

高压下 CO_2 -异丙醚体系的汽液相平衡

朱彩凤 郑丹星* 武向红 何伟 荆树宏

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用带有可视石英玻璃窗的高压汽液相平衡装置,测定了压力 0.5 ~ 2.5 MPa、温度 265.15 ~ 333.15 K 条件下 CO_2 -异丙醚体系的二元汽液相平衡数据,并通过了热力学一致性检验。用 Peng-Robinson (PR) 状态方程对 CO_2 -异丙醚体系的汽液相平衡数据进行关联,得到该方程的二元交互作用参数。结果表明,体系的汽液相平衡数据计算值与实验值偏差较小,可采用 PR 方程对 CO_2 -异丙醚二组分物系的汽液相平衡数据进行预测。

关键词: 汽液平衡; CO_2 ; 异丙醚; Peng-Robinson 状态方程; 热力学一致性检验

中图分类号: TQ013.1

研究和开发新的 CO_2 捕集技术,实现其分离回收与综合利用,是目前最为重要的能源与环境问题之一。物理吸收法是 CO_2 的吸收分离技术之一,该法关键是确定优良的吸收剂,对于如何选择吸收量大、吸收速率快、吸收效果好的吸收剂的研究从来没有间断过。异丙醚作为一种良好的溶剂在吸收分离 CO_2 的过程中有良好的应用前景。为了研发异丙醚作吸收剂的 CO_2 吸收分离新工艺,需获得该体系的相平衡数据。但是到目前为止,只有张乃文^[1]等在 298.45, 308.65, 318.45 K 下测定了 CO_2 -异丙醚体系的汽液平衡数据,无法满足新工艺研发的需要。因此,测定 CO_2 -异丙醚二组分物系的汽液相平衡对开发新的 CO_2 吸收剂有重要的意义。

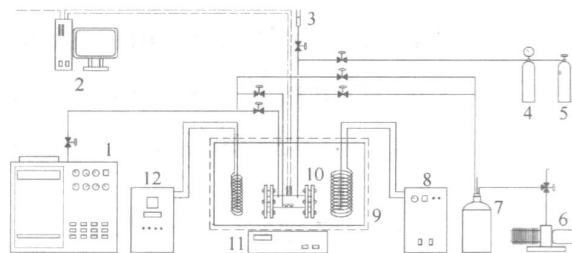
本文采用了便于观察、可用于高压条件下测定汽液相平衡数据的高压汽液平衡实验装置^[2-3],实现了汽液两相的在线取样分析,测定了 CO_2 -异丙醚体系的二元汽液相平衡数据。

1 实验部分

1.1 实验样品及装置

CO_2 : 纯度不小于 99.9%, 北京兆格气体科技有限公司生产; 异丙醚: 纯度不小于 99.0%, 天津市津科精细化工研究所。

实验装置如图 1 所示,主要由高压平衡釜、进样器和样品分析 3 部分组成。平衡釜容积约为 120 mL,最高操作压力可达为 10 MPa,釜两端用石英玻璃封口,用以观察釜内相平衡变化情况。为了加快达到相平衡的速度,在釜内平台上设置一个磁力转子,转子在磁力搅拌器的作用下高速旋转,促进汽液两相之间的传质。平衡釜的温度控制通过恒温槽、加热器和温度控制器实现。整个平衡釜被置于恒温槽中,在槽内装有一个功率约 120W 的加热器和一个 Pt100 型的铂电阻温度传感器。在供气钢瓶和平衡釜中间装有缓冲罐,通过供气钢瓶出口阀和气相进样阀调解平衡釜内的压力。



1—气相色谱仪; 2—计算机; 3—液相进样器; 4—缓冲罐; 5— CO_2 气体钢瓶; 6—真空泵; 7—缓冲瓶; 8—冷源制冷机; 9—恒温槽; 10—平衡釜; 11—磁力搅拌器; 12—控温柜

图 1 高压汽液平衡实验装置

Fig. 1 High-pressure vapor-liquid experiment apparatus

釜内的温度采集采用北京赛亿凌科技有限公司的 STT-T 型铂电阻温度传感器,测量精度为 0.1 K,量程为 223.15 ~ 423.15 K。压力采集采用由北京瑞利威尔科技发展有限公司的 RL-Y-GW 型高温压力传感器,测量精度为 ± 0.006 MPa,量程为 0 ~ 6

收稿日期: 2007-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(90210032/50576001)

