

# 2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇二元体系 常压汽液平衡的测定和关联

秦洁<sup>1</sup>,高鑫<sup>1,2</sup>,李鑫钢<sup>1,2,3</sup>,李洪<sup>1,2\*</sup>

(1. 天津大学化工学院,天津300072; 2. 精馏技术国家工程研究中心,天津300072;  
3. 天津化学化工协同创新中心,天津300072)

**摘要:**利用汽液相双循环平衡釜测定101.3 kPa下2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇二元体系的汽液平衡数据,并通过Herington规则验证了实验结果符合热力学一致性。分别用Wilson、NRTL及UNIQUAC模型对实验数据进行热力学关联,得到了相关的模型参数并计算了该二元体系不同摩尔分数的2种组分的活度系数数值,预测了该二元体系的共沸点组成(摩尔分数)为:2,6-二甲基-4-庚酮为0.86,1,2-丁二醇为0.14,共沸点温度为440.05 K。汽相组成的计算值与实验值平均相对偏差均小于0.01,说明3种模型均适用于该二元体系。

**关键词:**2,6-二甲基-4-庚酮;1,2-丁二醇;汽液平衡

中图分类号:O642.4+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0183-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.046

## Isobaric VLE data for 2,6-dimethyl-4-heptanone and 1,2-butanediol system

QIN Jie<sup>1</sup>, GAO Xin<sup>1,2</sup>, LI Xin-gang<sup>1,2,3</sup>, LI Hong<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin 300072, China;

3. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Vapor-liquid equilibrium data of 2,6-dimethyl-4-heptanone and 1,2-butanediol are measured by using a circulation VLE type at atmosphere pressure. The thermodynamic consistency for experimental data of 2,6-dimethyl-4-heptanone and 1,2-butanediol system is confirmed by means of Herington method. Wilson, NRTL and UNIQUAC models are used for the correlation of vapor-liquid equilibrium data by Aspen Plus. The amount of 2,6-dimethyl-4-heptanone is 0.86 and azeotropic point is 440.05 K. After the calculation of the mole fraction of gas phase, the mean relative deviation of calculated data and that of experimental data for all the three models are less than 0.01. The result shows that the three models are applicable for the binary system.

**Key words:** 2,6-dimethyl-4-heptanone; 1,2-butanediol; vapor-liquid equilibrium

1,2-丁二醇为煤制乙二醇的主要副产物<sup>[1]</sup>,1,2-丁二醇与乙二醇常压沸点非常接近,相差仅为1 K,分离难度很大,采用常规精馏方法很难分离,目前国内外分离、提纯乙二醇的方法有萃取精馏、共沸精馏等。2,6-二甲基-4-庚酮与1,2-丁二醇互溶<sup>[2]</sup>,而与乙二醇不溶,故可以选作共沸精馏分离1,2-丁二醇与乙二醇的夹带剂,涉及到2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇体系的常压下汽液平衡数据尚未见报道。为了建立共沸精馏分离1,2-丁二醇与乙二醇的数学模型,笔者对2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇二元体系的汽液平衡进行实验研

究,以获得所需的基础数据。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

实验试剂的纯度规格及厂家信息等如表1所示。

以上实验试剂的纯度均由气相色谱法进行检验。2,6-二甲基-4-庚酮试剂虽有杂质峰出现,但是通过与标样对比确定了2,6-二甲基-4-庚酮纯物质的峰位置,对质量的准确确定没有影响,其余的试剂均无杂质峰出现,故可以直接使用无需进一步处理。

收稿日期:2015-04-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21306128,21336007)

作者简介:秦洁(1989-),女,硕士生,研究方向为化工分离过程,qin-jie-ok@163.com;李洪(1980-),女,博士,副研究员,博士生导师,研究方向为化工分离过程,通讯联系人,lihong.tju@163.com。

表 1 实验试剂及规格

物质名称	分子式	试剂规格	纯度	供应商
1,2-丁二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	分析纯	0.98	百灵威科技有限公司
2,6-二甲基-4-庚酮	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	分析纯	0.90	百灵威科技有限公司
乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	分析纯	0.998	天津市江天化工技术有限公司
正丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	分析纯	0.998	天津市江天化工技术有限公司

原料物性数据如表 2 所示。

表 2 原料物性数据

物质名称	T <sub>B</sub> /K	T <sub>c</sub> /K	p <sub>c</sub> /kPa	V <sub>c</sub> /(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	ω
1,2-丁二醇	469.57	680.00	5210	303	0.6305
2,6-二甲基-4-庚酮	441.41	615.00	2480	522	0.5116
乙醇	351.44	514.00	6137	168	0.6436
正丙醇	370.35	536.80	5169	219	0.6209

