

丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系及其在萃取剂中 汽液平衡测定及关联

魏海容¹, 顾正桂^{1,2}, 曹晓艳¹, 王 露¹

(1. 南京师范大学江苏省萃取分离工程技术研究中心, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏沿江化工资源开发研究院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 在常压下使用单级循环汽液平衡釜对丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系中丙酮-乙腈、丙酮-叔丁醇、乙腈-叔丁醇、乙腈-水的 4 组二元、丙酮-乙腈-叔丁醇、丙酮-叔丁醇-水、乙腈-叔丁醇-水的 3 组三元和丙酮-乙腈-叔丁醇-水的四元汽液平衡数据进行测定。通过赫林顿积分法对二元汽液平衡数据进行热力学检验,进而考察本装置测定实验数据的可靠性和稳定性。对测定的实验结果选用 UNIQUAC 和 NRTL 模型关联,与实验值对比,UNIQUAC 模型关联值与实验值较为吻合,平均相对误差最大值小于 3%。同时,测定四元体系在乙二醇等 4 种萃取剂中的汽液平衡数据,为丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系萃取分离提供基础数据。

[关键词] 丙酮,乙腈,叔丁醇,水,汽液平衡

[中图分类号] TQ013.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2023)02-0047-07

Acetone-Acetonitrile-Tert-Butanol-Water System and its Determination and Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Extractant

Wei Hairong¹, Gu Zhenggui^{1,2}, Cao Xiaoyan¹, Wang Lu¹

(1. Material Circulation and Pollution Control Key Laboratory of Jiangsu Province, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Research Institute of Development of Chemical Resources along the Yangzi River in Jiangsu Province, Nanjing 210097, China)

Abstract: In this paper, the vapor-liquid equilibrium (VLE) data of binary, ternary and quaternary systems in acetone-acetonitrile-tert-butanol-water system are measured by single-stage circulating vapor-liquid equilibrium pot at atmospheric pressure. The reliability and stability of the experimental data measured by this device are investigated by thermodynamic test of vapor-liquid equilibrium data of the six binary systems with Herrington integral method. Moreover, UNIQUAC and NRTL models are used for correlation of the measured results. The results show that UNIQUAC model associations are found to be in good agreement with the experimental values and the average relative error between the experimental value, and that calculated value is less than 3%. At the same time, the vapor-liquid equilibrium data of the quaternary system in ethylene glycol and other four extractants are investigated. This study not only fills in VLE database, but also provides the basic data for extraction separation of acetone-acetonitrile-tert-butanol-water system.

Key words: acetone, acetonitrile, tert-butanol, water, vapor-liquid equilibrium

丙酮、乙腈和叔丁醇作为精细化工原料,常被用作医药、农药及中间体合成的溶剂^[1-4]。在新型胆固醇吸收抑制剂依泽替米贝的工业合成及精制过程中会产生大量的含丙酮、乙腈、叔丁醇和水的废液,若直接排放不仅会污染环境,也会造成资源浪费,对其回收利用具有重要的经济和社会价值。在丙酮、乙腈、叔丁醇和水间存在共沸体系^[5],采用膜分离^[6]、恒沸精馏^[7]及萃取精馏^[8]等可实现混合液分离。其中,汽液平衡测定是萃取精馏分离的重要数据来源。目前该四元体系中部分二元、三元、四元体系的汽液平衡数据尚未见报道,本文对此进行了测定,并在汽液平衡数据的基础上,考察四元组分在乙二醇等 4 种萃取剂中的

收稿日期:2022-11-21.

基金项目:南京师范大学校企合作项目(JS2021072901-003).

通讯作者:顾正桂,博士,教授,博士生导师,研究方向:化工分离技术. E-mail: guzhenggui@njnu.edu.cn

汽液平衡数据,计算 4 种组分在萃取剂中的相对挥发度,其中乙二醇具有较好的分离效果,并考察乙二醇加入量对丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系汽液平衡的影响. 本文汽液平衡数据的测定和萃取剂的筛选可为后续进一步分离研究提供必要的数据支持.

