

# 二乙氧基甲烷—乙醇—丙三醇体系液液平衡研究

林 军<sup>1,2</sup>, 顾正桂<sup>1,2</sup>

(1 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009;  
2 南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 在常压, 20℃、40℃、60℃下, 测定了二乙氧基甲烷—乙醇—丙三醇三元体系的液液平衡数据, 得到了三元液液平衡体系的共轭相组成并由此绘得相平衡曲线. 实验数据用 UNQUAC 和 NRTL 模型进行关联, 分别得到了三元体系的模型参数, 并求得了萃取溶剂对溶质的选择性系数. 验证了丙三醇是液液萃取分离二乙氧基甲烷—乙醇的良好溶剂, 为工业萃取装置设计提供了必要的基础数据.

[关键词] 二乙氧基甲烷, 乙醇, 丙三醇, 液液平衡

[中图分类号] TQ 013.1 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292-(2005) 02-0071-03

## Study on Liquid-Liquid Equilibria of DEM-Ethanol-Glycerin System

LN Jun<sup>1,2</sup>, GU Zhenggu<sup>1,2</sup>

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering Nanjing University of Technology, Jiangsu Nanjing 210009, China  
2 School of Chemistry and Environment Science Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

**Abstract** The liquid-liquid equilibrium data of ternary DEM-ethanol-glycerin system have been determined at atmospheric pressure and different temperatures of 20, 40 and 60 °C, the conjugate phase compositions and thereout the contribution curves of this ternary liquid-liquid equilibrium system have been obtained. The experimental data are correlated by using UNQUAC and NRTL models and the model parameters of this system have been obtained respectively, and the selectivity coefficients of the extracted solvent to solutes were calculated. Glycerin is validated as a good solvent in extracting DEM-ethanol liquid-liquidly, and thus the necessary basic data has been provided for industry extracting devices.

**Key words** DEM, ethanol, glycerin, liquid-liquid equilibrium

二乙氧基甲烷 (Diethoxymethane, DEM) 具有独特的性质, 不仅可作为有机合成中的溶剂、电池中的溶剂、燃料添加剂等, 还可以作为有机反应的试剂, 如乙氧甲基化试剂、甲醛的等价物、羰基化作用的底物以及乙醇的来源等, 市场应用前景十分良好<sup>[1]</sup>. 目前, 其主要生产方法为酸催化法合成及氯霉素副产品分离, 这两种方法得到的 DEM 粗产品中均含大量乙醇 (40% ~ 50%), 由于 DEM—乙醇体系具有共沸点 (乙醇 42%—DEM 58%, 74.2℃), 所以采用普通精馏方法获取高纯度 DEM 难度很大. 本文作者采用丙三醇为萃取溶剂, 设计了液液萃取结合精馏的分离工艺<sup>[2]</sup>, 可获得 99.5% 以上的 DEM, 效果良好. 液液萃取的理论基础是液液平

衡研究, 本文首次测定了二乙氧基甲烷—乙醇—丙三醇三元体系液液平衡数据, 采用 UNQUAC 和 NRTL 模型关联了实验数据, 为工业萃取装置设计打下坚实的数据基础.

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

实验所用试剂 DEM、乙醇及丙三醇均为外购分析纯级试剂, 再经实验室精密精馏处理, 色谱分析无杂峰, 折光率与文献值一致.

收稿日期: 2004-09-28

基金项目: 南京市科技开发基金资助项目 (200405017).

作者简介: 林军 (1971-), 博士研究生, 讲师, 主要从事化工分离方面的教学与研究. E-mail: lijun@njnu.edu.cn

表 1 实验试剂		
试剂	沸点 /℃	20℃时密度 / (g/cm <sup>3</sup> )
DEM	88.0	0.830 5
乙醇	78.3	0.780 2
丙三醇	268.4	1.261 9

1.2 实验仪器及装置

实验所用的仪器见表 2		
表 2 萃取试验所用仪器		
仪器名称	用途	生产厂家
液液平衡釜	萃取试验	南京大学玻璃仪器厂
CS501 型超级恒温水浴	恒温	南通实验仪器厂
SP-6800 型气相色谱仪	数据测定	山东鲁南化工仪器厂
SSC-992 型色谱数据处理器	数据处理	山东鲁南化工仪器厂
K-SF 分析仪	数据测定	江苏省化工研究所

本实验使用图 1 所示液液平衡釜<sup>[3]</sup>对 DEM—乙醇—丙三醇体系进行液液平衡数据测定,使用 CS501 型超级恒温水浴控温.

