

吡啶-水-碳酸钾体系的液-液相平衡研究

许文友^{1,2}, 陈小平², 苗 华², 季 民¹

(1 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300072; 2 烟台大学 化工制造工程重点实验室, 山东 烟台 264005)

摘 要: 将碳酸钾加入到吡啶-水体系中时, 可产生水富集相(水相)和吡啶富集相(吡啶相)。实验测定了吡啶-水-碳酸钾体系在 25 °C 时的液-液相平衡数据。当水相中 $w_{\text{碳酸钾}} \geq 34.55\%$ 时, 产生的吡啶相中含有可以忽略的盐、水相中含有可以忽略的吡啶; 当水相中 $w_{\text{碳酸钾}}$ 为 51.25% 时, 吡啶相中吡啶的含量可达到 90.67%。因此, 用碳酸钾可以有效地分离吡啶-水体系。采用 Pitzer 方程计算水相中水的活度, 用 Wilson、NRTL 或 UNQUAC 方程计算吡啶相中水的活度, 将二者结合对液液相平衡数据进行理论计算。结果表明, 采用 Pitzer 方程与 UNQUAC 方程结合理论计算值与实验值吻合较好, 其平均偏差水相为 0.89%, 吡啶相为 0.92%。

关键词: 吡啶-水-碳酸钾; 液液相平衡; Pitzer 方程; Wilson 方程; NRTL 方程; UNQUAC 方程; 理论计算; 盐析效应

中图分类号: TQ013.1

文献标识码: A

吡啶-水构成恒沸体系, 其恒沸组成为 $w_{\text{吡啶}} = 57.043\%$ ^[1], 给吡啶-水体系的分离带来了很大困难。分离吡啶-水恒沸物体系可借鉴苯作恒沸夹带剂^[2]共沸精馏法生产无水乙醇的工艺过程, 即塔顶得到苯-水恒沸物, 塔釜得到吡啶。苯-水恒沸物中苯含量高达 91.17%, 是水的 10.33 倍。实际生产中为了把水脱净, 苯的加入量是水的 11-13 倍。对含有 43% 水的吡啶-水恒沸物体系采用苯共沸精馏法脱水, 如此大量的水完全靠苯-水恒沸物的形式从塔顶蒸出, 消耗的蒸汽量非常大, 能耗也就非常大, 而且共沸精馏还存在着操作严格、苯可能给吡啶带来污染的缺点, 为此, 需要开辟新方法分离吡啶-水恒沸物体系。采用无机盐分离异丙醇-水^[3]、环己酮-水^[4]、吡啶-水^[5]等体系比传统的共沸精馏法节能 30% 以上, 可以推断采用无机盐分离吡啶-水体系也可达到节能的目

的。目前, 吡啶-水-氯化钾体系的液-液相平衡已有文献报道^[6], 但氯化钾有毒、价贵, 不适合工业应用。本研究采用价廉、无毒的碳酸钾为盐析剂分离吡啶-水体系, 将碳酸钾加入到吡啶-水体系中时, 由于碳酸钾的盐析效应, 使得吡啶-水体系形成的两相中吡啶相中含有少量水和极少量盐, 盐水相中含有极少量的吡啶, 使大部分水在盐水相中脱去, 得到很高的分离因子。本文实测了吡啶-水-碳酸钾体系在 25 °C 时的液液相平衡数据, 将 Pitzer 方程分别与 Wilson、NRTL 或 UNQUAC 方程结合对吡啶-水-盐体系的相平衡数据进行了理论计算。结果表明, 采用 Pitzer 方程与 UNQUAC 方程结合, 理论计算值与实验值吻合较好, 为采用碳酸钾分离吡啶-水体系提供了基础数据和设计依据。