1 实验

1.1 试剂

本研究所用的原料试剂及其物性数据^[5]如表 1 所示.

表 1 试剂的物性数据
Table 1 Physical properties of reagents

试剂	沸点/℃	纯度/%	密度(20 ℃)/(g/cm ³)	试剂	沸点/℃	纯度/%	密度(20 ℃)/(g/cm ³)
丙酮	56.1	≥99.5	0.79	乙二醇	197.3	≥99.7	1.12
乙腈	81.7	≥99.8	1.04	邻苯二甲酸二甲酯	282.0	≥99.5	1.19
叔丁醇	82.5	≥99.5	0.79	环丁砜	287.3	≥99.0	1.26
水	100.0		1.00	二甲亚砜	189.0	≥99.5	1.10

1.2 共沸体系

本研究体系中存在乙腈-叔丁醇、乙腈-水、叔丁醇-水及乙腈-叔丁醇-水的共沸体系,其共沸点及共沸组成如表 2 所示.

表 2 共沸体系的共沸点和共沸组成
Table 2 The azeotropic point and azeotropic composition of azeotropic system

共沸体系	共沸点/℃	共沸组成(质量分数)/%
乙腈-叔丁醇	76.65	乙腈 82.4,叔丁醇 17.6
乙腈-水	79.04	乙腈 35.2,水 64.8
叔丁醇-水	79.97	水 12.9,叔丁醇 87.1
乙腈-叔丁醇-水	74.83	乙腈 40.2,叔丁醇 51.1,水 8.7

1.3 汽液平衡装置及实验步骤

本研究在常压下使用图 1 所示实验装置^[9]测定丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系中的汽液平衡(VLE)数据.

实验开始前先进行装置密封性的检验. 在常压条件下,将配制的待测溶液加入单级汽液平衡釜中,通入循环冷却水,调节加热盘管功率并进行搅拌,控制汽相组分回流滴数在 1-2 滴/s,保持温度波动稳定在 ±0.5 ℃ 内,稳定 30 min 后,即可认为混合物达到汽液相平衡. 每 30 min 分别对汽、液两相取样分析,记录数据;待实验结束,关闭加热电源和循环冷却水.

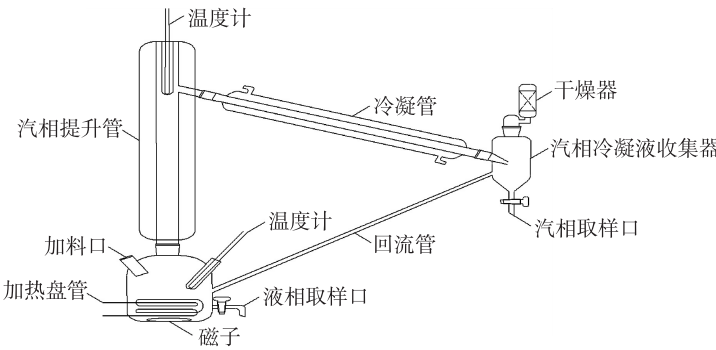


图 1 单级循环汽液平衡釜
Fig.1 Single-stage circulating vapor-liquid equilibrium pot

2 汽液平衡数据测定与关联

2.1 二元体系

在常压下分别测定丙酮-乙腈、丙酮-叔丁醇、乙腈-叔丁醇和乙腈-水 4 组二元体系的汽液平衡数据,其中丙酮-乙腈、乙腈-叔丁醇、乙腈-水体系已有文献研究^[10-12],结合课题组前期报道^[13-14]的丙酮-水、叔

丁醇-水二元汽液平衡数据,NRTL 和 UNIQUAC 模型关联数据如表 3-表 6 所示. 表中, T 、 x 、 y 分别表示相平衡温度及组分的液相、汽相质量分数,exp 和 cal 分别表示实验值和计算值; δ_i 为汽相组成计算值和实验值之间的相对误差,可由式(1)计算得到:

$$\delta_i = \frac{|y_{i\text{exp}} - y_{i\text{cal}}|}{y_{i\text{exp}}} \quad (1)$$

