

水—巯基乙酸—异辛醇三元体系 液液平衡数据的测定与关联

徐 伟,李 星,尹小军,王文彬,苏佳伟,程苏琴,刘 颖,林 军

(南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210023)

[摘要] 在温度分别为 20 ℃、30 ℃、40 ℃下,常压测定了水—巯基乙酸—异辛醇三元体系的液液平衡数据,得到了三元体系的共轭相组成并绘制出相平衡曲线,确定了 30 ℃为最佳萃取温度. 实验数据用 UNIQUAC 和 NRTL 模型进行关联,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,验证了以异辛醇为溶剂,采用液液萃取的方法分离巯基乙酸—水体系是完全可行的.

[关键词] 巯基乙酸,异辛醇,液液平衡

[中图分类号]TQ013.1 [文献标志码]A [文章编号]1672-1292(2016)04-0088-05

Determination and Correlation of Liquid-Liquid Equilibrium Data for Water-Thioglycolate-Isopropanol Ternary System

Xu Wei, Li Xing, Yin Xiaojun, Wang Wenbin, Su Jiawei, Cheng Suqin, Liu Ying, Lin Jun

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

Abstract: In this paper, the data of the liquid-liquid equilibrium of Water-Thioglycolate-Isopropanol Ternary System are determined at 30 ℃, 40 ℃, 50 ℃ and ordinary atmospheric pressure. The phase compositions and the phase equilibrium curve of this system are obtained. 30 ℃ is proved to be the best temperature for the extraction process. The experimental data are 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 are calculated, and the results show that it is entirely feasible to separate Water-Thioglycolate system by using liquid-liquid extraction technique with isopropanol as solvent.

Key words: Thioglycolate, isopropanol, liquid-liquid equilibrium

巯基乙酸(TGA)又名硫代乙醇酸、氢硫乙酸,是羧基乙酸的相应含硫化合物,也是最简单的巯基羧酸,分子式为 $C_2H_4O_2S$,分子量为 92.12,外观为无色油状透明液体,具有硫化物的气味,能与水、醇、醚、氯仿、苯混溶,在空气中迅速氧化,少量铜、铁、锰离子的存在能加速氧化过程,遇明火、高热能燃烧并放出有剧毒的硫化氢气体^[1].

由于巯基乙酸分子中既有巯基(-SH),又有羧基(-COOH),使得巯基乙酸在生产生活中具有广泛的应用,以 TGA 及其衍生物为原料的系列精细化工产品种类繁多,涉及各个领域^[2-4],如制备卷发剂和脱毛剂^[5]、PVC 加工热稳定剂^[6]等. 此外巯基乙酸还是合成重要化工产品巯基乙酸异辛酯的原料,但在巯基乙酸异辛酯的生产工艺中不可避免地产生一种含巯基乙酸的废水^[7],这部分废水若不合理处理而直接排放,不仅会造成环境污染,也会造成一定的资源浪费. 因此,必须找到一种合适的分离巯基乙酸的方法,将巯基乙酸从水中分离,既实现废水达标排放,又使分离的巯基乙酸得到再利用.

含有少量巯基乙酸的废水溶液去除巯基乙酸难度较大,通常采用有机溶剂萃取,富集产品,主要的萃取剂有醚类萃取剂、酯类萃取剂、酮类萃取剂等^[8],但这几类萃取剂在后期要采用精馏的方法进行回收利

收稿日期:2016-09-07.

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016001-03).

通讯联系人:林军,博士,教授,研究方向:废弃资源综合利用. E-mail:07161@njnu.edu.cn

用,工艺复杂,能耗较高. 本文设计了液液萃取的分离工艺,选择异辛醇为萃取剂,萃取原料液(巯基乙酸和水的混合溶液)中的巯基乙酸,以实现巯基乙酸和水的分离纯化. 后期采用将萃取的巯基乙酸转化为巯基乙酸异辛酯的方法进行分离,异辛醇是巯基乙酸异辛酯合成原料,在整个系统上没有引入新的化学物质,具备工业化实际应用的可行性.

液液萃取的理论基础是液液平衡研究^[9]. 本文首次测定了不同温度下水-巯基乙酸-异辛醇三元体系液液平衡数据,采用 UNIQUAC 和 NRTL 模型关联了实验数据,为工业化设计提供了依据.

1 实验

1.1 实验试剂

实验所用试剂为巯基乙酸酸化水、异辛醇. 经测定酸化水中各物质含量为巯基乙酸 9.8%、水 90.2%.

