

乙二胺-硅烷偶联剂 KH792 汽液相平衡研究

赵贵琰^{1a}, 田永畅^{1a}, 张雨^{1a}, 邱小魁², 孙佳丽², 许立信^{1b}

(1. 安徽工业大学 a. 工程研究院; b. 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 安徽硅宝有机硅新材料有限公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 为给精馏工艺分离乙二胺(EDA)-硅烷偶联剂 N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(KH792)体系提供基础数据, 采用 Rose 汽液平衡釜测定 3~12 kPa 范围内硅烷偶联剂 KH792 的饱和蒸气压和 8 kPa 下 EDA-KH792 的汽液平衡数据, 采用 Herington 面积积分法检验所测数据的可靠性, 在此基础上采用 NRTL 和 Wilson 活度系数模型对实验数据进行关联模拟。结果表明: NRTL 和 Wilson 模型关联 EDA-KH792 体系的气相组成平均偏差分别为 0.005 5, 0.007 9, 平衡温度平均偏差分别为 0.897 1, 1.163 1 K, 两模型关联数据的偏差均较小, 关联精确均较高, 均可用于该体系的汽液平衡计算; 但 NRTL 模型关联数据的偏差更小、精度更高, 更适合该体系的汽液平衡计算。

关键词: 汽液相平衡; KH792; 乙二胺; 关联

中图分类号: TQ 013.1 文献标志码: A doi: 10.12415/j.issn.1671-7872.23105



A Study of Vapor-Liquid Equilibrium of EDA-Silane Coupling Agent KH792

ZHAO Guiyan^{1a}, TIAN Yongchang^{1a}, ZHANG Yu^{1a}, QIU Xiaokui², SUN Jiali², XU Lixin^{1b}

(1. a. Engineering Search Institute; b. School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China; 2. GBXF Silicones Co., Ltd, Maanshan 243000, China)

Abstract: In order to provide basic data for study of the separation of ethylenediamine (EDA)-silane coupling agent N-β- (Aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxysilane (KH792) mixture by distillation process, the saturated vapor pressure of silane coupling agent KH792 at 3-12 kPa and the vapor-liquid equilibria (VLE) data of binary system of EDA-KH792 at 8 kPa were determined using Rose vapor-liquid equilibrium reactor, respectively. The reliability of the measured data was verified by Herington area integral method. On this basis, NRTL and Wilson activity coefficient models were used to correlate and simulate the experimental data. The results show that the average deviation of vapor phase composition in EDA-KH792 system associated with NRTL and Wilson models is 0.005 5 and 0.007 9, respectively. The average deviation of equilibrium temperature is 0.897 1 and 1.163 1 K, respectively. The deviation of the correlation data between the two models is small, and the accuracy of the correlation is high, which can be used for the calculation of vapor-liquid equilibrium in this system. However, NRTL model has a smaller deviation and higher accuracy in data association, making it more suitable for vapor-liquid equilibrium calculations in this system.

收稿日期: 2023-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(22108238, U22A20408); 安徽省自然科学基金青年基金项目(190805QB68); 安徽省科技重大专项(201903a05020055); 中国博士后面上项目(2019M662060)

作者简介: 赵贵琰(1998—), 男, 安徽六安人, 硕士生, 主要研究方向为化工过程模拟。

通信作者: 许立信(1971—), 男, 安徽宿州人, 博士, 教授, 主要研究方向为工业催化和化工过程开发。

引文格式: 赵贵琰, 田永畅, 张雨, 等. 乙二胺-硅烷偶联剂 KH792 汽液相平衡研究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2024, 41(2): 158-164.

Keywords: vapor-liquid equilibrium; KH792; ethylenediamine (EDA); correlation

N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷, 淡黄色透明液体, 商业牌号为 KH792, 是 1 种重要的双氨基型硅烷偶联剂。KH792 的用途十分广泛, 除可用于玻璃纤维的表面处理, 改善玻璃纤维和树脂的黏合性能^[1]外, 还可用于橡胶^[2]、涂料^[3]等领域。目前国内企业多采用间歇精馏对含 KH792 和 EDA 的蒸馏原料进行分离精制, 间歇精馏存在生产规模小、自动化程度低的问题。为满足市场需求, 特别是节能降耗的行业趋势, 急需把间歇蒸馏进行连续化改造。