从表 3-表 6 可以看出,由温度和汽相组成的误差比较可知,UNIQUAC 模型关联的相对误差较小,其平均相对误差均 $<3\%$,与已有的文献研究^[10-12]对比,实验结果基本吻合. 通过 Aspen Plus 模拟软件的 Property Analysis 模式对此模型关联出的各体系的二元交互参数如表 7 所示,表中 δ_{T1} 、 δ_{y1} 分别表示温度和汽相组成的均方根差,可由式(2)、式(3)计算得到:

$$\delta_{T1} = \text{RMSD}(T_1) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_{i\text{exp}} - T_{i\text{cal}})^2}{n}}, \quad (2)$$

$$\delta_{y1} = \text{RMSD}(y_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{exp}} - y_{i\text{cal}})^2}{n}}. \quad (3)$$

表 3 常压下丙酮(1)-乙腈(2)体系的 VLE 数据及关联误差

Table 3 VLE data and correlation error of acetone(1)-acetonitrile(2) at atmospheric pressure

$T/^\circ\text{C}$	实验值		NRTL 模型			UNIQUAC 模型		
	$x_{1\text{exp}}$	$y_{1\text{exp}}$	$ \Delta T $	$y_{1\text{cal}}$	δ_1	$ \Delta T $	$y_{1\text{cal}}$	δ_1
81.7	0	0						
74.5	0.103	0.290	1.170	0.282	0.028	0.504	0.292	0.007
67.2	0.274	0.572	1.199	0.559	0.023	0.771	0.562	0.017
65.5	0.335	0.602	0.750	0.625	0.038	0.635	0.630	0.047
64.8	0.356	0.623	0.740	0.645	0.035	0.756	0.651	0.045
64.1	0.407	0.672	0.108	0.688	0.024	0.296	0.699	0.040
60.1	0.560	0.794	0.171	0.788	0.008	0.164	0.813	0.024
59.1	0.663	0.872	1.130	0.836	0.041	0.830	0.871	0.001
60.0	0.705	0.890	2.554	0.851	0.044	1.673	0.891	0.001
56.1	1	1						
平均相对误差/%			0.978		0.030	0.704		0.023
$\delta_{2\text{max}}$					0.044			0.047
$\delta_{2\text{min}}$					0.008			0.001

表 4 常压下丙酮(1)-叔丁醇(3)体系的 VLE 数据及关联误差

Table 4 VLE data and correlation error of acetone(1)-tert-butanol(3) at atmospheric pressure

$T/^\circ\text{C}$	实验值		NRTL 模型			UNIQUAC 模型		
	$x_{1\text{exp}}$	$y_{1\text{exp}}$	$ \Delta T $	$y_{1\text{cal}}$	δ_1	$ \Delta T $	$y_{1\text{cal}}$	δ_1
82.5	0	0						
74.3	0.185	0.408	1.223	0.352	0.137	0.226	0.376	0.078
72.0	0.265	0.518	0.818	0.478	0.077	0.018	0.493	0.048
70.0	0.411	0.695	1.700	0.663	0.046	1.917	0.667	0.040
64.0	0.538	0.799	0.335	0.785	0.018	0.805	0.784	0.019
62.0	0.552	0.811	1.825	0.796	0.018	2.397	0.795	0.020
60.2	0.695	0.883	0.101	0.888	0.006	1.164	0.888	0.006
59.6	0.756	0.913	0.661	0.918	0.005	0.579	0.919	0.007
58.0	0.915	0.982	2.227	0.977	0.005	0.803	0.978	0.004
82.5	0	0						
平均相对误差/%			1.111		0.039	0.989		0.028
$\delta_{2\text{max}}$					0.137			0.078
$\delta_{2\text{min}}$					0.005			0.004

