

混合超临界流体的密度及分子间相互作用*

石 磊 张小岗 张喜丰 杨冠英 韩布兴 闫海科

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

摘要 在 308.15 K、6~12 MPa 范围内,测定了 CO₂ 及 CO₂-正戊烷、CO₂-正庚烷二元混合流体的密度,并计算了溶质的偏摩尔体积.在此基础上,将偏摩尔体积与 Monte Carlo 分子模拟研究相结合,研究了 CO₂-正戊烷、CO₂-正庚烷二元系中的分子间相互作用和溶液的结构随压力和密度的变化.

关键词: 超临界流体, 密度, 偏摩尔体积, 分子相互作用, 分子模拟, 溶液结构

学科代码: B030103, B030801

超临界流体(SCF)技术是绿色技术.近年来,这一技术在萃取分离、化学反应工程、色谱分析、材料科学等方面已经得到应用,并且具有极其广泛的应用前景^[1,2].混合SCF的密度在工程方面的意义是显而易见的,但这些数据还很缺乏^[3],而目前用已有的计算方法计算临界点附近SCFs的密度准确度很差.另一方面,在SCF研究和应用中,有许多现象无法很好地解释,更无法预测.例如,有些化学反应在超临界状态下的反应效率比常规条件下高得多,甚至有些在通常条件下不能进行的反应在超临界状态下可以进行^[4].研究SCF体系中分子间相互作用是了解和预测超临界流体特殊性的基础,对促进超临界流体技术的发展十分重要.近年来,此方面的研究已有一些报导,其中包括偏摩尔体积的测定^[3]和分子模拟^[5].

正戊烷和正庚烷均为非极性分子,但它们的分子大小不同.因此它们与超临界(SC)CO₂的作用以及对CO₂密度的影响既有相同之处,又有一定差别.本文测定了CO₂-正戊烷、CO₂-正庚烷混合流体的密度,并计算了溶质的偏摩尔体积.由于偏摩尔体积方法和分子模拟方法在研究分子间相互作用中具有互补性,本文将二者相结合,研究上述体系中的分子间相互作用和溶液的结构.

1 实验部分

CO₂(纯度>99.995%)由北京分析仪器厂提供.正戊烷和正庚烷均为北京化工厂生产的分析纯试剂.

测定超临界流体密度的实验装置和方法见文献[3].

1999-03-19 收到初稿, 1999-06-10 收到修改稿. 联系人:韩布兴. *国家自然科学基金资助项目(29633020)

2 结果和讨论

2.1 混合流体的密度

在 308.15 K、6 ~ 12 MPa 范围内,测定了纯 CO₂ 和 CO₂-正戊烷、CO₂-正庚烷二元系的密度. 混合流体中正戊烷和正庚烷的摩尔分数 (x_2) 为 0.005. 在实验条件下混合物为均相. 实验结果在表 1 和图 1 中给出.

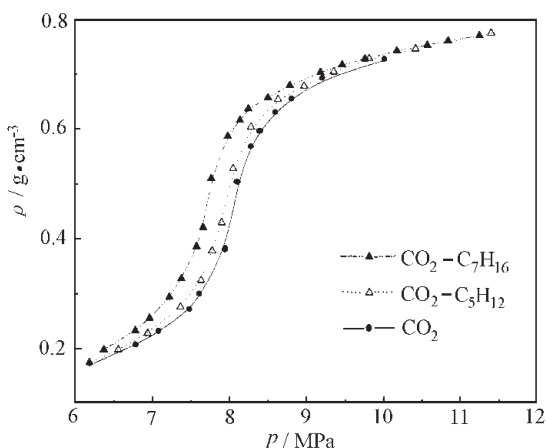


图 1 308.15 K 下纯 CO₂、CO₂ + 正戊烷 ($x_2 = 0.005$)、CO₂ + 正庚烷 ($x_2 = 0.005$) 的密度

Fig. 1 Densities of CO₂, CO₂ + *n*-pentane ($x_2 = 0.005$), and CO₂ + *n*-heptane ($x_2 = 0.005$) at 308.15 K

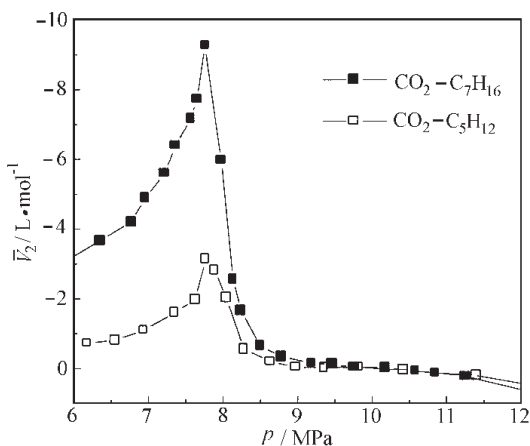


图 2 308.15 K 下 CO₂ + 正戊烷和 CO₂ + 正庚烷溶液中溶质的偏摩尔体积 (V_2)

Fig. 2 Partial molar volumes of the solutes in CO₂ + *n*-pentane and CO₂ + *n*-heptane solutions (308.15 K)

表 1 和图 1 中的结果表明,混合流体的密度随压力的变化规律与纯 CO₂ 密度的变化规律有相同之处,如在某一压力范围内,密度随压力的变化十分敏感. 所不同的是,加入正戊烷和正庚烷后,密度随压力变化的敏感区向低压移动.

