

部份互溶体系4-甲基-2-戊醇和水的过量焓研究

张雅明 王延儒* 时钧

(南京化工学院化工系)

使用 LKB-2107 型流动式微量量热计测定了 4-甲基-2-戊醇和水这一部份互溶体系在 293.15 K、298.15 K 和 303.15 K 的常压过量焓。测量结果用 Redlich-Kister 方程作了关联。另外,还用该体系富醇区的过量焓数据拟合 NRTL 模型^[1]的参数与温度关系,推算较高温度下该体系的常压汽液平衡 (VLE) 组成及泡点。推算值与文献值^[2]是接近的。

实 验

试剂 4-甲基-2-戊醇由粗品经三次蒸馏提纯,沸点为 404.95 K,折光率 n_D^{20} 1.4113,密度 d^{20} 0.8067 g cm⁻³,与文献值^[3]一致。无水乙醇、尿素均为分析纯。液体试剂在使用前均经真空下搅拌脱气处理。

装置 LKB-2107 型流动式微量量热计^[4]的检测器灵敏度经多次测量,相对偏差约 0.1%。尿素水溶液稀释热测定值与文献值^[5]相对偏差为 1%。乙醇与水的过量焓测定值与文献值^[6]比较,当 $x=0.5$ 时,相对偏差约 0.4%。

结 果

4-甲基-2-戊醇和水是一部份互溶体系,常温常压下富水区中醇的溶解度很小,饱和点醇的摩尔分率(x_1)约 0.003。为精确计量液体量,需用称量法反复校正输液泵之流速。

常压下不同温度之过量焓(H^E)测量结果列于表 1。富醇区之 $H_{x_1}^E$ (吸热量)随温度升高而略有增加,富水区 $H_{x_2}^E$ (放热量)随温度升高略有减少。两个均相区数据用 Redlich-Kister 方程

$$\frac{H^E}{x_1(1-x_1)} = \sum_{i=0}^m B_i(1-2x_1)^i \quad (1)$$

关联。式(1)中富水区 $m=2$,富醇区 $m=3$,式(1)计算值 $H_{x_1,0}^E$ 列于表 1。拟合参数 B_i 及其标准差 σ 列于表 2。

部份互溶两相区的过量焓,理论上可由两个单相区饱和点的过量焓计算得到。本工作也实测了两相区的过量焓,见表 1 有 * 者。为提高两相区 H^E 的测量精度,需反复测量并控制泵速,使两种液体在量热计混合池中得到充分混合。测量值与理论计算值比较稍有偏高。

表1 4-甲基-2-戊醇 (1) -水 (2) 体系摩尔过剩焓 ($J \text{ mol}^{-1}$)
Table 1 Molar excess enthalpies of 4-methyl-2-pentanol(1)-water(2)

x_1	H_{exp}^E	H_{calc}^E	$1-H_{\text{exp}}^E/H_{\text{calc}}^E$	x_1	H_{exp}^E	H_{calc}^E	$1-H_{\text{exp}}^E/H_{\text{calc}}^E$
293.15 K							
0.0013	-12.2	-12.3	0.010	0.6002	600.5*	---	---
0.0023	-12.5	-13.4	0.068	0.7334	716.9	713.0	-0.005
0.0026	-15.3	-13.6	-0.114	0.7429	705.0	708.3	0.005
0.0034	-16.2	-16.4	0.014	0.7909	658.9	661.3	0.004
0.0038	-19.4*	-20.0	0.030	0.8906	463.9	489.5	-0.039
0.1044	78.8*	---	---	0.9129	434.2	432.6	0.004
0.2164	211.0*	---	---	0.9399	337.0	344.8	0.023
0.3057	312.7*	---	---	0.9554	281.8	278.3	-0.013
0.4745	493.8*	---	---				
298.15 K							
0.0008	-7.3	-7.6	-0.025	0.2846	272.0*	---	---
0.0016	-9.1	-9.9	0.090	0.3703	396.3*	---	---
0.0021	-11.4	-11.3	-0.009	0.6918	718.3*	---	---
0.0022	-12.1	-11.7	-0.037	0.7370	740.4	738.7	-0.002
0.0031	-17.4*	-17.3	-0.004	0.7576	722.8	723.0	0.000
0.0047	-15.3*	---	---	0.7832	693.3	698.4	0.007
0.0474	24.2*	---	---	0.8318	640.4	634.4	-0.010
0.0719	54.3*	---	---	0.8878	515.7	519.2	0.007
0.0905	76.2*	---	---	0.9209	419.2	418.1	-0.003
0.1421	143.7*	---	---	0.9435	328.6	328.6	0.000
303.15 K							
0.0013	-9.4	-9.7	0.036	0.6054	656.4*	---	---
0.0017	-13.5	-12.5	-0.077	0.7345	763.2	759.2	-0.005
0.0021	-14.3	-14.6	0.020	0.7485	747.4	751.7	0.005
0.0024	-14.9	-15.6	0.048	0.8007	704.3	708.3	0.006
0.0032	-15.4*	-15.0	-0.024	0.8565	623.0	614.5	-0.014
0.0178	-4.1*	---	---	0.9043	470.0	476.8	0.014
0.1197	124.7*	---	---	0.9340	360.9	359.0	-0.005