表 5 常压下乙腈(2)-叔丁醇(3)体系的 VLE 数据及关联误差

Table 5 VLE data and correlation error of acetonitrile(2)-tert-butanol(3) at atmospheric pressure

T/℃	实验值		NRTL 模型			UNIQUAC 模型		
	x_{2exp}	y_{2exp}	$ \Delta T $	y_{2cal}	δ_2	$ \Delta T $	y_{2cal}	δ_2
81.7	1	1						
80.0	0.860	0.803	0.082	0.787	0.020	0.031	0.797	0.007
78.2	0.680	0.599	0.072	0.584	0.025	0.082	0.583	0.027
77.0	0.492	0.402	0.354	0.425	0.057	0.388	0.413	0.027
76.9	0.365	0.319	1.047	0.338	0.060	1.007	0.325	0.019
75.6	0.238	0.246	0.147	0.260	0.057	0.144	0.255	0.037
75.5	0.152	0.204	0.122	0.210	0.029	0.138	0.213	0.044
75.4	0.123	0.199	0.357	0.192	0.035	0.384	0.198	0.005
75.6	0.091	0.178	0.415	0.171	0.039	0.461	0.177	0.006
82.5	0	0						
平均相对误差/%			0.325		0.040	0.329		0.022
δ_{2max}					0.060			0.044
δ_{2min}					0.020			0.006

表 6 常压下乙腈(2)-水(4)体系的 VLE 数据及关联误差

Table 6 VLE data and correlation error of acetonitrile(2)-water(4) at atmospheric pressure

T/℃	实验值		NRTL 模型			UNIQUAC 模型		
	x_{2exp}	y_{2exp}	$ \Delta T $	y_{2cal}	δ_2	$ \Delta T $	y_{2cal}	δ_2
100.0	0	0						
87.8	0.045	0.511	1.578	0.523	0.023	0.427	0.515	0.008
79.8	0.134	0.736	0.249	0.742	0.008	0.238	0.742	0.008
77.0	0.175	0.770	0.195	0.775	0.006	0.166	0.776	0.008
75.2	0.257	0.814	0.442	0.807	0.009	0.544	0.808	0.007
74.6	0.339	0.821	0.718	0.818	0.004	0.815	0.819	0.002
74.2	0.515	0.826	0.231	0.816	0.012	0.213	0.815	0.013
73.8	0.696	0.838	0.547	0.806	0.038	0.666	0.802	0.043
74.4	0.876	0.848	0.116	0.830	0.021	0.272	0.829	0.022
81.7	1	1						
平均相对误差/%			0.510		0.015	0.418		0.014
δ_{2max}					0.038			0.043
δ_{2min}					0.004			0.002

表 7 二元体系 UNIQUAC 模型的交互参数及关联偏差

Table 7 Interaction parameters and correlative deviations from UNIQUAC model for binary systems

模型	参数	丙酮-乙腈	丙酮-叔丁醇	乙腈-叔丁醇	乙腈-水
UNIQUAC	A_{ij}	-0.317	941.614	-0.317	-0.317
	A_{ji}	0.226	542.764	0.226	0.226
	B_{ij}	-452.290	-0.710	342.028	332.517
	B_{ji}	127.848	-0.139	-798.105	-761.265
	δ_{T1}	0.824	1.248	0.443	0.473
	δ_{y1}	0.023	0.019	0.009	0.015

注: $A_{ij}, A_{ji}, B_{ij}, B_{ji}$ 为各模型中组分*i*和*j*之间的二元交互参数.

2.2 三元体系

在常压下分别测定丙酮-乙腈-叔丁醇、丙酮-叔丁醇-水及乙腈-叔丁醇-水 3 组三元体系的汽液平衡数据,采用 UNIQUAC 模型计算 3 组三元体系的理论组成,并与实验值进行比较,结果如表 8-表 10 所示. 由表 8-表 10 可以看出,实验值与计算值的平均相对误差最大值为 4.6%,表明 UNIQUAC 模型能够较好地关联 3 组三元体系.

