

有机蒸气-空气分子扩散系数实测数据及分析

李丽¹, 黄维秋^{1,*}, 周宁¹, 纪妍妍², 徐先阳¹, 张齐正¹

1. 常州大学, 江苏省油气储运技术重点实验室, 常州 213016

2. 中国石油化工股份有限公司中原油田普光分公司采气厂, 达州 635000

摘 要 利用自行研发的气体扩散系数测试装置, 测定了烷烃、环烷烃、芳香烃、含氧化合物(酯类、醇类、酮类等)等 21 种挥发性有机化合物在空气中的分子扩散系数。测定结果表明: 互为同系物的有机化合物在相同温度下, 分子扩散系数随着分子链的增长而减小, 与其沸点呈负相关; 互为同分异构体的有机化合物在相同温度下, 有支链的分子扩散系数比没有支链的要大。另外, 将实验实测值与 FSG 方程计算值以及文献值进行了对比分析。通过比较实测值与计算值, 认为大部分分子结构全部为单键并且不含环状结构的有机化合物的实测值与计算值吻合度比较高, 但分子结构中含苯环、碳环和烷烃支链的有机化合物, 实测值与计算值吻合度不是很高。建议 FSG 方程进一步考虑分子结构差异性的影响。

关键词 扩散; 有机化合物; 气体; 分子扩散系数; FSG 方程

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)05-2903-06 DOI 10.12030/j.cjee.201512006

Measured values and analysis of molecular diffusion coefficient of organic vapor-air

LI Li¹, HUANG Weiqiu^{1,*}, ZHOU Ning¹, JI Yanyan², XU Xianyang¹, ZHANG Qizheng¹

1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China

2. SINOPEC Puguang Gas Production Factory of Zhongyuan Oilfield Company, Dazhou 635000, China

Abstract The molecular diffusion coefficients of 21 types of volatile organic compounds found in air, including alkanes, cycloalkanes, arenes, and oxy-compounds (such as esters, alcohols, and ketones), were determined using a self-invented measurement device for the determination of gas diffusion coefficients. The results show that the diffusion coefficients decrease with the increase of either the length of the molecular chains or the boiling points of the syngeneic organic compounds under the same temperature. Furthermore, the diffusion coefficients for the organic isomers with branched chains are larger than those without the branched chain under the same temperature. The measured values were also compared with the values calculated from the Fuller, Schettler, and Giddings (FSG) equation and those reported in the literature. The results show that measured values and calculated values agree well for most organic compounds whether with single bonds and without ring structures, but there are some differences between the two values for organic compounds with benzene rings, carbon rings, and branched alkane chains. Therefore, the further improvement of the FSG equation based on the effects of the molecular structures of organic compounds is suggested.

Key words diffusion; organic compounds; gas; molecular diffusion coefficient; FSG equation

文献[1]基于自行研发的气体扩散系数测试装置及测定方法, 测定分析了常温常压下, 不同扩散管径、扩散距离、体系温度、气体进气方式及其流量、扩散时间等对气体扩散系数测定的影响情况, 并得到了气体扩散系数测定的合理条件。本文利用该气体扩散系数测试装置及测定方法, 测定了 21 种有机化合物在空气中的扩散系数。同时, 利用 FSG 方程^[2]对其扩散系数进行估算, 并将实测值分别与计算值、文献值

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574044, 51204026); 江苏省高校“青蓝工程”资助项目(SCZ1409700002); 江苏省科技成果转化专项资金项目(BA2015166)

收稿日期: 2015-12-01; **录用日期:** 2016-01-05

第一作者: 李丽(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 油气回收基础理论及其应用等。E-mail: sweet6678910@163.com