* The region of two phases

表2 式 (1) 中的拟合参数和标准偏差 σ
Table 2 The fitted parameters of eq. (1) and standard deviations

T/K		B_0	B_1	B_2	B_3	$\sigma/J \text{ mol}^{-1}$
293.15	rich water	-3.2887×10^3	6.6195×10^3	-3.3309×10^3	---	1.4
	rich alc.	-2.2333×10^3	-2.8247×10^4	-4.7278×10^4	-2.9466×10^4	2.0
298.15	rich water	-3.0291×10^3	6.0887×10^3	-3.0597×10^3	---	0.7
	rich alc.	2.1672×10^3	-6.0382×10^3	-9.6624×10^3	-8.9469×10^3	1.7
303.15	rich water	1.7919×10^3	-3.5928×10^3	1.8008×10^3	---	1.0
	rich alc.	4.3706×10^3	6.9241×10^3	1.5750×10^4	6.7345×10^3	1.4

表3 由过量焓推算4-甲基-2-戊醇(1) + 水(2)体系(富醇区) VLE结果

Table 3: The results of predicted VLE by excess enthalpies for 4-methyl-2-pentanol(1) + water(2) (rich alcohol)

T_b / K		$ \Delta T_b $	y_1		
in literature	predicted		in literature	predicted	$ \Delta y_1 $
403.21	402.42	0.79	0.9300	0.9174	0.0126
400.94	400.82	0.12	0.8653	0.8655	0.0002
400.16	398.64	1.52	0.8306	0.7982	0.0324
398.32	398.17	0.15	0.7814	0.7857	0.0038
397.45	396.57	0.88	0.7452	0.7392	0.0060
396.48	395.80	0.68	0.7200	0.7182	0.0218
395.83	395.29	0.54	0.7323	0.7044	0.0289
395.30	394.43	0.87	0.7123	0.6816	0.0307
394.09	392.84	1.25	0.6734	0.6408	0.0326
391.58	391.51	0.07	0.6222	0.6096	0.0126
389.67	389.74	0.13	0.5701	0.5687	0.0014
386.95	386.60	0.35	0.5061	0.5008	0.0053
385.78	385.89	0.16	0.4842	0.4869	0.0027
384.30	384.05	0.25	0.4436	0.4505	0.0069
382.09	382.67	0.58	0.4119	0.4257	0.0138
380.83	381.69	0.86	0.3949	0.4083	0.0134
378.50	380.21	1.71	0.3420	0.3834	0.0414
375.79	377.95	2.16	0.3085	0.3462	0.0377
373.04	376.32	3.28	0.2754	0.3211	0.0457
371.01	375.23	4.22	0.2489	0.3045	0.0556
		$ \overline{\Delta T_b} = 1.03 K$	$ \overline{\Delta y_1} = 0.0203$		

将上述测得之 $H^E \sim x_i$ 数据(富醇区)用 NRTL 模型^[1]的 H^E 表达式进行关联:

$$H^E = RTx_1x_2 \left\{ \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} + \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} - a_{12} \left[\frac{x_1\tau_{21}^2G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{x_2\tau_{12}^2G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right] \right\} \quad (2)$$

