

专题综述

化工分离中相平衡研究进展

李群生 郭 凡

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 相平衡是分离过程的理论基础,对化工分离过程中的理论研究和工业应用具有极为重要的价值。本文在介绍了汽-液相平衡热力学模型及固-液相平衡测定方法的基础上,综述了近年来以离子液体为溶剂的汽-液相平衡以及激光动态监测法固-液相平衡的研究进展,介绍了典型物系的相平衡研究近况,并在最后提出了几点对未来化工分离中相平衡重点研究方向的想法。

关键词: 化工分离; 相平衡; 离子液体; 激光动态监测法

中图分类号: TQ016.1

引 言

化工分离作为化工生产中最为重要的组成部分之一,对于工业过程的产品质量、环境影响、经济效益以及过程的安全性与可靠性起到了至为关键的作用,涉及到的单元操作包括精馏、吸收、解吸、结晶以及萃取等各大化工过程,因此对化工分离过程的研究成为了众多科研工作者多年来研究的重点。

化工分离领域的发展与创新往往遵循着基础研究—实践应用研究—工业生产转化的固定模式进行,前期往往需要开展大量的基础实验研究,深入剖析传质分离机理,积累丰富的基础数据。相平衡数据是化工基础数据中不可或缺的重要分支,对化工分离过程中的理论研究和工业应用具有极为重要的价值^[1]。测定各体系下的相平衡数据,回归热力学模型参数,将为工业化的应用研究及成果转化提供强有力的技术保障。

相平衡指的是两相或多相进行直接接触时,相间进行物质与能量的相互交换,直至各相的压力、温度、组成等性质不再发生变化为止时的状态。从热力学角度来讲,它是整个物系自由能最小的状态;从传质学的角度来看,则是表现传递速率为零的状态^[2]。根据物系中各共存相形态的不同,相平衡可分为气-液相平衡、汽-液相平衡、液-液相平衡以及

固-液相平衡等,其中以离子液体为溶剂分离共沸物系的汽-液相平衡以及以激光动态监测法(简称激光动态法)为主的固-液相平衡在近10年来相关的文献报道逐年上升,并均取得了一定的科研成果。但不可否认的是化工分离中对相平衡数据的测定与进展多为独立的研究与报导,缺乏系统的总结与分类,给化工数据库的整理以及研究者对该领域动态的了解带来了极大的不便^[3]。因此,有必要对相平衡领域近年来的研究内容进行系统的梳理,总结与归纳其研究体系与热力学分析模型,并简述其研究成果,以增进研究者们对其发展水平的整体认知。本文将从离子液体分离共沸体系的汽-液相平衡和激光动态法固-液相平衡两个方面进行综述,以期对该领域的进一步发展产生一定的指导作用。

1 离子液体为萃取剂的汽-液相平衡

1.1 离子液体的定义与分类

离子液体(ionic liquid,简称IL),是由有机阳离子和有机阴离子所构成的在室温下呈液态的盐类化合物,具有蒸汽压力低、熔点低、液程宽、可溶性好、易操作和稳定性高等特性^[4]。因离子液体对多种无机物、有机物具有优良的溶解性能,使得其在萃取精馏中的应用也越来越多。测定含离子液体的汽-液相平衡数据去扩充相平衡物性数据库将为分离过程的系统深入研究以及离子液体的工业化应用奠定坚实的理论基础。

不同阴阳离子的组合可使离子液体的数量达 10^{18} 数量级之多^[5]。目前在共沸物分离中使用的离子液体萃取剂,其阳离子主要可分为咪唑阳离

收稿日期: 2014-09-17

基金项目: 国家“973”计划(2013CB733603)

第一作者: 男,1963年生,教授

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

子、季铵阳离子、吡啶阳离子和季磷阳离子 4 大类。表 1 给出了这 4 类有机阳离子的结构示意图。比起阳离子的种类,离子液体阴离子的种类则较多,表 2 给出了在共沸物分离中常用的一些离子液体的阴离子。此外,还有针对某一类特殊结构而设计的功能化离子液体,主要有含羟基、醚基、苄基等的离子液体。

表 1 常用离子液体有机阳离子的结构示意图
Table 1 Structural representation of common organic cations of ionic liquids

| 编号 | 名称 | 缩写 | 结构 |
|----|--------------------------------|----------------|----|
| 1 | 咪唑阳离子 imidazolium | $[R_1R_2IM]^+$ | |
| 2 | 季铵阳离子 quaternary ammonium | $[N_{1234}]^+$ | |
| 3 | 吡啶阳离子 pyridinium | $[R_1py]^+$ | |
| 4 | 季磷阳离子 tetraalkylphosphonium | $[P_{1234}]^+$ | |

