

应用 NRTL 和 UNIQUAC 模型计算含全氟烃 体系液液相平衡

范天博 王利生 *

(北京理工大学 化工与环境学院, 北京 100081)

摘 要: 将 NRTL 和 UNIQUAC 活度系数模型中的相互作用参数改进为关于温度的双曲线型函数, 取代以往表示这一关系的线性函数, 使得上部会溶温度附近的溶解度计算得到明显改进。应用改进的模型对全氟烃与一些有机溶剂的二元混合物体系的液液相平衡进行了计算, 并以苯-全氟正庚烷体系作为具体示例。将得到的结果与实验数据进行了比较, NRTL 和 UNIQUAC 模型计算的总平均误差分别为 2.64 % 和 2.16 %。

关键词: 全氟烃; 液液相平衡; NRTL 模型; UNIQUAC 模型

中图分类号: TQ028.33

引 言

全氟烃 (Perfluorocarbon) 是已被广泛认可的绿色溶剂, 在其应用中最受关注的就是利用全氟烃的化学惰性, 在两相化学反应中的应用^[1-2]。氟双相体系 (FBS, Fluorous Biphasic System) 由 Horvath 等^[3-4]于 1994 年提出, FBS 由全氟烃和某种有机溶剂组成, 可以使作为催化剂的有机金属化合物溶于全氟烃中, 这样既便于分离产物, 增加反应的收率, 又有利于催化剂的循环使用。另外在医学上, 全氟烃还被用于人造血和液体通气技术; 工业上, 全氟烃正逐渐替代氯氟烃, 成为环保的清洗剂。

本文对含有全氟烃体系的二元液液相平衡的研究是全氟烃应用的基础课题。利用文献提供的苯 (C₆H₆)、正庚烷 (C₇H₁₆)、正辛烷 (C₈H₁₈)、四氯化碳 (CCl₄)、氯仿 (CHCl₃)、氯苯 (C₆H₅Cl)、甲苯 (C₇H₈) 等 7 种有机溶剂与全氟正庚烷 (C₇F₁₆) 和全氟甲基环己烷 (C₇F₁₄) 形成的 10 个二元混合物体系的溶解度数据^[5], 本文采用 NRTL 和 UNIQUAC 活度系数模型进行关联, 得到溶解度对温度的曲线。同时, 将 NRTL 和 UNIQUAC 模型中的相互作用参数表示

为关于温度的双曲线型函数, 取代以往常用的线性函数。经过比较, 这样的改进大大提高了 NRTL 和 UNIQUAC 模型在上部会溶温度附近进行液液相平衡计算的精度。这方面的计算并未见到报道。

1 液液相平衡计算模型

目前应用比较广泛的活度系数模型主要有 NRTL^[6]、UNIQUAC^[7]活度系数模型等。

1.1 NRTL 模型

NRTL 模型将过量自由焓表示为

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{{}_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 {}_{21} G_{21}} + \frac{{}_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 {}_{12} G_{12}} \right] \quad (1)$$

其中:

$${}_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} = \frac{g_{12}}{RT}; \quad {}_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} = \frac{g_{21}}{RT} \quad (2)$$

$$G_{12} = \exp(-{}_{12}); \quad G_{21} = \exp(-{}_{21}) \quad (3)$$

g_{ij} 表示相互作用的能量参数, ${}_{12}$ 是混合物中非随机性有关的参数, 本文取 ${}_{12} = 0.3$ 。对于部分互溶体系, 通过回归数据可以求得 NRTL 模型中的可调参数 g_{12} 、 g_{21} 。

1.2 UNIQUAC 模型

UNIQUAC 活度系数模型将过量自由焓表达为

$$G^E = G^{E, \text{comb}} + G^{E, \text{res}} \quad (4)$$
$$\frac{G^{E, \text{comb}}}{RT} = x_1 \ln \frac{1}{x_1} + x_2 \ln \frac{1}{x_2} +$$

收稿日期: 2006-07-10

基金项目: 中石化科技发展基金 (20030200242)

第一作者: 男, 1976 年生, 博士生

*通讯联系人

E-mail: lishengwang @btmail.net.cn

$$\frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{1}{1} + q_2 x_2 \ln \frac{2}{2} \right) \tag{5}$$
$$\frac{G^{E, \text{res}}}{RT} = - q_1 x_1 \ln [1 + \frac{2}{2} \frac{21}{21}] - q_2 x_2 \ln [2 + \frac{1}{1} \frac{12}{12}] \tag{6}$$