分离是化工厂举足轻重的一环, 承担着目标产物从混合物中分离和精制的重要责任, 设备投资和能耗几乎占据全场的 50%~60%; 相平衡是分离的依据, 可以说没有汽液平衡数据就没有精馏塔的设计。目前, EDA-水^[4]、(3-氯丙基)三甲氧基硅烷-硅烷偶联剂 KH570 及 DMF-硅烷偶联剂 KH570^[5]等体系的汽液相平衡相关的研究均有报道, 但 EDA-KH792 二元体系汽液相平衡方面的研究未见报道。针对上述问题, 采用 Rose 汽液平衡釜测定 3~12 kPa 范围内 KH792 的饱和蒸气压和 8 kPa 下 EDA-KH792 的汽液相平衡数据, 并采用 Herington 面积积分法^[6]对上述二元体系进行热力学一致性检验, 使用 NRTL 和 Wilson 模型对实验数据进行关联, 为间歇转连续工艺过程设计和流程模拟计算提供基础物性数据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用试剂为乙二胺 (EDA)、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷 (KH792) 及 2, 6-二叔丁基对甲酚, 其规格与供应商如表 1。

表 1 实验试剂

Tab. 1 Experimental reagent

名称	规格	供应商
N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷	AR	安徽硅宝有机硅新材料有限公司
乙二胺	AR	安徽硅宝有机硅新材料有限公司
2,6-二叔丁基对甲酚	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

1.2 实验仪器

采用 Rose 汽液平衡釜测定 EDA-KH792 二元体系的汽液平衡数据, 平衡釜的结构如图 1。通过真空泵及汽液平衡装置共同配合调节系统内部的压

力, 通过变压器控制加热棒的加热功率调节加热。实验所用仪器与装置型号如表 2。



图 1 Rose 汽液平衡釜结构

Fig. 1 Structure of Rose vapor-liquid equilibrium kettle

表 2 实验仪器与装置

Tab. 2 Experimental instruments and devices

名称	型号	生产厂家
汽液平衡装置	M-PHF-03	天津迈瑞博科研设备研发有限公司
万分之一天平	JE703CE	梅特勒-托利多有限公司
旋片式真空泵	2XZ-4	上海万经泵业制造有限公司
压力传感器	XF3804	合肥博通电子技术有限责任公司
二级标准温度计	WBG-0-2	衡水精创仪器仪表有限公司
气相色谱仪	GC99	杭州浩海科学仪器有限公司

1.3 温度计的校正

采用二级标准温度计测量 EDA-KH792 体系汽液相平衡的温度, 测量前需对温度计进行露点校正和露径校正。露径校正的公式如下

$$\Delta t = \frac{kh}{1+kh}(t_{\text{测}} - t_{\text{环}}) \quad (1)$$

式中: $\Delta t = t_{\text{实}} - t_{\text{测}}$, 为读数校正值; $t_{\text{实}}$ 为温度的准确值; $t_{\text{测}}$ 为温度计的读数; $t_{\text{环}}$ 为露出待测体系外水银柱的有效温度; h 为露出待测体系外部的的水银柱长度, 即露径高度, 以温度差值表示; k 为水银对于玻璃的膨胀系数, 使用摄氏温度时, $k=0.00016$, 式 (1) 中 $kh \ll 1$, 则

$$\Delta t \approx kh(t_{\text{测}} - t_{\text{环}}) \quad (2)$$

1.4 实验装置的可靠性验证

测定体系汽液相平衡数据前,通过热力学性质已知的物质对 Rose 汽液平衡釜进行可靠性的验证。采用 Rose 汽液平衡釜测定纯水在不同压力下的沸点,其测量值与文献 [7] 中的结果如表 3。

表 3 不同压强下水沸点的实验值与文献值

Tab. 3 Experimental and literature values of boiling point of water at different pressures

压强/kPa	测量值/°C	文献值/°C	相对误差/%
6.4	37.50	37.38	0.32
9.2	44.02	44.19	0.38
13.1	51.33	51.29	0.08
19.5	59.24	59.42	0.30

由表 3 可看出:不同压强下水沸点的文献测量值与采用 Rose 汽液平衡釜测定实验值的相对误差均较小,验证了该装置的可靠性。

1.5 实验过程

在汽液平衡釜中加入配置的 EDA/KH792 溶液 40 mL,打开真空泵并调节装置阀门开度使系统压力稳定在 8 kPa,在平衡釜的测温套管注入适量的丙三醇后插入二级标准温度计。先向冷凝管内通入水,再打开加热开关,调节加热电阻电压使釜内溶液逐

