

1,1,2-三氯乙烷—DMF—水三元体系 液液平衡数据的测定与关联

朱晶晶, 沈燕波, 崔庆帅, 付更涛, 林 军

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 在常压、温度分别为 30、40、50 ℃ 条件下, 测量了 1,1,2-三氯乙烷—DMF—水三元体系的液液平衡数据, 得到了该三元体系的共轭相组成并绘得相平衡曲线, 确定了 40 ℃ 为合适条件. 实验数据用 UNIQUAC 和 NRTL 模型进行了关联, 关联值与实验值吻合良好. 求得了溶剂对溶质的选择性系数, 验证了以水为溶剂, 采用液液萃取的方法分离 1,1,2-三氯乙烷—DMF 体系是完全可行的.

[关键词] 1,1,2-三氯乙烷, DMF, 液液平衡

[中图分类号] TQ013.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2013)01-0074-04

Determination and Correlation of Liquid-Liquid Equilibrium Data for 1,1,2-Trichloroethane-DMF-Water Ternary System

Zhu Jingjing, Shen Yanbo, Cui Qingshuai, Fu Gengtao, Lin Jun

(School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The liquid-liquid equilibrium of 1,1,2-Trichloroethane-DMF-Water ternary system was determined at 30 ℃, 40 ℃, 50 ℃ and ordinary atmospheric pressure, the phase compositions and the phase equilibrium curve of this system were obtained. The experimental data were correlated by using UNIQUAC and NRTL models. The agreement between calculated data and experimental data is satisfactory. The selectivity coefficients of the solvent to solutes were calculated, and the results show that it is entirely feasible to separate 1,1,2-Trichloroethane-DMF system by using liquid-liquid extraction technique with water as solvent.

Key words: 1,1,2-Trichloroethane, DMF, liquid-liquid equilibrium

三氯蔗糖(TGS)是卤代蔗糖衍生物的一种, 又称“超甜蔗糖”, 是以蔗糖为原料经氯化而制得的一种非营养型强力甜味剂, 白色粉末状, 极易溶于水, 在目前国内外甜味剂市场中所占份额逐年提升^[1].

三氯蔗糖的制备方法有全基团保护法、单基团保护法和酶化学法^[2-5]3 类. 前两种方法在保护羟基和选择性氯化过程中都用到大量 1,1,2-三氯乙烷及 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)^[6-8], 即在生产过程中, 会产生大量的 1,1,2-三氯乙烷和 DMF 的混合物^[9,10], 必须找到合适的分离该混合体系的方法, 以实现 1,1,2-三氯乙烷和 DMF 的回收利用, 否则不仅影响三氯蔗糖的生产成本, 且后续环保处理压力巨大.

目前工业上普遍采用精馏方法分离 1,1,2-三氯乙烷和 DMF 的混合物, 由于该体系相对挥发度接近于 1, 采用普通精馏方法分离能耗很大. 本文作者设计了液液萃取的分离工艺, 采用水为萃取剂, 萃取原料液(DMF 和 1,1,2-三氯乙烷的混合溶液)中的 DMF^[11], 以实现 1,1,2-三氯乙烷和 DMF 的分离纯化. 由于液液萃取不需外加热能, 能耗相比精馏方法明显降低.

液液平衡数据的测定是液液萃取的理论基础. 本文首次测定了不同温度下 1,1,2-三氯乙烷—DMF—水三元体系液液平衡数据, 并以 UNIQUAC 和 NRTL 方程为模型, 对平衡数据进行了关联, 研究结果为液液

收稿日期: 2012-12-01.
基金项目: 江苏省工业废溶剂再生应用工程技术中心建设项目(BM2011206).
通讯联系人: 林 军, 博士, 教授, 研究方向: 化工分离、资源化综合利用. E-mail: linjun@njnu.edu.cn

萃取过程的工业化设计提供了依据.

1 实验

1.1 实验试剂

所用试剂 1,1,2-三氯乙烷、DMF 均为外购,经实验室精密精馏处理,色谱分析无杂峰,实验用水为自制蒸馏水.

1.2 实验装置及分析方法

实验使用的液液平衡釜^[12]如图 1 所示,所用仪器设备见表 1,样品分析采用气相色谱,测试条件如表 2 所示,热导用以分析萃取相,氢火焰用以分析萃余相.