收稿日期: 2006-09-16

基金项目: 山东省资源节约专项计划项目 (2006JY14); 烟台大学大学生科技创新基金项目 (60506)。

作者简介: 许文友 (1963-), 男, 山东蓬莱人, 教授, 博士, 研究方向: 分离工程。

1 实验部分

1.1 实验方法

实验中所用的吡啶、碳酸钾试剂均为分析纯,水为去离子水. 有机物-水-碳酸钾体系液液相平衡数据的测定是在 SHZ型水浴恒温振荡器和磨口试管中进行的. 首先称出一定量的盐放入磨口试管中,加一定量的去离子水,使其溶解后再加入一定量的有机物,然后在水浴恒温振荡器上恒温(25)振荡 3 h,静置 3 h,此时两相浓度不再变化,说明已达到相平衡. 取样分析两相组成,有机物含量采用气相色谱仪分析,盐含量采用称量法和物料衡算得出. 通过验证发现,该分析方法^[7]的精度和重复性均能满足实验要求.

1.2 有机物-水-盐体系液液相平衡数据的测定

按 1.1 的实验方法测定了吡啶-水-碳酸钾体系的液液相平衡数据,在较低的碳酸钾浓度下的相平衡数据见表 1. 由于在较高的碳酸钾浓度下,水相中的有机物未被色谱检出,有机相中的盐采用将定量有机物蒸干后测定,经检测盐含量为

10^{-4} 量级,故较高盐浓度下的有机物-水-盐体系液-液相平衡数据表 2 中水相中无有机物,有机相中无盐. 由表 2 可知,选用碳酸钾可使吡啶-水体系分层后的有机相组成超过其恒沸组成,因此采用碳酸钾分离吡啶-水体系是可行的.

表 1 25 时吡啶-水-碳酸钾体系液-液相平衡数据的实验值(低碳酸钾浓度)

Tab. 1 LLE data in mass fraction for system of pyridine-water- K_2CO_3 at 25 with low concentration of K_2CO_3 %

水 相			吡 啶 相		
w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1
74.14	22.28	3.58	37.70	0.27	62.03
72.41	25.13	2.46	35.44	0.16	64.40
70.73	27.67	1.60	32.78	0.10	67.12
69.33	29.84	0.83	30.63	0.06	69.31
67.12	32.58	0.30	28.87	0.03	71.10
65.45	34.55	0.00	27.19	0.00	72.81

表 2 25 时吡啶-水-碳酸钾体系液-液相平衡数据的实验值与计算值

Tab. 2 LLE data and calculated results in mass fraction for system of pyridine-water- K_2CO_3 at 25 %

实验 序 号	实验值				计算值				计算值				计算值			
	水相		吡啶相		水相		吡啶相		水相		吡啶相		水相		吡啶相	
	w_2	w_3	w_2	w_1	w_2	w_3	w_2	w_1	w_2	w_3	w_2	w_1	w_2	w_3	w_2	w_1
1	63.25	36.75	25.50	74.50	65.67	34.33	22.54	77.46	63.05	36.95	25.71	74.29	65.29	34.71	23.07	76.93
2	62.00	38.00	23.48	75.62	64.04	35.96	21.10	78.90	61.06	38.94	24.43	75.57	63.60	36.40	21.66	78.34
3	60.82	39.18	21.61	78.39	62.45	37.55	19.80	80.20	59.16	40.84	23.24	76.76	61.95	38.05	20.39	79.61
4	59.12	40.88	19.87	80.13	60.89	39.11	18.00	82.00	57.35	42.65	21.57	78.43	60.32	39.68	18.65	81.35
5	57.80	42.20	18.00	82.00	59.12	40.88	16.68	83.32	55.37	44.63	20.30	79.70	58.45	41.55	17.36	82.64
6	56.44	43.56	16.17	83.83	57.28	42.72	15.37	84.63	53.32	46.68	19.02	80.98	56.53	43.47	16.09	83.91
7	54.80	45.20	14.28	85.72	55.27	44.73	13.86	86.14	51.18	48.82	17.51	82.49	54.42	45.58	14.61	85.39
8	53.02	46.98	12.62	87.38	53.38	46.62	12.31	87.69	49.23	50.77	15.90	84.10	52.45	47.55	13.09	86.91
9	50.97	49.03	10.85	89.15	51.26	48.74	10.64	89.36	47.08	52.92	14.10	85.90	50.23	49.77	11.42	88.58
10	48.75	51.25	9.33	90.67	49.26	50.74	8.95	91.05	45.17	54.83	12.21	87.79	48.21	51.79	9.73	90.27
绝对平均偏差					1.17	1.17	1.25	1.25	2.50	2.50	2.20	2.20	0.89	0.89	0.92	0.92