1.2 实验装置及分析方法

本实验使用液液平衡釜^[10](如图 1 所示)进行液液平衡数据测定,所用仪器见表 1,采用 KIO₃ 滴定法和水分测定仪进行样品分析. 滴定所用试剂为 70 mL 水、2 mL 1:1 硫酸、5 mL 10%KI 溶液、1 mL 淀粉指示剂.

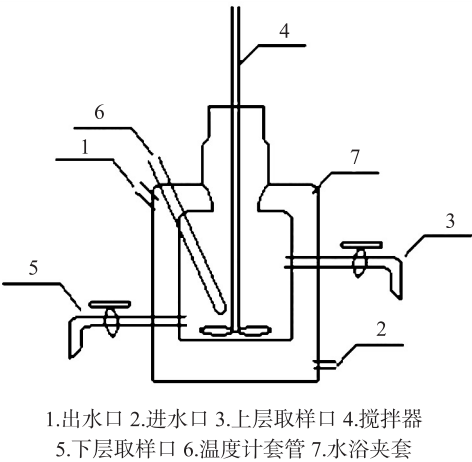


图 1 液液平衡釜
Fig. 1 Liquid-liquid equilibrium pot

表 1 实验仪器
Table 1 Experimental apparatus

仪器名称	用途	生产厂家
液液平衡釜	液液平衡数据测定	自行设计
BS210S 电子天平	称重	北京赛多利斯天平有限公司
D-7401 型电动搅拌器	机械搅拌	天津市华兴科学仪器厂
SHZ-88 台式水浴恒温振荡器	恒温	江苏太仓市实验设备厂
调温电热器	控温	通州市申通电热器厂
水分测定仪	测水分	上海市安亭电子仪器厂
DGG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱	干燥	上海森信实验仪器有限公司

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比例的水、巯基乙酸和异辛醇,常压下控制水浴温度恒定,搅拌 30 min,静置 40 min 分层,上层为萃取相(有机相),下层为萃余相(水相),分别取上下层进行滴定分析和水分测定,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共轭相组成的联结点,由足够多的联结点可绘制液液平衡曲线. 考虑到工业实际操作,分别测定了常压下 20 ℃、30 ℃、40 ℃ 时水(1)—巯基乙酸(2)—异辛醇(3)三元体系的平衡数据,所得部分结果如表 2—表 4 所示,表中 x 为质量分数.

表 2 20 ℃下水(1)—巯基乙酸(2)—异辛醇(3)液液平衡数据
Table 2 Experimental data of water-thioglycolate-isopropanol liquid-liquid equilibrium at 20 ℃

萃余相			萃取相		
x_1	x_2	x_3	x_1^*	x_2^*	x_3^*
0.502 5	0.455 7	0.041 8	0.097 4	0.278 9	0.623 7
0.601 4	0.362 2	0.036 4	0.075 3	0.250 3	0.674 4
0.684 8	0.285 4	0.029 8	0.073 2	0.202 0	0.724 8
0.798 1	0.178 9	0.023 1	0.059 9	0.191 0	0.749 1
0.851 8	0.128 9	0.019 3	0.048 5	0.152 5	0.799 0
0.881 1	0.102 0	0.016 9	0.046 0	0.123 1	0.830 9
0.911 7	0.075 1	0.013 2	0.041 7	0.101 4	0.856 9
0.930 3	0.058 7	0.011 0	0.036 9	0.079 2	0.883 9
0.956 2	0.034 1	0.009 2	0.034 6	0.048 4	0.917 0
0.974 2	0.018 5	0.007 3	0.027 3	0.026 8	0.945 9
0.998 5	0	0.001 5	0.009 8	0	0.991 2

表 3 30 ℃下水(1)–巯基乙酸(2)–异辛醇(3)液液平衡数据
Table 3 Experimental data of tater-thioglycolate-isopropanol liquid-liquid equilibrium at 30 ℃

萃余相			萃取相		
x_1	x_2	x_3	x_1^*	x_2^*	x_3^*
0.521 7	0.409 6	0.038 7	0.128 7	0.271 0	0.600 3
0.660 6	0.302 2	0.037 2	0.097 3	0.248 9	0.653 8
0.743 1	0.223 8	0.030 1	0.099 0	0.200 7	0.700 3
0.804 0	0.170 9	0.025 1	0.086 2	0.189 0	0.724 8
0.857 2	0.123 2	0.019 6	0.077 4	0.150 1	0.772 5
0.884 3	0.098 2	0.017 5	0.050 9	0.121 8	0.827 3
0.911 2	0.070 1	0.018 7	0.052 3	0.100 6	0.847 1
0.936 4	0.052 0	0.011 6	0.062 7	0.070 4	0.866 9
0.961 0	0.032 1	0.006 9	0.058 6	0.039 4	0.902 0
0.975 4	0.015 7	0.008 9	0.046 8	0.021 1	0.932 1
0.997 7	0	0.002 3	0.010 8	0	0.989 2