1.2 相平衡热力学模型

根据热力学原理,多相封闭系统中的平衡必须满足:各相的温度与压力相同,各相中各组分的化学势相同。对于含离子液体的汽-液相平衡物系,热力学模型建立常用的方法是构建过量自由焐函数,然后得到活度系数与体系中各组分组成、平衡温度和压力的关系式。对含离子液体体系的汽-液平衡,使用最为广泛的热力学模型主要有基于局部组成概念的 Wilson、NRTL、eNRTL 和 UNIQUAC 关联模型,根据基团贡献建立起来的 UNIFAC 模型、修正的 UNIFAC 模型和基于片段贡献建立的 COSMO-RS、COSMO-SAC 模型^[5]。

热力学模型的发展与演变是前人很长时间内探究与积累的结晶。早在 1964 年, Wilson^[6] 在 Margules 和 Van Laar 方程的基础上提出了表示非电解质混合物的溶液过量自由焐,并导出了相关活度系数方程的表达式。由于该方程不适用于有限互溶体系,后人相继开发出了许多修正模型,如修正的 Wilson 模型和多参数 Wilson 模型等。

表 2 常用离子液体阴离子的结构示意图
Table 2 Structural representation of common anions of ionic liquids

| 编号 | 名称 | 缩写 | 结构 |
|----|---|---------------------------|-------------------|
| 1 | 卤化阴离子 halide (bromide) | $[Cl, Br, I]^-$ | Cl^-, Br^-, I^- |
| 2 | 四氟硼酸阴离子 tetrafluoroborate | $[BF_4]^-$ | |
| 3 | 六氟磷酸阴离子 hexafluorophosphate | $[PF_6]^-$ | |
| 4 | 醋酸阴离子 acetate | $[OAc]^-$ | |
| 5 | 硫酸甲酯阴离子 methyl sulfate | $[MeSO_4]^-$ | |
| 6 | 乙基硫酸酯阴离子 ethyl sulfate | $[EtSO_4]^-$ | |
| 7 | 三氟甲基磺酸阴离子 trifluoromethanesulfonate | $[OTf]^-$ | |
| 8 | 三氟甲基磺酰胺阴离子 bis (trifluoromethylsulfonyl) imide | $[Tf_2N]^-$ 或 $[NTf_2]^-$ | |
| 9 | 双氰基胺阴离子 dicyanamide | $[DCA]^-$ | $N=C=N^-=C=N$ |
| 10 | 磷酸二甲酯阴离子 dimethylphosphate | $[DMP]^-$ | |

1968 年, Renon 等^[7] 在双液流模型的基础上,借用局部组成概念导出了能够同时适用于互溶体系和部分互溶体系的过量自由焐 NRTL 模型。该模型对于一般的有机溶剂,非随机作用参数的典型选择是:互溶体系 $\alpha_{12} = 0.30$, 部分互溶体系 $\alpha_{12} = 0.20$, α_{ji} 的取值范围在 0.20 到 0.47 之间。而对于含离子液体的体系,扩大取值范围往往可以达到较好的关联精度。NRTL 方程在高度非理想混合物系中的应用具有很大优势,能够对实验数据进行很好的表达,因此在相平衡的数据回归处理上得到了广泛的应用。

1975 年, Abrams 和 Prausnitz^[8] 通过引入非随机混合 Guggenheim 似化学理论到分子大小差别较大

的溶液中,提出了 UNIQUAC 方程。该方程认为液体混合物的过量自由焓函数由组合项和剩余项两部分构成。组合项的大小取决于分子的大小及形状,表示体系中熵的贡献。剩余项则取决于分子间作用力。UNIQUAC 方程的精度相对较高,通用性较好,是目前使用最多的核心热力学模型之一。

在 UNIQUAC 模型基础上, Fredenslund 等^[9]结合基团贡献的思想,提出了普遍功能活度系数模型 UNIFAC。UNIFAC 模型的核心思想是:分子和分子间的相互作用被认为是基团和基团相互作用的权重之和。由于工业涉及到的体系中所包含的分子种类繁多,而其组成分子中可区分的基团是有限的,因此该类模型也获得了极大的认可。

