

文章编号:1671-6833(2013)02-0011-04

真空下乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯二元体系气液相平衡研究

陈卫航¹, 周 辉¹, 蒋元力², 周保红¹, 陈军航¹, 张浩勤¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南煤化集团, 河南 郑州 450001)

摘 要:采用气液平衡釜测定了 6.7 kPa 下乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯二元物系的气液平衡数据, 所得结果检验符合热力学一致性. 分别采用 NRTL、Wilson、UNIQUAC 活度系数模型对实验数据进行了热力学关联, 得到了相应的模型参数. 模型关联该二元体系的气液平衡数据所得平衡温度计算值和实验值的平均相对偏差分别为 0.221 5%、0.239 8%、0.237 4%; 乙二醇甲醚气相质量分率的平均相对偏差分别为 3.721 6%、3.437 8%、3.338 0%. 模拟结果与实验值接近, 可以满足工程上分离设计的需要.

关键词:气液平衡; 乙二醇甲醚; 乙醇酸甲酯; 真空

中图分类号: TQ013.1

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.02.004

0 引言

近年来,国内煤制乙二醇技术发展迅速,其中以煤气化制取合成气^[1-2],再将 CO 气相催化偶联合成草酸酯加氢制取乙二醇路线应用最为广泛^[3],该技术兴起于 20 世纪 80 年代,属于 C1 化工新技术^[4-8],已被公认为当今原料路线最科学、资源利用最合理的途径,明显优于石油路线的乙二醇合成技术^[9-10]. 在 C1 路线中最主要的部分是草酸二甲酯加氢合成乙二醇的过程,由于该过程会产生中间产物乙醇酸甲酯和副产物乙二醇甲醚,乙醇酸甲酯可以被回收再利用,但乙二醇甲醚则需要从反应系统中除去,因此工艺过程需要将二者分离. 有关二者的气液平衡数据尚未见报道,因此,笔者通过实验采用气液平衡釜测定 50 mm-Hg 下乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯二元物系的气液平衡数据,为将来相关物质的分离提纯提供工艺设计的基础数据.

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙二醇甲醚,分析纯,上海康拓化工有限公司;乙醇酸甲酯,分析纯,上海康拓化工有限公司;上述物质皆经实验室精馏塔提纯,经色谱分析达

到 99.9% 以上.

1.2 实验仪器

气液平衡釜(烟台天一化工实验设备有限公司制备),如图 1 所示;GC-9800 气相色谱仪(色谱柱为 PEG-20M,规格 50 m×0.32 mm×0.25 μm),上海科创色谱仪器有限公司;精密温度计 2 支;气液相取样器各 1 支.

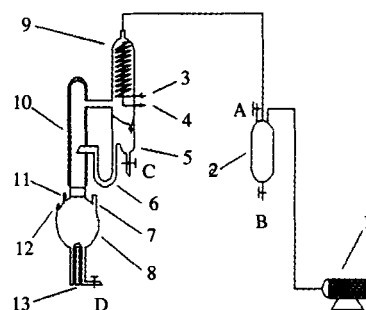


图 1 气液平衡数据测定装置

Fig.1 The measuring device of Liquid equilibrium data

系统说明:1-真空泵;2-缓冲罐;3-冷凝进水口;4-出水口;5-冷凝液储槽;6-U型回流管;7-空气鼓泡系统;8-气液平衡釜;9-蛇形冷凝;10-蒸汽提升管;11-测压口;12-测温口;13-电加热棒;A.放空阀;B.调节阀;C.气相取样阀;D.液相取样阀

1.3 气液平衡测定方法

实验过程中首先将一定配比的乙二醇甲醚—

收稿日期:2012-11-26;修订日期:2013-01-06

基金项目:河南省重大科技专项资助项目(豫科计[2011]6)

通信作者:陈卫航(1957-),女,湖南湘潭人,郑州大学教授,硕士生导师,主要从事化工传递过程、植物有效成分提取及分离技术的研究与开发,E-mail:cwh295@zzu.edu.cn.

