

兩成分系恆沸混合物的探討

陳健台 曾堉

國立宜蘭技術學院化工系

摘要

利用不同的熱力學模式，預測出兩成分系在無限稀釋下的平衡常數， K^∞ 值，判斷出是否會形成高溫或低溫恆沸混合物，再利用無限稀釋下的活性係數， γ^∞ 來預測該低溫恆沸混合物是否會形成均勻相或非均相。本研究對於不含水的兩成分系的判斷，相當準確

關鍵詞：平衡常數、活性係數、恆沸混合物、非均勻相

Study of Azeotropes in Binary Liquid Mixtures

Chein-Tai Chen and Yu-Tseng

Department of Chemical Engineering, National I-Lan Institute of
Technology

Abstract

Infinite-dilution equilibrium constants, K^∞ , and infinite-dilution activity coefficients, γ^∞ were obtained and presented for various binary liquid mixtures. We established a set of rules to predict a minimum boiling azeotrope or a maximum boiling azeotrope in binary liquid system by using K^∞ and γ^∞ . Results were shown good as compared to published literatures, especially for non-water containing binary liquid mixtures.

Key Words: azeotropes, equilibrium constants, activity coefficients

一、前言

在一個兩成分系的混合物(binary systems)中,有些混合物的溶液會偏離了理想溶液,而呈現出恆沸混合物(azeotropes)。換言之,就是混合物在某溫度或壓力下,其蒸氣和液體的平衡組成相同,在此情況下,就不能用簡單的蒸餾方法,將其完全分離至高濃度。

通常在兩成分系中的恆沸混合物具有四種不同的形態:

- (一)、均勻相中,有所謂的高溫恆沸混合物(temperature-maximum azeotrope),例如 water-formic acid system。
 - (二)、均勻相中,有所謂的低溫恆沸混合物(temperature-minimum azeotrope),例如 water-ethanol system。
 - (三)、非均勻相中(heterogeneous),有所謂的會形成兩層互不溶的恆沸混合物(heterogeneous azeotrope),例如 water-N-butanol system。
 - (四)、另外還有較少見的高溫-低溫共存的(極)double azeotrope),例如 hexafluorobenzene-benzene system。
- 本研究將利用 UNIFAC 的熱力學模式,求出兩成分系在無限稀釋的狀態下的平衡常數 K 值,和液體的活性係數(liquid activity coefficients)。由上述所得的結果,來判斷兩成分系是否會形成共沸混合物,以及形成何種共沸混合物,並與所發表的文獻作一個比較。

二、說明

兩成分系的混合物溶液,所以會發生恆沸的現象,是因為該混合物偏離了拉午爾定律(Raoult's law)的所謂理想溶液。有些是正偏差,有些是負偏差。在恆沸時蒸氣和液體的組成相同,平衡常數 K 值因此是 1,而使得兩成分系的溶液,不可能再進一步的分離成高純度的化合物。若兩成分系的恆沸混合物,彼此可以相互溶解,則可形成高溫恆沸混合物,或低溫恆沸混合物。反之,若彼此不互溶,則形成了兩層不互溶的液相,而變成非均勻相的恆沸混合物。

兩成分系的恆沸混合物可分為四種型態。圖 1, 2, 3, 4, 分別劃出其蒸氣和液體的平衡圖,並和不會形成恆沸混合物的圖 5, 作一個比較。其中,低溫恆沸混合物最為常見,在蒸餾中,恆沸的組成是蒸餾塔頂的產品。反之,較少見的高溫恆沸混合物的恆沸組成是蒸餾塔底的产品。至於非均勻相的恆沸混合物,大都是由於低溫恆沸混合物形成了互不相溶的兩層液相而造成的。在蒸氣和液相的(x,y)平衡圖中(圖 3,b),可以從有部份的曲線呈現出水平的線中判斷出來。此部份即代表了不互溶的區域(immiscible region)。

在計算氣-液相平衡中的散逸係數(fugacity),常用的模式有兩種:一為狀態方程式(equation of state),另一為液態活性係數(liquid activity coefficient)模式。其中後者對於非理想的氣-液相的平衡估算較準確。但是要預估氣-液相平衡,必須要知道兩成份相交參數 BIP,(binary interaction parameters),通常 BIP 是由已知實驗的數據利用回歸(regression)的方式求得。常用的液態活性係數模式有 Wilson, NRTL, UNIQUAC, 和 UNIFAC(1)。其中前面三種模式必須要有 BIP。只有 UNIFAC 不需要,原因是 UNIFAC 是利用化學構造的資料來預估,隨著研究者不斷的改進,UNIFAC 的準確度越來越好(2)。總之在一些兩成分系中,如果缺乏實驗的資料,而無法得到 BIP 時,在此情況下,UNIFAC 模式是唯一的選擇。所以本研究,就先以 Wilson, NRTL, UNIQUAC 和 UNIFAC 四種模式來求在無限稀釋的狀態下其氣液相的平衡常數,和液態活性係數。但是若兩成分系會形成不均勻相時,Wilson 模式就不可採用。若資料庫中缺乏 BIP 的資料,則用 UNIFAC 模式的計算結果來判斷。所有的計算是藉著電腦模擬器 Chemcad 得到的結果。

低溫恆沸混合物的活性係數大於 1,反之高溫恆沸混合物的活性係數小於 1。而形成不均勻相中恆沸混合物因為大都是由於低溫恆沸混合物彼此不互溶而形成兩層液相,所以活性係數也大於 1。利用無限稀釋來判斷是否會形成恆沸混合物的一般準則,是利用兩成分的兩個極端情況下的無限稀釋作平衡蒸餾(flash)而求得其 K 值和活性係數。

如果兩個極端的 K 值一個大於 1 一個小於 1，則判斷為不會形成恆沸混合物 (3)。如果兩個 K 值都小於 1，則判斷為會形成高溫恆沸混合物。至於兩個 K 值都大於 1，則會形成低溫恆沸混合物。接著就要用活性係數來判斷該低溫恆沸混合物是否會形成不均勻相。換言之，若兩個化合物中任何的一個活性係數大於 9，或者是較大的活性係數大於 9 倍的較小活性係數的立方根，則判斷為會形成不均勻相 (4)。表 1 分別列出 11 種化合物和水混合為兩成分係的無限稀釋溶液的 K 值和活性係數。表中也列出文獻中已發表上述混合物的恆沸混合物的型態 (5)。