另外,结合量子化学和统计力学理论, Klamt^[10]建立了真实溶剂似导体屏蔽模型 COSMO-RS。COSMO-RS 模型最大的特点是可以通过 COSMO 计算的表面屏蔽电荷密度来表征分子间相互作用。但由于 COSMO-RS 模型不符合热力学一致性的边界条件, Lin 等^[11]在此基础上结合集团贡献理论提出了 COSMO-SAC 模型。在 COSMO-SAC 模型中,活度系数包括两部分:表面电荷片段对活度系数的贡献和组合项活度系数。其中,表面电荷片段对活度系数的贡献采用 COSMO-RS 模型的数学计算表达式,组合项活度系数采用 Staverman-Guggenheim 组合项活度系数计算方法表示。

1.3 共沸物体系的分离

离子液体的兴起相对较晚,最初主要用于电化学领域的研究。但随着离子液体低挥发、热稳定、对有机物系溶解能力强的特性逐渐被发现,用离子液体作为萃取剂分离共沸混合物的研究发展非常迅速,其相平衡测定结果被大量报导。迄今为止相关研究成果发表文献较多的主要有水 + 醇、水 + 四氢呋喃、水 + 乙腈等水性体系,以及醇 + 酯、醇 + 酮、醇 + 脂肪烃等醇类体系,另外如苯 + 正己烷、苯 + 庚烷等芳香烃 + 脂肪烃的共沸物系的萃取分离也取得了一定的研究进展。

1.3.1 水性体系

水 + 醇是化工分离中最为常见的水性共沸体系。乙醇、正丙醇、异丙醇等均能与水形成共沸从而加大了分离的难度,因此,大量的实验集中在了离子液体对水 + 醇共沸体系的相平衡研究上。

Ge 等^[12]在常压下分别测定了 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ 、 $[\text{EMIM}][\text{N}$

$(\text{CN})_2]$ 、 $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{BMIM}][\text{OAc}]$ 、 $[\text{EMIM}][\text{OAc}]$ 等 8 种离子液体作为萃取剂时在乙醇 + 水体系分离过程中的汽液相数据,通过体系相对挥发度的对比可以发现,在所考察的离子液体中,阳离子 $[\text{EMIM}]^+$ 较 $[\text{BMIM}]^+$ 具有更好的分离效果,阴离子 $[\text{Cl}]^-$ 和 $[\text{OAc}]^-$ 均是不错的选择。虽然 $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ 具有最大的相对挥发度增强效应,但在实际工业应用上考虑到 $[\text{EMIM}][\text{OAc}]$ 的黏度与熔点均低于 $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$,故 $[\text{EMIM}][\text{OAc}]$ 将成为优先选择的萃取剂。在此基础上,李群生等^[13]进一步考虑到离子液体的成本问题,选用了较低成本的 $[\text{MMIM}][\text{DMP}]$ 离子液体在常压下用 CE-2 型 Othmer 汽液平衡釜测定了乙醇 + 水物系的等压汽液平衡数据,并采用 UNIFAC 方程对实验数据进行了关联。实验结果表明,加入离子液体 $[\text{MMIM}][\text{DMP}]$ 也可使乙醇 + 水二组分物系的汽液平衡线发生较大偏离,并且 $[\text{MMIM}][\text{DMP}]$ 含量越大将使得汽液平衡线偏离程度越大,相对挥发度提高的幅度越大,分离将更易进行。当 $[\text{MMIM}][\text{DMP}]$ 摩尔分数为 0.05 时,乙醇 + 水物系的共沸点消失。通过多年的积累与研究,Lei 等^[14]整理归纳了 60 余种离子液体对水 + 乙醇共沸体系的分离效果,其结果如图 1 所示。

水 + 正丙醇也是一种常见的共沸体系,近年来用离子液体对该物系的分离研究涌现出了大量的文献报道。Orchillés 等^[15]在 100 kPa 下测定了正丙醇 + 水、正丙醇 + $[\text{EMIM}][\text{TRIFLATE}]$ 、水 + $[\text{EMIM}][\text{TRIFLATE}]$ 的二元物系相平衡数据,以及正丙醇 + 水 + $[\text{EMIM}][\text{TRIFLATE}]$ 的三元体系的汽-液相平衡关系,并用 eNRTL 方程进行了回归与预测。另外还有文献报道了 $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ ^[16]、 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ^[16]、 $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ^[17] 等离子液体对水 + 正丙醇体系分离效果的影响,研究表明碳链较短的阳离子往往具有更好的分离效果,而在阴离子中, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 比 $[\text{BF}_4]^-$ 分离效果更佳。

