

DEM 与溶剂等液液平衡数据测定及影响因素关联

职慧珍, 顾正桂

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 采用液液平衡釜测定二乙氧基甲烷(DEM) 和乙醇水溶液的萃取分离结果, 研究强制搅拌速度、搅拌时间、静置时间、平衡温度等因素对液液平衡组成的影响, 采用最小方差法关联液液组成与搅拌速度等因素之间的关系, 确定了分离过程中最适宜的外界条件, 为进一步放大试验提供可靠依据.

[关键词] 影响因素, DEM, 水, 液液分离

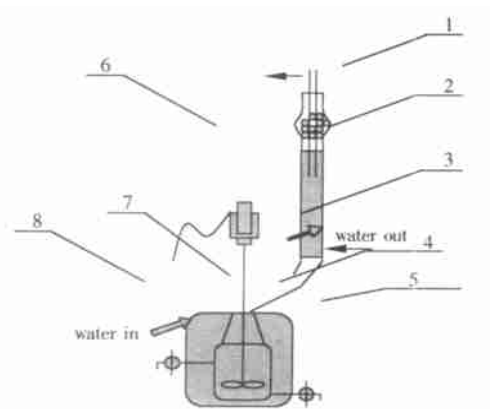
[中图分类号] O658. 2, [文献标识码] B, [文章编号] 1672- 1292- (2004)01- 0067- 03

DEM 是重要的有机化合物^[1], 不仅可作为溶剂、添加剂等, 还可以作为有机物的试剂. 我们在前面研究^[2]了液液萃取法分离 DEM 的溶剂比, 萃取过程除与萃取剂性质(包括极性、密度、溶解度等)有关以外^[3], 还与许多外界因素有关^[4- 6]. 本文测定了平衡温度、强制搅拌速度、搅拌时间及静置时间对 DEM、丙三醇等液液分层组成的影响, 采用最小方差法模拟分层组成与各因素之间的关系式, 为液液萃取分离提供依据.

1 实验

1.1 实验仪器

在图 1 所示的平衡釜中测定搅拌速度等因素对液液平衡组成的影响. 实验所用原料为 DEM 与乙醇水溶液, 含 DEM、乙醇和水分别为 0. 500 0、0. 450 0、0. 050 0(质量分数). 平衡釜采用 CS501 型超级恒温水浴控温, 测定结果由 SP- 6800 型色谱仪分析, 并由 SSG- 962 型色谱处理机处理, 实验所用试剂物性数据见文献^[7].



1. 干燥器; 2. 冷凝管; 3. 接管; 4. 夹套; 5. 下层取样口;
6. 调速器; 7. 平衡釜; 8. 上层取样口
图 1 液液平衡釜

1.2 实验

1. 2. 1 温度(T) 及搅拌速度(n) 对液液平衡组成的影响

保持原料与萃取剂比例一定, 在搅拌速度、搅拌时间、静置时间不变的条件下, 测定不同温度(T) 时液液平衡数据; 在平衡温度、搅拌时间、静置时间不变的条件下, 测定不同搅拌速度(n) 时的液液平衡数据, 实验结果见表 1.

表 1 温度(T) 及搅拌速度(n) 对液液平衡组成的影响

组成		温度 $T/^\circ\text{C}$				搅拌速度 $n/(\text{r}/\text{min})$				
		参数	25	35	45	60	20	40	50	60
萃	$x_1 \text{ cal.}$		0.829 9	0.790 6	0.767 7	0.764 2	0.711 4	0.791 6	0.830 2	0.817 7
余	x_1		0.830 1	0.790 9	0.772 4	0.765 1	0.711 2	0.791 4	0.832 1	0.812 1
	x_2		0.158 7	0.180 0	0.193 2	0.196 7	0.251 7	0.186 7	0.156 7	0.156 9
相	x_3		0.011 1	0.029 1	0.034 4	0.038 2	0.037 1	0.021 9	0.011 2	0.031 0
萃	$x_1^* \text{ cal.}$		0.150 1	0.167 7	0.178 2	0.181 2	0.312 1	0.179 8	0.150 1	0.144 7
取	x_1^*		0.150 3	0.167 7	0.180 2	0.181 2	0.332 1	0.179 7	0.150 3	0.150 0
	x_2^*		0.288 3	0.295 3	0.310 4	0.317 6	0.291 1	0.289 7	0.288 3	0.286 5
相	x_3^*		0.561 4	0.537 0	0.509 4	0.501 2	0.376 8	0.530 6	0.561 4	0.563 5

收稿日期: 2003- 05- 19.