三、結果與討論

表 1 列出四種不同熱力學模式求出在無限稀釋的兩成分中的平衡常數和活性係數。利用 K 值來判斷是否會形成恆沸混合物時，四種模式在量的大小方面，雖然有所差異，但在性質(quality)方面都顯出一致的情況。

平衡常數 K 值在兩個極端下，一個大於 1，一個小於 1，不會形成恆沸混合物，例如 methanol-water，和 1,3propane diol-water。若 K 值兩個都小於 1，則會形成高沸點恆沸混合物，例如 formic acid-water。其餘的 K 值兩個都大於 1，所以會形成低溫恆沸混合物。本研究的結果與發表的文獻(5)，完全吻合。

在低溫恆沸混合物中，本研究用 UNIFAC 模式求出在無限稀釋的液體活性係數，進而判斷其是否會形成不均勻相的恆沸混合物。所以只用 UNIFAC 的模式，其原因為 Wilson 模式不能用在不均勻相的液相中。另外 UNIQUAC 和 NRTL 模式的 BIP 在 water 和醇類系統中，經常資料不足而無法利用，唯有 UNIFAC 模式，可以不用 BIP 而利用化學的結構方式就可以預測出活性係數。

利用活性係數判斷的準則，可知在低溫恆沸混合物中，只有 ethanol-water 合乎條件，而不會形成不均勻相的恆沸混合物，但是由 CRC 文獻中(5)，得知 1-propanol-water，butyric acid-water 和 chloro benzene-water，是不會形成不均勻相的恆沸混合物。比較本研究與發表文獻 (6) 的活性係數比較，大都一致吻合，除了 1,3 propane diol(1.59)，butyric acid(3.08)，chlorobenzene(3356)，aniline(1751)。其中 1,3 propane diol 因為不會形成共沸混合物，所以沒有影響，butyric acid 的活性係數按照 3.08 就不會形成不均勻相的共沸混合物。所以會造成差異的原因，可能是因為有機酸，例如 formic acid 或 butyric acid 在氣相中有 dimer，或 trimer..等的反應。其中 formic acid-water 會形成高沸點共沸混合物，它的活性係數卻大於 1。若改用 Wilson，NRTL 模式分別求出的活性係數為 0.713/0.779 和 0.659/0.763，可見用 UNIFAC 模式求出 formic acid-water 的活性係數並不準確。

另外，1-propanol 和 chlorobenzene 的活性係數皆合乎形成不均勻相的準則，但是實際上並沒有(5)。總之若利用上述文獻的活性係數判斷準則，會有少數混合物產生誤判。其原因可能是本研究的 11 種化合物都是跟水形成混合物，而水有氫鍵又具有極性，在與其他有些化合物形成非理想溶液時，產生一些我們無法預測的結果而導致誤判。

基於上述原因，本研究再更進一步求出不含水的混合物的 K 值和活性係數，以明瞭該準則是否可以用在非含水的混合物系統。由 CRC 的文獻中(5)，發現水是唯一在兩成分系中，可以形成高沸點，低沸點，不均勻相的恆沸混合物的化合物之一。因此本研究求出在 CRC 文獻中所列出唯一會在 chloroform 系統中會形成高沸點恆沸混合物的 acetone，結果列於表 2。又求出在 CRC 中唯一在 methanol 系統中會形成不均勻相恆沸混合物的 heptane。以及求出在 m-cresol 不會形成高沸點恆沸混合物的 hexamethylbenzene。又測試了在 phenol 系統中，會產生高溫恆沸混合物和低溫恆沸混合物。以上的結果皆列於表 2。利用判斷的準則，全部吻合。

總之，本研究中，用 K 來判斷是否會形成高溫恆沸混合物或低溫恆沸混合物相當準確的。但是用 來判斷低溫恆沸混合物是否會形成兩層液相而變成不均勻相時，在水與其他化合物所形成的兩成分系，略有不準，但對其他非含水的低溫恆沸混合物而言，大致正確。

四、謝誌

本研究承國科會大專學生專題研究計劃經費支持(90-2815-C-197-001-E)，特此告謝。

五、參考文獻

1. Sandler, Stanley I. . Chemical and Engineering Thermodynamics. 3rd edition. 1998. John Wiley & Sons. Inc.
2. Hansen , HK , others , Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution-5th Revision and Extension , Ind.Eng.Chem.Res., 20 , 10 , pp . 2352 , October , 1991
3. Lorenz T. Biegler , E. Ignacio Grossmann , Arthur W. Westerberg ,Systematic Methods of Chemical Process Design , 1997 , Prentice-HallInternational , Inc.
4. Westerberg , A.W. , Wahnschafft , O . (1996) , Synthesis of Distillation-based Separation Processes . Advances in Chemical Engineering , vol. 23 , New York , Academic Press.
5. Handbook of Chemistry and Physics , 71stedition , 1990-1991 , David R. Lide , CRC Press.
6. Andrew , Willson , Separation Simulation via Spreadsheet , Chem.Eng. , October , 2000 , p p.90-96.