* 通信作者, E-mail: hwq213@cczu.edu.cn

进行了对比分析。

1 扩散系数实测结果

基于图 1 气体扩散系数测试装置流程图^[3]及 Stefan 扩散公式^[4](1),得到有机蒸气-空气扩散系数实测值,汇总于图 2。

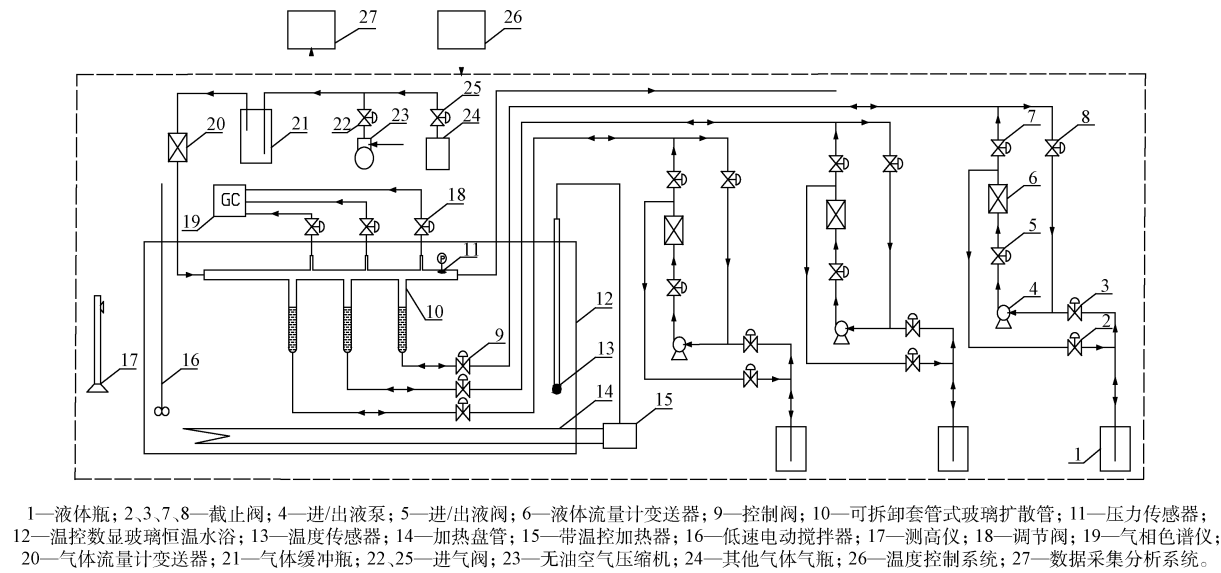


图 1 气体扩散系数测试装置流程图

Fig. 1 Flow chart of experimental device for measurement of gas diffusion coefficient