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: dxzh@mail.buct.edu.cn

MPa。再通过数据采集系统将铂电阻和压力传感器输出的电信号转换成数字信号,由计算机对数字信号进行处理,达到对平衡釜内的温度和压力进行在线的测量和控制的目的。

进样器由气相进样和液相进样两部分组成。在平衡釜的上方焊接两根内径为 1.5 mm 的不锈钢取样管,气相取样管从平衡釜上部插入少许,液相取样管从平衡釜上部直插至平衡釜的底部。取样管与气相色谱仪之间装有高压截止阀和针型阀。为了能够控制微量进样,针阀后至色谱的管路采用内径为 0.8 mm 的毛细管连接。取样时,先将取样管路抽真空,通过截止阀与针型阀的控制,样品经过不锈钢毛细管被采集至气相色谱仪进行分析。

样品分析采用岛津公司的 GC-9A 型气相色谱, TCD 检测器, 威玛龙色谱工作站。定量分析方法为校正面积归一法,载气为氢气,载气流速为 60 mL/min,柱温为 150 ,进样器温度为 160 ,检测器温度为 160 ,桥电流为 120 mA。

1.2 实验步骤

在确保实验装置的气密性的情况下,将系统抽至真空。通过进样器和缓冲罐向平衡釜中加入异丙醚和 CO₂,调节恒温槽至指定温度使系统保持恒温,启动磁力搅拌,使汽液逐步达到平衡。当釜内温度和压力保持在一个值 30 min 以上时,认为汽液两相达到平衡,记录下此时的压力。然后,通过针阀控制进样量,取微量的气、液相样品注入色谱进行分析。结束一个压力条件的测定以后,改变压力重复上述步骤继续进行实验。

1.3 实验装置的校验

为验证高压汽液平衡实验装置测量温度压力数据的准确性,测定了异丙醚在 293.15 ~ 363.15 K 下的饱和蒸气压并与文献值^[4]进行比较,绘于图 2。测量结果的最大相对误差为 0.9147%,平均误差为 0.7010%,由图 2 可以看出实验数据与文献数据具有良好的一致性。

2 结果与讨论

2.1 汽液相平衡数据

测定了 CO₂ (1)-异丙醚 (2) 体系在 265.15 ~ 333.15 K、0.5 ~ 2.5 MPa 下的二元汽液相平衡数据,实验结果分别列于表 1。

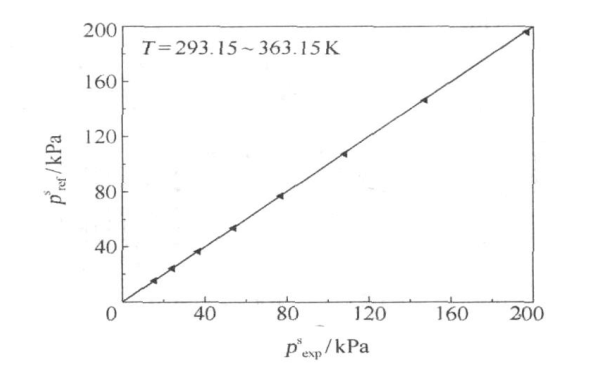
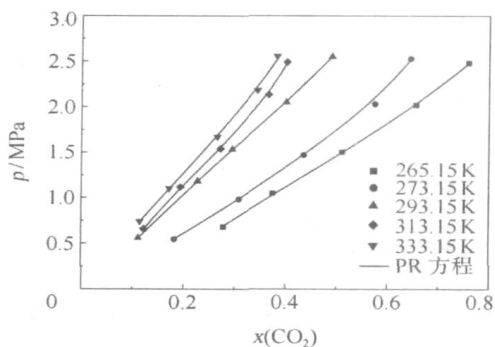
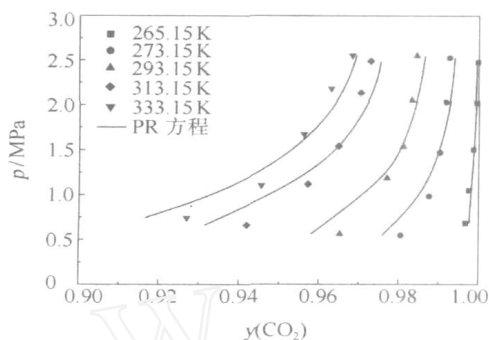


图 2 异丙醚饱和蒸气压实验与文献数据的比较
Fig. 2 Comparison of the experimental saturated vapor pressure of diisopropyl ether with the literature data

表 1 CO₂ (1)-异丙醚 (2) 体系的汽液相平衡数据
Table 1 Vapor-liquid phase equilibrium data for the CO₂-diisopropyl ether system