其中,两个可调参数 u_{12} 和 u_{21} 可以分别用特征能量 u_{12} 和 u_{21} 表示为

$$u_{12} = \exp \left(- \frac{u_{12} - u_{22}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{-u_{12}}{RT} \right) \tag{7}$$
$$u_{21} = \exp \left(- \frac{u_{21} - u_{11}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{-u_{21}}{RT} \right) \tag{8}$$

配位数 $z = 10$, ϕ^* 为节分数, ϕ_i 表示面积分数,其中所含的 r_i 、 q_i 和 q_i 是取决于分子大小和外表面积的纯组分分子结构的常数。

本文根据瓦拉斯著作^[8]中提出的方法,以相分裂条件为依据,即在如图 1 所示的以苯-全氟正庚烷二元体系在 343 K 时,以 NRTL 模型计算的吉布斯能曲线为例的 G^E-x 曲线上,处于相平衡的两个组成点 x_1, x_2 的连线应分别在这两点处与 G^E-x 曲线相切。

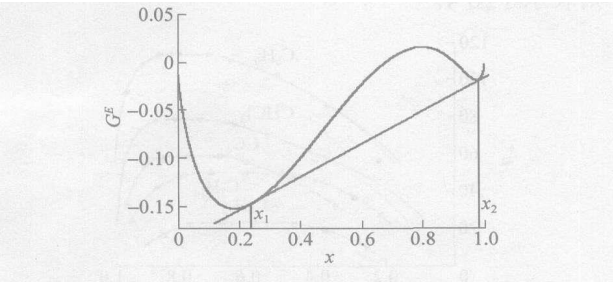


图 1 双切点法示意图

Fig. 1 Diagram illustrating the bitangent method

对于二元体系可以简单的表示为

$$\frac{G_1^{E,} - G_2^{E,}}{x_1 - x_1} = \frac{\partial G^{E,}}{\partial x_1} \tag{9}$$

$$\frac{G_1^{E,} - G_2^{E,}}{x_1 - x_1} = \frac{\partial G^{E,}}{\partial x_1} \tag{10}$$

在已知相互作用参数的情况下,解方程(9)和(10)就可以得到处于相平衡的组成条件。反过来,当已知在某温度下液液相平衡的组成摩尔分数时,也可以通过解方程(9)和(10)来得到相互作用参数。

2 对模型的改进和计算结果

Renon 等^[6]和 Abrams 等^[7]分别认为 ,NRTL 和 UNIQUAC 模型中的 g_{ij} 和 u_{ij} 可以表示为温度的线性函数,并一直沿用至今。即

$$g_{i,j}(u_{i,j}) = A_i T + B_i \tag{11}$$

但本文根据全氟烃体系的二元相互作用参数对温度的变化特点(见图 2),将其总结为关于温度的双曲线型函数,即表达为

$$g_{i,j}(u_{i,j}) = A_i T + \frac{B_i}{T - C_i} + D_i \tag{12}$$

本文应用以上改进对 10 个含全氟烃体系的二元液液相平衡进行了计算。并且将苯-全氟正庚烷体系的相平衡计算作为一个具体示例,其体系的文献实验数据见表 1。

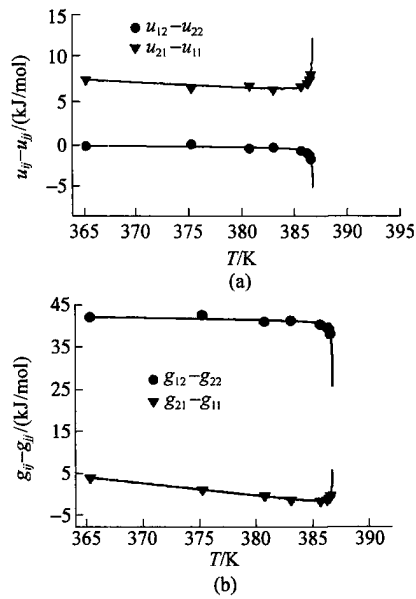


图 2 UNIQUAC(a)和 NRTL(b)模型相互作用参数与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependent interaction parameters for UNIQUAC (a) and NRTL (b) models

表 1 苯-全氟正庚烷体系计算值和实验值比较

Table 1 Comparison of calculated values with experimental data for the benzene-perfluoroheptane system

温度/ °C	文献值 ^[5] x _苯 / %	计算值	
		NRTL	UNIQUAC
85.80	0.374	0.364	0.367
102.10	0.518	0.530	0.532
109.90	0.650	0.640	0.645
113.10	0.717	0.713	0.718
113.40	0.802	0.792	0.793
113.30	0.827	0.814	0.811
112.50	0.859	0.861	0.857
107.60	0.910	0.910	0.909
92.20	0.958	0.958	0.957
AAD [*] / %		0.915	0.954