渐沸腾,待稳定后每隔 3 min 记录 1 次温度计度数,连续 3 次相差不大后,记录此时的系统压力与温度,记录完毕更换下一组不同配比的 EDA/KH792 溶液 40 mL。使用取样器抽取汽液两相的样品 3 份并配成待测溶液,对 3 份样品进行气相色谱分析,取平均值以减少实验误差。

1.6 校正因子

采用气相色谱检测方法测定汽液相平衡数据,各组分的质量分数与其峰面积成正比,定量分析时需对组分的峰面积进行校正。常用的峰面积校正方法有归一法、内标法和外标法^[8-10],文中采用归一法校正峰面积,归一法定量计算公式如式(3)。

$$w_i = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \quad (3)$$

式中: w_i 为组分 i 的质量分数; f_i 为组分 i 的校正因子; A_i 为组分 i 的峰面积。质量校正因子 f_m 的计算公式如下

$$f_m = \frac{A_s m_i}{A_i m_s} \quad (4)$$

式中: A_s 为标准物的峰面积; m 为组分的质量。EDA 和 KH792 相对质量校正因子的测定结果如表 4,其拟合曲线如图 2。

表 4 EDA 和 KH792 的相对校准因子测定结果

Tab. 4 Determination results of relative calibration factors for EDA and KH792

$m(\text{KH792})/\text{g}$	$m(\text{EDA})/\text{g}$	$A(\text{KH792})/(\text{pA}\cdot\text{s})$	$A(\text{EDA})/(\text{pA}\cdot\text{s})$	KH792校正因子	EDA相对质量校正因子
0.222 8	0.352 1	48 854	82 142	1	0.938 5
0.442 9	0.600 6	57 053	82 816	1	0.936 1
0.599 9	0.471 9	74 185	62 999	1	0.930 4
0.503 7	0.288 6	80 937	50 329	1	0.921 5
0.381 4	0.097 2	108 509	30 351	1	0.911 3
0.854 1	0.185 2	120 312	28 813	1	0.911 0

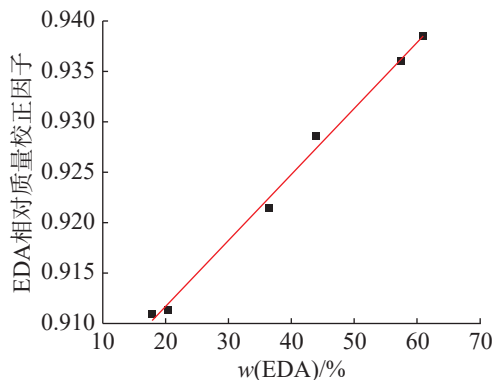


图 2 相对校正因子拟合曲线

Fig. 2 Fitting curve of relative correction factor

以 KH792 为标准物,假设 KH792 的相对质量校正因子为 1,则可通过式(4)计算出 EDA 的相对

校正因子。由表 4 和图 2 可知:在实验测定的 6 组数据中,EDA 相对质量校正因子与质量分数基本保持线性关系。图中实线为添加的趋势线,趋势线方程 $y = 6.4979 \times 10^{-4}x + 0.8988$ ($R^2 = 0.998$),线性拟合程度较高,该趋势线可作为相对校正因子曲线使用。

2 结果与分析

2.1 KH792 饱和蒸气压及 Antoine 方程

根据实验测定的 KH792 在 3~12 kPa 范围内的饱和蒸气压 p^s ,以 p^s 的对数为纵坐标,对应的温度 t 为横坐标作图,结果如图 3。回归出的 KH792 Antoine 方程系数如表 5,表中 A , B 和 C 为 Antoine 方程的物性常数。

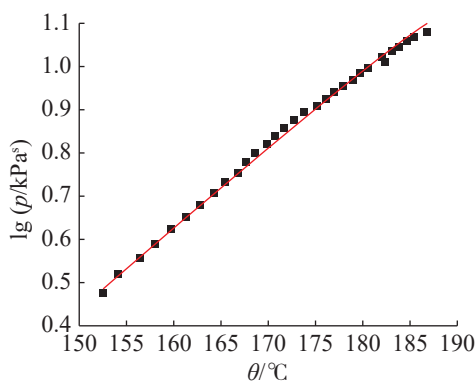
图3 KH792 的 $\lg p^s-\theta$ 曲线Fig. 3 Curve of $\lg p^s-\theta$ of KH792

