



## 论文

CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的界面性质

付东

华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003

E-mail: fudong@tsinghua.org.cn

收稿日期: 2010-04-25; 接受日期: 2010-05-19

doi: 10.1360/032010-323

**摘要** 在交叉缔合的均相状态方程的基础上, 结合密度梯度理论(density gradient theory, DGT), 建立了适用于 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇二元体系界面性质研究的状态方程, 对 CO<sub>2</sub>-乙醇体系表面张力的关联结果与实验值吻合良好. 阐明了 CO<sub>2</sub> 分子与甲醇分子和乙醇分子之间的交叉缔合作用对二元体系表面张力计算结果的影响, 以及界面相中 CO<sub>2</sub> 与醇羟基之间的交叉缔合与温度和压力之间的关系.

**关键词**CO<sub>2</sub>-甲醇  
CO<sub>2</sub>-乙醇  
交叉缔合  
密度梯度理论  
界面性质

## 1 引言

在超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)萃取工艺中, 常加入甲醇或乙醇等共溶剂, 以调节体系的极性, 增强 SC-CO<sub>2</sub> 对溶质的溶解能力. 研究 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的相平衡和表面张力等热力学性质, 在 SC-CO<sub>2</sub> 萃取领域具有重要意义<sup>[1]</sup>.

CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系相平衡性质的实验和理论工作均有较多的报道<sup>[2-11]</sup>. 理论工作方面主要采用 Peng-Robinson 方程和 Patel-Teja 方程等半经验方程对体系的  $p$ - $x$  相图进行研究<sup>[3-5, 9-11]</sup>; 基于统计缔合流体理论(statistical associating fluid theory, SAFT)<sup>[12-19]</sup> 的研究较少见诸报道, 主要原因是将 CO<sub>2</sub> 处理为非极性分子时, SAFT 关联和预测的 CO<sub>2</sub>-醇类体系相平衡性质严重偏离实验结果. 最近, Fu 等<sup>[20]</sup>在 Button 和 Gubbins<sup>[21]</sup>, Li 和 Firoozabadi<sup>[22]</sup>, Valtz 等<sup>[23]</sup>和 Ji 等<sup>[24]</sup>的工作的基础上, 将 CO<sub>2</sub> 处理为似缔合分子, 考虑醇羟基之间的自缔合作用, 以及 CO<sub>2</sub> 分子与醇羟基之间的交叉缔合作用, 提出了适用于 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系相平衡研究的交叉缔合 SAFT 模型, 研究了此类体系从低温低压到高温高压的相平衡性质. 其结果表明, 考虑 CO<sub>2</sub> 与醇分子之间的交叉缔合作用, 可显著改善相平衡的计算结果, 并避免对体系汽-

液-液三相点的错误预测.

表面张力是与传质和传热过程相关的重要参数, 如在萃取塔中, 表面张力与液滴尺寸、传质面积及保持力密切相关, 对萃取效果有重要的影响. 在 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇萃取过程中, 压力普遍较高, 体系在近临界区的表面张力很小. 系统地研究 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的表面张力与组分浓度、温度和压力之间的关系, 对萃取过程加强传质传热、过程模拟和设计具有重要的意义. 但此类体系表面张力的实验和理论研究均很缺乏. 迄今为止, 仅 Oei 等<sup>[25]</sup>、Dittmar 等<sup>[26, 27]</sup>和 Sun 等<sup>[28]</sup>实验测定了 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的表面张力, 相关理论模型尚未见诸报道. 在分子热力学的基础上, 建立具有严格统计基础且适用于 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系界面性质研究的状态方程, 在理论上具有重要意义.

本文的主要目的是在已建立的交叉缔合模型<sup>[20]</sup>的基础上, 结合密度梯度理论(density gradient theory, DGT)<sup>[29-33]</sup>, 建立适用于 CO<sub>2</sub>-醇类二元体系界面性质的非均相状态方程, 研究 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的表面张力等重要的热力学性质, 阐明 CO<sub>2</sub> 分子与甲醇和乙醇分子之间的交叉缔合作用对界面性质计算结果的影响, 以及界面相中 CO<sub>2</sub> 与醇羟基之间的交叉缔合与温度和压力之间的关系.