* 见式(13)

利用实验数据,以前述的方法可得到 NRTL 和 UNIQUAC 模型中的相互作用参数,参数值的分布参见图 2。苯-全氟正庚烷体系的 NRTL 和 UNIQUAC 模型的相互作用参数分别被拟合为式(11)和(12)的表达形式,式(11)和(12)中的参数 A_i , B_i , C_i , D_i 是利用 Matlab 软件进行数据拟合得到的,并列于表 2 中。

表 2 苯-全氟正庚烷体系对应式(11)和(12)的参数

Table 2 Parameters of Eqs. (11) and (12) for the benzene-perfluoroheptane system

参数	NRTL		UNIQUAC	
	式(11)	式(12)	式(11)	式(12)
A_1	- 18.94	10.11	- 5.659	- 1.838
B_1	16850	186.5	2042	88.5
C_1		386.8		386.8
D_1		13540		614.2
A_2	- 66.13	- 68.91	- 9.696	- 14.78
B_2	24930	- 93.68	5345	- 121.6
C_2		386.75		386.8
D_2		25950		7235

值得注意的是,式(12)中的 C_i 值在理论上应该无限接近精确的上部会溶温度(upper critical solution temperature, UCST)。图 2 中对相互作用参数拟合的曲线就是应用(12)式得到的。图 3 表示对于苯-全氟正庚烷体系,在 UCST 附近分别应用式(11)和(12),以 NRTL 模型计算得到的液液相平衡数据。

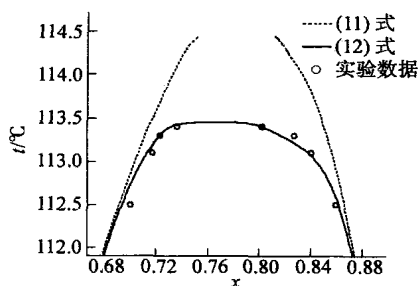


图 3 NRTL 模型计算的苯-全氟庚烷体系在上部会溶温度附近的溶解度曲线(应用(11)和(12)式)

Fig. 3 Solubility curves for the benzene-perfluoroheptane system calculated by the NRTL model using Eqs.

(11) and (12) at near-UCST

可以看出应用(12)式计算的结果与实验数据吻合得比较好,而应用(11)式计算的结果在 UCST 附

近,即苯的溶解度摩尔分数在 68%~88% 的一个较大的范围内明显偏离了实际情况。UCST 是二元液体系由两相溶为一相的标志性温度,在这个区域内溶解度随温度的变化较为敏感。确定这个范围内的溶解度变化趋势将对生产和科研有着重要意义。采用(12)式表达相互作用参数与温度的关系,以 NRTL 模型得到的苯-全氟庚烷体系液液相平衡的计算结果以及其与文献值的比较列于表 1。其中全体平均误差(overall-average deviations, AAD)表示为

$$AAD = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n |M_{\text{doc}} - M_{\text{cal}}| / M_{\text{doc}}}{n} \quad (13)$$

M_{doc} 和 M_{cal} 分别表示文献值和计算值。

根据以上的讨论,鉴于(12)式在 UCST 附近计算准确的优点,本文在对 10 个含有全氟烃体系的液液相平衡计算过程中,将 NRTL 和 UNIQUAC 模型的相互作用参数分别应用(12)式表示,(12)式参数值和液液相平衡计算值与实验值比较的 AAD 值均列于表 3 中,计算值与文献实验数据^[5]的具体比较则表示于图 4。

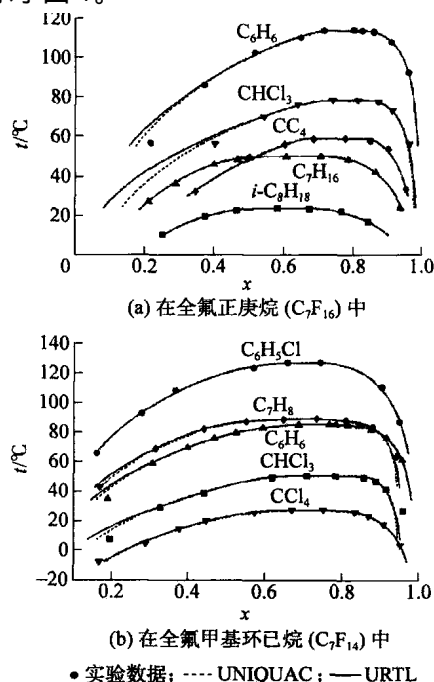


图 4 有机物在全氟烃中溶解度计算值与实验值

Fig. 4 Comparison of experimental data with calculated solubility values for some organic substances in perfluorocarbons