表 5 EDA 和 KH792 的 Antoine 方程系数

Tab. 5 Antoine equation coefficients of EDA and KH792

组分	A	B	C
EDA	6.80	1 622.9	221.9
KH792	7.43	2 450.8	200.6

2.2 EDA-KH792 体系的汽液平衡数据

8 kPa 下, EDA-KH792 体系的汽液平衡数据及相关活度系数见表 6。

表 6 EDA-KH792 体系在 8 kPa 下的汽液平衡实验数据

Tab. 6 Experimental data of vapor-liquid equilibrium for EDA-KH792 system at 8 kPa

T_{exp}/K	$w_{1,\text{exp}}$	$w'_{1,\text{exp}}$	γ_1	$w_{2,\text{exp}}$	$w'_{2,\text{exp}}/\times 10^{-2}$	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
328.29	0.962 5	0.999 7	1.009 3	0.037 5	0.033 2	2.698 6	-0.983 4
329.11	0.852 6	0.999 2	1.038 5	0.147 4	0.081 2	2.425 6	-0.848 3
329.56	0.759 8	0.998 8	1.125 6	0.240 2	0.125 3	2.158 7	-0.651 2
330.78	0.685 2	0.998 5	1.263 5	0.314 8	0.152 8	1.957 4	-0.437 7
331.60	0.523 5	0.998 1	1.499 2	0.476 5	0.194 6	1.915 8	-0.133 7
333.02	0.452 6	0.997 5	1.732 8	0.547 4	0.257 8	1.887 4	-0.082 1
337.04	0.323 1	0.995 2	1.895 8	0.676 9	0.483 9	1.825 7	0.037 7
340.73	0.277 2	0.993 1	2.157 8	0.722 8	0.692 8	1.775 8	0.194 8
364.00	0.085 8	0.964 2	2.378 8	0.914 2	3.584 5	1.735 4	0.315 4
397.89	0.019 0	0.699 6	2.261 8	0.981 0	30.044 4	1.524 6	0.394 4
415.46	0.006 8	0.453 1	2.415 8	0.993 2	54.692 6	1.358 7	0.575 5
438.62	0.000 9	0.127 5	2.547 8	0.999 1	87.253 7	1.284 5	0.684 9
442.71	0.000 5	0.068 5	2.587 4	0.999 5	93.152 4	1.158 0	0.804 0

在等压条件下, 用 Gibbs-Duhem 方程检验实验得到的汽液相平衡数据是否合理, 可采用如下方程进行热力学一致性。

$$w_1 d\ln \gamma_1 + w_2 d\ln \gamma_2 = -\frac{H^E}{RT^2} dT \quad (8)$$

若为恒温恒压条件, 则多元溶液的 Gibbs-Duhem 方程为

γ_1 和 γ_2 分别为 EDA 和 KH792 的活度系数, $w_{1,\text{exp}}$ 和 $w'_{1,\text{exp}}$ 分别为实验体系平衡时 EDA 在液相和气相中的质量分数, $w_{2,\text{exp}}$ 和 $w'_{2,\text{exp}}$ 分别为实验体系平衡时 KH792 在液相和气相中的质量分数。

活度系数可由式 (5) 计算得到

$$pw'_i = p_i^s w_i \gamma_i \quad (5)$$

式中: p 为相平衡时的压强; w_i , w'_i 为体系平衡时组分 i 在液相和气相中的质量分数; p_i^s 为纯物质 i 在相平衡温度下的饱和蒸气压, 可由 Antoine 方程 (6) 计算得到。

$$\lg p_i^s = A - \frac{B}{C+T} \quad (6)$$

2.3 EDA-KH792 体系汽液平衡数据的热力学一致性检验

实验测定的二元系统为完整的 (T, p, w_i, w'_i) 数据, 使用前需采用 Gibbs-Duhem 方程进行热力学一致性检验。对于二元系统, 对应的 Gibbs-Duhem 方程的形式为

$$w_1 d\ln \gamma_1 + w_2 d\ln \gamma_2 = -\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dp \quad (7)$$