乙醇酸甲酯混合液加入到平衡釜内,在 50 mmHg 下缓慢将溶液加热至沸腾并产生蒸汽,蒸汽经提升管进入冷凝器,冷凝后的气体进入 U 型收集器并回流至平衡釜进行传质和传热,再经加热后反复循环。当平衡釜内温度稳定 30 min 后认为气液两相达到平衡,然后分别取气相和液相样品进行气相色谱分析。每个样品进针 3 次,取其平均值作为该温度下的气液平衡数据。实验通过不断改变混合液的组成,即可得到 6.7 kPa 下乙二醇甲醚-乙醇酸甲酯二元物系的气液平衡数据。

1.4 分析方法^[11]

试样测定采用归一法定量,乙二醇甲醚的相对质量校正因子由式(1)计算得到

$$m_1 = \frac{f_1 A_1}{f_1 A_1 + A_2} \times 100, \quad (1)$$

式中: m_1 为乙二醇甲醚的质量百分数; A_1 、 A_2 分别为乙二醇甲醚、乙醇酸甲酯的峰面积; f_1 为乙二醇甲醚对乙醇酸甲酯的相对校正因子。

表 1 乙二醇甲醚-乙醇酸甲酯体系在 50 mmHg 下的实验数据以及实验数据与模型计算值的比较

Tab.1 VLE data of 2-methoxyethanol-methyl glycolate system under 50 mmHg and the comparison of experimental data and calculated values

| 实验数据 | | | | NRTL 模型 | | Wilson 模型 | | UNIQUAC 模型 | |
|---------------|--------|---------|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 编号 | T/K | x_1 | y_1 | $\Delta T/K$ | Δy_1 | $\Delta T/K$ | Δy_1 | $\Delta T/K$ | Δy_1 |
| 0 | 350.43 | 0.000 0 | 0.000 0 | 0.181 6 | 0.000 0 | 0.181 6 | 0.000 0 | 0.181 6 | 0.000 0 |
| 1 | 346.85 | 0.078 0 | 0.210 4 | -0.241 1 | 0.024 2 | 0.631 2 | -0.001 9 | 0.579 8 | -0.000 4 |
| 2 | 343.47 | 0.167 1 | 0.397 9 | 0.252 9 | -0.002 2 | 1.022 8 | -0.019 4 | 0.970 7 | -0.018 5 |
| 3 | 340.32 | 0.255 6 | 0.521 9 | 0.907 9 | -0.017 9 | 1.323 6 | -0.024 3 | 1.292 8 | -0.024 3 |
| 4 | 337.33 | 0.351 3 | 0.608 9 | 1.720 9 | -0.026 8 | 1.791 5 | -0.028 3 | 1.783 9 | -0.028 8 |
| 5 | 335.68 | 0.443 8 | 0.742 7 | 1.590 0 | -0.040 8 | 1.434 9 | -0.042 6 | 1.442 3 | -0.043 2 |
| 6 | 333.74 | 0.548 4 | 0.808 4 | 1.363 3 | -0.026 6 | 1.062 2 | -0.031 6 | 1.078 3 | -0.031 9 |
| 7 | 332.13 | 0.656 8 | 0.864 8 | 1.080 1 | -0.021 5 | 0.758 5 | -0.029 5 | 0.775 1 | -0.029 6 |
| 8 | 330.61 | 0.778 4 | 0.912 5 | 0.508 2 | -0.008 7 | 0.264 9 | -0.017 3 | 0.276 5 | -0.017 1 |
| 9 | 329.45 | 0.886 2 | 0.952 8 | -0.314 8 | -0.001 2 | -0.410 7 | -0.005 8 | -0.406 6 | -0.005 7 |
| 10 | 328.05 | 1.000 0 | 1.000 0 | -0.025 4 | 0.000 0 | -0.025 4 | 0.000 0 | -0.025 4 | 0.0000 |
| A | — | — | — | 1.720 9 | 0.040 8 | 1.791 5 | 0.042 6 | 1.783 9 | 0.043 2 |
| δ | — | — | — | 0.744 2 | 0.018 9 | 0.809 8 | 0.022 3 | 0.801 2 | 0.022 2 |
| $\epsilon/\%$ | — | — | — | 0.221 5 | 3.721 6 | 0.239 8 | 3.437 8 | 0.237 4 | 3.338 0 |

注: $\Delta T = T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}$; $\Delta y_1 = y_1^{\text{cal}} - y_1^{\text{exp}}$; $A = \max |Z_i^{\text{cal}} - Z_i^{\text{exp}}|$; 平均偏差 $\delta = \frac{1}{n} \sum_i |z_i^{\text{cal}} - z_i^{\text{exp}}|$; 平均相对偏差 $\epsilon =$

$$\frac{100}{n} \sum_i \left| \frac{Z_i^{\text{cal}} - Z_i^{\text{exp}}}{Z_i^{\text{exp}}} \right| \text{ 上标 cal 表示模型计算的数值,上标 exp 表示实验数据.}$$