91 年 09 月 02 日投稿

91 年 09 月 10 日接受

Table1. 水與 11 種化合物在 1bar 的平衡常數和活性係數值

組成		Wilson		NRTL		UNIQUAC		UNIFAC		UNIFAC		T-xy 型態(3)
1	2	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂	1	2	
water	Formic acid	0.45	0.35	0.46	0.35	0.45	0.38	0.76	0.59	1.13	1.30	max
	Methanol	0.45	7.24	0.45	7.17	0.46	7.23	0.41	7.71	1.66	2.30	Nor
	Ethanol	1.16	11.65	1.09	11.16	1.12	11.35	1.23	14.53	2.80	6.75	min
	1-propanol	3.29	29.11	3.41	25.45	2.89	23.86	3.07	17.70	3.42	16.13	min
	1-butanol	6.26	44.7	6.91	27.45	5.66	26.59	7.19	20.12	3.98	39.36	min,H
	1-hexanol	22.21	679.72	24.21	3.29	22.38	7.8	26.84	28.05	4.89	242.3	min,H
	1-octanol	/	/	/	/	/	/	69.43	40.01	5.48	1527.6	min,H
	1,3 propane diol	/	/	/	/	/	/	28.76	0.042	1.53	4.64	Nor
	Butyric acid	11.86	3.94	12.98	1.53	12.08	1.41	14.26	1.32	2.87	20.92	min
	Chloro benzene	/	/	/	/	/	/	19.91	148.30	7.14	393.1	min
Aniline	42.33	342.7	48.35	3.57	45.42	6.31	49.86	7.34	4.83	120.2	min,H	

*max-maximum temperature azeotrope

**Nor-normal

***min-minimum temperature azeotrope

****min,H-heterogeneous azeotrope

Table2. : 非含水的兩成分系在 1bar 的平衡常數和活性係數值

組成						T-xy 型態(3)
1	2	K ₁	K ₂	1	2	
Chloroform	Acetone	0.423	0.587	0.496	0.5	max
Chloroform	Methanol	2.87	6.139	2.584	7.023	min
Chloroform	Toluene	2.818	0.151	0.755	0.799	Nor
Methanol	Heptane	31.088	7.001	9.78	20.81	min,H
Methanol	Toluene	33.906	1.683	7.462	7.513	min
Methanol	Chlorobenzene	54.163	0.723	6.782	6.824	Nor
m-cresol	o-Toluidine	0.752	0.734	0.788	0.703	max
m-cresol	Hexamethylbenzene	5.559	0.375	1.377	1.949	Nor
Phenol	Aniline	0.832	0.593	0.760	0.643	max
Phenol	Butylbenzene	3.111	2.908	2.983	3.036	min
Phenol	o-Toluidine	1.194	0.369	0.734	0.591	Nor