T/ K	p/ MPa	x ₁	y ₁	x _{1,cal}	y _{1,cal}
265.15	0.682	0.2795	0.9968	0.2765	0.9977
	1.049	0.3754	0.9976	0.3809	0.9982
	1.505	0.5112	0.9986	0.5144	0.9989
	2.021	0.6565	0.9995	0.6565	0.9994
	2.478	0.7589	0.9998	0.7599	0.9996
273.15	0.547	0.1831	0.9805	0.1827	0.9759
	0.983	0.3091	0.9876	0.3100	0.9858
	1.471	0.4361	0.9903	0.4364	0.9903
	2.031	0.5756	0.9918	0.5674	0.9932
	2.526	0.6450	0.9927	0.6468	0.9940
293.15	0.56	0.1127	0.9653	0.1124	0.9580
	1.185	0.2281	0.9771	0.2283	0.9766
	1.537	0.2961	0.9811	0.2964	0.9810
	2.051	0.4015	0.9833	0.4012	0.9849
	2.551	0.4907	0.9845	0.4911	0.9866
313.15	0.661	0.1235	0.9419	0.1233	0.9314
	1.116	0.1946	0.9572	0.1954	0.9536
	1.542	0.2728	0.9649	0.2724	0.9662
	2.135	0.3666	0.9705	0.3653	0.9740
	2.49	0.4024	0.9729	0.4031	0.9755
333.15	0.741	0.1154	0.9269	0.1157	0.9164
	1.104	0.1728	0.9456	0.1737	0.9409
	1.672	0.2668	0.9562	0.2646	0.9591
	2.181	0.3447	0.9631	0.3410	0.9668
	2.554	0.3828	0.9683	0.3867	0.9694

图 3 和图 4 分别给出了 CO₂-异丙醚体系在不同温度下的 p - x 和 p - y 的关系。图中点为实验点,线是由下一节给出的 PR 方程计算得到的值。

图3 CO₂-异丙醚体系的实验值和计算值液相相图Fig.3 The variety of CO₂ in liquid at different temperatures图4 CO₂-异丙醚体系的实验值和计算值气相相图Fig.4 The variety of CO₂ in vapor at different temperatures

由 CO₂-异丙醚体系汽液相平衡实验的 $p-x$ 和 $p-y$ 的关系图可以看出, CO₂ 在气相和液相中含量都随着温度的降低而增大, 随着压力的增大而增大。CO₂-异丙醚体系的液相相图显示: CO₂ 在异丙醚中的溶解度普遍比较大, 且随温度降低 CO₂ 溶解度增大的趋势更加明显。当温度为 265.15 K, 压力为 2.5 MPa 时, CO₂ 在液相中含量已经达到了接近 80 %, 可以预想若继续降低温度和增加压力, 异丙醚对 CO₂ 将会表现出更加良好的溶解性, 因此在低温高压条件下异丙醚适宜作为 CO₂ 的吸收剂。

2.2 实验数据的关联

在本文测定的温度压力范围内, 相平衡的气、液两相都是非理想的, 应用带有混合规则的 PR 方程^[5-6]对 CO₂-异丙醚二元体系的汽液相平衡数据进行关联计算。

PR 方程的标准形式^[7]如下

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1)$$

式中参数 $a = 0.45725 R^2 T_c^2 / p_c$; $b = 0.0778 RT_c / p_c$; $\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226 - 0.26992 \alpha^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$

该方程的混合规则为:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j (a)_{ij} \quad (2)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (3)$$

$$(a)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a)_i (a)_j} \quad (4)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (5)$$

$$k_{ii} = 0 \quad (6)$$

式中 k_{ij} 为 PR 方程的二元交互作用参数, 该参数是温度的函数, 可由汽液相平衡数据回归确定。基于本文的实验数据, 得到温度为 265.15、273.15、293.15、313.15 和 333.15 K 时的该参数值分别为 -0.06197、-0.04081、0.08942、-0.03274 和 0.02353。

通过比较 CO₂-异丙醚体系汽液相平衡的实验值和计算值表明, 采用 PR 方程进行拟合计算, 得到 CO₂-异丙醚二元体系的汽相平衡数据与实验值取得了良好的一致性, 气相组成计算值与实验值的平均偏差为 0.4451 %, 液相组成的平均偏差为 0.2805 %。因此能够利用拟合出的 PR 方程的交互作用参数, 通过该方程表述 CO₂-异丙醚体系的汽液相平衡关系。

2.3 热力学一致性检验

将 Gibbs-Duhem 方程^[8-9]在等温条件应用于二元汽液相平衡体系, 可求得组分气相含量的计算值, 比较计算值和实验值的平均绝对偏差, 如果偏差小于 0.01 的话, 即认为 $p-x-y$ 数据具有良好的热力学一致性。将本文所测得实验数据采用该方法进行热力学一致性检验^[10-11]。