## 1.2 实验装置

实验仪器型号、精度及生产厂家如表 3 所示。

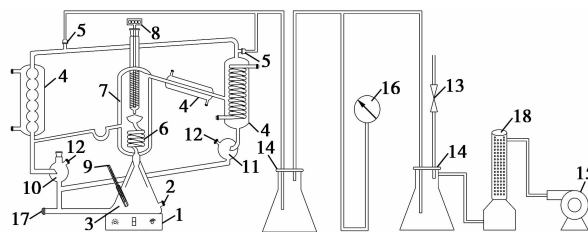
表 3 实验仪器

仪器名称	型号	精度	生产厂家
汽液相平衡釜	50~110 mL	—	自制
气相色谱仪	GC7890 II	±0.005 mol	天美科学仪器有限公司
旋片式真空泵	V-VCB 20	—	德国里其乐真空泵
真空压力表	AOB-20	±0.1 kPa	上海奥博自动化设备有限公司
大气压	DYM3	±0.2 kPa	宁波市鄞州姜山玻璃仪器仪表厂
热电偶温度计	1552A-12-DL	±0.01 K	福禄克电子仪器仪表公司
电子天平	BS224S	±0.0001 g	德国赛多利斯
磁力加热搅拌器	SZCL-4B	—	巩义市予华仪器有限责任公司

实验装置流程图如图 1 所示。

利用自主设计制造的汽液相双循环玻璃平衡釜进行汽液平衡数据测定。汽液双循环能够使汽液两相充分接触,大幅缩短达到平衡所用时间。测温采用美国福禄克电子仪器仪表公司生产的精密热电偶温度计,精度 ±0.01 K,在实验前已进行了校正。测温管及沸腾室周围增加了保温层,减少了热量损失

带来的误差。压力控制系统包括真空泵、缓冲罐、真空压力调节阀、电子真空压力计及空盒气压表。系统密封后,调节真空压力阀并观察真空压力表及空盒气压表的读数,维持系统压力长期稳定。



1—磁力加热板;2—进料口;3—沸腾室;4—冷凝器;  
5—真空接口;6—平衡室;7—保温层;8—数字温度计;  
9—热电偶温度计;10—液相取样口;11—气相(冷凝液)取样口;  
12—样品室;13—真空压力调节阀;14—缓冲罐;15—真空泵;  
16—数字压力表;17—排液口;18—硅胶干燥器

图 1 汽液相平衡实验装置流程图

## 1.3 实验方法

(1)在每次实验开始前,先检查装置的密封性,再向平衡釜中加入 50 mL(平衡釜总体积为 110 mL)预先配制好的样品。

(2)打开冷凝水,慢慢调整真空压力调节阀使系统达到测定压力并且显示稳定 10 min 以上,然后打开电加热板对样品加热使其逐渐升温,随着釜内温度的升高,液体开始沸腾,待冷凝液开始稳定回流(约 2~3 滴/s)且沸点和蒸汽温度稳定 45 min 以上时,认为系统已达到平衡状态。

(3)当气、液两相达到(2)中所述的平衡状态时,记录下平衡温度,然后迅速用微量取样器分别从汽、液相取样口各取样 0.01 mL,用气相色谱分析其组成,以 2 次分析结果误差小于 1% 为准,每个样品至少分析 2 遍,由于取样量(0.01 mL)和样品量(50 mL)相比很小,所以造成的扰动可以忽略。

(4)向平衡釜中加入不同质量比的样品,重复(1)、(2)、(3)的操作,即可获得完整的汽液平衡数据。

## 1.4 分析方法

气相色谱分析条件:检测器为氢焰离子化检测器;色谱柱为 DB-WAX 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent);载气:氮气流速为 1 mL/min;氢气流速为 20 mL/min;压缩空气流速为 150 mL/min;分流比为 40:1;进样口温度为 523.15 K;FID 检测器温度为 543.15 K;柱温:采用程序升温,初始温度为 393.15 K,保持 5 min,然后以 10 K/min 的速率升到 483.15 K 并保持 5 min;进

样量为 0.1  $\mu\text{L}$ ; 采用面积归一化法定量。

### 1.5 装置可靠性检验

为了证明汽液相平衡装置的可靠性, 测定了常压下 (101.3 kPa) 乙醇 (1) — 正丙醇 (2) 二元汽液平衡数据, 并且与文献值进行了比较<sup>[3]</sup>, 结果如图 2 所示。所得实验值和文献值吻合良好, 表明汽液相平衡装置所测定的汽液平衡数据是可靠的。