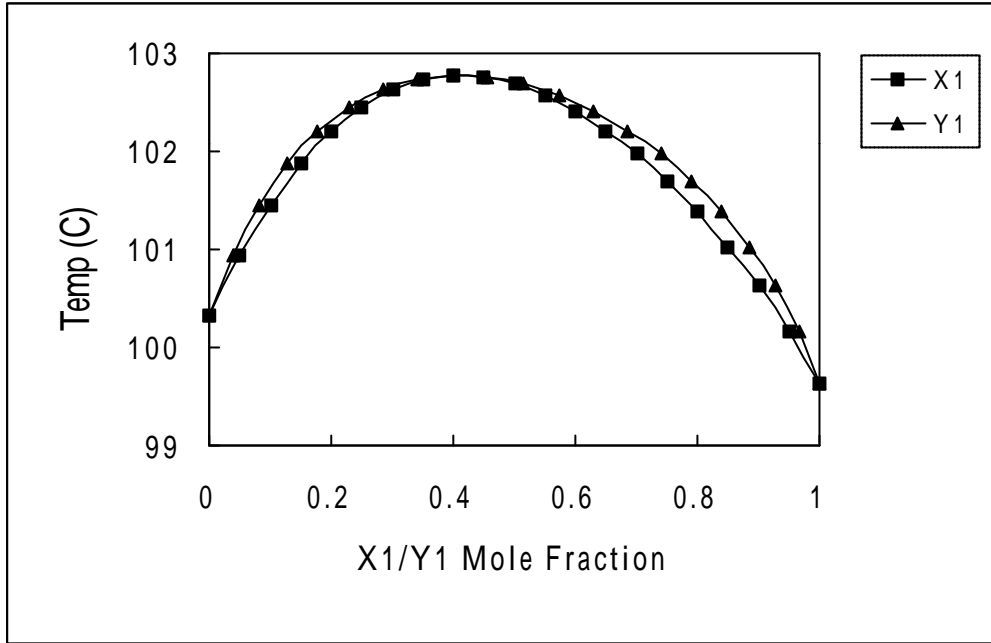


Fig 1(A). Water(1)-formic acid(2)兩成分系在壓力 1bar 的溫度與組成關係圖

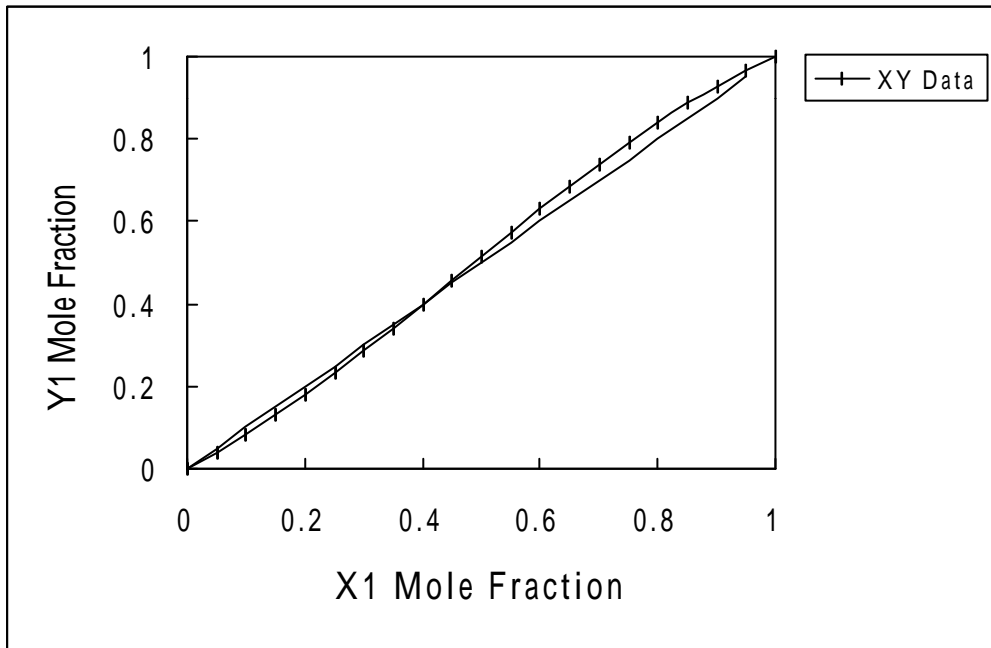
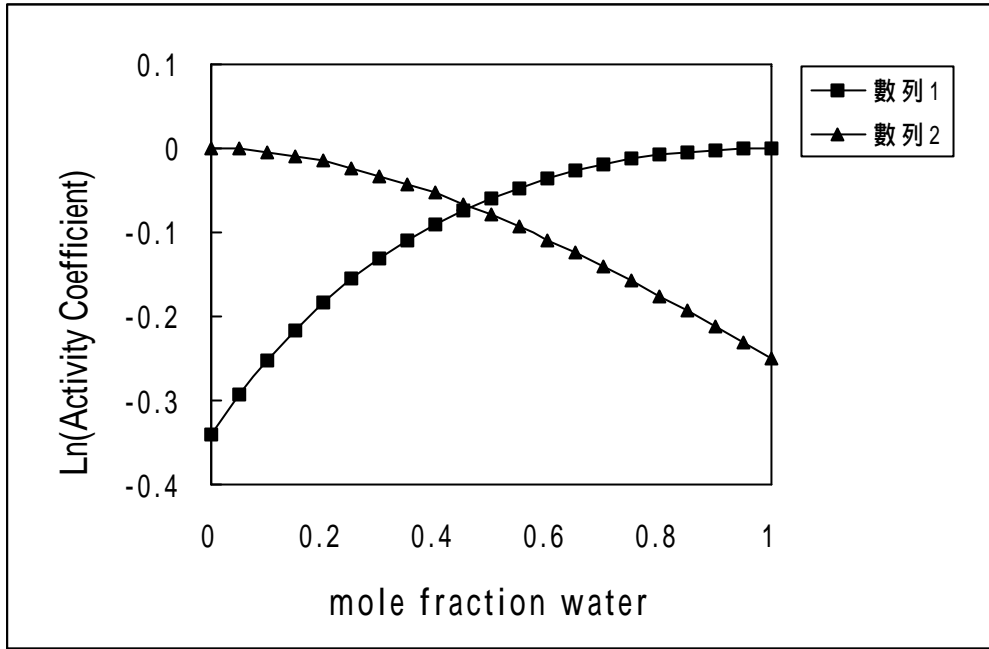


Fig 1(B). Water(1)-Formic Acid(2)兩成分系在壓力 1bar 的蒸氣-液體相平衡圖



* 數列 1 為 γ_1 、數列 2 為 γ_2 。

Fig 1(C). Water(1)-formic acid(2)兩成分系在壓力 1bar 的活性係數與組成關係圖。

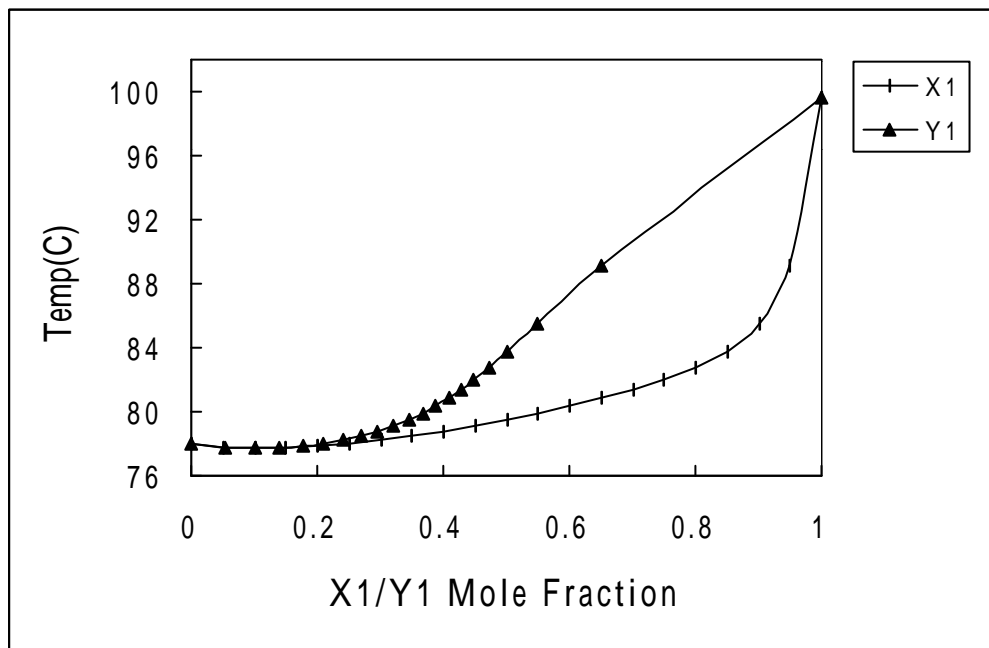


Fig 2(A). Water(1)-Ethanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的溫度與組成關係圖。