作者简介: 职慧珍, 女, 1974- , 硕士研究生, 主要从事萃取分离的学习与研究. E-mail: zhihuizhen@ 126. com

通讯联系人: 顾正桂, 1962- , 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 香港 远程教育学院终身教授, 主要从事化工工艺及分离技术的研究.

表 1 结果表明, 平衡温度升高, DEM 分离效果降低, 取常温 (25.0℃) 较为有利; 随着搅拌速度增加, DEM 含量先上升然后下降, 当 n 取 50 r/min 时, 效果最佳.

表 2 搅拌时间(t_1)及静置时间(t_2)对液液平衡组成的影响

组成		搅拌时间 t_1/min				静置时间 t_2/min			
		参数	20	40	60	80	20	30	40
萃余相	x_1 cal.	0.761 8	0.795 5	0.828 6	0.831 1	0.767 4	0.796 8	0.828 3	0.831 9
	x_1	0.763 1	0.796 6	0.830 1	0.831 1	0.761 1	0.797 0	0.832 1	0.831 3
	x_2	0.220 2	0.189 4	0.158 7	0.158 4	0.226 7	0.175 0	0.143 5	0.131 5
	x_3	0.016 7	0.014 0	0.011 1	0.010 5	0.012 2	0.028 0	0.024 4	0.037 2
萃取相	x_1^* cal.	0.257 3	0.191 5	0.153 5	0.143 2	0.263 2	0.197 5	0.159 5	0.149 4
	x_1^*	0.263 3	0.197 6	0.150 3	0.149 7	0.256 7	0.187 9	0.150 3	0.147 8
	x_2^*	0.287 9	0.287 7	0.288 3	0.289 3	0.287 3	0.293 3	0.309 3	0.317 1
	x_3^*	0.448 8	0.514 7	0.561 4	0.561 0	0.456 0	0.518 8	0.540 4	0.535 1

由表 2 结果可知, 随着搅拌时间的延长, DEM 含量逐渐上升并趋于平衡, t_1 取 60 min 较为合适; 随着静置时间的延长, DEM 含量逐渐上升并趋于平衡, t_2 取 40 min 较为合适.

综上所述, 选择 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $n = 60\text{ r/min}$ 、 $t_1 = 60\text{ min}$ 、 $t_2 = 40\text{ min}$ 作为液液分层的条件较为合适.

2 分层组成与影响因素的关联

液液两相组成(x_i 、 x_i^*) 除与物质自身的物性及溶剂比有关以外, 还受许多外界因素影响, 对给定的物质, 在仪器规格一定条件下, 温度(T)、搅拌转速(n)、搅拌时间(t_1)、静置时间(t_2) 均影响分层组成, 诸因素影响可以用函数式(1)、(2) 表示. 从表 1、表 2 结果看, x_1 (或 x_1^*) 均可表示成函数式(3), 式中 x_1^0 、 x_1^{0*} 表示 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $n = 60\text{ r/min}$ 、 $t_1 = 60\text{ min}$ 、 $t_2 = 40\text{ min}$ 上、下层组成, 计算结果分别列于表 1、表 2 中, 式中 a 、 b 、 c 采用最小方差法关联, 关联函数式见函数式(4), a 、 b 、 c 模拟计算见框图 2, 关联结果列于表 3, 实测结果与关联结果相对误差均小于 5%, 由此证明方程式(3) 较好地关联了实测值.

$$x_1 = f_1(n, t_1, t_2, T) \tag{1}$$

$$x_1^* = f_2(n, t_1, t_2, T) \tag{2}$$

1.2.2 搅拌时间(t_1)及静置时间(t_2)对液液平衡组成的影响

在其它条件不变的情况下, 搅拌时间及静置时间对液液平衡组成的影响见表 2.

$$x_1\text{cal}(x_1^*) = x_1^0(x_1^{0*}) \cdot (a + bZ + cZ^2) \tag{3}$$

$$Y = \sum_{i=1}^n (x_i - x_{i\text{cal}})^2 \quad (i = 1, 2, 3 \dots\dots n) \tag{4}$$