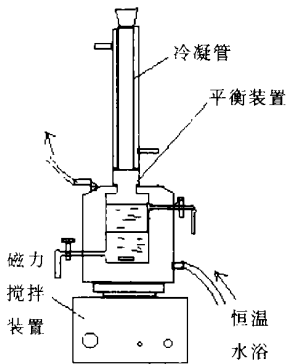


图 1 实验装置

1.3 分析方法

本实验分析仪器采用 SP-6800 型气相色谱仪(热导),数据由 SCC-962 型色谱数据处理机处理,气相色谱仪中使用 6201 型担体,固定液为丙三醇.

SP-6800 型气相色谱仪参数如下:热导 INJ (℃) 130;OVEN (℃) 80;CURR (A) 120;RUXI (℃) 110

2 实验结果及讨论

2.1 液液平衡数据的测定

在液液平衡釜中加入不同量的 DEM、乙醇及丙三醇,控制水浴温度,搅拌 1 h 静置 1 h,分取上下层进行色谱分析.上层为 DEM 相(萃余相);下层为丙三醇相(萃取相).由每次所测平衡时上下层组成,即可获得该三元液液平衡体系若干共轭相组成的双结点,由足够多的双结点数据可绘得液液平衡曲线,图 2 图 3 图 4 即为根据实验结果,在直角三角形相图上绘得的不同温度下 DEM—乙醇—丙三醇体系液液平衡曲线.

图 2 图 3 图 4 中横坐标  $x_s$  为丙三醇(萃取溶剂)物质的量分数,纵坐标  $x_e$  为被萃取物乙醇的物质的量分数.由图 2 图 3 图 4 可知,随着温度的上升,两相区略有缩小,故低温有利于萃取操作,但考虑到温度下降,丙三醇黏度增加,不利于实际生产,因此,适宜的萃取操作温度为 40℃ 左右.

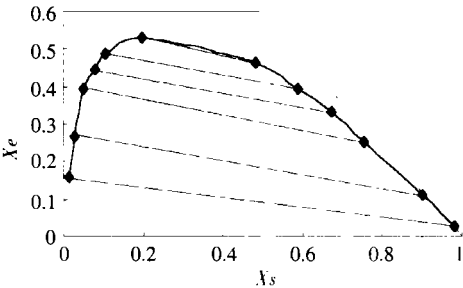


图 2 20℃ DEM-乙醇-丙三醇体系液液平衡曲线

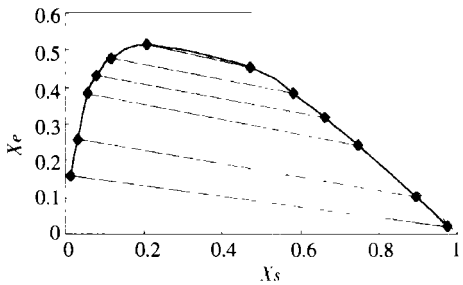


图 3 40℃ DEM-乙醇-丙三醇体系液液平衡曲线

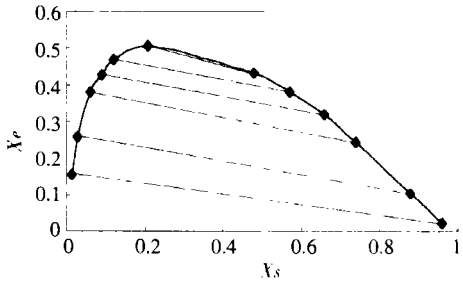


图 4 60℃ DEM-乙醇-丙三醇体系液液平衡曲线

2.2 液液平衡数据的关联

本文作者选用适宜于两液相体系、并由局部物质的量分数概念导出的 UNQUAC 和 NRTL 模型<sup>[4]</sup>对 40℃ 液液平衡数据进行了关联.前者用单纯形替换法,后者用双因素轮换法.目标函数  $F$  由下式计算:

$$F = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^{N_c} |x'_{ij} \gamma'_{ij} - x''_{ij} \gamma''_{ij}| / (N_p \times N_c)$$

式中,  $i, j$  为各组分;  $x$  为组分物质的量分率,  $r$  为活度系数;  $N_p$  为相数;  $N_c$  为组分数.当  $F$  达到  $10^{-5}$  时,即为所求解.

关联所得拟三元体系的模型参数列于表 3 实测值和计算值的平均偏差列于表 4

表 4 中  $\Delta x$  为该三元液液平衡体系相应组分在平衡后两个液相中(上标“'”表示萃余相;“''”表

示萃取相)的物质的量分数计算值与实验值的平均偏差(取绝对值). 由表 4 结果可知, UNQUAC 与 NRTL模型均能较好地关联该三元液液平衡体系.