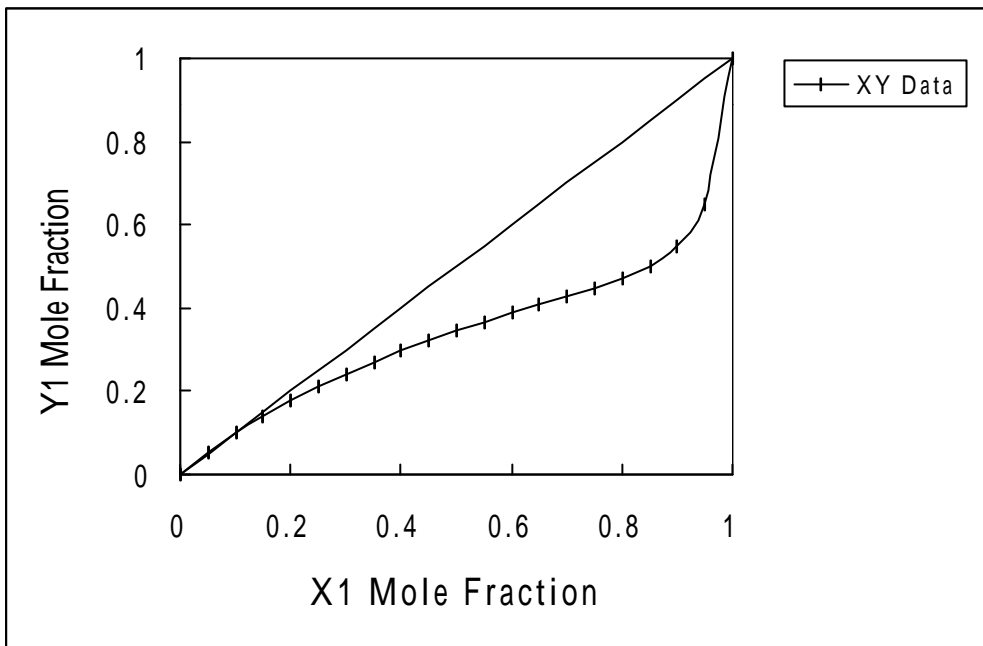
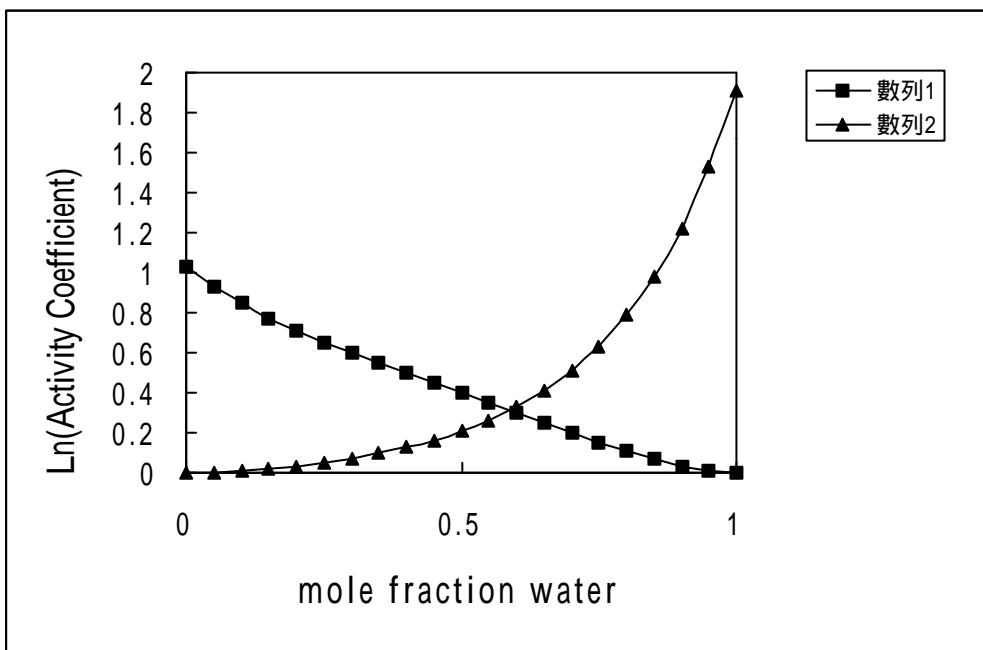


Fig 2(B). Water(1)-Ethanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的蒸氣-液體相平衡圖。



* 數列 1 為 $\ln \gamma_1$ 、數列 2 為 $\ln \gamma_2$ 。

Fig 2(C). Water(1)-Ethanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的活性係數與組成關係圖。

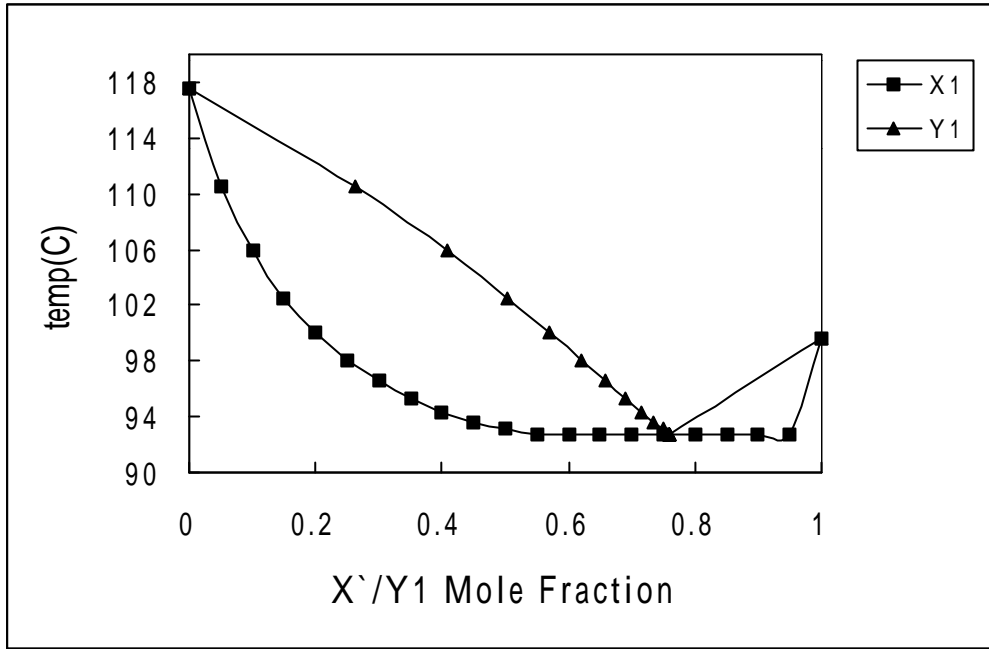


Fig 3(A). Water(1)-N-butanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的溫度與組成關係圖。