## 2 理论模型

在本体相中, 本文用交叉缔合的 SAFT 状态方程<sup>[20]</sup>表达 CO<sub>2</sub>(1)-醇(2)体系的 Helmholtz 自由能, 其中理想作用、硬球作用和成链作用的表达式与 Chapman 等及 Huang 等的 SAFT 方程<sup>[12, 13]</sup>一致; 硬球直径和软球直径之间的关系采用 Cotterman 公式<sup>[34]</sup>表达. 在处理缔合作用对自由能的贡献时, 将 CO<sub>2</sub> 处理为似缔合分子, 考虑醇羟基之间的自缔合作用, 以及 CO<sub>2</sub> 分子与醇羟基之间的交叉缔合作用, CO<sub>2</sub> 取 2 个缔合点(2 个 O), 醇取 2 个缔合点(O 和 H 各 1 个), 体系中 O 和 H 的未缔合摩尔分率为:

$$\begin{aligned} X^{O_1} &= \frac{1}{1 + \rho_2 X^{O_1} \Delta^{O_1 H_2}} & X^{O_2} &= \frac{1}{1 + \rho_2 X^{O_2} \Delta^{O_2 H_2}} \\ X^{H_2} &= \frac{1}{1 + \rho_2 X^{O_2} \Delta^{O_2 H_2} + \rho_1 X^{O_1} \Delta^{O_1 H_2}} \end{aligned} \quad (1)$$

醇羟基上 O 和 H 之间的缔合能量和缔合体积通过纯流体的汽液平衡实验数据关联. CO<sub>2</sub> 分子中的氧原子 O 与醇羟基上的氢原子 H 之间的缔合强度根据 Segura 等<sup>[35]</sup>、Yu 和 Wu<sup>[36]</sup>以及 Fu 等<sup>[37]</sup>的工作表达如下:

$$\Delta^{O_1 H_2} = 4\pi K g_{ij}^{hs} [\exp(\varepsilon^{O_1 H_2} / kT) - 1] \quad (2)$$

式中,  $K = 1.4849 \times 10^{-4} \sigma_{12}^3$ ,  $\varepsilon^{O_1 H_2} / k$  可用二元体系相平衡实验数据关联. Fu 等<sup>[20]</sup>以 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的  $p$ - $x$  相图实验数据对  $\varepsilon^{O_1 H_2} / k$  进行了关联, 上述两个体系  $\varepsilon^{O_1 H_2} / k$  的关联结果分别为  $\varepsilon^{O_1 H_2} / k = 2.60T + 1740.71$  和  $\varepsilon^{O_1 H_2} / k = 7.14T + 357.15$ , 色散项交叉作用参数  $k_{ij}$  的关联结果分别为 0.14 和 0.21.

在汽液界面中, Helmholtz 自由能密度  $f$  可在密度梯度理论的框架下, 以 Taylor 展开表达为<sup>[29-33]</sup>:

$$f = f_0 + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \kappa_{ij} \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \nabla \rho_j(\mathbf{r}) + \dots \quad (3)$$

式中,  $\rho_i(\mathbf{r})$  为分子  $i$  在微体积元  $r$  处的数密度;  $\nabla[\rho_i(\mathbf{r})]$  为其密度梯度.  $f_0$  是本体相的 Helmholtz 自由能密度.  $\kappa_{ii}$  为组分  $i$  的表面张力影响参数,  $\kappa_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \sqrt{\kappa_{ii} \kappa_{jj}}$  为交叉影响参数, 一般情况下,  $\eta_{ij} = 0$ .

忽略高阶近似, 非均相的 Helmholtz 自由能可表

达为:

$$A = \int \left[ f_0 + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \kappa_{ij} \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \nabla \rho_j(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad (4)$$

求解非均相的 Helmholtz 自由能需要借助数值过程. 平衡状态下, 从本体相到界面的密度分布需满足 Euler-Lagrange 方程:

$$\sum_j \nabla[\kappa_{ij} \nabla \rho_j(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \frac{\partial \kappa_{kj}}{\partial \rho_i(\mathbf{r})} \nabla \rho_k(\mathbf{r}) \nabla \rho_j(\mathbf{r}) = \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i(\mathbf{r})} \quad (5)$$

式中,  $\Omega = f - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \mu_i^0$  代表体系的巨势密度,

$\mu_i^0 = \partial f_0 / \partial \rho_i(\mathbf{r})|_{T, V, \rho_j(\mathbf{r})}$  是本体相中组分  $i$  的化学势.

由于密度仅在界面的法向( $z$  方向)存在梯度,  $\rho(\mathbf{r})$  可用  $\rho(z)$  代替. 假定表面张力的影响参数不受密度的影响, 表面张力  $\gamma$  可表达为:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \sum_j \kappa_{ij} \frac{d\rho_i(z)}{dz} \frac{d\rho_j(z)}{dz} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\Delta\Omega dz \quad (6)$$

式中,  $\Delta\Omega = \Omega + p^{\text{coex}}$  为巨势过剩量,  $p^{\text{coex}}$  是本体相饱和压力.