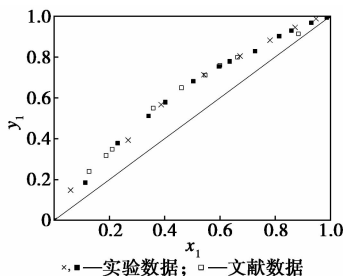


图 2 乙醇 (1) — 正丙醇 (2) 二元等压汽液平衡数据

## 2 实验结果与讨论

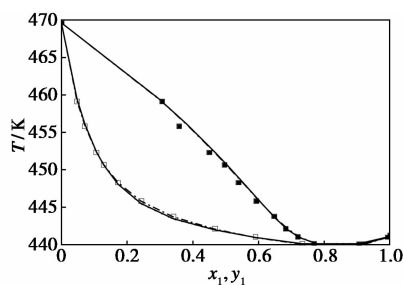
### 2.1 汽液平衡数据实验结果

常压下 2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇二元物系汽液平衡数据的测定结果如表 4 所示。汽液平衡相图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇二元物系偏离拉乌尔定律, 呈现正偏差。系统存在最低共沸点, 共沸点组成 (摩

表 4 2,6-二甲基-4-庚酮 (1) - 1,2-丁二醇 (2) 二元等压汽液平衡数据

序号	$T/\text{K}$	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1	469.63	0.0000	0.0000		0.9998
2	459.13	0.0470	0.3066	4.1864	1.0028
3	455.82	0.0710	0.3582	3.5003	1.0580
4	452.32	0.1061	0.4503	3.2011	1.0550
5	450.66	0.1288	0.4969	3.0317	1.0464
6	448.29	0.1723	0.5390	2.6067	1.0920
7	445.83	0.2427	0.5934	2.1664	1.1441
8	443.79	0.3407	0.6473	1.7728	1.2225
9	442.14	0.4675	0.6824	1.4208	1.4430
10	441.03	0.5907	0.7194	1.2200	1.7238
11	440.13	0.7332	0.7687	1.0749	2.2508
12	440.09	0.9203	0.9060	1.0105	3.0649
13	441.01	0.9951	0.9922	0.9992	4.0663
14	441.25	1.0000	1.0000	0.9960	

注:  $x_1$  为 2,6-二甲基-4-庚酮, 液相组成;  $y_1$  为 2,6-二甲基-4-庚酮, 气相组成; 标准不确定度  $u$ ,  $u(T) = 0.01 \text{ K}$ ,  $u(x_1) = u(y_1) = 0.001$ 。



□, ■—101.3 kPa 下实验数据; —NRTL; ---Wilson; ...—UNIQUAC

图 3 2,6-二甲基-4-庚酮 (1) - 1,2-丁二醇 (2) 体系  $T - x_1 - y_1$  相图

尔分数) 为 2,6-二甲基-4-庚酮为 0.86, 1,2-丁二醇为 0.14, 共沸点温度为 440.05 K。

### 2.2 热力学一致性检验

实验测定得到的是温度  $T$ 、压力  $p$ 、汽液平衡组成  $x_i$  和  $y_i$ , 这些热力学数据是否可靠, 采用 Herington 规则检验实验数据的热力学一致性, 即必须满足 Gibbs-Duhem 法则。由实验数据计算二组分的活度系数, 采用面积积分法计算面积检验图  $\ln(\gamma_1/\gamma_2) - x_1$  中的面积, 求出  $D$  和  $J$  值分别为 1.79 和 9.65,  $D - J = -7.86 < 10$ , 故实验数据满足 Herington 的热力学一致性要求<sup>[4]</sup>。

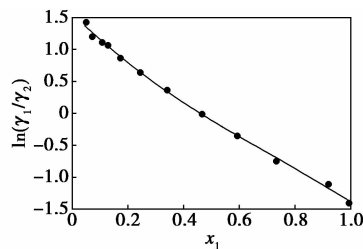


图 4 2,6-二甲基-4-庚酮 (1) - 1,2-丁二醇 (2) 二元体系热力学一致性检验图

### 2.3 实验数据关联

利用经典的活度系数方程 Wilson、NRTL、UNIQUAC 3 个方程对实验数据进行关联<sup>[5]</sup>, 并用最小二乘法回归求得方程的参数。将体系汽相中 2,6-二甲基-4-庚酮的实验值与模型的预测值进行对比求出偏差值, 模型参数如表 5 所示。

表 5 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 模型的拟合参数和模型预测偏差的对比

模型	参数 1	参数 2	参数 3	平均偏差 ( $y$ )
Wilson	-535.8593	-289.2004		0.0074
NRTL	204.2565	538.5794	0.3	0.0078
UNIQUAC	-225.4550	36.47980		0.0078

(下转第 187 页)

250 mL 具塞碘量瓶中,加入一定量预处理后的 ACF,置于恒温磁力搅拌器上搅拌吸附。在设定的温度和转速下搅拌一定时间后,抽滤,滤液显色测定。对某一吸附条件进行研究时,其他实验条件保持不变。