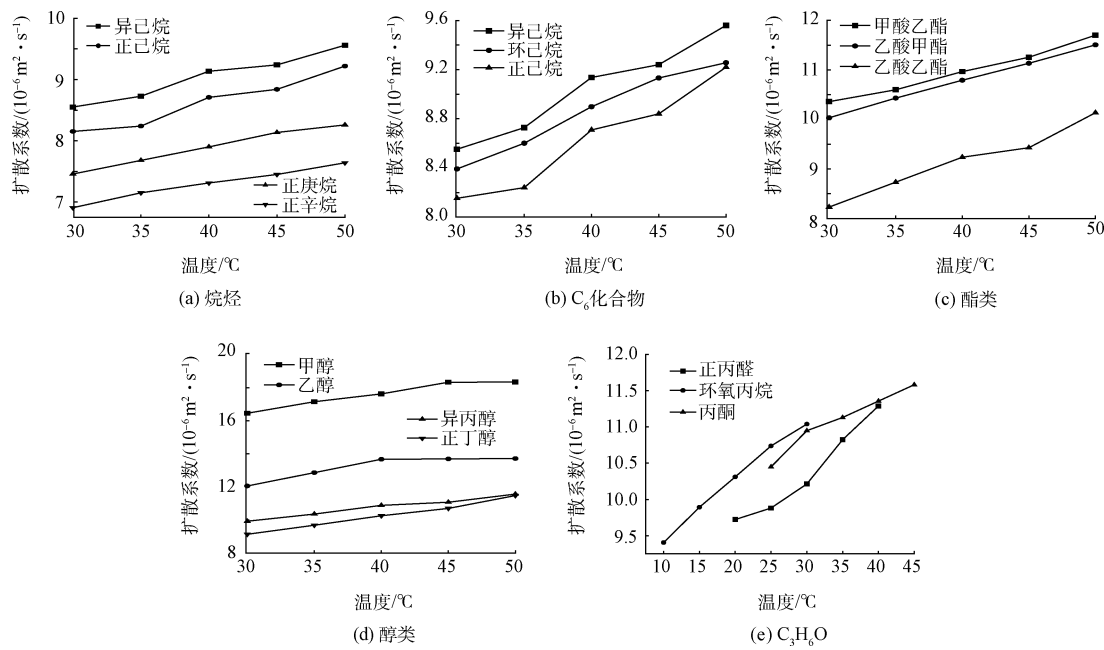


图 2 不同有机化合物扩散系数的对比

Fig. 2 Comparison of diffusion coefficients of different organic compounds

$$D_{AB} = \frac{RT\rho(z^2 - z_0^2)}{2pM\tau\ln\frac{p}{p - p_A^*}} \tag{1}$$

式中: D_{AB} 为组分 A 在空气(或其他气体)B 中的分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; R 为通用气体常数, $R = 8\,314\text{ J} \cdot (\text{kmol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为混合气体温度,K; ρ 为液体密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; z_0 、 z 分别为测定开始、结束时液面至管口的距离,cm; p 为气体总压,Pa; p_A^* 为液体饱和蒸气压,Pa; M 为组分 A 的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; τ 为扩散时间,s。

由图 2 可知:有机化合物在空气中的分子扩散系数随体系温度升高而增大,这是由于气体分子的无规则热运动主要受温度的影响;互为同系物的有机化合物在相同温度下,分子扩散系数随分子链增长而减小,与其沸点成负相关(同系有机化合物沸点^[5]见表 1)。这大概由于分子链结构越长,分子自由活动越不方便、越不活泼,分子动能越低,故沸点越高、分子扩散系数越小,如烷烃类、环烷烃类、酯类、醇类和酮类的分子扩散系数实测值,符合分子链越长、分子扩散系数越小的规律。另外,向辉^[6]通过分子模拟对这一规律进行了验证;互为同分异构体的有机化合物在相同温度下,有支链的分子扩散系数比没有支链的要大,这是由于分子结构对扩散系数有影响,分子中支链使分子间距离增大,接触面积减小,分子间作用力减弱,扩散速率就会变大,如相同温度时异己烷的分子扩散系数比正己烷的略大,甲酸乙酯和乙酸甲酯的分子链长度基本相同,只是羧基的位置不同,相同温度时,两者的分子扩散系数基本相等。

2 扩散系数计算结果

大部分的二元气体分子扩散系数的计算模型是半经验公式,通过理论推导和实验数据拟合得到的,其中 FSG 方程精确度最高且方便计算,具有很好的实用性。该公式是 FULLER 等^[2]在基于硬球模型得到的 Chapman-Enskog 方程的基础上,结合 153 组二元气体得到 340 个实验数据,然后利用非线性最小二乘法回归分析得到了二元气体分子扩散系数计算公式(2)。

$$D_{AB} = \frac{0.010\,1T^{1.75}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{p[(\sum V_A)^{1/3} + (\sum V_B)^{1/3}]^2} \tag{2}$$

式中: D_{AB} 为组分 A、B 分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; T 为混合气体温度,K; p 为气体总压,Pa; M_A 、 M_B 分别为组分 A、B 的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; $\sum V_A$ 、 $\sum V_B$ 分别为组分 A、B 的分子扩散体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

本次测定所涉及到的原子及分子扩散体积^[7]见表 2。利用 FSG 方程计算的 21 种有机组分在空气中的分子扩散系数见表 3。

3 扩散系数测定结果分析

3.1 实测值与计算值对比分析

将利用气体扩散系数测试装置测定的扩散系数值与利用 FSG 方程计算的扩散系数值进行比较,实测值与计算值之间的误差见表 3。

表 1 同系有机化合物沸点

Table 1 Normal boiling point of syngeneic organic compounds

	沸点
同系物	沸点
异己烷	60.3
正己烷	68.7
正庚烷	98.4
正辛烷	125.6
甲醇	64.6
乙醇	78.3
异丙醇	82.2
正丁醇	117.7