计算体系的表面张力, 首先需要确定组分在界面中的密度分布  $\rho(z)$ . 对于二元体系, 选择密度在  $z$  方向上单调变化的组分 2 为参考流体, 定义  $\Delta\rho_2 = (\rho_2^L - \rho_2^V) / N_0$ , 将汽液界面分成  $N_0$  个微层, 参考流体在第  $k$  个微层中的密度为:

$$\rho_2(z_k) = \rho_2(z_{k-1}) + \Delta\rho_2 \quad (7)$$

式中,  $\rho_2(z_0)$  和  $\rho_2(z_{N_0+1})$  分别代表汽相密度  $\rho_2^V$  和液相密度  $\rho_2^L$ . 组分 1 在第  $k$  个微层中的密度为:

$$\begin{aligned} \rho_1(z_k) &= \rho_1(z_{k-1}) + \frac{d\rho_1(z_{k-1})}{d\rho_2(z_{k-1})} \Delta\rho_2 \\ \rho_1(z_0) &= \rho_1^V, \rho_1(z_{N_0+1}) = \rho_1^L \end{aligned} \quad (8)$$

式中, 第  $(k-1)$  微层中  $d\rho_1 / d\rho_2$  可通过下式求得:

$$\frac{d\rho_1(z)}{d\rho_2(z)} = \frac{\sqrt{\kappa_{22}} [\partial \mu_1 / \partial \rho_2]_{T, p, \rho_1} - \sqrt{\kappa_{11}} [\partial \mu_2 / \partial \rho_2]_{T, p, \rho_1}}{\sqrt{\kappa_{11}} [\partial \mu_2 / \partial \rho_1]_{T, p, \rho_2} - \sqrt{\kappa_{22}} [\partial \mu_1 / \partial \rho_1]_{T, p, \rho_2}} \quad (9)$$

定义  $z = 0$  时参考流体的密度为  $\rho^V$ , 各微层对应的  $z$  由下式确定:

$$z = \int_{\rho_2^v}^{\rho_2^l} \sqrt{\frac{\kappa}{2\Delta\Omega}} d\rho_2(z), \quad (10)$$

$$\kappa = \kappa_{11} \left[ \frac{d\rho_1(z)}{d\rho_2(z)} \right]^2 + 2\kappa_{12} \frac{d\rho_1(z)}{d\rho_2(z)} + \kappa_{22}$$

当体系各组分在界面中的密度分布  $\rho(z)$  确定后, 体系表面张力可由下式计算:

$$\gamma = \int_{\rho_2^v}^{\rho_2^l} \sqrt{2\Delta\Omega\kappa} d\rho_2(z) \quad (11)$$

### 3 结果讨论

计算 CO<sub>2</sub>-甲醇和 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的表面张力时, 首先需确定平衡时本体相的饱和压力和各组分在汽液两相中的密度等热力学性质, 以及纯流体的表面张力影响参数. 以 CO<sub>2</sub> 和醇的分子链节参数和交叉作用参数<sup>[20]</sup>作为输入, 根据相平衡时两相中压力相等, 以及各组分化学势分别相等的原则, 可求解平衡时的饱和压力和汽液两相中各组分的密度. 纯流体的表面张力影响参数通过实验数据<sup>[38]</sup>关联. 流体的分子链节参数和表面张力影响参数如表 1 所示. 纯流体的表面张力的计算值与实验值的比较如图 1 所示.

从图 1 可以看出, 在临界区以下的温度范围内, Chapman 和 Huang 等的 SAFT 方程结合 DGT, 可以准确地关联和预测 CO<sub>2</sub>、甲醇和乙醇的表面张力. 但在临界区内, 由于流体存在强烈的密度涨落, 经典的状态方程普遍高估流体的临界点, 因此 SAFT 和 DGT 高估了流体的表面张力及表面张力消失的温度.

在密度梯度理论的框架下研究二元体系的表面张力时, 关联和预测精度均强烈依赖于本体相的平衡性质的计算精度. 将 CO<sub>2</sub> 处理为非极性分子, 采用 Chapman 和 Huang 等的 SAFT 方程计算 CO<sub>2</sub> 和醇类二元体系的相平衡性质时, 温度较低时(如 292.65 K)模型错误预测体系的汽-液-液三相点; 温度较高时, 高压区间的计算结果与实验结果存在显著的偏差, 且温度越高, 绝对偏差越大. 如在 323 K 时, 临界压力的计算值和实验结果分别为 21.6 和 9.1 MPa, 而