在水 + 四氢呋喃水性体系的共沸分离中, Jork 等^[18]采用 COSMO-RS 模型分别对 $[\text{C}_2\text{MIM}]^+$ 、 $[\text{C}_4\text{MIM}]^+$ 以及 $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$ 3 种阳离子与 $[\text{Cl}]^-$ 、 $[\text{OAc}]^-$ 、 $[\text{BF}_6]^-$ 等 24 种阴离子所组成的 72 种离子液体进行了热力学模型预测,并在 337.15 K 温度下采用先进的顶空测量法开展了相关相平衡实验。研究表明,拥有较长碳链的阳离子以及亲核性较低的阴离子的离子液体在无限稀释溶液中对共沸物系

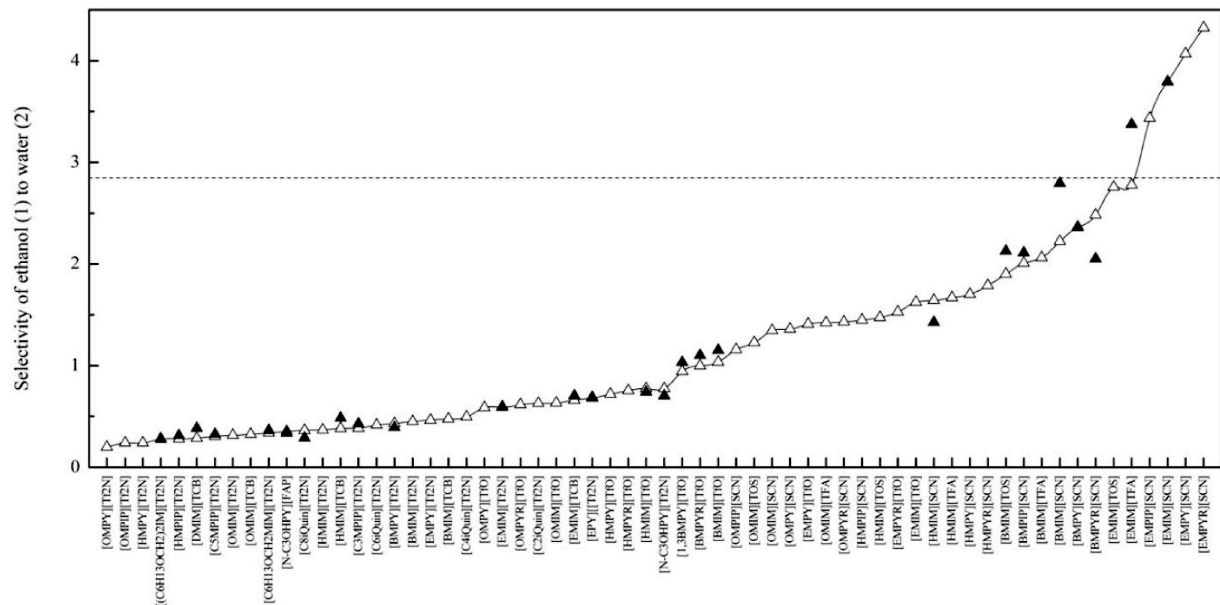


图 1 298.15 K 下乙醇 + 水在不同离子液体中的分离选择性^[14]

Fig. 1 Selectivity of ethanol to water at infinite dilution for various ILs at 298.15 K^[14]

的分离选择性将降低,这也与文献[16]的研究结果相契合。实验中测得各离子液体对水 + 四氢呋喃体系中的分离效应如图 2 所示。

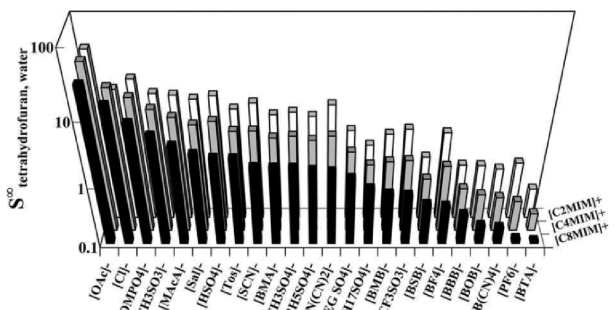


图 2 337.15 K 下四氢呋喃 + 水在不同离子液体中的分离选择性^[18]