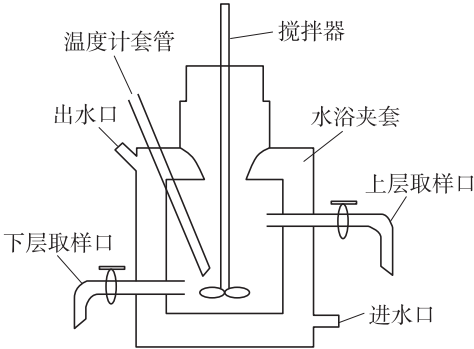


图 1 液液平衡釜
Fig. 1 Liquid-liquid equilibrium pot

表 1 实验仪器
Table 1 Experimental Apparatus

仪器名称	用途	型号
电子天平	称量	BS210S
气相色谱	样品含量分析	SP-6800
液液平衡釜	液液平衡数据测定	自行设计
恒温循环水/油槽	控制水浴温度	WB-0

表 2 气相色谱条件

Table 2 Operational condition of GC

检测器	进样口温度/℃	柱温/℃	检测器温度/℃	载气	载气流量/(mL/min)
热导池	200	200	180	H ₂	30
氢火焰	200	80	200	N ₂	20

2 实验结果与讨论

2.1 液液平衡数据的测定

在液液平衡釜中加入不同比例的 1,1,2-三氯乙烷、DMF 和水,在常压下控制恒温水浴的温度保持恒定,搅拌 30 min,静置 1 h 分层,上层为萃取相(水相),下层为萃余相(1,1,2-三氯乙烷相). 分别在上下层取样,由气相色谱分析两相组成,即为三元体系液液平衡共轭相组成的联结点,由足够多的联结点数据可绘制液液平衡曲线. 考虑到工业上 1,1,2-三氯乙烷和 DMF 的混合溶液经冷却后温度在 30 ~ 50 ℃ 左右,分别测定了常压下,30、40、50 ℃ 时 1,1,2-三氯乙烷(1)—DMF(2)—水(3)三元体系的平衡数据,所得部分结果如表 3 所示.

表 3 不同温度时 1,1,2 三氯乙烷—DMF—水体系液液平衡组成

Table 3 Liquid-liquid equilibrium data of ternary system 1,1,2-Trichloroethane-DMF-water at different temperature

温度	萃余相 R/摩尔分数			萃取相 E/摩尔分数			温度	萃余相 R/摩尔分数			萃取相 E/摩尔分数			温度	萃余相 R/摩尔分数			萃取相 E/摩尔分数		
	X_1	X_2	X_3	X_1^*	X_2^*	X_3^*		X_1	X_2	X_3	X_1^*	X_2^*	X_3^*		X_1	X_2	X_3	X_1^*	X_2^*	X_3^*
30 ℃	0.393 7	0.431 2	0.175 1	0.223 3	0.466 6	0.310 1	40 ℃	0.398 6	0.420 0	0.181 4	0.272 7	0.441 9	0.285 4	50 ℃	0.428 2	0.400 9	0.170 9	0.323 0	0.420 0	0.257 0
	0.495 3	0.370 6	0.134 1	0.141 9	0.425 6	0.432 5		0.458 0	0.387 4	0.154 6	0.200 8	0.425 6	0.373 6		0.503 2	0.354 3	0.142 5	0.275 5	0.398 1	0.326 4
	0.610 6	0.285 8	0.103 6	0.088 2	0.379 0	0.532 8		0.529 7	0.340 3	0.130 0	0.150 3	0.392 5	0.457 2		0.585 7	0.296 5	0.117 8	0.243 0	0.373 4	0.383 6
	0.675 3	0.234 6	0.090 1	0.053 4	0.345 7	0.600 9		0.604 2	0.283 0	0.112 8	0.106 7	0.364 2	0.529 1		0.637 7	0.255 8	0.106 5	0.217 0	0.336 5	0.446 5
	0.729 7	0.198 1	0.072 2	0.038 3	0.325 3	0.636 4		0.683 9	0.231 4	0.084 7	0.069 0	0.310 2	0.620 8		0.684 0	0.223 8	0.092 2	0.167 3	0.288 1	0.544 6
	0.769 0	0.169 4	0.061 6	0.031 8	0.273 0	0.695 2		0.704 5	0.211 6	0.083 9	0.056 0	0.231 8	0.712 2		0.748 2	0.180 6	0.071 2	0.144 9	0.252 8	0.602 3
	0.834 4	0.113 5	0.052 1	0.023 7	0.214 8	0.761 5		0.746 6	0.183 6	0.069 8	0.036 4	0.192 6	0.771 0		0.779 7	0.157 5	0.062 8	0.100 7	0.200 7	0.698 6
	0.896 0	0.070 5	0.033 5	0.016 7	0.156 5	0.826 8		0.816 8	0.128 5	0.054 7	0.023 1	0.151 0	0.825 9		0.814 3	0.128 5	0.057 2	0.088 8	0.154 6	0.756 6
	0.948 2	0.031 6	0.020 2	0.013 2	0.047 1	0.939 7		0.874 0	0.084 7	0.041 3	0.021 2	0.119 6	0.859 2		0.871 6	0.079 3	0.049 1	0.073 2	0.125 5	0.801 3
	0.989 7	0	0.010 3	0.039 2	0	0.960 8		0.978 0	0	0.022 0	0.029 8	0	0.970 2		0.974 2	0	0.025 8	0.049 1	0	0.950 9