表 2 原子扩散体积与分子扩散体积

Table 2 Atomic diffusion volumes and molecular diffusion volumes

原子扩散体积(V)	分子扩散体积($\sum V$)
C	15.9
H	2.31
O	6.11
芳香族环	-18.3
氮气	18.5
空气	19.7
CO	18.0

表 3 扩散系数实测值和计算值比较

Table 3 Comparison of measured values and calculated values

有机化合物	温度/℃	扩散系数/(10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹)		误差/%	有机化合物	温度/℃	扩散系数/(10 ⁻⁶ m ² ·s ⁻¹)		误差/%
		实测值	计算值				实测值	计算值	
正己烷	30	8.153	7.873	-3.43	甲醇	30	16.456	16.439	-0.10
	35	8.240	8.102	-1.67		35	17.150	16.916	-1.36
	40	8.709	8.333	-4.32		40	17.623	17.399	-1.27
	45	8.840	8.567	-3.09		45	18.328	17.888	-2.40
	50	9.220	8.804	-4.51		50	18.338	18.383	0.25
异己烷	30	8.552	7.873	-7.94	乙醇	30	12.060	12.595	4.44
	35	8.728	8.102	-7.17		35	12.866	12.961	0.74
	40	9.136	8.333	-8.79		40	13.673	13.331	-2.50
	45	9.240	8.567	-7.28		45	13.696	13.706	0.07
	50	9.560	8.804	-7.91		50	13.718	14.085	2.68
环己烷	30	8.392	8.024	-4.39	异丙醇	30	9.931	10.498	5.71
	35	8.601	8.257	-4.00		35	10.363	10.803	4.25
	40	8.898	8.493	-4.55		40	10.891	11.112	2.03
	45	9.132	8.731	-4.39		45	11.078	11.424	3.12
	50	9.256	8.973	-3.06		50	11.570	11.740	1.47
正庚烷	30	7.458	7.245	-2.86	正丁醇	30	9.144	9.203	0.65
	35	7.680	7.455	-2.93		35	9.688	9.470	-2.25
	40	7.900	7.668	-2.94		40	10.262	9.741	-5.08
	45	8.136	7.884	-3.10		45	10.705	10.015	-6.45
	50	8.259	8.102	-1.90		50	11.482	10.292	-10.36
正辛烷	30	6.908	6.744	-2.37	丙酮	25	10.449	10.561	1.07
	35	7.151	6.940	-2.95		30	10.948	10.872	-0.69
	40	7.312	7.138	-2.38		35	11.130	11.188	0.52
	45	7.450	7.339	-1.49		40	11.356	11.508	1.34
	50	7.641	7.542	-1.30		45	11.582	11.831	2.15
甲酸乙酯	30	10.359	10.115	-2.36	丁酮	25	8.806	9.167	4.10
	35	10.599	10.409	-1.79		30	8.960	9.438	5.33
	40	10.965	10.706	-2.36		35	9.582	9.712	1.36
	45	11.256	11.007	-2.21		40	10.205	9.989	-2.12
	50	11.701	11.312	-3.32		45	10.473	10.270	-1.94
乙酸甲酯	30	10.033	10.115	0.82	正戊烷	10	7.781	7.715	-0.85
	35	10.430	10.409	-0.20		15	8.039	7.955	-1.04
	40	10.791	10.706	-0.79		20	8.499	8.198	-3.54
	45	11.134	11.007	-1.14		25	8.830	8.444	-4.37
	50	11.505	11.312	-1.68		30	9.223	8.693	-5.75
乙酸乙酯	30	8.230	8.936	8.58	环戊烷	25	9.190	8.124	-11.60
	35	8.733	9.195	5.29		30	9.593	8.364	-12.81
	40	9.236	9.458	2.40		35	9.756	8.606	-11.79
	45	9.428	9.724	3.14		40	10.117	8.852	-12.50
	50	10.135	9.993	-1.40		45	10.577	9.101	-13.95
乙醚	10	7.934	8.167	2.94	苯	30	9.719	8.529	-12.24
	15	8.241	8.421	2.18		35	10.028	8.777	-12.48
	20	8.650	8.678	0.32		40	10.318	9.027	-12.51
	25	8.851	8.939	0.99		45	10.532	9.281	-11.88
	30	9.113	9.203	0.99		50	10.770	9.538	-11.44
环氧丙烷	10	9.406	9.648	2.57	甲苯	30	8.534	7.755	-9.13
	15	9.893	9.949	0.57		35	8.705	7.980	-8.33
	20	10.311	10.253	-0.56		40	9.060	8.208	-9.40
	25	10.738	10.561	-1.65		45	9.258	8.439	-8.85
	30	11.039	10.872	-1.51		50	9.479	8.672	-8.51
正丙醛	20	9.723	10.253	5.45					
	25	9.881	10.561	6.88					
	30	10.214	10.872	6.44					
	35	10.824	11.188	3.36					
	40	11.288	11.508	1.95					