353 K 计算值和实验结果分别为 24.3 和 11.08 MPa<sup>[20]</sup>. 相平衡计算的严重偏差, 必然导致表面张力的计算值严重偏离实验结果.

292.65, 323.65 K 和 354.65 K 温度下, Chapman 和 Huang 等的 SAFT 方程结合 DGT, 对 CO<sub>2</sub>-乙醇体系表面张力的计算结果如图 2 所示. CO<sub>2</sub> 表面张力影响参数( $\kappa_{\text{CO}_2}$ )取值为  $0.0166 \times 10^{-19} \text{ J m}^5 \text{ mol}^{-2}$  (见表 1)时, 计算结果与实验值存在严重偏差, 主要原因是该  $\kappa_{\text{CO}_2}$  仅在 275 K 以下温度范围内较好地关联纯 CO<sub>2</sub> 的表面张力 (如图 1 所示), 而图 2 涉及的温度 (292.65~354.65 K) 已超出此范围. 为此, 本文用 CO<sub>2</sub>-乙醇二元体系的表面张力实验数据<sup>[27]</sup>对  $\kappa_{\text{CO}_2}$  进行了关联, 结果为  $\kappa_{\text{CO}_2} = 0.00317 \times 10^{-19} \text{ J m}^5 \text{ mol}^{-2}$ . 在温度较低时(如 292.65 K), Chapman 和 Huang 等的 SAFT 方程错误预测了 CO<sub>2</sub>-乙醇体系在 5.5 MPa 左右的压力条件下, 发生了从汽液相平衡到液液相平衡的相转移. 由于本文计算的是平衡状态下的汽液表面张力, 5.5 MPa 以上压力范围内不存在汽液平衡, 因此在图 2 插图中, 当压力高于 5.5 MPa 后, 表面张力与压力关系的计算曲线中断. 低温时的  $p-x$  和  $p-\rho$  相图及三相点压力的计算结果可见文献<sup>[20]</sup>. 在温度较高时, 高压区间表面张力计算值与实验值存在严重偏差, 如 354.65 K 时表面张力的消失压力的计算值(27.2 MPa)与实验值(11.4 MPa)之间存在严重偏差,

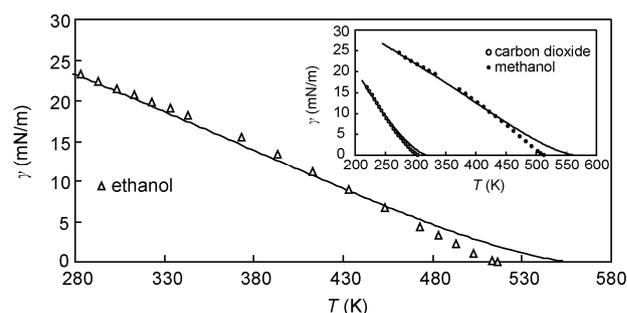


图 1 二氧化碳、甲醇和乙醇表面张力实验值<sup>[38]</sup>(符号)与计算值(线, SAFT 方程+DGT 计算值)

表 1 CO<sub>2</sub>、甲醇和乙醇的分子参数及表面张力影响参数

	$m$	$\sigma (10^{-10} \text{ m})$	$\varepsilon \cdot k^{-1} (\text{K})$	$\kappa^a$	$\varepsilon^a \cdot k^{-1} (\text{K})$	$\kappa_{ii} (10^{-19} \text{ J m}^5 \text{ mol}^{-2})$
CO <sub>2</sub>	2.760	2.471	133.02			0.0166
Methanol	1.697	3.210	229.92	0.0354	2320.86	$9.469/T$
Ethanol	2.101	3.349	230.58	0.0156	2413.76	$15.879/T$

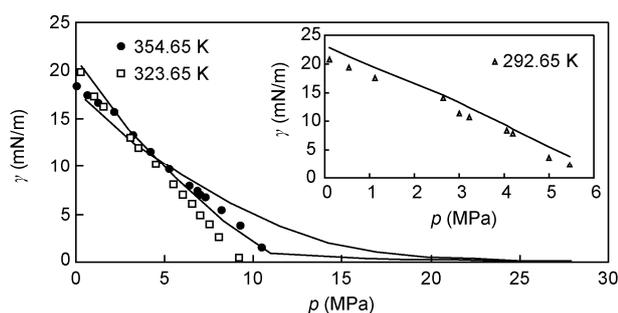


图 2 292.65, 323.65 和 354.65 K 温度下, 二氧化碳-乙醇体系表面张力的实验值(符号)与计算值(线, SAFT 方程+DGT 计算值)

且该偏差无法在密度梯度理论的框架下通过拟合可调参数得到有效的改善. 由于关联误差较大, 本文除以上 3 个温度外, 未对其他温度下的计算结果和实验结果进行比较.