在 7.7 ~ 8.2 MPa 范围内,CO₂ 中加入少量正戊烷和正庚烷使流体的密度大幅度增加. 例如,在 8 MPa 下,CO₂ 中加入少量正庚烷 ($x_2 = 0.005$) 后,密度从 0.4 g·cm⁻³ 增加到 0.6 g·cm⁻³. 这对于一般流体来说是不可能的. 这主要是由于在此压力范围内,CO₂ 与正戊烷或正庚烷存在显著聚集造成的(下面将较详细讨论). 从图 1 可以看出,密度随压力的变化越敏感,溶质对密度的影响越大. 在同样温度和压力下,正庚烷对密度的影响远大于正戊烷的影响.

图 1 中的结果还表明,在压力较高或压力较低时,混合流体的密度与纯 CO₂ 的密度较接近. 这说明压力较高或较低时,溶质与溶剂的聚集程度较低,或不存在聚集现象.

2.2 溶质的偏摩尔体积

在不同压力下,CO₂-正戊烷、CO₂-正庚烷混合物中溶质的偏摩尔体积 \bar{V}_2 由下式计算:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (1)$$

其中 n_1 和 n_2 分别为溶剂和溶质的摩尔数. 由于本文研究的体系中溶质的浓度很稀,因此可用下式计算溶质的偏摩尔体积

$$\bar{V}_2 = \frac{V_m(1 + n_2) - V_{\text{CO}_2}}{n_2} \quad (2)$$

其中, V_m 和 V_{CO_2} 分别为混合物和纯 CO_2 的摩尔体积, 其数值可以容易地用表 1 中的密度数据计算; n_2 为 1 摩尔 CO_2 中所含溶质的摩尔数, 其数值为 $x_2/(1-x_2)$; 图 2 给出了 308.15 K 下正戊烷和正庚烷的偏摩尔体积与压力的关系. 由图可见, 在 6–8.3 MPa 范围内, 正戊烷和正庚烷的偏摩尔体积都是负值. 也就是说, 在等温等压下, CO_2 的量一定时, 往 CO_2 中加入少量正戊烷和正庚烷后, 体积不但不膨胀, 反而收缩. 这说明, 溶质和 CO_2 之间存在聚集, 偏摩尔体积越负, 聚集程度越大. Eckert 等人^[6]研究了其它溶质在超临界流体中的偏摩尔体积, 并率先用溶质-溶剂聚集解释偏摩尔体积为负值这一现象.

表 1 308.15 K 下不同流体的密度

Table 1 Densities(ρ) of different fluids at 308.15 K

CO ₂ + <i>n</i> -pentane ($x_2 = 0.005$)		CO ₂ + <i>n</i> -heptane ($x_2 = 0.005$)		CO ₂	
p /MPa	ρ /g · cm ⁻³	p /MPa	ρ /g · cm ⁻³	p /MPa	ρ /g · cm ⁻³
12.20	0.785	12.48	0.775	10.04	0.723
11.41	0.772	11.26	0.767	9.23	0.690
10.43	0.743	10.86	0.758	8.82	0.653
9.828	0.726	10.58	0.750	8.61	0.629
9.366	0.702	10.19	0.740	8.41	0.595
8.979	0.677	9.77	0.725	8.29	0.566
8.641	0.652	9.48	0.715	8.12	0.503
8.290	0.602	9.19	0.701	7.96	0.380
8.055	0.527	8.79	0.678	7.62	0.298
7.903	0.429	8.51	0.656	7.49	0.272
7.779	0.377	8.26	0.636	7.10	0.231
7.634	0.324	8.14	0.615	6.79	0.206
7.366	0.275	7.99	0.586	6.21	0.171
6.941	0.227	7.77	0.509	5.52	0.139
6.559	0.197	7.66	0.420	4.95	0.118
6.186	0.174	7.58	0.385	—	—
5.517	0.142	7.38	0.327	—	—
4.848	0.116	7.22	0.293	—	—
—	—	6.97	0.255	—	—
—	—	6.78	0.232	—	—
—	—	6.37	0.198	—	—
—	—	5.99	0.172	—	—
—	—	5.51	0.148	—	—
—	—	5.15	0.133	—	—
—	—	4.66	0.114	—	—
—	—	4.05	0.096	—	—

图 2 中的结果表明, 两种溶质偏摩尔体积的绝对值出现最大值. 对比图 1 和图 2 的结果可以看出, 流体的密度随压力的变化越敏感, 溶质偏摩尔体积值越负, 聚集程度越大. 图中的结果还表明, 偏摩尔体积的大小与溶质分子的大小有关, 在同样条件下, 正戊烷偏摩尔体积的绝对值比正庚烷的小. 这主要是因为溶质分子越大, 色散力越强.

