2) 二元体系在 4.00, 8.00 和 12.00 kPa 等压下用沸点仪法测得实验数据, NRTL 模型优化计算结果和 UNIFAC 模型预测结果见图 2.

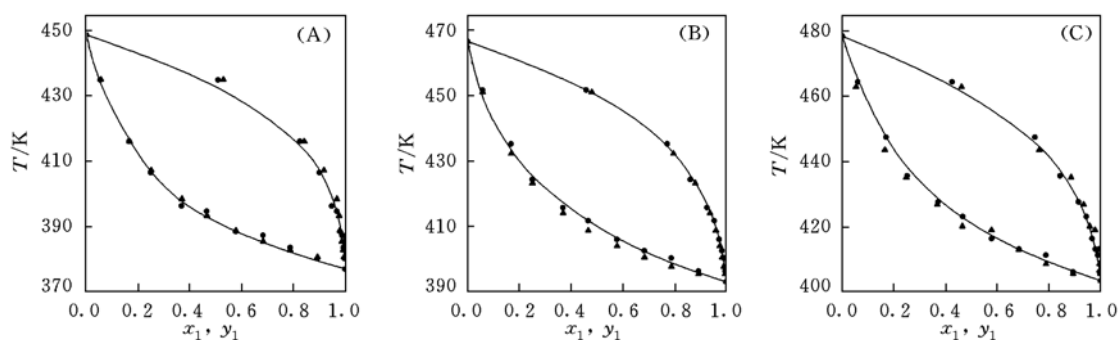


Fig. 2 The T - x , y curve for the binary system maleic anhydride(1) + dimethyl phthalate(2) at 4.00 kPa (A), 8.00 kPa (B) and 12.00 kPa (C)

● $x, y-T_e$; — NRTL; ▲ UNIFAC.

两组分的 UNIFAC 模型划分基团马来酸酐 (Maleic anhydride) 为 $1\text{CH}=\text{CH}$, 1COOOC ; 邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate) 为 2ACCOO , 4ACH , 2CH_3 . 表 4 给出了各种基团的相互作用参数. 基团 ACCOO 和 $\text{CO}-\text{OC}-\text{O}$ 与其它基团的交互作用参数通过含有 ACCOO 和 $\text{CO}-\text{OC}-\text{O}$ 的 10 个体系拟合气液平衡数据而获得. 由图 2 可见, 三者具有很好的一致性, 说明所采用的 NRTL 模型参数和 UNIFAC

模型的基团划分与基团之间的交互作用参数可靠.

Table 4 The corresponding interaction parameters of groups in the prediction of the VLE data

Group	CH ₃	ACH	ACCOO	CH=CH	CO—O—CO
CH ₃	0	61.130 0	232.100 0	86.020 0	13.526 8
ACH	-11.200 0	0	5.994 0	3.446 0	-155.140 1
ACCOO	114.800 0	85.840 0	0	132.100 0	0.700 9
CH=CH	-35.360 0	38.810 0	38.810 0	0	-163.508 0
CO—O—CO	5 221.040 0	271.316 5	-120.939 0	729.552 0	0
R_k	0.901 1	0.531 3	1.367 2	1.116 7	1.902 3
Q_k	0.848 0	0.400 0	1.000 0	0.867 0	1.134 5

3 结 论

采用沸点仪测定顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸二甲酯二元体系等压下气液平衡数据和纯组分邻苯二甲酸二甲酯的饱和蒸气压数据,拟合蒸气压数据得到纯组分邻苯二甲酸二甲酯的 Antoine 方程系数. 活度系数的计算选用 NRTL 模型方程,用单纯形法优化方程参数,计算与实验结果一致. 利用 UNIFAC 基团贡献法预测了此二元体系的气液平衡数据,相符性很好.

参 考 文 献

- [1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. [M], New York: John Wiley & Sons Inc., 1997: 914—915
- [2] Kiyoshi Kasumoto, Wilton H. L. US 3891680[P], 1975
- [3] Henry C. Brown, William H. US 5631387[P], 1997
- [4] Trivedi B. C., Culbertson B. M. Maleic Anhydride[M], New York: Plenum Press, 1982: 25—35
- [5] LIU Z. H., GAO Z. H., ZHOU W. Y. *et al.* Fluid Phase Equilibria[J], 2004, **226**: 97—102
- [6] GAO Z. H., MA Z. L., CHEN L. *et al.* Fluid Phase Equilibria[J], 2000, **173**: 253—262
- [7] Van Ness H. C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 3rd Ed. [M], New York: McGRAW-HILL Inc., 1975: 186—187
- [8] JIN Ke-Xin(金克新), ZHAO Chuan-Jun(赵传钧), MA Pei-Sheng(马沛生). Chemical Engineering Thermodynamics(化工热力学) [M], Tianjin: Tianjin Univeristy Press, 1991: 142—150
- [9] Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC a Group-contribution Method[M], Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co., 1977

Isobaric Vapor-liquid Equilibria of Binary System of Maleic Anhydride and Dimethyl Phthalate at 4.00, 8.00 and 12.00 kPa

XU Wei, ZHU Rong-Jiao, LIU Zhi-Hua, TIAN Yi-Ling*, LI Dan

(Department of Chemistry, Institute of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Isobaric vapor-liquid equilibrium(VLE) data for the binary system of maleic anhydride(MAN) + dimethyl phthalate(DMP) at 4.00, 8.00 and 12.00 kPa were determined by using the ebulliometric method. Also, saturated vapor pressures of pure DMP were measured and Antoine constants were obtained. The parameters of the NRTL model for the binary system were obtained by calculating the equilibrium compositions of the liquid and vapor phase with the experimental equilibrium temperatures, pressures and feed compositions. Moreover, VLE data for the binary system were predicted by use of the UNIFAC model. The predicted results were compared with those from the ebulliometric method, and showed a good agreement.

Keywords Maleic anhydride; Dimethyl phthalate; NRTL model; UNIFAC model; Vapor-liquid equilibrium

(Ed.: S, I)