与 Chapman 和 Huang 等的 SAFT 方程不同, Fu 等<sup>[20]</sup>提出的适用于 CO<sub>2</sub>-醇类二元体系的交叉缔合 SAFT 方程对相平衡的计算精度很高, 如在 323 和 353 K 时, 临界压力的计算值分别为 9.6 和 13.3 MPa<sup>[20]</sup>, 与实验值吻合较好, 因此可为界面性质的计算提供较为准确的本体性质的输入. 在计算 CO<sub>2</sub>-乙醇二元体系的表面张力时, 与图 2 情况类似, 由于涉及温度范围远超出 275 K, 以纯流体实验数据关联所得的  $\kappa_{CO_2}$  作为输入时, 计算值与实验值偏离严重, 因此也用 CO<sub>2</sub>-乙醇二元体系的表面张力实验数据<sup>[27]</sup>对  $\kappa_{CO_2}$  进行关联. 关联过程中, 选定的目标函数为  $f = \sum_{i=1}^{99} |1 - \gamma^{cal} / \gamma^{exp}|$ ,  $\gamma^{cal}$  和  $\gamma^{exp}$  分别代表计算值和实验值; 关联的总平均相对偏差为 2.9%. 关联所得结果为  $\kappa_{CO_2} = 0.00325 \times 10^{-19} \text{ J m}^5 \text{ mol}^{-2}$ . 292.65~354.65 K 温度范围内, 表面张力的计算值与实验值之间的比较如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 高温高压区间(354.65 K,  $p > 10 \text{ MPa}$ )和低温低压区间(292.65 K,  $p < 1 \text{ MPa}$ )中, 表面张力的计算值和实验值之间的偏差稍大, 其原因主要是在此条件下, 本体相的计算结果与实验值之间存在较大的偏差<sup>[20]</sup>; 但在其他温度和压力下, 由于本体相的计算结果与实验值吻合良好, 表面张力的计算精度较高, 表明本文提出的非均相状态方程适宜描述 CO<sub>2</sub>-乙醇二元体系的表面张力. 从图 3 还

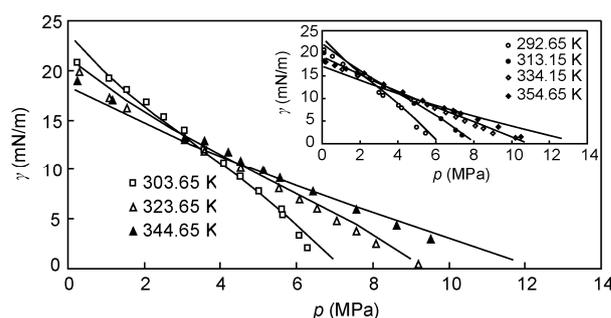


图 3 不同温度下, 二氧化碳-乙醇体系表面张力的实验值(符号)与计算值(线, 交叉缔合 SAFT 方程+DGT 计算值)

可以看出, 在给定的温度下, 表面张力随压力的升高而下降. 当体系温度较低时, 存在汽液两相平衡的压力范围较小, 临界压力值较小, 导致表面张力消失的压力较低. 温度越低时, 随着压力的上升, 表面张力下降越快.

CO<sub>2</sub>-乙醇二元体系的表面张力与温度的关系如图 4 所示. 从图中可以看出, 在给定压力下, 表面张力随温度的上升而下降, 但并不趋于 0. 如在 0.1, 0.2 和 0.5 MPa 的条件下, 体系表面张力达到最小值的温度分别为 311.87, 331.37 和 362.41 K, 对应的表面张力分别为 22.23, 19.91 和 16.23 mN/m. 以上 3 个压力下的表面张力最小值与 311.87, 331.37 和 362.41 K 时乙醇的表面张力值非常接近(计算值分别为 20.35, 18.51 和 15.62 mN/m). 主要原因是在以上 3 个压力下, 对应 311.87, 331.37 和 362.41 K, CO<sub>2</sub>-乙醇二元体系中, 平衡液相中 CO<sub>2</sub> 摩尔分率很小而乙醇摩尔分率接近 1, 体系表面张力与乙醇的表面张力接近. 0.1, 0.2 和 0.5 MPa 的条件下, CO<sub>2</sub> 在平衡的汽液两相中的摩尔分率与温度的关系如图 4 中插图所示. 需指明的是, 本文计算的是平衡态汽液表面张

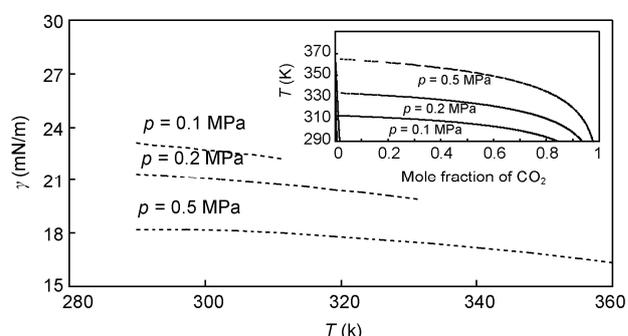


图 4 不同温度下, 二氧化碳-乙醇体系的表面张力及 CO<sub>2</sub> 的摩尔分率

力. 如图4插图所示, 汽液相平衡仅在某一个温度区间内存在. 如在 0.5 MPa 时, 仅在 365 K 以下温度范围内存在汽液相平衡, 而温度高于 365 K 时, 液相中  $\text{CO}_2$  的摩尔分率趋于 0, 体系由非饱和态的液相乙醇和非饱和态的汽相组成, 属于非平衡系统, 本文未研究非平衡态下的表面张力, 因此 0.5 MPa 时, 体系的汽液表面张力在 365 K 时达到最小值, 超过 365 K 后, 汽液平衡时表面张力与温度关系的计算曲线中断.

