

拟静态循环法测定稀溶液气液平衡的研究

周星凤 韩世钧

(浙江大学化学系)

根据沸点计误差公式^[1]。

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

研究设计了能够在 $r=0$ 的拟静态循环态操作三种新型沸点仪。在稀浓度区, 从不同角度进行验证, 以期使方法和仪器得以完善。

拟静态循环法的原理

静态法和双循环法在浓度分布上的差别在于, 后者有汽相回流 ($r>0$) 从而产生三个浓度区间, 使配制浓度 x_0 代替平衡浓度 x 有(1)式所示的误差。仅当循环控制在 $r=0$ 的状态, 与静态法等价, 称之为拟静态循环态, 此时的误差为

$$\frac{x_0 - x}{x} = (K-1) \cdot a \quad (1')$$

式中, K 为溶质的相平衡常数, a 为滞液量因子, 一般在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 量级。这样, 可在拟静态循环态, 比较准确地测定稀溶液泡点线及端值 γ^∞ 或 K^∞ 。

仪器和实验

拟静态循环法要求相应的沸点仪在保证温度准确稳定的前提下, 在 $r=0$ 的状态稳定循环, 并尽量减小气相滞液量。这对于一般的仪器来说是较难实现的。本工作研制了两类具有泵式结构的多功能沸点仪, 它能够比较容易地达到拟静态循环态, 并具有取样分析测定完全互溶和部分互溶体系气液平衡的功能^[2]。其中 CP-II 型沸点计具有测定端点 r 和 a 的功能, 可以在有回流存在下的状态测定 γ^∞ 值。

(1) 回流比 r 的考证

三种沸点仪(CP-I、CP-II 和 CL-III 型)均可控制在拟静态, 即测定过程中 $r=0$ 。

(2) 与测定 γ^∞ 的计量法的对比

用 CP-II 型沸点计测定 r_0, a_0 及 $\left(\frac{\partial T}{\partial x_0}\right)_p^\infty$, 然后带入 γ^∞ 计算式^[1] 求出 γ^∞ 。

与拟静态法的测定结果进行对比, 见表 1。

(3) 与置换法对比

用置换法^[3]和拟静态法测定苯(1)-乙醇(2)体系的 γ_1^∞ , 见表 2。

以上几个方面的对比试验, 表明新型沸点计的性能达到了拟静态方法的要求。从而可以方便和准确地用 x_0 代替 x , 测定稀溶液泡点线及端值数据。

表 1 丙酮(1)-甲醇(2)体系 γ^∞ 的测定结果

Table 1 The measured γ^∞ for the system of acetone(1)-methyl alcohol (2)

仪器	$t/^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial x_{10}}\right)_p^\infty$	γ_1^∞
CP-I	64.50	-38.00	1.89
		-33.40	1.91
		-33.36	1.91
CP-I	64.50	-32.50	1.884
		$r_0 = 0.0314$	
		$a_0 = 0.0043$	

注: CP-1 的 a_0 根据仪器结构的估计值约 2×10^{-3}

表 2 苯(1)-乙醇(2)体系 γ_1^∞ 的测定结果

Table 2 The measured γ_1^∞ for the system of benzene(1)-ethylalcohol(2)

方法	仪器	$t/^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial x_{10}}\right)_p^\infty$	γ_1^∞
(1)	CL-III	78.20	-75.11	4.16
	CP-I		-78.98	4.30
			-79.70.	4.33
(2)	CP-I		-78.25	4.25

注: 方法(1)为拟静态法; 方法(2)为置换法

参 考 文 献

- [1] 蔡志亮、周星风、洪瑞楼, 化工学报, 2, 172 (1986)
 [2] 周星风、韩世钧, "多功能沸点计的研究", 待发表。
 [3] 周星风、韩世钧, "置换法测定汽液平衡", 物理化学学报, 3, 225 (1987)

STUDY ON SEUDO-STATIC METHOD FOR VLE DETERMINATION IN DILUTE CONCENTRATION REGION

Zhou Xingfeng Han Shijun
 (Department of Chemistry, Zhejiang University)

ABSTRACT

Based on the error equation of ebulliometry^[1]

$$\varepsilon \equiv \frac{x_0 - x}{x} = \frac{k-1}{1+r}(r+a) \quad (1)$$

three type of newly developed ebulliometers, which can be used at $r=0$ state, are presented. Those ebulliometers were tested by different methods for the measurement of infinite activity coefficient γ^∞ .