式中: R 为通常气体常数; H 为超额焓; V 为超额体积。

$$\sum_i^N w_i d\ln \gamma_i = 0 \quad (9)$$

用 Gibbs-Duhem 方程来判断汽液平衡数据是否可靠, 原则上可用式 (9), 不过导数式涉及到斜率不易准确测量, 直接使用有一定的难度。Herington 提出了积分法, 该方法计算量较少、可靠性较高, 目前仍有许多学者选择采用积分法计算实验数据的可

靠^[11-16]。Herington 将 $w_1 \rightarrow 0$ 积分到 $w_1 \rightarrow 1$,

$$\int_{w_1=0}^{w_1=1} w_1 d \ln \gamma_1 + \int_{w_1=0}^{w_1=1} w_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (10)$$

再根据微积分原理, $d(w w') = w d w' + w' d w$, 可得到

$$d(w_i \ln \gamma_i) = w_i d \ln \gamma_i + \ln \gamma_i d w_i \quad (11)$$

$$w_i d \ln \gamma_i = d(w_i \ln \gamma_i) - \ln \gamma_i d w_i \quad (12)$$

则

$$\int_{w_1=0}^{w_1=1} d(w_1 \ln \gamma_1) - \int_{w_1=0}^{w_1=1} \ln \gamma_1 d w_1 + \int_{w_1=0}^{w_1=1} (d w_2 \ln \gamma_2) - \int_{w_1=0}^{w_1=1} \ln \gamma_2 d w_2 = 0 \quad (13)$$

积分后, 第一项

$$w_1 \ln \gamma_1 \Big|_{w_1=0}^{w_1=1, \gamma_1=1} = 0 \quad (14)$$

第三项

$$w_2 \ln \gamma_2 \Big|_{w_1=0, w_2=1, \gamma_2=1}^{w_1=1, w_2=0} = 0 \quad (15)$$

整理后可得到

$$\int_{w_1=0}^{w_1=1} \ln \gamma_1 d w_1 + \int_{w_1=0}^{w_1=1} \ln \gamma_2 d w_2 = 0 \quad (16)$$

$$\int_{w_1=0}^{w_1=1} (\ln \gamma_1 d w_1) - \int_{w_1=0}^{w_1=1} (\ln \gamma_2 d w_1) = 0 \quad (17)$$

$$\int_{w_1=0}^{w_1=1} (\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2) d w_1 = 0 \quad (18)$$

$$\int_{w_1=0}^{w_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} d w_1 = 0 \quad (19)$$

以 $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ 为纵坐标, w_1 为横坐标作图, 结果如图 4。

图 4 中 w_1 在 $[0,1]$ 范围内的积分面积就是积分值, 实际上, 图中曲线与横纵坐标包含面积的代数和应等于零, 即横坐标以上的面积应等于横坐标以下的面积。

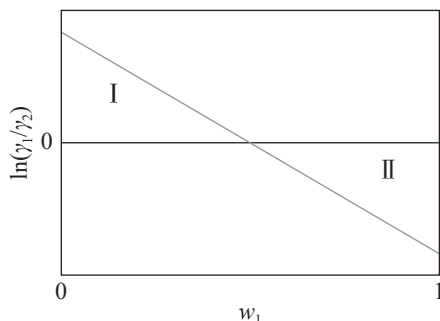


图4 $\ln \gamma_1/\gamma_2$ 与 w_1 的关系曲线

Fig. 4 Relationship curve of $\ln \gamma_1/\gamma_2$ with w_1

实验数据难免存在误差, 故在实际运算检验中允许一定的误差, 允许误差定义为

$$D = \left| \frac{S_I - S_{II}}{S_I + S_{II}} \right| \times 100 \quad (20)$$

在等压情况下, 对式 (11) 进行二元系展开, 则

$$w_1 d \ln \gamma_1 + w_2 d \ln \gamma_2 = - \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (21)$$

将 $x_1 \rightarrow 0$ 积分到 $x_1 \rightarrow 1$, 得

$$\int_{w_1=0}^{w_1=1} \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} d w_1 \right) = - \int_{w_1=0}^{w_1=1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (22)$$