注:绝对平均偏差 $= \sum_{j=1}^N |\omega_{cal} - \omega_{exp}| / N$; —以实验数据为依据采用 Pitzer与 Wilson方程相结合的理论计算值; —以实验数据为依据采用 Pitzer与 NRTL方程相结合的理论计算值; —以实验数据为依据采用 Pitzer与 UNQUAC方程相结合的理论计算值.

2 液-液相平衡数据的计算

2.1 计算依据

相平衡数据表明吡啶-水-盐体系可分为两相,水相和吡啶相.水相为盐水溶液,可用 Pitzer 方程计算;吡啶相为吡啶水溶液,可分别用 Wilson、NRTL 或 UNQUAC 方程计算.

2.2 计算方法

2.2.1 水相 水相用 Pitzer 方程^[7]计算:

$$\begin{cases} I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2, \\ \Phi = - \left| Z_M Z_X \right| A_\Phi \frac{f^5}{1 + 1.2 f^5} + m \frac{2 v_M v_X}{v} [\beta^{(0)} + \beta^{(1)} e^{-2.0 f^5}] + m^2 \frac{2 (v_M v_X)^{3/2}}{v} c + 1, \\ \ln a_2 = - \frac{18 v m}{1000} \Phi. \end{cases}$$

对 K_2CO_3 , 由于 Z_M, Z_X, v_M, v_X 和 v 分别为 1, 2, 2, 1 和 3, 计算公式可简化为:

$$\begin{cases} I = 3m, \\ \Phi = - 2A_\Phi \frac{f^5}{1 + 1.2 f^5} + \frac{4}{3} m [\beta^{(0)} + \beta^{(1)} e^{-2.0 f^5}] + \frac{2^{2.5}}{3} m^2 c + 1, \\ \ln a_2 = - 0.054 m \Phi. \end{cases}$$

式中: K_2CO_3 的 Pitzer 参数: $\beta^{(0)} = 0.1288$, $\beta^{(1)} = 1.433$, $c = 0.0005$ ^[7], $A_\Phi = 0.391(25)$.

2.2.2 吡啶相 由于所计算的体系处于相平衡状态,水在水相及吡啶相中都以纯水为标准态,由两相平衡条件可知,平衡时水在两相中的活度相等,因此只要知道水相中盐的质量摩尔浓度,就可根据 Pitzer 方程计算出水的活度,然后分别用 Wilson^[8]、NRTL^[9]或 UNQUAC^[10]方程计算出吡啶相组成.反之,如果知道了有机相组成,也可计算出水相组成.

Wilson 方程如下:

$$\begin{cases} a_2 = Y_2 x_2, \\ \ln Y_2 = - \ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \right], \\ x_1 + x_2 = 1, \end{cases}$$

$$\text{其中: } \Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left(- \frac{\Delta g_{12}}{RT} \right), \Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left(- \frac{\Delta g_{21}}{RT} \right), V_1^L = 66.30, V_2^L = 18.07^{[10]}.$$

NRTL 方程如下:

$$\begin{cases} a_2 = Y_2 x_2, \\ \ln Y_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \\ x_1 + x_2 = 1, \end{cases}$$

$$\text{其中: } \tau_{12} = \Delta g_{12}/RT, \tau_{21} = \Delta g_{21}/RT, G_{12} = \exp \left(\frac{3}{\alpha_{12} \tau_{12}} \right), G_{21} = \exp \left(\frac{3}{\alpha_{12} \tau_{21}} \right).$$