表 3 40℃下 DEM (1)—乙醇 (2)—丙三醇 (3)三元体系 UNQUAC, NRTL模型参数

	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$	$\Lambda_{13}$	$\Lambda_{31}$	$\Lambda_{23}$	$\Lambda_{32}$
UNQUAC	- 30. 12	26. 45	581. 52	721. 68	- 245. 03	634. 69
NRTL ( $\alpha = 0. 2$ )	- 568. 16	1 143. 51	1 593. 36	1 317. 34	- 245. 13	665. 05

表 4 40℃下 DEM (1)—乙醇 (2)—丙三醇 (3)三元液液平衡体系计算值与实验值的平均偏差

	$\Delta x'_2$	$\Delta x'_3$	$\Delta x''_1$	$\Delta x''_2$	$\Delta x''_3$
UNQUAC	0 000 8	0 000 3	0 000 6	0 001 9	0 003 8
NRTL	0 001 1	0 000 9	0 000 8	0 002 4	0 003 4

2.3 选择性系数计算

选择性系数是评价萃取溶剂性能的重要参数, 选择性系数  $B$  由下式计算:  
$$\beta = (x''_A/x''_B)/(x'_A/x'_B) = (x''_A/x'_A)/(x''_B/x'_B)$$
式中,  $x$  为组分物质的量分数;  $x''_A/x'_B$  为萃取相中溶质  $A$  (乙醇)、原溶剂  $B$  (DEM) 的浓度之比;  $x'_A/x'_B$  为萃余相中  $A$  (乙醇)、 $B$  (DEM) 的浓度之比; 显然,  $\beta$  越大, 萃取分离效果越好.

对于 DEM (1)—乙醇 (2)—丙三醇 (3)三元液液平衡体系, 可以看作是用丙三醇作为萃取溶剂将乙醇从 DEM 中萃取出来, 即乙醇为溶质, DEM 为原溶剂, 由前面所测得的液液平衡数据, 可求得其选择性系数. 图 5 为 40℃时, 不同浓度下选择性系数计算结果, 图中曲线为根据实验值回归所得.

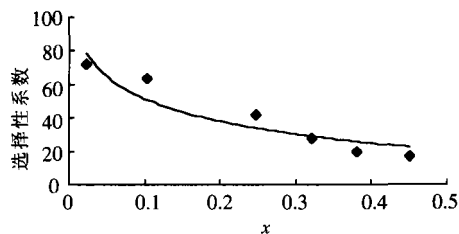


图 5 40℃时乙醇选择性系数曲线

图 5 中, 横坐标  $x$  为乙醇在萃取相中的物质的量分数. 由图 5 结果可知, 丙三醇作为液液萃取分离 DEM—乙醇体系的溶剂, 效果非常理想.

3 结论

- (1) 采用液液平衡釜测定了常压, 20℃、40℃、60℃下, DEM—乙醇—丙三醇三元液液平衡体系的互溶度数据, 并得到了相平衡曲线.
- (2) 分别采用 UNQUAC 和 NRTL 模型关联了三元液液平衡体系数据, 获得了三元体系的模型参数, 为今后的计算模拟及装置设计提供了依据. 现代萃取装置的选型、设计以及操作参数的选取确定都可以由计算模拟得以初步实现, 而这些过程的计算模拟必须以精确的液液平衡数据和相关模型参数为基础, 本文的工作正是提供了这个基础.
- (3) 为考查丙三醇溶剂对乙醇的抽提能力, 笔者给出了溶剂存在下组分的选择性系数, 证明丙三醇作为液液萃取分离 DEM—乙醇体系的溶剂, 效果非常理想.

[参考文献]

[ 1] 张士英, 吴达俊. 二乙氧基甲烷的制备和应用 [ J]. 合成化学, 1997, 5(4): 344- 348  
[ 2] 顾正桂, 职慧珍, 毛梅芳, 等. 乙醇水溶液与二乙氧基甲烷的萃取分离 [ J]. 化学研究与应用, 2003, 15(4): 550- 552  
[ 3] 林军. 醋酸丁酯—糠醛—水体系液液萃取模拟计算 [ J]. 计算机与应用化学, 2002, 19( 5): 635- 638  
[ 4] 朱自强, 兆善炟, 金彰礼. 流体相平衡原理及应用 [ M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990 89

[ 责任编辑: 严海琳]