### 1.2.3 改性实验

**磷酸浸渍-水蒸汽活化改性:**将一定量的 ACF 浸渍在磷酸溶液中,一段时间后取出让其自然晾干。晾干后的 ACF 置于坩埚中,放入马弗炉并于设定温度下加热活化。活化后在超声波洗涤装置中洗涤 3 次,每次 5 min,最后在 103℃ 电热恒温干燥箱中烘干备用。

为分别研究活化时间、活化温度、磷酸体积分数、磷酸浸渍时间对吸附效率的影响,分别制备了 4 组改性活性炭纤维:

(1) 体积分数为 30% 的磷酸浸渍 3 h, 400℃ 下分别活化 10、20、30、40、60 min。

(2) 体积分数为 30% 的磷酸浸渍 3 h, 分别在 300、400、500、600、700℃ 下活化 30 min。

(3) 分别用体积分数为 15%、30%、45%、60%、75% 的磷酸浸渍 3 h, 500℃ 下活化 30 min。

(4) 体积分数为 30% 的磷酸分别浸渍 1、3、6、12、24 h, 500℃ 下活化 30 min。

**氯化钡浸渍改性:**取 4 份质量 0.5 g 的 ACF, 分别浸没于浓度为 5、10、20、30 mmol/L 的氯化钡溶液

中,持续 12 h 后取出,于超声波洗涤装置中洗涤 3 次,每次 5 min,最后在 103℃ 电热恒温干燥箱中烘干备用。

分别用上述改性过的 ACF 在确定的最佳吸附条件下,对 100 mL 质量浓度为 1 mg/L 的苯酚模拟水样进行吸附,对比改性前后的吸附效率。

### 1.2.4 脱附实验

按吸附实验方法,将 100 μg 的苯酚富集在一定量 ACF 上,加入一定量已知浓度的碱液,置于恒温磁力搅拌器上搅拌脱附。搅拌一定时间后,抽滤,滤液收集于 50 mL 比色管中,用蒸馏水补充体积至 50 mL 后显色测定。

### 1.2.5 天然水体测定

取 10 L 水样(同时做空白实验),加入 2 g 改性后的 ACF,用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH 为 6,以 500 r/min 的速度搅拌吸附 2 h,用漏斗抽滤去除表面浮液后转移到小烧杯中,加入 10% 的 NaOH 溶液并在 90℃ 下搅拌洗脱 3 次,每次 10 mL,时间 30 min,滤液收集于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容到 100 mL。洗脱液移入蒸馏瓶,加几粒玻璃珠和几滴甲基橙指示液,加 0.01 mol/L 磷酸数滴使溶液呈橙红色,最后加 5 mL 0.4 mol/L 的硫酸铜溶液。连接冷凝管,加热蒸馏,至馏出液为 100 mL 时停止。取其中 50 mL 于比色管中,显色测定。

(上接第 185 页)

由表 5 及图 3 可以看出,实验数据符合热力学一致性,并关联了常用的 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 模型,而且模型对该体系的汽液平衡有很好的预测精确度。

## 3 结论

用汽液相双循环平衡釜测定了 2,6-二甲基-4-庚酮(1)-1,2-丁二醇(2)二元体系的常压汽液平衡数据,实验结果表明,2,6-二甲基-4-庚酮-1,2-丁二醇形成最低共沸物。实验汽液平衡数据通过了 Herington 半经验法热力学一致性校验。实验数据分别通过 Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 活度系数模型进行关联和估算,得到了模型的参数值。汽相摩尔分数( $y$ )的计算值与实验值的平均绝对偏差均小于 0.01。由此表明,Wilson、NRTL 和 UNIQUAC 活度系数模型可以用于 2,6-二甲基-4-庚酮(1)-1,2-丁二醇(2)二元体系汽液平衡数据的关联。

## 符号说明

$p$ —体系总压力, kPa;	$V_c$ —临界体积 $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;
$p_c$ —临界压力, kPa;	$x$ —液相摩尔分数;
$T$ —温度, K;	$y$ —气相摩尔分数;
$T_B$ —沸点温度, K;	$\gamma$ —活度系数;
$T_c$ —临界温度, K;	$\omega$ —偏心因子。

## 参考文献

- [1] 朱连天, 阎建民, 肖文德. 乙二醇-1,2-丁二醇二元体系汽液平衡数据的测定及关联[J]. 化学工程, 2012, 40(7): 34-37.
- [2] Berg L. Separation of 2,3-butanediol from propylene glycol by azeotropic distillation; US, 4935102[P]. 1990-06-19.
- [3] Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-liquid equilibrium data collection[C]. In: Chemistry Data Series, Vol. I, Part 2b, Organic Hydroxy Compounds; Alcohols and Phenols. Dechema, Frankfurt, 1977.
- [4] 陈新志, 蔡振云, 胡望明. 化工热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 157-160.
- [5] 孙琪娟. 二元体系汽液相平衡数据的测定与关联[J]. 当代化工, 2014, (7): 1161-1162. ■