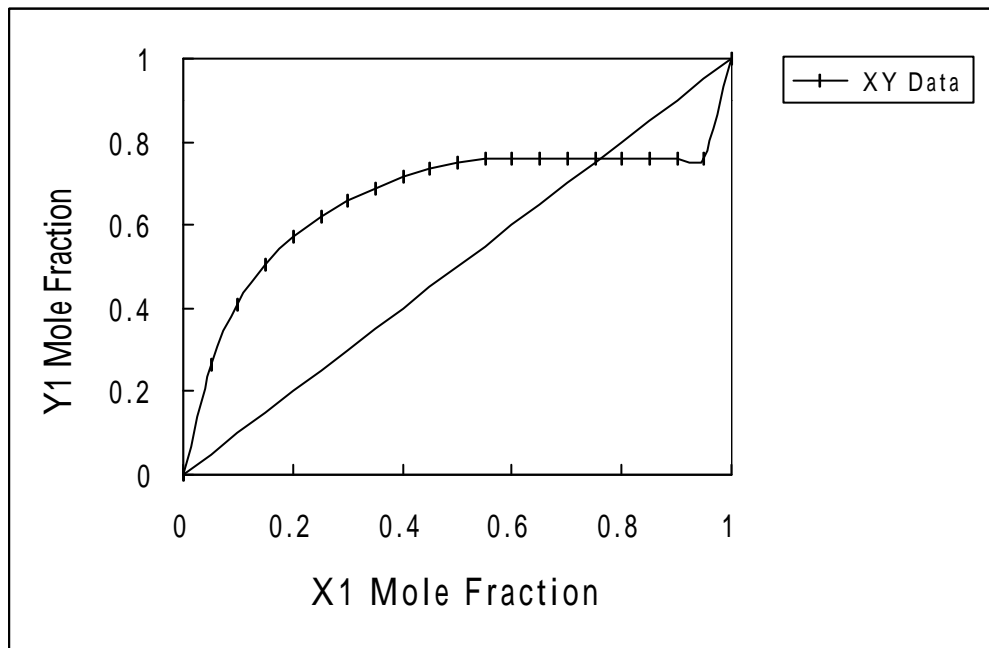
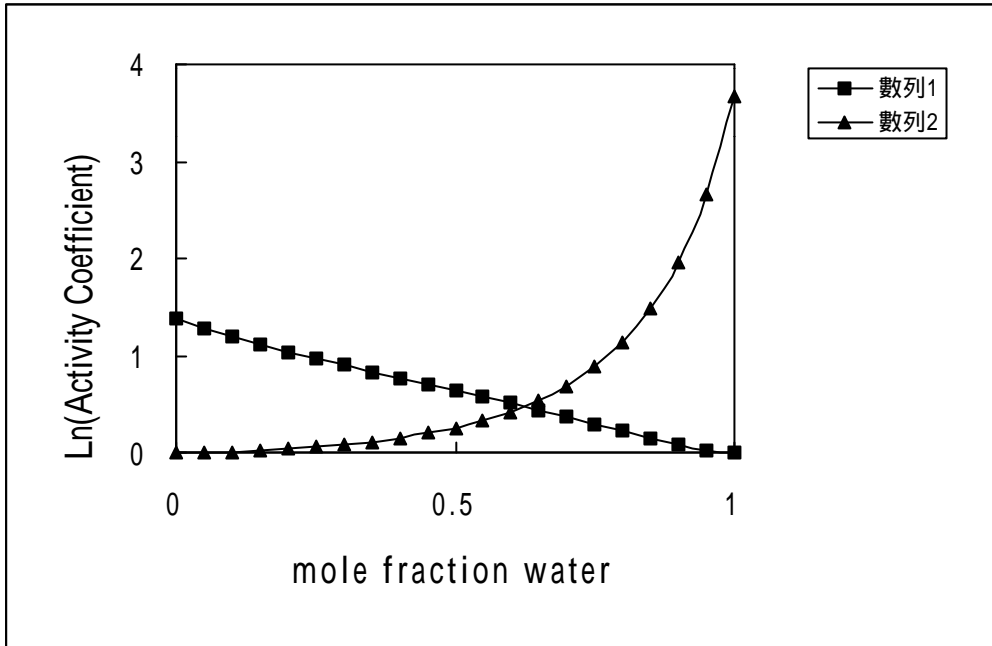


Fig 3(B). Water(1)-N-butanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的蒸氣-液體平衡圖。



* 數列 1 為 γ_1 、數列 2 為 γ_2 。

Fig 3(C). Water(1)-N-butanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的活性係數與組成關係圖。