表 8 常压下丙酮(1)-乙腈(2)-叔丁醇(3)体系的 VLE 数据和关联误差

Table 8 VLE data and correlation error of acetone(1)-acetonitrile(2)-tert-butanol(3) at atmospheric pressure

序号	$T/^{\circ}\text{C}$	实验值				UNIQUAC 模型		
		$x_{1\text{exp}}$	$x_{2\text{exp}}$	$y_{1\text{exp}}$	$y_{2\text{exp}}$	$ \Delta T $	δ_1	δ_2
1	70.5	0.071	0.083	0.198	0.140	0.381	0.006	0.004
2	69.5	0.094	0.073	0.261	0.118	0.145	0.013	0.037
3	68.5	0.126	0.072	0.339	0.105	0.561	0.018	0.001
4	67.5	0.151	0.068	0.389	0.094	0.856	0.039	0.020
5	66.5	0.176	0.064	0.477	0.081	1.120	0.042	0.015
6	65.5	0.195	0.061	0.510	0.073	0.976	0.037	0.013
7	64.5	0.202	0.060	0.530	0.070	0.343	0.049	0.002
8	63.5	0.239	0.059	0.532	0.059	0.854	0.054	0.013
9	62.5	0.249	0.056	0.580	0.054	0.381	0.006	0.004
10	61.5	0.292	0.054	0.635	0.048	0.145	0.013	0.037
平均相对误差/%						0.576	0.028	0.015
δ_{\max}							0.054	0.037
δ_{\min}							0.006	0.001

表 9 常压下丙酮(1)-叔丁醇(3)-水(4)体系的 VLE 数据和关联误差

Table 9 VLE data and correlation error of acetone(1)-tert-butanol(3)-water(4) at atmospheric pressure

序号	$T/^{\circ}\text{C}$	实验值				UNIQUAC 模型		
		$x_{1\text{exp}}$	$x_{3\text{exp}}$	$y_{1\text{exp}}$	$y_{3\text{exp}}$	$ \Delta T $	δ_1	δ_3
1	73.0	0.051	0.170	0.413	0.474	0.422	0.096	0.075
2	71.4	0.075	0.164	0.523	0.379	1.477	0.034	0.037
3	68.3	0.089	0.153	0.600	0.309	0.456	0.016	0.022
4	65.2	0.095	0.134	0.684	0.245	0.199	0.011	0.032
5	63.0	0.112	0.129	0.755	0.189	0.390	0.009	0.056
6	62.0	0.143	0.135	0.761	0.179	0.203	0.001	0.060
7	61.7	0.174	0.130	0.775	0.162	0.371	0.002	0.025
8	59.8	0.160	0.129	0.843	0.115	1.566	0.025	0.045
9	58.6	0.192	0.120	0.846	0.104	0.870	0.019	0.066
10	59.9	0.192	0.118	0.840	0.115	1.197	0.025	0.030
平均相对误差/%						0.715	0.024	0.045
δ_{\max}							0.096	0.075
δ_{\min}							0.001	0.022

表 10 常压下 乙腈(2)-叔丁醇(3)-水(4)体系的 VLE 数据和关联误差

Table 10 VLE data and correlation error of acetonitrile(2)-tert-butanol(3)-water(4) at atmospheric pressure