$\text{CO}_2$  和乙醇在界面中的密度分布如图 5 所示. 从图中可以看出, 在不同温度和压力条件下, 乙醇在汽液界面处的密度分布均是平滑无波动的;  $\text{CO}_2$  由于在界面处存在富集, 其密度分布有较大波动. 在给定压力下(如  $p = 0.5 \text{ MPa}$ ), 在整个界面中,  $\text{CO}_2$  的密度随温度的上升而下降; 乙醇的密度在汽相中随温度上升而上升, 但在液相中随温度上升而下降. 给定温度条件下(如  $T = 292.65 \text{ K}$ ), 在整个界面中,  $\text{CO}_2$  的密度随压力上升而上升, 乙醇的密度随压力上升而下降. 在 DGT 计算过程中, 要求参考流体在界面中的密度分布是单调变化的, 因此, 在  $\text{CO}_2$ -乙醇和  $\text{CO}_2$ -甲醇体系表面张力的计算过程中, 所有温度和压力条件下, 均以乙醇和甲醇为参考流体.

汽液界面中  $\text{CO}_2$  分子的未缔合摩尔分率如图 6 所示. 在汽相中, 由于乙醇的密度很小(如图 5 所示), 很少量的  $\text{CO}_2$  分子能与醇羟基缔合, 因此其缔合强度很小, 未缔合摩尔分率接近 1. 在液相中, 乙醇的密度很大(如图 5 所示), 大部分的  $\text{CO}_2$  分子均可与醇羟基发生交叉缔合, 因此其缔合强度较大. 从图 6 还可以看出, 在给定压力下, 随着温度上升, 由于乙醇的密度呈略微变小但  $\text{CO}_2$  的密度显著下降, 温度上升有利于  $\text{CO}_2$  分子与醇羟基之间的缔合; 在给定温度下, 压力升高将使液相中乙醇的密度变小而  $\text{CO}_2$

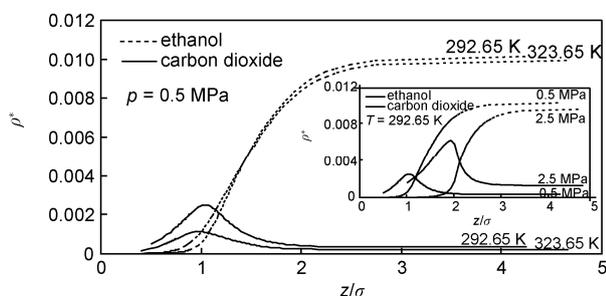


图 5  $\text{CO}_2$  和乙醇在界面中的密度分布

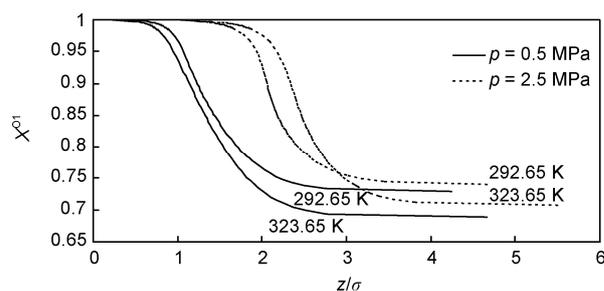


图 6 汽液界面中  $\text{CO}_2$  分子的未缔合摩尔分率

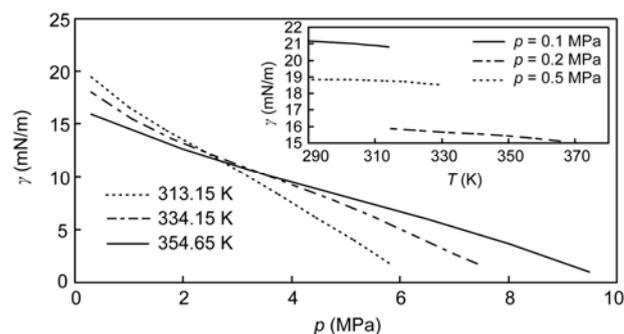


图 7 二氧化碳-甲醇体系的表面张力与压力及温度之间的关系,  $\kappa_{\text{CO}_2} = 0.00325 \times 10^{-19} \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$

的密度变大, 从而导致  $\text{CO}_2$  分子与醇羟基之间的缔合强度降低.