注:误差 = ((计算值 - 实测值)/实测值) × 100%。

由表 3 可知,对于分子结构全部为单键且不含环状结构的有机化合物,如饱和一元醇类、饱和酮类、饱和酯类和正构烷烃类等,实测值与计算值误差基本在 $-6.45\% \sim 5.33\%$ 之间,两者吻合度较高。其中,正构烷烃相比异构烷烃的吻合度要高;对于互为同分异构体的有机化合物,如正己烷和异己烷、甲酸乙酯和乙酸甲酯等,实测值因分子结构不同而不同,但计算值相同;对于含有苯环和碳环的有机化合物,如芳香烃和环烷烃类等,实测值与计算值误差基本在 $-13.95\% \sim -3.06\%$ 之间,两者吻合度不是很高,这是由于 FSG 方程未考虑苯环、碳环和烷烃支链对分子扩散系数的影响,故建议 FSG 方程进一步考虑分子结构差异性的影响。

3.2 实测值与文献值对比分析

由于扩散系数文献值相对有限,故选择其中 10 种具有代表性的二元体系,将其实测值与文献值进行比较分析,结果见表 4。由表 4 可知,实测值与文献值^[8-16]间误差为 $-4.80\% \sim 6.05\%$,从而证明了该测定方法的可行性及测定结果的准确性。

表 4 扩散系数实测值和文献值的比较
Table 4 Comparison of measured values and literature values

体系	温度/℃	扩散系数/($10^{-6}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		误差/%
		实测值	文献值	
乙醚-空气	20	8.650	8.960 ^[8]	3.58
乙醚-空气	25	8.851	9.300 ^[9]	5.07
甲醇-空气	30	16.456	16.200(25℃) ^[10]	-1.56
苯-空气	30	9.719	9.620(25℃) ^[11-12]	-1.02
甲苯-空气	30	8.534	8.400(25℃) ^[9]	-1.57
异丙醇-空气	30	9.931	10.100 ^[13]	1.70
正丁醇-空气	30	9.144	9.000(25℃) ^[14]	-1.57
乙醇-空气	30	12.060	11.900(25℃) ^[14]	-1.33
乙醇-空气	40	13.673	14.500 ^[4]	6.05
乙酸乙酯-空气	30	8.230	8.700(26.1℃) ^[15]	5.71
正庚烷-空气	30	7.458	7.100(21℃) ^[15]	-4.80
正己烷-空气	30	8.153	8.000(21℃) ^[16]	-1.88
正己烷-空气	55	9.302	9.300 ^[4]	-0.02

注:误差 = ((文献值 - 实测值)/实测值) × 100%。

4 误差分析

4.1 测定误差

测试装置不可避免会存在一定误差,利用气体扩散系数测试装置测定扩散系数,可能产生误差的原因有:管口光滑度不够,影响气体流动,可能会导致扩散系数偏小;管径均匀性不够,可能会影响气体流出速度,导致扩散系数偏小;连接时,水平通气管与玻璃扩散管的垂直度不够,可能会影响扩散管中液面水平度,导致扩散系数偏小或偏大;管口处气压略低于大气压,可能会导致扩散系数偏大;读数误差等。

4.2 计算误差

FSG 方程中的原子扩散体积是基于原子、原子团,由实测分子扩散系数数据拟合得到的一种经验扩散参数计算公式。由于分子结构不同使有机化合物的实际分子扩散体积与基于分子式加和得到的分子扩散体积之间存在一定误差,此外,由于分子结构不同涉及到的原子在空间中位置不同,成键方式、成键类型及键长、键角的不同,以及官能团的不同,都可能引起部分扩散系数实测值与计算值吻合度不高。由于这方