图 2 所示为根据实验结果,在直角三角形相图上绘得的不同温度下 1,1,2-三氯乙烷—DMF—水体系液液平衡曲线. 由图 2 可知,30 ℃ 与 40 ℃ 时,两相区基本一致,50 ℃ 时两相区明显缩小,再考虑到工业上 1,1,2-三氯乙烷和 DMF 混合溶液的冷却成本,选择 40 ℃ 为适宜的萃取温度.

2.2 液液平衡数据的关联

选用适宜于两液相体系、并由局部摩尔分数概念导出的 UNIQUAC 和 NRTL 模型对 40 ℃ 时液液平衡数据进行了关联^[13]. 关联所得三元体系的模型参数如表 4 所示,实测值和计算值的平均偏差如表 5 所示.

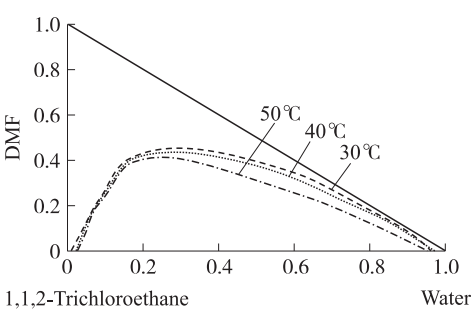


图 2 不同温度下 1,1,2-三氯乙烷—DMF—水体系液液平衡数据
Fig.2 Liquid-liquid equilibrium curves of 1,1,2-Trichloroethane-DMF-water system at different temperatures

表 4 40 ℃ 下 1,1,2-三氯乙烷(1)-DMF(2)-水(3)三元体系 UNIQUAC、NRTL 模型参数

Table 4 UNIQUAC & NRTL model parameters for ternary liquid-liquid systems at 40 ℃

	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}
UNIQUAC	-3.233 1	0.071 5	-0.112 4	-0.311 2	-0.827 1	-0.171 9
NRTL($\alpha=0.2$)	3.031 7	1.052 7	0.809 9	1.124 2	0.697 2	0.507 8

表 5 40 ℃ 下 1,1,2-三氯乙烷(1)-DMF(2)-水(3)三元液液平衡体系计算值与实验值的平均偏差

Table 5 The average deviations between calculated and experimental data for liquid-liquid equilibrium system at normal pressure and 40 ℃

	$\Delta x_2'$	$\Delta x_3'$	$\Delta x_1''$	$\Delta x_2''$	$\Delta x_3''$
UNIQUAC	0.000 9	0.000 4	0.000 6	0.000 7	0.002 8
NRTL	0.001 4	0.000 9	0.000 7	0.003 3	0.002 5

表 5 中 Δx 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'—萃余相;"—萃取相)的摩尔分数计算值与实验值的平均偏差(取绝对值). 由表 5 结果可知,UNIQUAC 与 NRTL 模型均能较好地关联该三元液液平衡体系.

2.3 选择性系数计算

选择性系数 β 是评价萃取溶剂性能的重要参数:
$$\beta=(x_A''/x_B'')/(x_A'/x_B')=(x_A''/x_A')/(x_B''/x_B'),$$
式中, x_A''/x_B'' 为萃取相中溶质 A(DMF)、原溶剂 B(1,1,2-三氯乙烷)的浓度之比; x_A'/x_B' 为萃余相中 A(DMF)、B(1,1,2-三氯乙烷)的浓度之比;显然, β 越大,萃取分离效果越好.

图 3 为 40 ℃ 时,不同浓度下选择性系数计算结果,横坐标 x 为原溶剂 B(1,1,2-三氯乙烷)在萃取相中的摩尔分数,纵坐标为对应的选择性系数. 图中曲线可看出变化趋势. 由图 3 结果可知,水作为液液萃取分离 DMF-1,1,2-三氯乙烷混合体系的溶剂,效果非常理想.