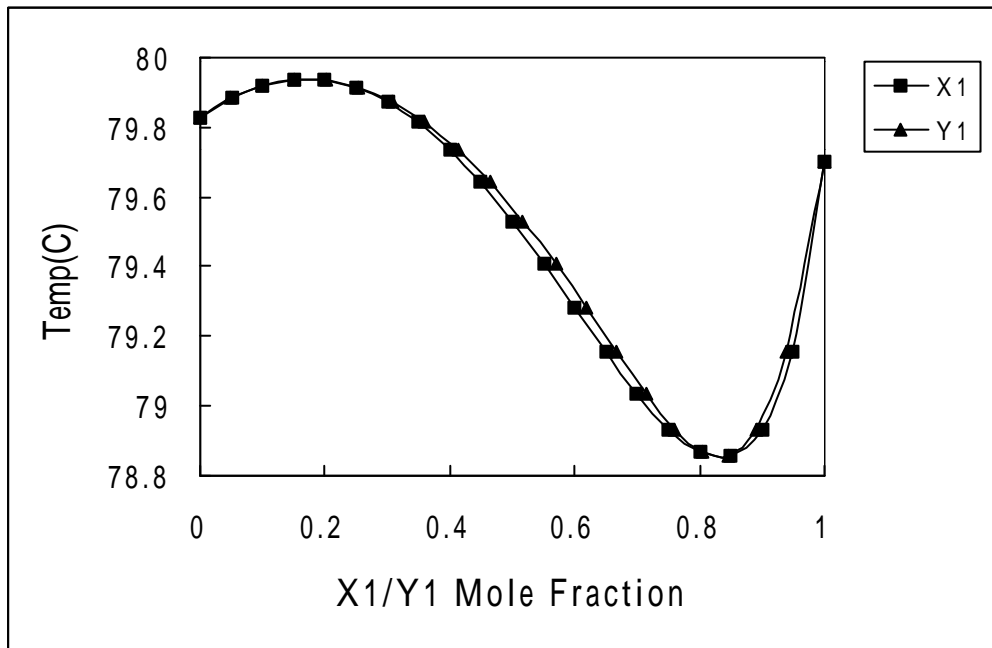


Fig 4(A). Benzene-hexafluorobenzene 兩成分系在壓力 1bar 的溫度與組成關係圖。

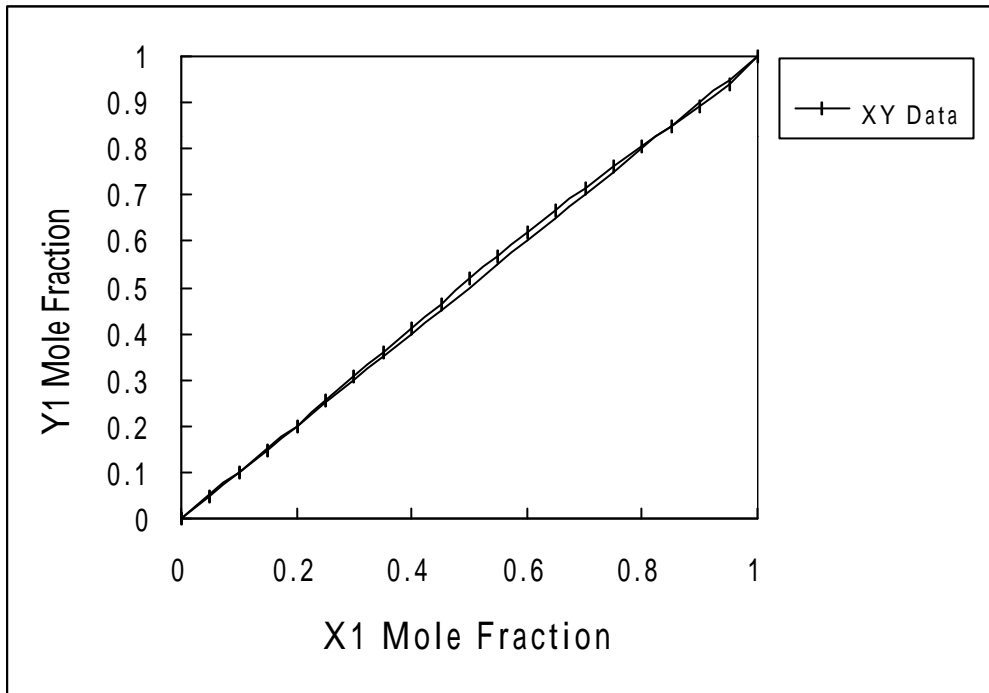
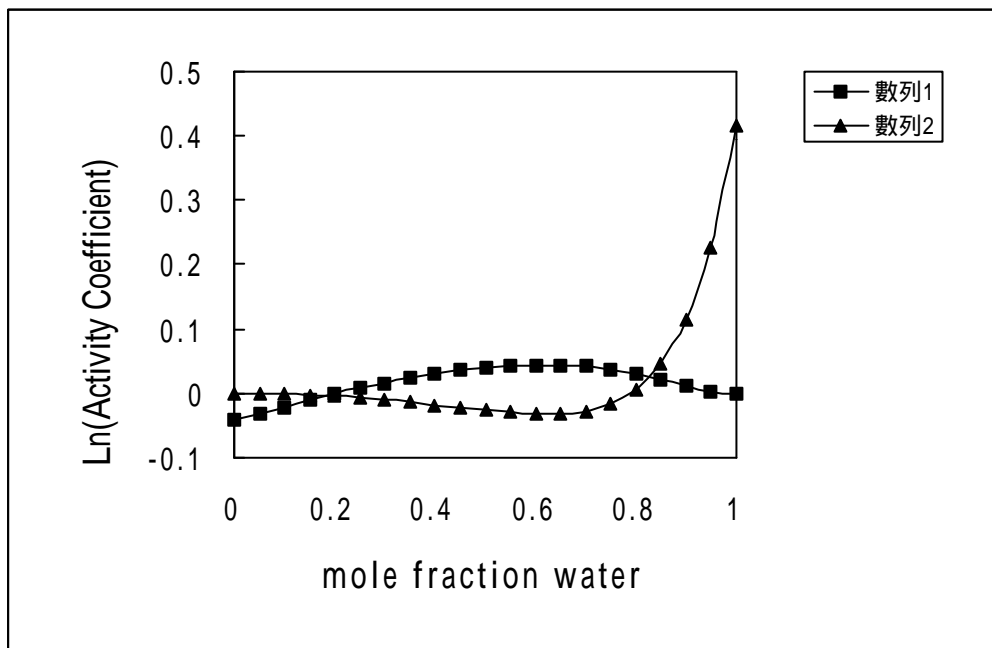