由图 5 可见本文的相平衡数据实验数据点集中分布在 $y=0$ 附近, 且浓度范围分布较广。气相摩尔分数的实验值与计算值的平均绝对偏差均小于

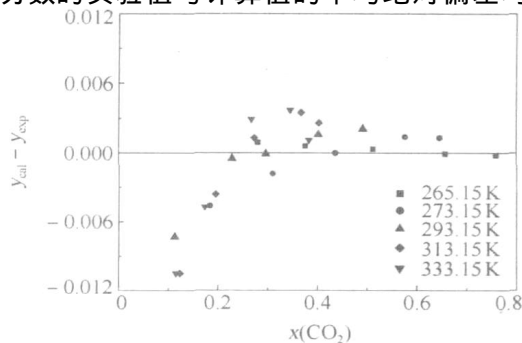


图5 实验数据的热力学一致性检验结果

Fig.5 Vapor phase composition deviations of the experimental data from the calculated results

0.01, 可以认为这些实验数据均通过了热力学一致性检验。

3 结论

(1) 采用带有石英玻璃视窗的高压汽液相平衡装置, 测定了 CO₂-异丙醚体系在温度 265.15 ~ 333.15 K, 压力 0.5 ~ 2.5 MPa 范围内的二元汽液相平衡数据, 并通过了热力学一致性检验。

(2) 应用 PR 方程对 CO₂-异丙醚体系的汽液相平衡实验数据进行关联, 得到该方程的参数。将 PR 方程的计算值与实验值比较取得了良好的一致性, 表明 PR 方程能较好地描述 CO₂-异丙醚体系的汽液相平衡行为。

(3) CO₂-异丙醚体系的汽液相平衡实验数据表明, CO₂ 在异丙醚中的溶解度比较大, 并且随着温度的降低 CO₂ 溶解度增大的趋势更加明显。在低温高压的条件下异丙醚适宜作为 CO₂ 的吸收剂。

参考文献:

- [1] 张乃文, 王维, 郑锡胤. CO₂ 与乙醚和异丙醚的二元及三元相平衡[J]. 天然气化工, 1997, 22(6): 52 - 56.
- [2] TSANG C Y, STREETT W B. Vapor-liquid equilibrium in the system carbon/dimethyl ether[J]. J Chem Eng Data, 1981(26): 155 - 159.
- [3] ELBACCOUCH M M, ELLIOTT J R. High-pressure vapor-liquid equilibrium for dimethyl ether + ethanol and dimethyl ethanol + ethanol + water[J]. J Chem Eng Data, 2000(45): 1080 - 1087.
- [4] 卢焕章. 石油化工基础数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 574 - 575.
- [5] LI Tingxun, GUO Kaihua, WANG Ruzhu. Calculation of NARM's with Peng-Robinson equation of state[J]. J Thermal Science, 2001, 10(2): 127 - 132.
- [6] STIEVANO M, ELVASSORE N. High-pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2005, 33: 7 - 14.
- [7] WALAS S M. Phase equilibria in chemical engineering[M]. London: Butterworth Publishers, 1985: 64 - 65.
- [8] JACKSON P, WILSAK R. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: Data evaluation and model testing[J]. Fluid Phase Equilibria, 1995, 103(2): 155 - 197.
- [9] VALDERRAMA J, ALVAREZ V. Versatile thermodynamic consistency test for incomplete phase equilibrium data of high-pressure gas-liquid mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 226: 149 - 159.
- [10] ZHENG Danxing, WU Xianghong, CAO Wen, et al. High pressure vapor-liquid equilibrium studies for systems of DME - CO₂ - CH₃OH and DME - CO₂ - C₂H₅OH[J]. Chinese J Chem Eng, 2006, 14(5): 690 - 695.
- [11] VALTZA A, CHAPOYA A, COQUELETA C, et al. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 226: 333 - 344.

High pressure vapor-liquid equilibrium for the carbon dioxide-diisopropyl ether binary system

ZHU CaiFeng ZHENG DanXing WU XiangHong HE Wei JING ShuHong

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An experimental device incorporating vision windows, for measuring vapor-liquid equilibrium (VLE) data at high-pressures is described. Online-sampling of the vapor and liquid phases can be carried out by gas chromatography. The vapor-liquid equilibrium (VLE) data for the binary system carbon dioxide-diisopropyl ether have been measured at 265.15 - 333.15 K and 0.5 - 2.5 MPa. The experimental data set passed the thermodynamic consistency test. An isothermal correlation of the experimental data has been carried out based on the Peng-Robinson (PR) equation and the correlated results accord with the experimental data. The results show that the VLE data for the binary system carbon dioxide-diisopropyl ether can be calculated by the PR equation.

Key words: vapor-liquid equilibrium; carbon dioxide; diisopropyl ether; Peng-Robinson equation; thermodynamic consistency test