式中 a_{12} 、 τ_{12} 、 τ_{21} 为 NRTL 模型参数, T 为温度(K); R 为气体通用常数; $G_{12} = \exp(-a_{12}\tau_{12})$, $G_{21} = \exp(-a_{12}\tau_{21})$ 。模型参数用非线性最小二乘法回归求定, 其目标函数采用 $\sum_{i=1}^n (H_{exp}^E - H_{calc}^E)_i^2$ 。当 $a_{12} = 0.045$ 时不同温度下关联得到的 τ_{12} 、 τ_{21} 可拟合成下列线性式:

$$\tau_{12} = -4.6104 \cdot 10^{-2}T + 21.4766 \quad (3-1)$$

$$\tau_{21} = 2.0990 \cdot 10^{-2}T - 9.9453 \quad (3-2)$$

由式(3-1)、(3-2)可外推得到较高温度下的 τ_{12} 、 τ_{21} 。利用 NRTL 模型计算该体系两个组分的活度系数 γ_1 、 γ_2 , 从而推算常压下该体系(富醇区)的汽液平衡(VLE)。工作方程为:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}^2}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right] \quad (4-1)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12}G_{12}^2}{(x_2 + x_1G_{12})^2} + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right] \quad (4-2)$$

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_1 / P \quad (5-1); \quad y_2 = \gamma_2 x_2 p_2 / P \quad (5-2)$$

$$\lg p_1 = 24.7167 - 3223.2/T - 5.3212 \lg T \quad (6-1)$$

$$\lg p_2 = 8.07131 - 1730.63 / (233.426 + T) \quad (6-2)$$

计算结果见表3, 与文献值^[2]比较, 汽相摩尔分率 y_1 的平均偏差 $|\Delta y_1| = 0.02$, 泡点温度的平均偏差 $|\Delta T_b| = 1.03 \text{ K}$.

讨 论

使用 LKB-2107 型流动式微量量热计测量尿素水溶液稀释热和乙醇-水体系的过量焓, 结果表明, 当两种液体量接近时 (体积分率为 0.2—0.8), 测量精度较高, 测量值与文献值之相对偏差约为 0.4%—1%。4-甲基-2-戊醇和水体系的过量焓未见文献报导, 本工作所测结果表明随着醇的摩尔分率增加, H^E 由负变正, 这与 Lama 等^[7]对某些醇水体系的研究结果是相一致的, 即当醇的分子量较低时, 其过量焓一般为负值, $H^E \sim x$ 曲线也比较对称; 随着醇分子量增加, 曲线不对称性增大。Rowlinson^[8]指出对非电解质水溶液而言, 分子中 CH_2 基团比例愈大, 由于空间位阻因素, 氢键缔合愈困难。如果溶质能和水形成少量强氢键, 则在富溶质区混合物的过量焓一般为正值; 富水区一般为负值, 本体系的测量结果与这一规律是相符合的。

本文过量焓的测量温度虽与常压 VLE 的温度范围有 70 K 之差, 但推算值与文献值还是比较接近。说明用 NRTL 模型统一关联本体系的 H^E 和 VLE 是成功的。

参 考 文 献

- [1] Renon, H. and Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, 1968, 14, 135.
- [2] 单正君等, 化工学报, 1985, 4, 418.
- [3] Beilsteins, "Handbuch der Organischen Chemie EIV" 1717.
- [4] LKB-2107-121/127 "Flow Microcalorimeter Instruction Manual," 1977.
- [5] Gucker, F.T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1464.
- [6] Costigan, M.J. et al., *Aust. J. Chem.* 1980, 33, 2103.
- [7] Lama, R.F. and B.C.-Y. Lu, *J. Chem. Eng. Data*, 1965, 10, 216.
- [8] Rowlinson, J.S., "Liquid and Liquid Mixtures", p.183, London, 1959.

STUDIES ON EXCESS ENTHALPIES FOR PARTIALLY MISCIBLE SYSTEM 4-METHYL-2-PENTANOL AND WATER

Zhang Yaming Wang Yanru* Shi Jin

(Department of Chemical Engineering, Nanjing Institute of Chemical Technology)

ABSTRACT

Excess enthalpies of partially miscible system 4-methyl-2-pentanol and water were measured with LKB-2107 Flow Microcalorimeter at 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K under normal pressure. The results obtained were fitted with Redlich-Kister equation.

The NRTL parameters correlated from the H^E data measured on rich alcohol region were used to predict the vapor-liquid equilibrium under normal pressure with mean deviations of vapor composition and bubble point of 0.02 mole fraction and 1.03 K from the values in literature respectively.