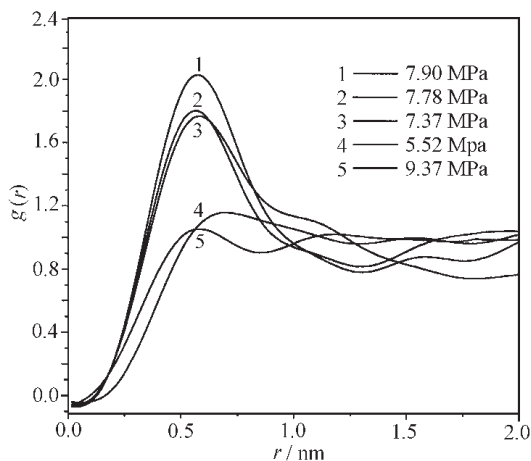


图 3 CO_2 + 正戊烷的径向分布函数
Fig. 3 Radial distribution function of CO_2 + *n*-pentane

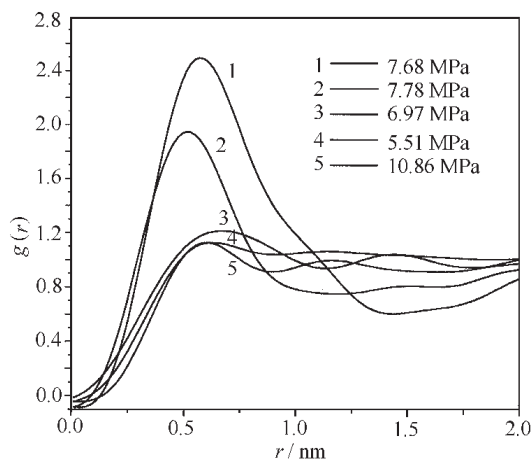


图 4 CO_2 + 正庚烷的径向分布函数
Fig. 4 Radial distribution function of CO_2 + *n*-heptane

2.3 Monte Carlo 分子模拟

如上所述, 溶质的偏摩尔体积为负值, 说明溶质和溶剂 (CO_2) 的聚集, 即分子间相互作用很强. 本文用 Monte Carlo 分子模拟计算了溶质周围溶剂分子的密度分布, 从另一个角度研究了体系中的聚集情况, 有关分子模拟方法与文献 [5] 相同. 图 3 和图 4 分别给出由分子模拟得到的 SC CO_2 - 正戊烷、SC CO_2 - 正庚烷体系的径向分布函数图. 图中的 r 表示 CO_2 分子与溶质的距离. $g(r)$ 代表距溶质的距离为 r 处 CO_2 的局部密度与体相密度之比. 因此, 分布函数曲线反映聚集集体结构和大小.

由图 3、4 可以看出, 上述二元混合物中, 溶质周围 CO_2 的局部密度大于体相密度, 这说明了体系中存在聚集现象, 同时也反映了聚集体的大小和结构. 对比图 1、3、4 可以看出, 流体的密度随压力变化越敏感, 聚集集体尺寸越大, 溶质周围溶剂的密度与体相密度比越大, 同时也可看出, 在流体的密度随压力变化的敏感处, 正戊烷与 CO_2 的聚集程度较正庚烷与 CO_2 的聚集程度弱. 这一结果与偏摩尔体积研究得到的结果一致.

参 考 文 献

- 1 Brennecke J F. *Chemistry and Industry*, 1996, 4(11): 831
- 2 Eckert C A, Knutson B L, Debenedetti P G. *Nature*, 1996, 383: 313

- 3 Xu Q, Han B X, Yan H K. *Chinese J. Chemistry*, **1998**, **16**(5): 414
- 4 Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. *Nature*, **1994**, **368**: 231
- 5 Zhang Xiaogang, Guo Xiangyun, Li Yongwang, *et al.* *Journal of Chemical Industry and Engineering*, **1998**, **49**(6): 735 [张小岗, 郭向云, 李永旺等. 化工学报 (*Huagong Xuebao*), **1998**, **49**(6): 735]
- 6 Eckert C A, Ziger D H, Johnston K P, Kim S. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 2738

Study of Molecular Interaction in Mixed Supercritical Fluids by Molecular Simulation and Partial Molar Volume Measurement*

Shi Lei Zhang Xiaogang Zhang Xifeng Yang Guanying Han Buxing Yan Haike
(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The densities of the mixtures of CO₂-*n*-pentane and CO₂-*n*-heptane were determined at 308.15 K under the pressure range from 7 to 12 MPa. The partial molar volumes of the solutes were calculated. Intermolecular interaction between CO₂ and the solutes was studied based on the partial molar volume data and Monte Carlo simulation.

Keywords: Supercritical fluid, Density, Partial molar volume, Molecular interaction, Molecular simulation, Solution structure