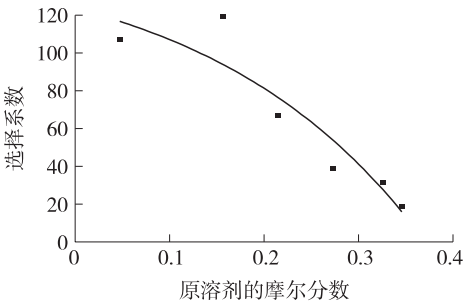


图 3 40 ℃ 时选择性系数计算结果
Fig.3 Curve of selectivity coefficients at 40 ℃

3 结论

- (1)采用液液平衡釜测定了常压,30、40、50 ℃ 下,1,1,2-三氯乙烷—DMF—水三元液液平衡体系的液液平衡数据,并得到了相平衡曲线,确定了 40 ℃ 为适宜的萃取操作温度.
- (2)分别采用 UNIQUAC 和 NRTL 模型关联了三元体系液液平衡数据,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.
- (3)为考查水对 DMF 的抽提能力,给出了溶剂存在下组分的选择性系数,证明了水作为液液萃取分离 DMF-1,1,2-三氯乙烷混合体系的溶剂,效果非常理想.

[参考文献](References)

- [1] 邓开野. 新型甜味剂三氯蔗糖[J]. 中国调味品, 2011, 2(36): 1-3.
Deng Kaiye. The new sweetening agent trichlocromethyl sucrose[J]. China Condiment, 2011, 2(36): 1-3. (in Chinese)
- [2] Oppenheimer J A, Badruzzaman M, Jacangelo J G. Differentiating sources of anthropogenic loading to impaired water bodies utilizing ratios of sucralose and other microconstituents[J]. Water Research, 2012, 18(46): 5904-5916.
- [3] 李文彬. 新型甜味剂三氯蔗糖[J]. 天津化工, 2006, 3(20): 47-48.
Li Wenbin. The new sweetening agent trichlocromethyl[J]. Tianjin Chemical Engineering and Industry, 2006, 3(20): 47-48. (in Chinese)
- [4] 郑建仙, 李璇, 袁尔东. 全基团保护法制备三氯蔗糖的研究[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(22): 1-6.
Zheng Jianxian, Li Xuan, Yuan Erdong. Research on the hologroup-protected synthesis of sucralose[J]. Food and Fermentation Industries, 2001, 27(22): 1-6. (in Chinese)
- [5] Lu L L, Xu S Z, Jin L. Synthesis of galactosyl sucralose by beta-galactosidase from lactobacillus bulgaricus L3[J]. Food Chemistry, 2012, 1(134): 269-275.
- [6] Schiffman S S, Abou-Donia M B. Sucralose revisited; rebuttal of two papers about Splenda safety[J]. Regulatory Toxicology And Pharmacology, 2012, 3(63): 505-508.
- [7] 阚国柱, 姚建敏, 康文通, 等. 单酯法合成三氯蔗糖[J]. 河北化工, 2007, 7(30): 18-19.
Kan Guozhu, Yao Jianmin, Kang Wentong. Synthesis of trichlocromethyl sucrose by using Monoesterification[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2007, 7(30): 18-19. (in Chinese)
- [8] 朱仁发, 邵国泉, 何勇. 新型甜味剂三氯蔗糖的合成工艺改进[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2008, 1(32): 78-79.
Zhu Renfa, Shao Guoquan, He Yong. Improved synthesis of a novel high intensity sweetener trichlorosucrose[J]. Journal of Anhui University: Natural Sciences Edition, 2008, 1(32): 78-79. (in Chinese)
- [9] Loney G C, Torregrossa A M, Carballo C. Preference for sucralose predicts behavioral responses to sweet and bittersweet tastants[J]. Chemical Senses, 2012, 5(37): 445-453.
- [10] 田铁牛, 田玉珍. 甜味剂三氯蔗糖合成技术的研究进展[J]. 河北化工, 2006, 29(5): 3-6.
Tian Tieniu, Tian Yuzhen. The advance of synthetic technology study on the sweetener sucralos[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2006, 29(5): 3-6. (in Chinese)
- [11] 林军, 朱晶晶. 连续逆流转盘萃取分离1,1,2-三氯乙烷-二甲基甲酰胺混合物的方法: 中国, 102491870[P]. 2012-06-13.
Lin Jun, Zhu Jingjing. Separation of 1,1,2-Trichloroethane-DMF ternary system by continuous countercurrent turntable liquid-liquid extraction; China, 102491870[P]. 2012-06-13. (in Chinese)
- [12] 顾正桂, 林军. 多功能夹套式液液平衡釜: 中国, 2626572[P]. 2004-07-21.
Gu Zhenggui, Lin Jun. Multifunctional sandwiching liquid-liquid equilibrium; China, 2626572[P]. 2004-07-21. (in Chinese)
- [13] 林军, 冯佳佳, 顾正桂. 丁酮-水-丙三醇三元体系液液平衡数据的测定与关联[J]. 化学工程, 2010, 11(38): 56-59.
Lin Jun, Feng Jiajia, Gu Zhenggui. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data for butanone-waterglycerin ternary system[J]. Chemical Engineering, 2010, 11(38): 56-59. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]