令 $I = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1$, 即 $\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - x_1$ 曲线下面积的

代数数和; $\sum = \int_0^1 \left| \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \right|$, 即 $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - x_1$ 曲线的总面积。则

$$D = \frac{|I|}{\sum} \times 100; J = \frac{150\theta}{T_m}, \quad (2)$$

式中: T_m 为体系的最低沸点, K; 150 为经验常数; θ 为两种组分的沸点差^[14]。热力学一致性检验结果见表 2。由表 2 数据可知, $D < J$, 符合热力学一致

经多次调试,确定柱温为 393.15 K,汽化室温度为 433.15 K,检测室温度为 433.15 K,进样量 0.1 μL ,检测时间为 15 min。

2 结果与讨论

2.1 实验数据的测定结果

为了更好地理解分子之间的相互作用和进行工业设计,准确而可靠的气液平衡数据是十分必要的^[12]。在 6.7 kPa 下,所测得的乙二醇甲醚-乙醇酸甲酯二元体系气液平衡数据见表 1,实验数据所对应的相图如图 2 所示。

2.2 热力学一致性检验

采用 Herington 等面积检验法^[13]对所得的二元等压体系气液平衡数据进行热力学一致性检验。其基本公式是 Gibbs-Duhem 方程,通过确定混合物中所有组分的逸度或活度系数的关系,并以

$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ 对 x_1 作图来检验,如图 3 所示。

性检验.

2.3 数据关联

分别采用 NRTL、Wilson、UNIQUAC 活度系数模型,应用 Aspen Plus 软件对 6.7 kPa 下乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯二元气液平衡数据进行模型关联,所得的二元交互作用参数见表 3.

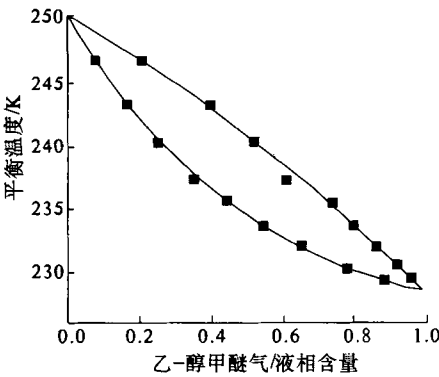


图 2 乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯二元体系的 $T-x-y$ 图
Fig.2 $T-x-y$ diagram of 2-methoxyethanol-methyl glycolate binary system

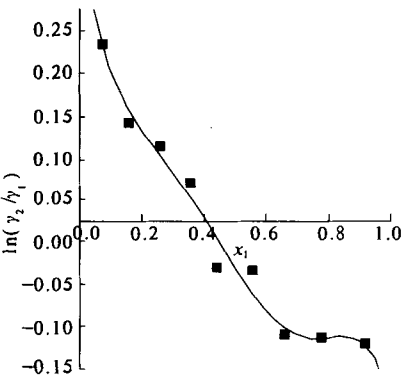


图 3 $\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - x_1$ 曲线图

Fig.3 Diagram of $\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - x_1$

表 2 气液平衡数据的热力学一致性检验

| Tab.2 Thermodynamic consistency test of VLE data | | | | | |
|--|-----------------------|-------------------|----------------|-------|-------|
| $T_1/\text{K}^{[15]}$ | $T_2/\text{K}^{[15]}$ | θ/K | T_m/K | D | J |
| 328.05 | 350.45 | 22.4 | 328.05 | 7.570 | 10.24 |

实验数据和分别通过三方程计算出来的平衡温度与气相组成对比见表 1.

由表 1 可知,6.7 kPa 下乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯二元气液平衡实验数据分别用 NRTL、Wilson 和 UNIQUAC 活度系数方程进行关联,得到的平衡温度平均相对偏差分别为 0.221 5%、0.239 8%、0.237 4%;乙二醇甲醚的气相质量分离的平均相对偏差分别为 3.721 6%、3.437 8%、3.338 0%. 相对偏差在可接受的范围内,说明 3

种方程均可以用来对 6.7 kPa 下乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯二元气液平衡数据进行回归关联,结果能够满足工程上的分离设计要求.