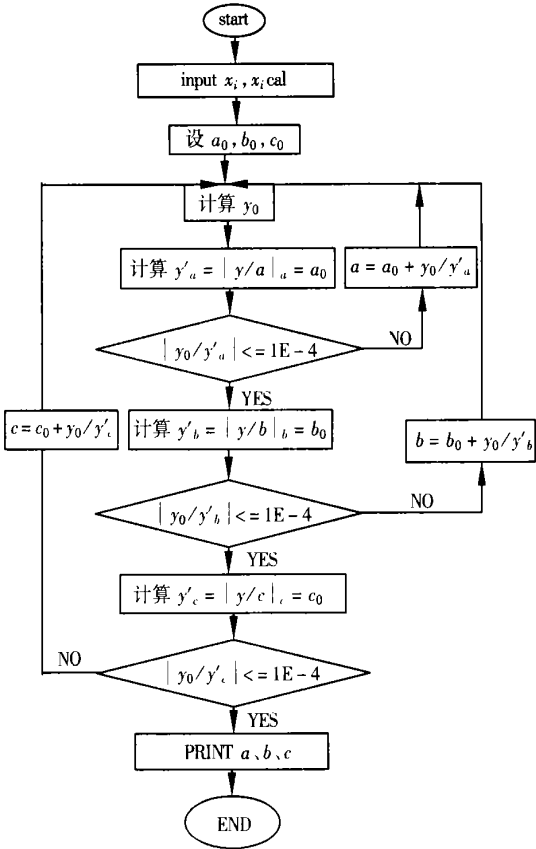


图 2 模拟计算框图

表 3 不同条件下关联系数

条件				x_1			x_1^*		
$T/^\circ\text{C}$	$n/(r/min)$	t_1/min	t_2/min	a	b	c	a	b	c
Z	50	60	40	1.2050	-0.1068	0.0099	0.5109	0.2526	-0.0228
25	Z	60	40	0.7556	0.0519	-0.0006	3.5815	-0.9155	0.0798
25	50	Z	40	0.8644	0.0299	-0.0016	2.3346	-0.3575	0.0231
25	50	60	Z	0.8247	0.0595	-0.0048	3.1816	-0.9000	0.0925

3 结论

本文较为详细地测定了转速(n) 等参数对液液平衡组成的影响; 用最小方差法关联各种因素对组成的影响, 测定结果表明 $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $n= 60\text{ r/min}$ 、 $t_1= 60\text{ min}$ 、 $t_2= 40\text{ min}$ 为最佳条件, 测定及关联结果为进一步放大试验提供参数, 同时也为其它平衡体系的研究提供参考依据。

文中的符号说明

x_i ($i = 1, 2, 3$): 表示液液分层上相 DEM、乙醇及水的质量含量;
 x_i^* ($i = 1, 2, 3$): 表示液液分层下相 DEM、乙醇及水的质量含量(不计溶剂);
 $x_{1\text{cal}}$: 表示上相 DEM 的质量含量关联值;
 $x_{1^* \text{cal}}$: 表示下相 DEM 的质量含量关联值(不计溶剂);
 n : 搅拌转速(r/min);
 T : 液液分层时温度($^{\circ}\text{C}$);
 t_1 : 搅拌时间(min);
 t_2 : 分层静置时间(min);
 Z : 影响参数;
 x_1^0 、 x_1^{0*} 分别表示 $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $n= 60\text{ r/min}$ 、 $t_1= 60\text{ min}$ 、 $t_2= 40\text{ min}$ 时上、下层 DEM 的质量含量(不计溶剂)。

[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.
[2] 顾正桂, 宋小栋, 蔡林娜. DEM 与乙醇水溶液的萃取分离模拟计算[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(1): 40.
[3] Prausnitz J M. Practical applications of molecular thermodynamics for calculating phase equilibria[J]. International Chemical Engineering, 1979, 19: 401~ 409.
[4] 王红兵, 杨志才, 崔现宝, 等. 多组元溶液分相条件的探讨[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(2): 63~ 70.
[5] 顾正桂, 林军. 三氯乙烯与糠醛水溶液的液液平衡及萃取模拟计算[J]. 化学工业与工程, 1996, 13(1): 35~ 40.
[6] 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, (4): 550~ 552.
[7] Eels M L. 工业溶剂手册[M]. 孔德昆译. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
[8] 黑玉芬, 宋正华, 武剑洲, 等. 溶剂萃取中分配比与有机相中溶质浓度间关系的研究(I) [J]. 西北大学学报(自然科学版), 1996, 26(3): 227~ 230.
[9] 吴正舜, 丁一刚, 吴元欣, 等. 复合萃取剂醋酸乙二醛液液相平衡研究[J]. 武汉化工学院学报, 1999, (1): 10~ 13.

Liquid- Liquid Equilibrium Data Determination for DEM and Solvent and Its Correlation with the Affecting Factors

Zhi Huizhen, Gu Zhenggui

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, PRC)

Abstract: The extractive separation for water solution of diethoxy methane (DEM) and ethanol has been determined by using liquid- liquid equilibrium still. The effect of forced stirring speed and time, stand still time and equilibrium temperature on the components of the system in equilibrium is studied. The liquid- liquid composition and affecting factors such as stirring speed, etc. are correlated by using least square method. The most suitable external conditions have been optimized for the separation process, providing the basis for further industrial test.
Key words: affecting factor, DEM, water, ILS

[责任编辑: 严海琳]