图 7 为交叉缔合 SAFT 方程结合 DGT 预测的  $\text{CO}_2$ -甲醇体系表面张力与压力及温度之间的关系. 与  $\text{CO}_2$ -乙醇体系类似, 在给定的温度下, 表面张力随压力的升高而下降, 且温度越低时, 表面张力下降越快; 在给定压力下, 表面张力随温度的上升而下降, 但并不趋于 0.

## 4 结论

本文结合交叉缔合的 SAFT 方程和密度梯度理论, 建立了适用于  $\text{CO}_2$ -甲醇和  $\text{CO}_2$ -乙醇体系界面性质研究的非均相状态方程, 以甲醇和乙醇的表面张力实验数据关联其表面张力影响参数, 以  $\text{CO}_2$ -乙醇体系表面张力实验数据关联  $\text{CO}_2$  的表面张力影响参数, 纯流体和二元体系的关联结果均与实验值吻合良好. 研究表明:

(1) 以纯流体表面张力实验数据关联所得的  $\kappa_{\text{CO}_2}$  不适合于 292.65 K 以上温度范围内  $\text{CO}_2$ -甲醇和  $\text{CO}_2$ -乙醇体系表面张力的计算;

(2) CO<sub>2</sub> 分子与醇羟基之间的交叉缔合作用对 CO<sub>2</sub>-醇类二元体系表面张力计算结果非常重要. 交叉缔合的 SAFT 方程结合 DGT 的方法可显著改善表面张力的计算结果;

(3) 在给定的温度下, CO<sub>2</sub>-醇类二元体系表面张力随压力的升高而下降, 且温度越低时, 随着压力的

上升, 表面张力下降越快; 在给定压力下, CO<sub>2</sub>-醇类二元体系表面张力随温度的上升而下降, 但并不趋于 0;

(4) 在汽液界面中, 在给定压力下温度上升有利于 CO<sub>2</sub> 分子与醇羟基之间的缔合; 在给定温度下, 压力升高导致 CO<sub>2</sub> 分子与醇羟基之间的缔合强度降低.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金(21076070)和中央高校基本科研业务费专项资金(09MG13)资助, 特此致谢.

## 参考文献

- 1 姜涛, 韩布兴. 超临界流体化学热力学, 化学进展, 2006, 18: 657-669
- 2 Jung SN, Yoo CW, Shin HY, Kim SY, Yoo KP, Lee CS, Huh WS. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). *Fluid Phase Equilib*, 2001, 185: 219-230
- 3 Chang CMJ, Chiu KL, Day CY. A new apparatus for the determination of *P*-*x*-*y* diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. *J Supercritical Fluids*, 1998, 12: 223-237
- 4 朱虎刚, 田宜灵, 陈丽, 冯季军, 付华锋. 超临界 CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH 及 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 二元系的气液平衡. 高等学校化学学报. 2002, 23: 1588-1591
- 5 田宜, 灵韩铭, 陈丽, 冯季, 军秦颖. 高压下 CO<sub>2</sub>+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 二元系统的气液平衡. 物理化学学报, 2001, 17: 155-160
- 6 Secuianu C, Ferioiu V, Geana D. Phase behavior for carbon dioxide-ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state. *J Supercritical Fluids*, 2008, 47: 109-116
- 7 Galicia-Luna LA, Ortega-Rodriguez A, Richon D. New apparatus for the fast determination of high-pressure vapor-liquid equilibrium of mixtures and of accurate critical pressures. *J Chem Eng Data*, 2000, 45: 265-271
- 8 MendozadelaCruz JL, Galicia-Luna L. A high pressure vapor-liquid equilibrium for the carbon dioxide-ethanol and carbon dioxide-1-propanol systems at temperatures from 322.36K to 391.96K. *ELDATA: Int Electron J Phys Chem Data*, 1999, 5: 157-164
- 9 Lopez JA, Trejos VM, Cardona CA. Parameters estimation and VLE calculation in asymmetric binary mixtures containing carbon dioxide + *n*-alkanols. *Fluid Phase Equilib*, 2008, 275: 1-7
- 10 Polishuk I, Wisniak J, Segura H. Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state I carbon dioxide-alkanols. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 6485-6510
- 11 王伟丽, 张晓冬, 刘学武, 夏远景, 李志义. 超临界二氧化碳和醇类体系的相平衡计算. 化学工业与工程技术, 2003, 24: 1-4
- 12 Chapman WG, Gubbins KE, Jackson G, Radosz M. SAFT equation of state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilib*, 1989, 52: 31-38
- 13 Huang SH, Radosz M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind Eng Chem Res*, 1990, 2: 2284-2294
- 14 Chen J, Mi JG, Yu YM. An analytical equation of state for water and alkanols. *Chem Eng Sci*, 2004, 59: 5831-5838
- 15 Mi JG, Tang YP, Zhong CL. Prediction of global vapor-liquid equilibria for mixtures containing polar and associating components with improved renormalization group theory. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20546-20553
- 16 Mi JG, Zhong CL, Li YG. An improved renormalization group theory for real fluids. *J Chem Phys*, 2004, 121: 5372-5380
- 17 Li XS, Wu HJ, Li YG. Hydrate dissociation conditions for gas mixtures containing carbon dioxide, hydrogen, hydrogen sulfide, nitrogen, and hydrocarbons using SAFT. *J Chem Thermo*, 2007, 39: 417-425
- 18 Li XS, Wu HJ, Englezos P. Prediction of gas hydrate formation conditions in the presence of methanol, glycerol, ethylene glycol, and triethylene glycol with the statistical associating fluid theory equation of state. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2131-2137
- 19 Fu D. Study on vapor-liquid equilibria and surface tensions for nonpolar fluids by renormalization group theory and density gradient theory. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19575-19581
- 20 Fu D, Yang Z, Lu JY, Liu JM. A cross-association model for CO<sub>2</sub>-methanol and CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1438-1444
- 21 Button JK, Gubbins KE. SAFT prediction of vapour liquid equilibria of mixtures containing carbon dioxide and aqueous monoethanol amine or diethanol amine. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 158-160: 175-181