表 3 乙二醇甲醚—乙醇酸甲酯活度系数方程模型参数
Tab.3 Model parameters of Activity coefficient equation for 2-methoxyethanol-methyl glycolate system

| 参数 | NRTL 模型 | WILSON 模型 | UNIQUAC 模型 |
|----------|-----------|-----------|------------|
| a_{12} | 22.322 05 | -7.059 12 | -2.419 44 |
| a_{21} | -4.100 23 | -28.612 5 | -1.767 43 |
| b_{12} | -7 504.37 | 2 728.62 | 867.417 |
| b_{21} | 1 416.003 | -2 131.91 | 548.379 6 |
| c_{12} | 3.3 | — | — |

3 结论

针对煤制乙二醇技术中乙醇酸甲酯和乙二醇甲醚的分离过程,通过自行设计的平衡釜测定了 50 mmHg 下二者的气液平衡数据,并对实验数据进行了热力学一致性检验和数据关联.

(1) 笔者采用 Herington 等面积检验法对实验所得的气液平衡数据进行热力学一致性检验发现 $D < J$,说明实验数据满足要求.

(2) 实验数据分别利用 NRTL、Wilson 和 UNIQUAC 活度系数方程进行关联发现,模型拟合得到的平衡温度和乙二醇甲醚的气相组成偏差均较小,能够满足工程上分离设计的要求.

参考文献:

[1] 李涛. 国内合成气制乙二醇技术开发现状及思考[J]. 精细化工原料及中间体, 2012, 12(12): 40-43.

[2] 张有政,赵彩云,曲顺利. 乙二醇生产工艺的现状与发展趋势[J]. 氮肥技术, 2012, 33(4): 41-46.

[3] 张周锋,李兆基. 煤制乙二醇技术进展[J]. 化工进展, 2010, 29(11): 2003-2009.

[4] 汪嘉铭. C1 新产品 - 乙二醇的发展与应用[J]. 川化, 2010, 46(1): 1-6.

[5] BARTLEY W J, CHARLESTON W V. Process for the preparation of ethylene glycol by catalytic hydrogenation[P]:US, 4628128. 1986-11-29.

[6] BARTLEY W J, CHARLESTON W V. Process for the preparation of ethylene glycol[P]:US,4677234. 1987 1120.

[7] ZEHNER L R, MEDIA R, WARREN L, et al. Process for the preparation of ethylene glycol[P]:US,

4112245. 19780905.
- [8] 陈贻盾,李国方. 用煤代替石油乙烯合成乙二醇的技术进步[J]. 中国科学技术大学学报, 2009, 39(1): 1-10.
- [9] 裴婷,张勇. 煤制合成气合成乙二醇工艺技术及相关催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2010, 18(增刊): 141-144.
- [10] SUN Li, FU Jin-yan, LI Wei, et al. Binary vapor-liquid equilibrium of methyl glycolate and ethylene glycol [J]. Fluid Phase Equilib, 2006(250):33-36.
- [11] 孙毓庆,王延琮. 现代色谱法及其在药物分析中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:111-117.
- [12] KOMMAREDDY D, BALA K K G, SRINIVASA R, et al. Vapor-liquid equilibria and excess molar volumes of methyl-2-pyrro-lidone with 2-alkoxyethanols [J]. Fluid Phase Equilibrium, 2012(336):52-58.
- [13] 马沛生. 化工热力学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:139-155.
- [14] 王训道,王卉,闫炳利,等. 常压下环己烷-环己酮二元体系气液平衡研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2012,33(2):48-50.
- [15] 刘光启,马连湘,刘杰. 化学工业物性数据手册(有机卷下)[M]. 北京:化学工业出版社,2002:432-519.

Vapor-liquid Equilibrium for 2-Methoxyethanol-Methyl Glycollate under Vacuum

CHEN Wei-hang¹, ZHOU Hui¹, JIANG Yuan-li², ZHOU Bao-hong¹, CHEN Jun-hang¹, ZHANG Hao-qin¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Coal Chemical Industry Group Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The vapor-liquid equilibrium (VLE) data of 2-methoxyethanol-methyl glycollate binary system were measured under the pressure of 50mmHg by using a VLE still, and the obtained data satisfy the thermodynamic consistencies. Then the VLE data were correlated by NRTL, Wilson, UNIQUAC models, and the corresponding binary interaction parameters of these models were obtained. With these models associated with the binary system of VLE data, the average relative deviations of temperature between calculated and experimental values were 0.2215%, 0.2398%, 0.2374% respectively; the average relative deviations of 2-methoxyethanol's vapor mass fraction were 3.7216%, 3.4378%, 3.338% respectively. The simulation results are close to experimental values and these models are suitable to be used for the engineering separation design.

Key words: vapor-liquid equilibrium; 2-methoxyethanol; methyl glycollate; vacuum