从表 3 数据可以看出,应用(12)式表示相互作用参数的 NRTL 和 UNIQUAC 模型对 10 个含全氟

表 3 10 个含全氟烃体系的(12)式参数及相平衡计算值与实验值比较的 AAD 值

Table 3 Parameters of Eq. (12) for 10 liquid-liquid equilibrium (LLE) systems containing perfluorocarbons and overall-average deviations (AAD) for comparison of calculated values with experimental data

组分 2		全氟正庚烷 (C ₇ F ₁₆)					全氟甲基环己烷 (C ₇ F ₁₄)				
组分 1		C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈
数据点数		9	10	7	9	9	11	10	8	14	9
温度范围/		56.6 ~	24.0 ~	10.6 ~	2.8 ~	24.6 ~	- 8 ~	7.2 ~	65.7 ~	35.0 ~	42.8 ~
		113.4	50.0	23.7	58.7	78.4	26.8	50.2	126.8	85.3	88.9
NRTL	A ₁	- 10.11	35.28	- 63.75	0.1619	15.64	- 15.65	36.16	- 15.8	- 11.71	20.87
模型对应	B ₁	186.5	42.28	- 4.457	4.144	50.6	7.85	178.8	- 8.928	1259	5192
(12)式	C ₁	386.8	323.5	296.9	331.86	351.66	300	323.8	400.05	361	367
参数	D ₁	13540	16660	23290	7638	3365	10790	- 4195	13880	12240	276.6
	A ₂	- 68.91	- 35.43	- 23.78	- 53.73	- 91.9	- 51.76	- 72.95	- 36.34	- 57.53	- 49.51
	B ₂	- 93.68	89.16	9.681	- 0.7179	- 1.104	3.216	39.74	111.5	- 2.326	442.6
	C ₂	386.75	323.7	296.9	331.86	351.56	300	323.8	400.5	358.5	367
	D ₂	25950	13410	9163	17770	31620	16220	23760	15810	20930	19090
	AAD/ %	0.915	0.832	1.581	1.881	8.709	2.864	4.502	1.447	2.147	1.510
UNIQUAC	A ₁	- 1.838	- 7.574	- 19.23	1.993	6.519	- 1.025	12.89	- 5.123	- 1.877	11.56
模型对应	B ₁	88.52	- 0.4025	- 4.061	0.294	16.81	8.213	54.41	- 7.843	464.6	1812
(12)式	C ₁	386.83	323.2	296.9	331.85	351.66	300.1	323.8	400.1	361	367
参数	D ₁	614.2	2538	5859	- 375.2	- 2132	572.5	- 3904	1715	665.1	- 3892
	A ₂	- 14.78	- 0.2789	11.04	- 12	- 26.97	- 11.52	- 32.37	- 4.159	- 13.21	- 23.36
	B ₂	- 121.6	10.46	5.322	- 0.3293	- 12.3	- 2.145	- 44.29	47.71	- 237.21	- 1546
	C ₂	386.8	323.36	296.9	331.85	351.61	300	323.8	400.38	360	367
	D ₂	72.35	1011	- 2592	5049	10990	4544	11910	3641	6370	9351
	AAD/ %	0.954	1.334	1.984	1.670	5.672	2.222	3.184	1.802	1.579	1.174

烃体系的液液相平衡计算结果的误差分别为 0.8 % ~ 8.7 % 和 0.9 % ~ 5.7 % ,总平均误差分别为 2.64 % 和 2.16 % 。计算值与实验值吻合得比较好 (见图 4) ,图 4 中 NRTL 和 UNIQUAC 模型的溶解度计算值基本相同 ,均比较准确的反映了溶解度随温度的变化趋势。

3 结束语

通过对 10 个含有全氟烃二元体系的液液相平衡的计算 ,一方面为全氟烃的科研与生产应用提供了相平衡计算的协助 ,另一方面也说明了本文将 NRTL 和 UNIQUAC 活度系数模型中的相互作用参数改进为对于温度的双曲线型函数关系 (式(12)) 是合理的 ,其对应的相平衡计算结果 ,尤其是在上部会溶点温度附近的计算精度上要远远好于以往惯用的以线性函数关系 (式(11)) 表示的计算结果。本文

的改进为其他体系的液液相平衡计算提供了一个有力的参考。

参 考 文 献

[1] Cornils B. Fluorous biphasic systems—the new phase separation and immobilization technique[J]. Chem Int Ed Engl,1997, 36(19): 2057 - 2061.