表 4 40 ℃下水(1)–巯基乙酸(2)–异辛醇(3)体系液液平衡数据
Table 4 Experimental data of water-thioglycolate-isopropanol liquid-liquid equilibrium at 40 ℃

萃余相			萃取相		
x_1	x_2	x_3	x_1^*	x_2^*	x_3^*
0.549 7	0.399 6	0.050 7	0.151 0	0.260 9	0.588 1
0.665 5	0.298 2	0.036 3	0.148 9	0.210 1	0.641 0
0.770 1	0.200 8	0.029 1	0.111 8	0.188 9	0.699 3
0.810 6	0.166 3	0.023 1	0.118 2	0.171 1	0.710 7
0.880 2	0.102 2	0.017 6	0.146 3	0.148 7	0.705 0
0.903 3	0.086 2	0.010 5	0.072 9	0.110 8	0.816 3
0.925 9	0.063 4	0.010 7	0.094 8	0.098 1	0.807 1
0.945 3	0.041 0	0.013 7	0.082 7	0.060 4	0.856 9
0.974 2	0.020 1	0.005 7	0.070 0	0.030 6	0.899 4
0.983 8	0.009 8	0.006 4	0.077 0	0.010 9	0.912 1
0.998 1	0	0.001 9	0.031 4	0	0.968 6

图 2 为根据实验结果,在直角三角相图上绘得的不同温度下水–巯基乙酸–异辛醇体系液液平衡曲线. 图 2 中横坐标为异辛醇质量分数,纵坐标为被萃取物巯基乙酸的质量分数. 由图 2 可知,随着温度的上升,二相区略有缩小,故低温有利于萃取操作,但考虑到实际操作成本,选择 30 ℃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 30 ℃时液液平衡数据进行了关联^[11]. 关联所得三元体系的模型参数如表 5 所示,实测值和计算值的平均偏差如表 6 所示.

表 5 30 ℃下水(1)–巯基乙酸(2)–异辛醇(3)三元体系 UNIQUAC、NRTL 模型参数
Table 5 UNIQUAC & NRTL model parameters for ternary liquid-liquid systems at 30 ℃

	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}
UNIQUAC	4.700 9	1.135 3	1.362 2	-1.896 2	1.153 1	4.586 4
NRTL($\alpha=0.2$)	-7.777 2	-0.522 9	-3.054 6	1.602 7	-0.586 4	-9.374 9

表 6 30 ℃下水(1)–巯基乙酸(2)–异辛醇(3)三元液液平衡体系计算值与实验值的平均偏差
Table 6 The average deviations between calculated and experimental data for liquid-liquid equilibrium system at normal pressure and 30 ℃

	Δx_2	Δx_3	Δx_1^*	Δx_2^*	Δx_3^*
UNIQUAC	0.001 4	0.000 9	0.000 6	0.000 7	0.006 2
NRTL	0.000 4	0.000 2	0.002 5	0.003 6	0.002 5

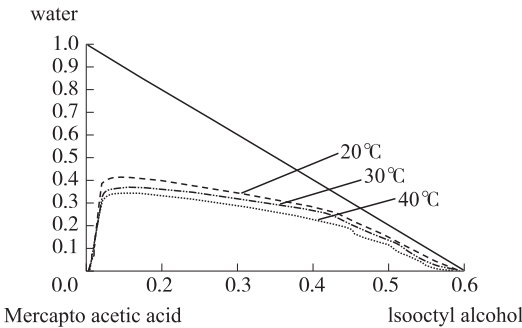


图 2 不同温度下水–巯基乙酸–异辛醇液液平衡数据
Fig. 2 Liquid-liquid equilibrium data of ternary system water-thioglycolate-isopropanol at different temperature

表 6 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的摩尔分数计算值与实验值的平均偏差(取绝对值). 由表 6 结果可知,UNIQUAC 和 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,其计算公式为:

$$\beta = \frac{x_A^*/x_B^*}{x_A/x_B} = \frac{x_A^*/x_A}{x_B^*/x_B},$$

式中, x_A^*/x_B^* 为萃取相中溶质 A(巯基乙酸)、原溶剂(水)的摩尔分数之比, x_A'/x_B' 为萃余相中 A(巯基乙酸)、原溶剂(水)的摩尔分数之比. 显然, β 越大, 萃取分离效果越好.