序号	$T/^{\circ}\text{C}$	实验值				UNIQUAC 模型		
		$x_{2\text{exp}}$	$x_{3\text{exp}}$	$y_{2\text{exp}}$	$y_{3\text{exp}}$	$ \Delta T $	δ_2	δ_3
1	77.5	0.082	0.171	0.256	0.581	0.263	0.024	0.006
2	76.0	0.134	0.180	0.371	0.503	0.063	0.069	0.004
3	75.6	0.167	0.166	0.441	0.428	0.175	0.088	0.037
4	74.9	0.215	0.164	0.488	0.416	0.199	0.064	0.056
5	74.8	0.245	0.146	0.507	0.365	0.176	0.018	0.044
6	74.7	0.268	0.133	0.548	0.319	0.170	0.037	0.003
7	74.8	0.299	0.132	0.567	0.300	0.420	0.036	0.000
8	75.0	0.315	0.119	0.588	0.278	0.506	0.031	0.014
9	74.5	0.351	0.123	0.597	0.259	0.258	0.031	0.032
10	74.4	0.360	0.117	0.625	0.240	0.106	0.057	0.059
平均相对误差/%						0.234	0.046	0.026
δ_{\max}							0.088	0.059
δ_{\min}							0.018	0.000

2.3 四元体系

在常压下测定了丙酮-乙腈-叔丁醇-水的汽液平衡数据,采用 UNIQUAC 模型计算四元体系的理论组

成,并与实验值进行比较,结果如表 11 所示. 由表 11 可以看出,实验值与计算值的平均相对误差最大值为 2.7%,表明 UNIQUAC 模型适用于丙酮-乙腈-叔丁醇-水四元体系的关联.

表 11 常压下丙酮(1)-乙腈(2)-叔丁醇(3)-水(4)体系的 VLE 数据和关联误差

Table 11 VLE data and correlation error of acetone(1)-acetonitrile(2)-tert-butanol(3)-water(4) at atmospheric pressure									
T/℃	实验值						UNIQUAC 模型		
	$x_{1\text{exp}}$	$x_{2\text{exp}}$	$x_{3\text{exp}}$	$y_{1\text{exp}}$	$y_{2\text{exp}}$	$y_{3\text{exp}}$	δ_1	δ_2	δ_3
74.1	0.047	0.015	0.092	0.483	0.026	0.360	0.018	0.034	0.023
73.8	0.057	0.021	0.097	0.479	0.034	0.354	0.008	0.011	0.004
73.4	0.051	0.019	0.036	0.626	0.041	0.188	0.021	0.033	0.046
73.6	0.059	0.023	0.209	0.267	0.032	0.564	0.028	0.018	0.008
73.8	0.051	0.019	0.228	0.249	0.027	0.607	0.021	0.018	0.017
74.2	0.051	0.020	0.276	0.186	0.027	0.661	0.044	0.020	0.026
75.0	0.044	0.018	0.277	0.174	0.026	0.675	0.046	0.015	0.023
75.6	0.036	0.017	0.279	0.169	0.025	0.695	0.036	0.018	0.021
76.2	0.031	0.017	0.304	0.128	0.025	0.721	0.035	0.022	0.015
76.0	0.031	0.016	0.289	0.143	0.024	0.717	0.009	0.016	0.020
平均相对误差/%							0.027	0.021	0.020
δ_{max}							0.046	0.034	0.046
δ_{min}							0.008	0.011	0.004

2.4 热力学数据的一致性检验

为验证实验测定的丙酮-乙腈、丙酮-叔丁醇、乙腈-叔丁醇、乙腈-水等二元体系汽液平衡数据是否符合热力学一致性,本文选用赫林顿积分法对其进行核验^[15],其公式为:

$$D=100\left|\frac{S_+-S_-}{S_++S_-}\right|=100\frac{\left|\int_0^1\ln(\gamma_1/\gamma_2)\mathrm{d}x_1\right|}{\int_0^1|\ln(\gamma_1/\gamma_2)|\mathrm{d}x_1},\quad(4)$$

$$J=150\left|\frac{T_{\text{max}}-T_{\text{min}}}{T_{\text{min}}}\right|.\quad(5)$$

常压下 6 组二元体系的热力学检验数据如表 12 所示. 由表 12 可知,丙酮-乙腈、丙酮-叔丁醇、乙腈-叔丁醇、乙腈-水、叔丁醇-水^[13]、丙酮-水^[14]体系的 D-J 值均小于 10,表明本文实验测定的汽液平衡数据满足热力学一致性检验要求.