UNQUAC 方程如下:

$$\begin{cases} a_2 = Y_2 x_2, \\ \ln Y_2 = \ln \frac{v_2}{x_2} + 5 q_2 \ln \frac{s_2}{v_2} + v_1 \left(l_2 - \frac{r_2 l_1}{r_1} \right) - q_2 \ln (s_1 \tau_{12} + s_2) + s_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{s_1 \tau_{12} + s_2} - \frac{\tau_{21}}{s_2 \tau_{21} + s_1} \right), \\ x_1 + x_2 = 1, \end{cases}$$

$$\text{其中: } \tau_{12} = \exp \left(- \frac{\Delta g_{12}}{RT} \right), \tau_{21} = \exp \left(- \frac{\Delta g_{21}}{RT} \right), l_1 = 5 \left(r_1 \frac{3}{q_1} \right) \frac{3}{(r_1 \frac{3}{1})}, l_2 = 5 \left(r_2 \frac{3}{q_2} \right) \frac{3}{(r_2 \frac{3}{1})}, s_1 = q_1 x_1 / (q_1 x_1 + q_2 x_2), s_2 = 1 - s_1, v_1 = r_1 x_1 / (r_1 x_1 + r_2 x_2), v_2 = 1 - v_1, r_2 = 0.92, q_2 = 1.4, r_1 = 2.3144, q_1 = 2.0520^{[11]}.$$

Gmehling J, Onken U, Arlt W^[11]由吡啶-水体系的汽液平衡数据分别采用 Wilson、NRTL 或 UNQUAC 方程回归得到了吡啶-水体系的能量参数,将能量参数通过计算得到了吡啶-水体系 Wilson、NRTL 和 UNQUAC 方程参数,见表 3.

表 3 25 下吡啶-水体系 Wilson 和 NRTL 和 UNQUAC 模型能量参数和方程参数

Tab 3 Energy and equation parameters of Wilson, NRTL and UNQUAC models of pyridine-water system at 25

Wilson			NRTL			UNQUAC		
$\Delta g_{12} = 3046.41$	$\Delta g_{21} = 2888.02$	$\Delta g_{12} = -1694.11$	$\Delta g_{21} = 7140.72$	$\alpha_{12} = 0.47$		$\Delta g_{12} = -857.15$	$\Delta g_{21} = -374.32$	
$\Lambda_{12} = 0.06539$	$\Lambda_{12} = 1.3957$	$\tau_{12} = -0.6834$	$\tau_{21} = 2.8807$	$\alpha_{12} = 0.47$		$\tau_{12} = 1.4131$	$\tau_{21} = 1.1630$	

2.3 理论计算

为了对吡啶-水-碳酸钾体系的实验值与计算值进行比较,分别用计算公式计算了与实验点相同盐水浓度的有机相组成以及实验点相同有机相组成的盐水浓度,计算结果见表 2。由表 2 可看出:采用 Pitzer 方程与 UNQUAC 方程相结合理论计算值与实验值吻合较好,其绝对平均偏差水相为 0.89%,吡啶相为 0.92%。

3 结 论

吡啶-水-碳酸钾构成的三元复杂体系,当水相中盐浓度较高时,采用 Pitzer 方程计算水相中水的活度,用 Wilson、NRTL 或 UNQUAC 方程计算吡啶相中水的活度,将二者结合对液-液相平衡数据进行理论计算。结果表明采用 Pitzer 方程与 UNQUAC 方程相结合理论计算值与实验值吻合较好。当向吡啶-水体系中加入碳酸钾时,有机相中吡啶含量远远超过该二元系的恒沸组成,因此,用碳酸钾来分离吡啶-水恒沸体系是行之有效的。

符号说明:

A_ϕ	德拜-休克尔参数
a_2	水的活度
$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}$	吡啶与水相互作用能量参数 (J/mol)
I	离子强度 (mol/kg)
m	盐的质量摩尔浓度 (mol/kg)
q_1	吡啶的面积参数
q_2	水的面积参数
R	气体常数 [J/(mol·K)]
r_1	吡啶的体积参数
r_2	水的体积参数
s_1	吡啶的面积分数
s_2	水的面积分数
T	绝对温度 (K)
ν	电解质的计量系数
ν_M, ν_X	正、负离子的计量系数
V_1^f	吡啶的摩尔体积 (mL/mol)
V_2^f	水的摩尔体积 (mL/mol)
v_1	吡啶的体积分数
v_2	水的体积分数
ω	质量分数
x_1, x_2	吡啶相中吡啶和水的摩尔分数