对于水(1)-巯基乙酸(2)-异辛醇(3)三元液液平衡体系, 是用异辛醇作为萃取溶剂将巯基乙酸从水中萃取出来, 即巯基乙酸为溶质, 水为原溶剂, 由前面所测得的液液平衡数据, 可求得其选择性系数. 图 3 为 30 °C 时不同浓度下选择性系数计算结果, 由图中曲线可以看出变化趋势. 由图 3 结果可知, 异辛醇作为液液萃取分离巯基乙酸—水体系的溶剂, 效果非常理想.

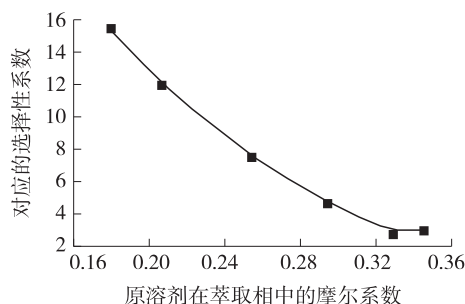


图 3 30 °C 时选择性系数计算结果

Fig. 3 Curve of selectivity coefficients β at 30 °C

3 结论

(1) 采用液液平衡釜测定了常压, 20 °C、30 °C、40 °C 下, 水(1)-巯基乙酸(2)-异辛醇(3)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 30 °C 为最佳萃取温度.

(2) 分别采用 UNIQUAC 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) 为考察异辛醇溶剂对水的抽提能力, 本文给出了溶剂存在下组分的选择性系数, 证明异辛醇作为液液萃取分离水—巯基乙酸体系的溶剂, 效果非常理想.

[参考文献] (References)

- [1] 赵美法. 巯基乙酸的生产及应用[J]. 中国氯碱, 2004(6): 15-16.
ZHAO M F. The production and application of mercapto acetic acid[J]. China chlor-alkali, 2004(6): 15-16. (in Chinese)
- [2] LIND L A. Thiocarboxylic acid esters: GB1056193[P]. 1967-01-25.
- [3] 周正仁. 高密度无固相泥浆及其缓蚀剂[J]. 石油与天然气化工, 1991, 20(2): 27-30.
ZHOU Z R. High density solid mud and its inhibitor[J]. Chemical engineering of oil and gas, 1992, 20(2): 27-30. (in Chinese)
- [4] 胡继友, 杜新路. 巯基乙酸钠推广应用与研究[J]. 中国钼业, 1995, 19(6): 47-50.
HU J Y, DU X L. Research and application of Sodium thioglycolate[J]. China molybdenum industry, 1995, 19(6): 47-50. (in Chinese)
- [5] 培坤. 功能性化妆品和洗涤剂配方集[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
PEI K. Functional cosmetic and detergent formulation[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998. (in Chinese)
- [6] 赵迪麟, 龚云表, 陈松茂. 化工产品应用手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
ZHAO D L, GONG Y B, CHEN S M. Handbook of application of chemical products[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1999. (in Chinese)
- [7] 张华帮, 姜淑珍. 用生产 O-烷基-N-烷基硫逐氨基甲酸酯的尾液制备巯基乙酸异辛酯的方法, CN101665455[P/OL]. 2009-09-27.
ZHANG H B, JIANG S Z. Solution method for preparing isooctylthioglycolate by carbamate production using O-alkyl-N-alkyl sulfide: CN101665455[P/OL]. 2009-09-27. (in Chinese)

- [8] 祁琦. 巯基乙酸异辛酯的合成新工艺研究[D]. 郑州:郑州大学,2009.
QI Q. A new process for the synthesis of isooctylthioglycolate[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University,2009.(in Chinese)
- [9] 林军. 丁酮-水体系的错流液液萃取分离方法:CN101328112[P]. 2008-12-24.
LIN J. A separation method of Butanone-water system by cross flow liquid extraction:CN101328112[P]. 2008-12-24.
(in Chinese)
- [10] 顾正桂,林军. 多功能夹套式液液平衡釜:CN2626572[P]. 2004-07-21.
GU Z G, LIN J. Multifunctional clamping sleeve type liquid liquid equilibrium kettle:CN2626572[P]. 2004-07-21.
(in Chinese)
- [11] 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,2010,38(11):56-59.
LIN J,FENG J J,GU Z G. 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]

(上接第 87 页)

- [10] 魏巍. 不同干燥技术对绿茶品质影响的研究[D]. 福州:福建农林大学,2009.
WEI W. The research on the effect of different drying technology on the quality of green tea[D]. Fuzhou:Fujian Agriculture and Forestry University,2009.(in Chinese)
- [11] SOMKIAT P,PAVEENA P,SOMCHART S. Effective diffusivity and kinetics of urease inactivation and color change during processing of soybeans with superheated-steam fluidized bed[J]. Drying technology,2004,22(9):2 095-2 118.

[责任编辑:陈 庆]