表 12 常压下二元体系的热力学检验数据

Table 12 Thermodynamic test datas of binary systems at atmospheric pressure			
体系	D	J	D-J
丙酮-乙腈	2.386 6	11.686 0	-9.299 4
丙酮-叔丁醇	15.150 3	7.383 4	7.766 9
乙腈-叔丁醇	9.364 4	1.892 4	7.472 0
乙腈-水	2.005 0	5.783 3	-3.778 3
叔丁醇-水 ^[13]	12.019 0	5.127 4	6.891 6
丙酮-水 ^[14]	16.625 9	7.715 7	8.910 2

3 四元体系在萃取溶剂中汽液平衡的测定与关联

3.1 萃取溶剂的筛选

针对溶剂的相对稳定性、选择性、溶解性、危险性及成本等综合考虑,选择邻苯二甲酸二甲酯、乙二醇、环丁砜和二甲亚砜 4 种常见溶剂作为萃取剂,在常压下测定了丙酮-乙腈-叔丁醇-水-邻苯二甲酸二甲酯/乙二醇/环丁砜/二甲亚砜的汽液平衡数据,其中,萃取剂与原料的质量比均为 1:1,并计算其相对挥发度,结果如表 13 所示. 由表 13 可以看出,丙酮和乙腈相对于叔丁醇和水的相对挥发度增加趋势为:乙二醇>邻苯二甲酸二甲酯、环丁砜、二甲亚砜,因此选择乙二醇为最佳萃取剂. 相对挥发度的计算公式为:

$$\alpha_{ij}=\frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}.\quad(6)$$

表 13 原料在不同萃取剂中的汽液相组成

Table 13 Vapor-liquid composition of raw materials in different extractants										
萃取剂	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	$\alpha_{1,3+4}$	$\alpha_{2,3+4}$
邻苯二甲酸二甲酯	0.108	0.308	0.422	0.162	0.410	0.215	0.284	0.091	5.912	1.087
乙二醇	0.025	0.247	0.513	0.215	0.234	0.400	0.306	0.060	18.618	3.221
环丁砜	0.095	0.304	0.380	0.221	0.230	0.338	0.309	0.123	3.368	1.547
二甲亚砜	0.114	0.385	0.180	0.321	0.212	0.379	0.374	0.035	2.278	1.206

注: $\alpha_{1,3+4}$ 、 $\alpha_{2,3+4}$ 分别为丙酮、乙腈相对于叔丁醇和水的挥发度.

3.2 溶剂比对四元体系汽液平衡的影响

在常压下测定了不同乙二醇加入量下丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系的汽液平衡数据,并采用 UNIQUAC 模型对五元体系的汽液平衡数据进行关联,结果列如表 14 所示. 根据表 14 中汽相组成的误差分析,其中平均相对误差最大值为 3.9%,说明萃取剂乙二醇的加入不影响丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系相平衡模型的选择.

表 14 常压下丙酮(1)-乙腈(2)-叔丁醇(3)-水(4)在不同溶剂量下的 VLE 数据和关联误差

Table 14 VLE data and correlation error of acetone(1)-acetonitrile(2)-tert-butanol(3)-water(4) under different solution quantities at atmospheric pressure

溶剂比	$T/^{\circ}\text{C}$	实验值						UNIQUAC 模型		
		$x_{1\text{exp}}$	$x_{2\text{exp}}$	$x_{3\text{exp}}$	$y_{1\text{exp}}$	$y_{2\text{exp}}$	$y_{3\text{exp}}$	δ_1	δ_2	δ_3
0.5:1	76.8	0.099	0.305	0.154	0.142	0.350	0.329	0.064	0.028	0.005
1:1	80.6	0.080	0.287	0.158	0.145	0.360	0.318	0.056	0.033	0.016
1.5:1	82.1	0.043	0.215	0.205	0.189	0.315	0.309	0.024	0.008	0.019
2:1	84.1	0.026	0.143	0.216	0.219	0.271	0.305	0.011	0.077	0.001
平均相对误差/%								0.039	0.037	0.010