- 22 Li ZD, Firoozabadi A. Cubic-plus-association equation of state for water-containing mixtures: Is “cross association” necessary? *AIChE J*, 2009, 55: 1803–1813
- 23 Valtz A, Chapoy A, Coquelet C, Paricaud P, Richon D. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilib*, 2004, 226: 333–344
- 24 Ji XY, Tan SP, Adidharma H, Radosz M. SAFT1-RPM approximation extended to phase equilibria and densities of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl systems. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 8419–8427
- 25 Oei SB, Dittmar D, Eggers R. Surface tension and density of ethanol in contact with carbon dioxide. *Chemie Ingenieur Technik*, 2001, 73: 830–834
- 26 Dittmar D, Oei SB, Eggers R. Interfacial tension and density of ethanol in contact with carbon dioxide. *Chem Eng Technol*, 2002, 5: 23–27
- 27 Dittmar D, Fredenhagen A, Oei SB, Eggers R. Interfacial tensions of ethanol-carbon dioxide and ethanol-nitrogen. Dependence of the interfacial tension on the fluid density-prerequisites and physical reasoning. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 1223–1233
- 28 Sun Y, Shekunov BY. Surface tension of ethanol in supercritical CO<sub>2</sub>. *J Superc Fluids*, 2003, 27: 73–83
- 29 Cahn JW., Hilliard JE. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J Chem Phys*, 1958, 28: 258–267
- 30 Dee GT, Sauer BB. The surface tension of polymer liquids. *Adv Phys*, 1998, 47: 161–205
- 31 Miqueu C, Mendiboure B, Graciaa A, Lachaise. Modeling of the surface tension of multicomponent mixtures with the gradient theory of fluid interfaces. *J Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 3321–3329
- 32 Lin H, Duan YY, Min Q. Gradient theory modeling of surface tension for pure fluids and binary mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 254: 75–90
- 33 Fu D, Wei YZ. Investigation of vapor-liquid surface tension for CO<sub>2</sub> and hydrocarbon mixtures by PC-AFT combined with density-gradient theory. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 4490–4495
- 34 Cotterman RL, Schwarz BJ, Prausnitz JM. Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities. Part (I) Pure fluids containing small and large molecules. *AIChE J*, 1986, 32: 1787–1798
- 35 Segura CJ, Chapman WG, Shukla KP. Associating fluids with four bonding sites against a hard wall: Density functional theory. *Mol Phys*, 1997, 90: 759–771
- 36 Yu YX, Wu JZ. A fundamental-measure theory for inhomogeneous associating fluids. *J Chem Phys*, 2002, 116: 7094–7103
- 37 Fu D, Li XS. Phase equilibria and plate-fluid interfacial tensions for associating hard sphere fluids confined in slit pores. *J Chem Phys*, 2006, 125: 084716
- 38 Beaton CF, Hewitt GF. *Physical Property Data for the Design Engineer*. New York: Hemisphere, 1989

## Investigation of the interfacial properties for CO<sub>2</sub>-methanol and CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures

FU Dong

School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

**Abstract:** An equation of state (EOS) applicable for the interfacial properties of CO<sub>2</sub>-methanol and CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures was established by combining the cross-association EOS and the density gradient theory (DGT). The correlated surface tensions of CO<sub>2</sub>-ethanol mixtures agreed well with the experimental data. The results illustrated the temperature and pressure dependence of the cross-association between CO<sub>2</sub> and alcohol hydroxyls in the whole vapor-liquid surface, and the influence of the cross-association on the calculation of the surface tensions of binary mixtures.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>-methanol, CO<sub>2</sub>-ethanol, cross-association, density gradient theory, interfacial properties