式 (22) 中右边的项对极性-非极性、极性-极性体系不可忽视, 但混合热随组成变化的数据一般不具备, 其积分值实际很难确定。对于恒压汽液相平衡, Herington 推荐使用半经验法^[17] 进行热力学一致性进行检验。

$$J = \frac{150 (T_{\max} - T_{\min})}{T_{\min}} \quad (23)$$

式中: T_{\min} 为系统的最低沸点; T_{\max} 为系统的最高沸点; 150 为经验常数。

判断依据: 如果实验测定的数据符合热力学一致性^[18], 那么 $D < J$; 如果 $D > J$ 但 $D - J < 10$, 仍可认为实验数据具有一定的可靠性。表 7 中 S_I 为 EDA-KH792 体系 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 曲线在横坐标上方的面积; S_{II} 为 EDA-KH792 体系 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 曲线在横坐标下方的面积。根据式 (20), (23) 可计算出 D 与 J , 结果如表 7。由表 7 可知: $D < J$, 说明实验数据均可通过热力学一致性检验, 具有一定的可靠性。

表 7 平衡数据热力学一致性检验结果

Tab. 7 Thermodynamic consistency test results of equilibrium data

S_I	S_{II}	D	J
0.087 8	0.264 7	50.592 1	55.226 8

3 实验数据的关联

采用 Aspen Plus 软件将实验测定的二元体系汽液平衡数据, 分别使用 NRTL 和 Wilson 活度系数模型^[19-20] 进行模拟关联, 得到的模拟结果如表 8。 T_{exp} 为实验测定的温度, T_{est} 为模拟的温度。实验测定与模拟结果偏差计算公式如下:

$$\sigma_{w'_i} = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (w'_{i,\text{exp}} - w'_{i,\text{est}})^2 \right]^{0.5} \quad (24)$$

$$\sigma_T = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_{\text{exp}} - T_{\text{est}})^2 \right]^{0.5} \quad (25)$$

式中: $\sigma_{w'_i}$ 为平均汽相组成偏差; σ_T 为平衡平均温度偏差。通过式 (24), (25) 可得: NRTL 和 Wilson 活度系数模型下的气相组成偏差分别为 0.005 5, 0.007 9; 平均温度偏差分别为 0.897 1, 1.163 1 K。

表 8 8 kPa 下 EDA-KH792 体系的实验与模拟计算结果

Tab. 8 Experimental and simulation results of EDA-KH792 system at 8 kPa

T_{exp}/K	$w_{1,\text{exp}}$	$w'_{1,\text{exp}}$	NRTL模型		Wilson模型	
			T_{est}/K	$w'_{1,\text{est}}$	T_{est}/K	$w'_{1,\text{est}}$
327.83	1	1	327.87	1	327.87	1
328.29	0.962 5	0.999 7	328.32	0.999 8	328.35	0.999 8
329.11	0.852 6	0.999 2	329.13	0.999 4	329.20	0.999 4
329.56	0.759 8	0.998 8	329.63	0.999 0	329.69	0.999 1
330.78	0.685 2	0.998 5	330.80	0.998 8	330.99	0.999 0
331.60	0.523 5	0.998 1	331.88	0.998 4	331.97	0.998 5
333.02	0.452 6	0.997 5	333.59	0.998 2	333.54	0.998 2
337.04	0.323 1	0.995 2	337.59	0.996 7	338.02	0.997 2
340.73	0.277 2	0.993 1	342.53	0.996 4	342.06	0.996 5
364.00	0.085 8	0.964 2	366.52	0.966 7	367.16	0.971 3
397.89	0.019 0	0.699 6	399.15	0.708 2	400.27	0.711 2
415.46	0.006 8	0.453 1	415.50	0.457 7	415.56	0.461 8
438.62	0.000 9	0.127 5	439.16	0.140 2	439.22	0.142 0
442.71	0.000 5	0.068 5	443.01	0.081 7	443.04	0.089 6
448.53	0	0	448.58	0	448.58	0

NRTL 模型对应的偏差均比 Wilson 模型小, 说明 NRTL 模型对 EDA-KH792 体系的关联结果偏差更小, 即误差更小, NRTL 模型更适合用于关联 EDA-KH792 体系。

4 结论

汽液相平衡数据是化学工业发展新产品、开发新工艺、减少能耗等环节的重要数据之一, 以 EDA-KH792 二元体系为研究对象, 对该二元体系在 8 kPa 压力下的汽液平衡数据进行测定关联, 得到如下主要结论:

1) 在 8 kPa 下, 使用 Rose 汽液平衡釜测定 EDA-KH792 体系的汽液平衡数据, 选用 Herington 积分法对实验测定的汽液平衡数据的可靠性进行验证, 计算结果显示 $D-J < 10$, 表明实验数据可靠并满足热力学的一致性要求。