[2] King R, Sinou D, Pozzi G, *et al.* Palladium(0)-catalyzed substitution of allylic substrates in perfluorinated solvents[J]. Tetrahedron Letters, 1998, 39: 9439 - 9442.

[3] Horvath I T, Kiss G, Cook R A, *et al.* Molecular engineering in homogeneous catalysis: One-phase catalysis coupled with biphasic catalyst separation. The Fluorous Soluble HRh {p-[CH₂-CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₃ hydroformylation system[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120: 3133 - 3143.

- [4] Horvath I T, Rabai J. Facile catalyst separation without water: Fluorous biphasic hydroformylation of olefins[J]. Science, 1994, 266(7): 72 - 75.
- [5] Stephen H, Stephen T. Solubilities of inorganic and organic compounds: vol 1[M]. New York: Oxford Pergamon, 1963.
- [6] Abrams D, Prausnitz J M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for gibbs energy of partly or completely miscible System [J]. AIChE J, 1975, 21: 116 - 128.
- [7] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess function for liquid mixtures[J]. AIChE J, 1968, 14: 135 - 144.
- [8] Walas S M. Phase equilibria in chemical engineering [M]. Boston: Butterworth, 1985.

Calculation of liquid-liquid equilibria for systems containing perfluorocarbons using the NRTL and UNIQUAC models

FAN Tian-bo WANG Li-sheng

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The NRTL and UNIQUAC activity coefficient models were modified by introduction of temperature dependent hyperbola functions of the interaction parameters with temperature in place of the linear functions used up to now. As a result, the accuracy of calculations of solubility at near upper critical solution temperature (UCST) was improved significantly. The modified models were used for calculation of liquid-liquid equilibria (LLE) in binary mixtures of perfluorocarbons and different organic solvents. Detailed calculations of LLE in systems containing benzene and perfluoroheptane are given as an example in this work. The results obtained were compared with experimental data, and the overall-average deviations (AAD) of the NRTL and UNIQUAC models were 2.64 % and 2.16 % respectively.

Key words: perfluorocarbon; liquid-liquid equilibrium model; NRTL model; UNIQUAC model

下 期 预 告

- | | | | |
|----------------------------|------|-------------------------|------|
| 壳聚糖/木质素磺酸钠复凝聚法制备生物农药微胶囊 | 马丽杰等 | 新型反渗透阻垢剂的合成及阻垢性能研究 | 齐惜娟等 |
| 纳米混合金属氧化物对甲烷的敏感性能研究 | 张周璠等 | 厌氧移动床生物膜反应器侧伸式搅拌装置的试验研究 | 郑可嘉等 |
| 一种新型荧光超支化聚苯醚的合成与性能研究 | 张纪贵等 | 液相还原法制备纳米铜粉 | 秦 赢等 |
| 新型紫外光引发气/固聚合反应体系 | 孔令兵等 | 一种可在线实现的对象辨识新方法 | 甄新平等 |
| 耐热和耐蚀的环氧有机硅涂料的研究 | 李 花等 | 钢球振荡酶解汽爆麦草的研究 | 孙占威等 |
| PMMA 微球表面引发的苯乙烯原子转移自由基接枝聚合 | 胡 笛等 | 葡萄糖对莱茵衣藻生长和产氢的影响 | 贾立娜等 |
| 端胺基聚氨酯增韧环氧树脂的研究 | 陈建君等 | 巴斯德毕赤酵母发酵生产重组人溶菌酶 | 陈晶晶等 |
| 多级色谱纯化牛胎盘免疫调节多肽及性质测定 | 房新平等 | 有机溶剂透过纳滤膜的通量模型研究 | 张建成等 |
| 高浓度碳分反应制备纳米氢氧化铝的实验研究 | 曹亚鹏等 | 发酵法生产番茄红素培养方法的改进及优化 | 王 航等 |
| 含不同心或错边焊缝缺陷压力管道承载能力分析 | 孟邹清等 | 二重自由构形导子基的一个算法 | 徐建强等 |
| 离子液体在水、乙醇及其混合物中的电导率测定 | 王方惠等 | 上海证券交易所 A 股市场的波动性分析 | 江 姗等 |
| 中孔分子筛上苯与 1-十二烷基苯合成十二烷基苯 | 李 娟等 | 带交易费的证券组合选择模型的一种化简求解方法 | 吴国云等 |