面涉及到分子动力学等多学科知识,目前从理论上来微观定量分析尚有难度。这里希望起到抛砖引玉的作用,以期引起同行的关注并深入研究。

5 结论

利用自行研发的气体扩散系数测试装置及测定方法,测定了 21 种有机蒸气-空气分子扩散系数,同时利用 FSG 方程计算了其扩散系数,并将实测值分别与计算值、文献值进行了对比分析,总结如下:

1) 互为同系物的有机化合物在相同温度下,分子扩散系数随着分子链增长而减小,与有机化合物沸点成负相关。

2) 互为同分异构体的有机化合物在相同温度下,有支链的分子扩散系数比没有支链的要大,分子链长度相似的分子扩散数基本相同,分子链长度不同的分子扩散系数不同,故分子结构对分子扩散系数有一定影响。

3) 分子结构全部为单键且不含环状结构的有机化合物,如饱和一元醇类、饱和酮类、饱和酯类和正构烷烃等,实测值与 FSG 方程计算值吻合度较高,故可对该类有机化合物分子扩散系数直接进行估算。

4) 分子结构中含苯环、碳环和烷烃支链的有机化合物,实测值与 FSG 方程计算值吻合度不是很高,故建议进一步加大实验数据容量,以及从分子运动论的微观角度加以分析,以便引进分子结构的差异性对 FSG 方程的修正(如引进分子结构因子)。

5) 实测值与文献值比较接近,证明了测定结果的准确性及可靠性。

6) 本文获得的扩散系数实测值,进一步丰富了有机蒸气-空气扩散系数的数据库,可为气体质量传递的研究提供可靠的基础数据。同时建议,对于一些利用公式计算准确度较差的复杂组分扩散系数,有条件下尽可能实测。

参考文献

- [1] 李丽,黄维秋,吕爱华,等. 有机蒸气-空气分子扩散系数测定的影响因素分析[J]. 环境工程学报,2017,11(3): 1633-1638
- [2] FULLER E N, SCHETTLER P D, GIDDINGS J C. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1966, 58(5): 18-27
- [3] 黄维秋,李丽,纪妍妍,等. 一种气体扩散系数的测试装置及方法:201510251327[P]. 2015-08-26
- [4] 黄维秋. 油气回收基础理论及其应用[M]. 北京:中国石化出版社,2011: 33-35
- [5] 卢焕章. 石油化工基础数据手册[M]. 北京:化学工业出版社,1982: 146-502
- [6] 向辉. 金属-有机骨架材料 MOF-5 中烷烃分子扩散性质分子模拟研究[D]. 北京:北京化工大学,2011
- [7] 马沛生. 化工数据[M]. 北京:中国石化出版社,2003: 360-363
- [8] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等. 化工原理:下册[M]. 3 版. 北京:化学工业出版社,2006: 13-16
- [9] 柯尔森 J M, 李嘉森 J F. 化学工程:卷 I:流体流动、传热与传质[M]. 丁绪淮,余国琮,刘豹,等译. 北京:化学工业出版社,1983: 370-375
- [10] 黄少烈,邹华生. 化工原理[M]. 北京:高等教育出版社,2002: 336-337
- [11] 何潮洪,冯霄. 化工原理[M]. 北京:科学出版社,2001: 323-324
- [12] 谭天恩,麦本熙,丁惠华. 化工原理:下册[M]. 北京:化学工业出版社,1984: 11-12
- [13] 时钧,汪家鼎,余国琮,等. 化学工程手册:上卷[M]. 北京:化学工业出版社,1996: 145-150
- [14] 北京大学化学系《化学工程基础》编写组. 化学工程基础[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社,2003: 92-95
- [15] CUSSLER E L. 扩散:流体系统中的传质[M]. 2 版. 王宇新,姜忠义,译. 北京:化学工业出版社,2002: 63-64
- [16] GEANKOPLIS C J. 传递过程与分离过程原理[M]. 李伟,刘霞,译. 上海:华东理工大学出版社,2007: 363-367