Fig 4(B). Benzene-hexafluorobenzene 兩成分系在壓力 1bar 的蒸氣-液體平衡圖。



* 數列 1 為 $\ln \gamma_1$ 、數列 2 為 $\ln \gamma_2$ 。

Fig 4(C). Benzene-hexafluorobenzene 兩成分系在壓力 1bar 的活性係數與組成關係圖。

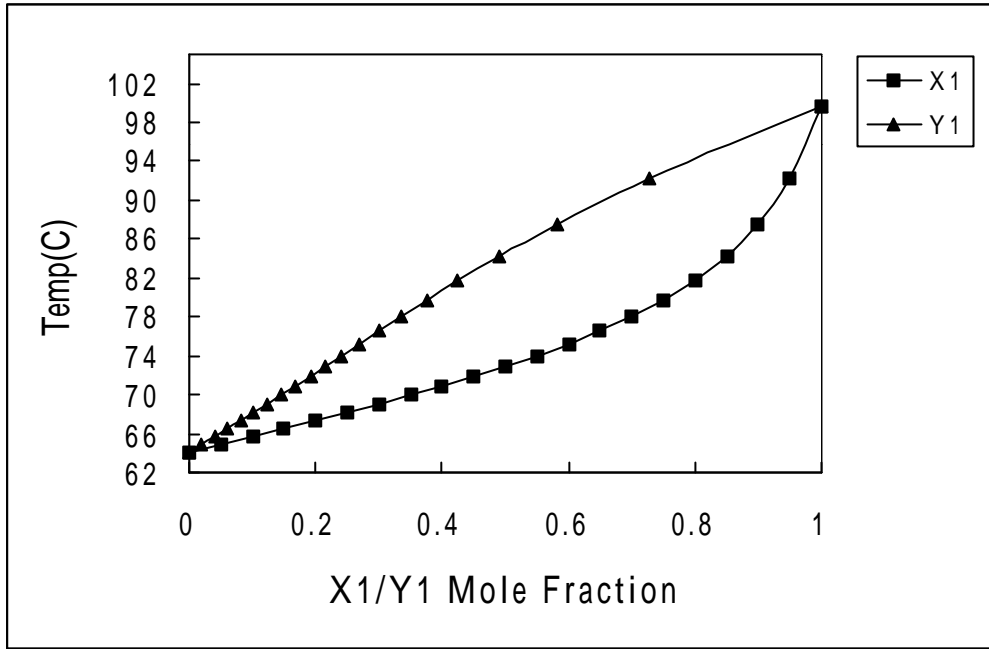


Fig 5(A). Water(1)-Methanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的溫度與組成關係圖。

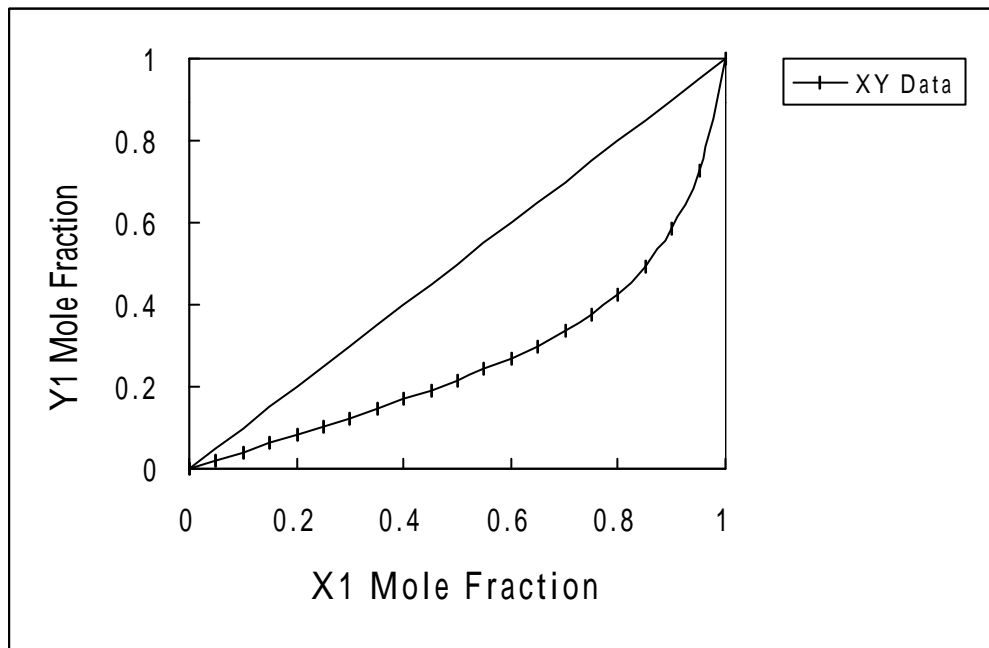
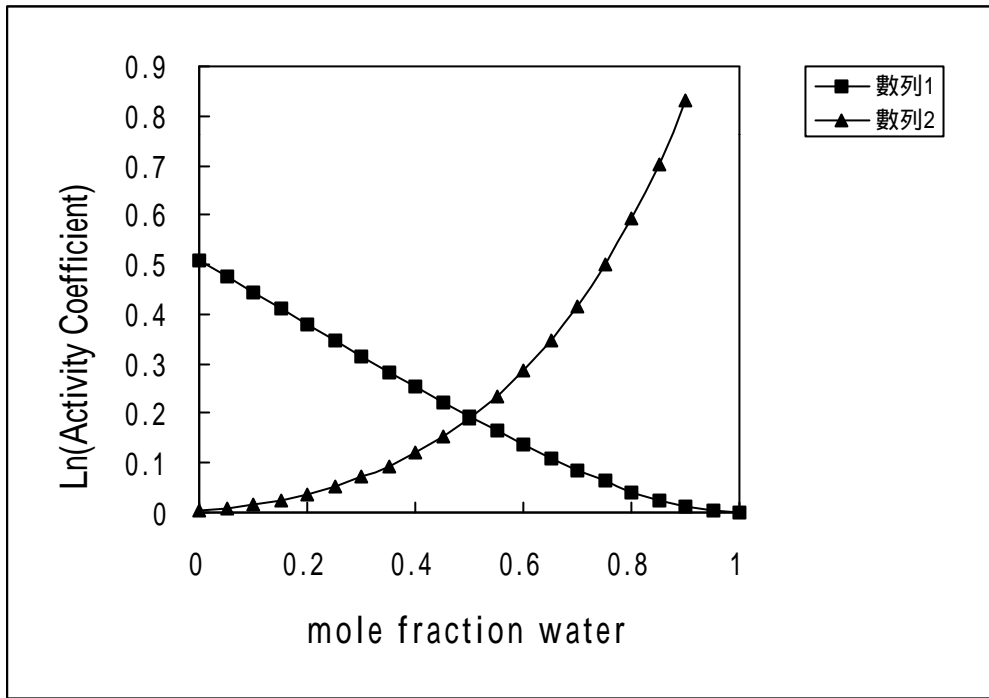


Fig 5(B). Water(1)-Methanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的蒸氣-液體平衡圖。



* 數列 1 為 $\ln \gamma_1$ 、數列 2 為 $\ln \gamma_2$ 。

Fig 5(C). Water(1)-Methanol(2)兩成分系在壓力 1bar 的活性係數與組成關係圖。