2) 采用 NRTL 和 Wilson 活度系数模型关联实验数据的结果与实验数据均有较好的一致性, 吻合度较高。2 种模型对 EDA-KH792 体系的关联结果整体相差不大, 平衡温度最大平均偏差为 1.163 1 K, 气相组成最大平均偏差为 0.007 9, 关联精确较高, 可用于后续的工艺设计, 但 NRTL 模型对 EDA-KH792 体系的关联结果稍优于 Wilson 模型。

参考文献:

- [1] 孙佳丽, 杨琴, 邱小魁, 等. 硅烷偶联剂在玻纤复合材料中的应用及发展[J]. 有机硅材料, 2022, 36(4):55-59.
- [2] WENZONG X, YI Z, LIANGJIE F, et al. Improvement the flame retardancy, thermal conductivity and mechanical properties of silicone rubber via silane coupling agent modified CNTs- β -FeOOH[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(12):1-13.
- [3] MENGTING Z, JIANXIONG L, PING L, et al. Construction of high-efficiency fixing structure of waterborne paint on silicate-modified poplar surfaces by bridging with silane coupling agents[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 167:1-10.
- [4] 刘岳, 赵贵琰, 张雨, 等. 30 kPa 下乙二胺-水体系汽液相平衡数据的测定及关联[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2023, 40(4):422-428.
- [5] 徐蒙. 硅烷偶联剂 KH570 连续精馏模拟[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020:10-32.
- [6] GUO C, TANG Y, WAN J, et al. Isobaric vapour-liquid equilibrium for binary system of cyclohexanol + cyclohexylbenzene at 5, 10, 15, 20 and 25 kPa[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2020, 144:1-8.
- [7] 冯新, 宣爱国, 周彩荣. 化工热力学[M]. 北京: 化学工业

- 出版社, 2018:321-333.
- [8] 王莹, 刘卫国, 赵冰, 等. 气相色谱面积归一法测定无水肼组分含量[J]. *化学分析计量*, 2016, 25(1):34-37.
- [9] 陈程, 叶达峰, 叶淇, 等. 气相色谱内标法测定工业原料中2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(4):48-51.
- [10] 陆溶艳, 陈伟洁, 陀扬阳, 等. 气相色谱法中内标法和外标法检测甲醇的对比分析[J]. *质量安全与检验检测*, 2021, 31(2):77-79.
- [11] 宋卓栋, 张作毅, 潘学龙, 等. 聚甲醛二甲醚体系汽液平衡数据的测定与关联[J]. *化工学报*, 2020, 71(S1):1-6.
- [12] 周峰, 陈长旭, 许春建. 乙酸异戊酯+异戊醇和乙酸异戊酯+正己醇体系汽液平衡[J]. *化工学报*, 2017, 68(2): 560-566.
- [13] WISNIAK J, ORTEGA J, FERNANDEZ L. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 105:385-395.
- [14] ZHONG Y, WU Y, ZHU J, et al. Thermodynamics in separation for the ternary system 1, 2-ethanediol+ 1, 2-propanediol+ 2, 3-butanediol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(30): 12143-12148.
- [15] 谈金辉, 徐菊美, 施云海. 常压下乙醇-水-醋酸钾系统汽液平衡数据的测定与关联[J]. *化工学报*, 2020, 71(8): 3444-3451.
- [16] PAN J, LI X, ZHANG W, et al. Isobaric vapour-liquid equilibrium for binary systems of ethyl iodide with ethanol, propionic acid and ethyl propionate at 101.3 kPa[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 132:23-28.
- [17] YANG J, PAN X, ZHENG F, et al. Vapor-liquid equilibrium of three binary systems for acetone, diethylamine and N-methyl pyrrolidone at atmospheric pressure[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 274:278-284.
- [18] 马磊, 任姗, 刘迁. 低压下间苯二甲胺-苯胺体系汽液平衡的测定及关联[J]. *山东化工*, 2020, 49(13):84-87.
- [19] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14(1):135-144.
- [20] ASHASSI-SORKHABI H, KAZEMPOUR A. Comparative evaluation of six electrolyte local composition activity coefficient models applied to binary aqueous solutions of ionic liquids[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2017, 46(7):1490-1500.

责任编辑:何莉