Z	离子的电荷数
Z_M, Z_X	正、负离子的电荷数
α_{12}	NRTL 方程的有序参数
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, c$	Pitzer 参数
γ_2	吡啶相中水的活度系数
$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	Wilson 方程参数
τ_{12}, τ_{21}	NRTL 或 UNQUAC 方程参数
Φ	电解质水溶液渗透参数
下角标	1 吡啶 2 水 3 盐

参考文献:

- [1] 穆光照. 实用溶剂手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 347.
- [2] 黄洪, 李小莹, 梅慈云. 三元恒沸精馏生产无水乙醇工艺研究及共轭环的应用 [J]. 化学工程, 2006, 34 (8): 71-74.
- [3] Tang Zhi-gang, Zhou Rong-qi, Duan Zhan-ting. Separation of isopropanol from aqueous solution by salting-out extraction [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76 (3): 757-761.
- [4] 邱学青, 马勇, 杨东杰. 环己酮-水分离新方法的研究 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 1998, 26 (1): 65-70.
- [5] 田庆来, 谢全安. 加盐萃取分离吡啶水混合物 [J]. 河北化工, 2002, 25 (2): 44-46.
- [6] 许文友, 袁希钢. 吡啶-水-氟化钾体系液-液相平衡的研究 [J]. 天津大学学报, 2004, 37 (8): 667-669.
- [7] Xu Wen-you, Yuan Xi-gang. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibrium data for ethanol-water-KF and ethanol-water-K₂CO₃ systems [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2 (3): 209-213.
- [8] 张秋荣, 许前会. 吗啉-异丙醇二元体系的汽液平衡数据测定及关联 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2005, 30 (3): 73-75.
- [9] 史奇冰, 郑逢春, 李春喜. 用 NRTL 方程计算含离子液体体系的汽液平衡 [J]. 化工学报, 2005, 56 (5): 751-756.
- [10] 焦巍, 项曙光, 韩方煜. 醋酸-水二元体系常压汽液平衡数据的推算与关联 [J]. 青岛科技大学学报, 2005, 26 (3): 223-227.
- [11] Gmehling J, Onken U, Arlt W. Vapor-liquid Equilibrium Data Collection (Aqueous-Organic Systems) [M]. Frankfurt: DECHEMA Press, 1981: 362-371.

Study on Liquid-Liquid Equilibrium for Pyridine-Water- K_2CO_3 System

XU Wen-you^{1,2}, CHEN Xiao-ping², MAO Hua², Ji Min¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Key Laboratory of Chemical Manufacture Engineering, Yantai University, Yantai, 264005, China)

Abstract: K_2CO_3 is added into the pyridine-water system and two phases are formed: water-rich phase (water phase) and pyridine-rich phase (pyridine phase). The liquid-liquid equilibrium (LLE) data for pyridine-water- K_2CO_3 system are measured at 25 °C and show that pyridine phase contains negligible salt and water phase contains negligible pyridine when the concentrations of K_2CO_3 in the water phase are equal to or higher than 34.55%. The pyridine concentrations in pyridine phase could reach 90.67% when the concentration of K_2CO_3 in the water phase is 51.25%. Thus water could be separated efficiently from pyridine-water by adding K_2CO_3 into the system. A theoretical calculation of LLE data is calculated by using the Pitzer theory to get water activity in the water phase, and by the models, such as the Wilson, NRTL or the UNIQUAC for the pyridine phase. The experimental data are found in good agreement with the calculated results by using Pitzer theory and UNIQUAC equation, the absolute mean deviations between the experimental data and the calculated results are 0.89% in water phase and 0.92% in pyridine phase, respectively.

Key words: pyridine-water- K_2CO_3 ; liquid-liquid equilibrium; Pitzer equation; Wilson equation; NRTL equation; UNIQUAC equation; theoretical calculation; salting-out effect

(责任编辑 周雪莹)