注:溶剂比为萃取剂与原料的质量比

4 结论

(1)在常压下,使用单级循环汽液平衡釜实验测定了丙酮-乙腈、丙酮-叔丁醇、乙腈-叔丁醇、乙腈-水二元体系和丙酮-乙腈-叔丁醇、丙酮-叔丁醇-水、乙腈-叔丁醇-水三元体系以及丙酮-乙腈-叔丁醇-水四元体系的汽液平衡数据. 选用赫林顿积分法对本实验测定的二元 VLE 数据的可靠性进行检验,计算显示 6 组 VLE 数据的 $D-J$ 均小于 10,说明数据可靠且满足热力学的一致性要求.

(2)分别选用 NRTL 和 UNIQUAC 模型对汽液平衡数据进行关联,对比误差结果发现,UNIQUAC 模型的平均相对误差略低于 NRTL 模型,实验值与计算值较吻合,适用于丙酮-乙腈-叔丁醇-水体系的热力学关联.

(3)测定四元体系在 4 种溶剂中的汽液平衡数据,确定乙二醇为最佳萃取剂. 考察四元体系中不同乙二醇加入量的汽液平衡数据,结果表明 UNIQUAC 方程同样适用于关联丙酮-乙腈-叔丁醇-水-乙二醇体系.

[参考文献](References)

- [1] 姜凯,姚宏,周真龙,等. 丙酮溶剂的回收利用与工艺改进[J]. 广东化工,2019,46(10):95-96.
- [2] 宫晓燕. 乙腈后续产品加工利用综述[J]. 齐鲁石油化工,2008,36(3):226-230.
- [3] 秦玉武,房德仁,刘丽花,等. 叔丁醇下游产品开发及应用进展[J]. 工业催化,2013,21(5):17-22.
- [4] 王洪亮,董武军,陈蕾,等. 叔丁醇在生物医药领域的主要应用及研究进展[J]. 药科学报,2021,56(9):2513-2521.
- [5] 程能林. 溶剂手册[M]. 4 版. 北京:化学工业出版社,2007.
- [6] 张远鹏. 基于遗传规划的醇-水共沸物系精馏-膜分离集成工艺优化研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.
- [7] 王崇晓,朱龙平. 恒沸精馏分离乙腈-甲醇-水体系的研究[J]. 广东化工,2015,42(13):3-4.
- [8] 张志刚,李治楠,方荣丽,等. 萃取精馏分离叔丁醇-水共沸物系萃取剂的选择[J]. 沈阳化工大学学报,2018,32(3):224-229.
- [9] 顾正桂,林军. 单级循环汽液平衡釜:中国,CN200520069455.5[P]. 2006-04-19.
- [10] NESS H C V,KOCHAR N K. Vapor-liquid equilibriums acetone-acetonitrile[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1967,12(1):38-39.
- [11] RAVIPRASAD A,RAO K V,RAO A S,et al. Vapor-liquid equilibriums of acetonitrile-sec-butyl alcohol and acetonitrile-tert-butyl alcohol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,1978,23(1):26-27.
- [12] ZHANG L Z,SHEN D P,ZHANG Z,et al. Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary system water+acetonitrile+ethylene glycol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2017,62(5):1725-1731.
- [13] 冯微,顾正桂,曹晓艳. 叔丁醇-异丙醇-水汽液平衡数据的测定及关联[J]. 化学工程,2017,45(3):42-45.
- [14] 曹晓艳,顾正桂,冯克华. 常压下丙酮-异丙醇-水体系汽液平衡测定与关联[J]. 化学工程,2017,45(12):43-47.
- [15] 陈钟秀,顾飞燕. 化工热力学[M]. 3 版. 北京:化学工业出版社,2012.

[责任编辑:严海琳]