Fig. 2 The selectivity of (tetrahydrofuran + water) indefinitely diluted in different ionic liquids at 337.15 K^[18]

1.3.2 醇类体系

随着离子液体在各大共沸体系的研究不断深入,用离子液体来分离醇类体系的研究也很多。在化工过程中,醇 + 酯是另一类较为棘手的难分离体系,醇和酯的混合物必须通过特殊分离来获得纯净的醇或者酯。为了探究离子液体对该类体系的分离作用,Dohnal 等^[19]测定了 [EMIM][SCN] 和 [BMPYR][DCA] 两种离子液体对乙酸甲酯 + 甲醇体系相对挥发度的影响,证明了二者用于该体系萃

取精馏的可行性。该研究结果表明, [EMIM][SCN] 和 [BMPYR][DCA] 均能很好地提高乙酸甲酯 + 甲醇体系的分离系数,较低浓度的离子液体含量即可打破该体系的共沸行为,分离该共沸物体系理论所需的离子液体最小摩尔分率分别为: [EMIM][SCN] 0.087; [BMPYR][DCA] 0.043。Cai 等^[20]比较了 [MMIM][DMP] 和 [EMIM][DEP] 两种离子液体对甲醇 + 碳酸二甲酯体系分离作用影响的强弱,通过对汽液相平衡参数的测定及 eNRTL 模型的数据的回归可知, [MMIM][DMP] 在该体系中对碳酸二甲酯的盐析效应比 [EMIM][DEP] 强。本课题组^[21-23]对甲醇 + 乙酸甲酯 + [EMIM][BF₄]、乙醇 + 乙酸乙酯 + [BMIM][BF₄]、甲醇 + 碳酸二甲酯 + [OMIM][BF₄] 等物系也分别进行了汽-液相平衡数据的测定,并利用热力学模型进行了关联,讨论了离子液体构效的关系,为该方向的进一步研究提供了基础理论依据。

在醇 + 烷烃共沸体系的分离研究中,王孝科等^[24]在 0.101 MPa 压力下,测定了不同离子液体对乙醇 + 环己烷共沸物相对挥发度的影响,研究了溶剂比对体系相对挥发度的影响及离子液体加入速率和回流比对萃取精馏效果的影响,并按实验确定了最佳工艺条件。实验表明,若采用 [BMIM][PF₆] 作为萃取剂,溶剂比为 0.5,离子液体加入速率为 6 mL/min,回流比为 3 时可得到纯度大于 99.8% 的环

己烷。Aranda 等^[25]在常压 298.15 K 下探究了[BTMA][NTf₂] + 乙醇 + 己烷、[TBMA][NTf₂] + 乙醇 + 己烷、[BTMA][NTf₂] + 乙醇 + 庚烷、[TBMA][NTf₂] + 乙醇 + 庚烷 4 个体系下的汽-液相平衡情况,证明了[BTMA][NTf₂]和[TBMA][NTf₂]两种离子液体用于萃取分离醇 + 烷体系的可行性。但研究中提到,考虑到离子液体阳离子烷基效应以及烷烃链长的影响,[BTMA][NTf₂]将是实际中较为理想的萃取剂。

针对醇 + 酮共沸体系分离,近年来 Matsuda 等^[26]分别研究了[EMIM][HSO₄]和[EMIM][MeSO₄]等离子液体对丙酮 + 甲醇共沸体系的汽-液相平衡的影响,并将其结果与[HPY][BTI]及传统溶剂进行对比,证明了用其进行萃取精馏的优越性。Orchillés 等^[27-28]测定了丙酮 + 甲醇 + [EMIM][CF₃SO₃]三元体系的汽液平衡数据。实验结果表明,[EMIM][CF₃SO₃]有强烈的盐效应,仅需加入摩尔分数为 0.078 的离子液体即可破坏该体系的共沸。本课题组^[29-30]主要研究了甲醇 + 甲乙酮 + [OMIM][PF₆]/[BMIM][BF₄]物系的等压汽-液相平衡,发现两种离子液体的加入都能使甲醇 + 甲乙酮二组分物系汽液平衡线发生偏离,两种离子液体的萃取效果顺序为[OMIM][BF₄] > [BMIM][BF₄],当[OMIM][BF₄]摩尔分数达到 0.1 时可以消除甲醇 + 甲乙酮物系的共沸点,而加入[BMIM][BF₄]的摩尔分数 0.3 时,才恰好可以消除共沸点。

除以上物系外,本课题组在四氢呋喃 + 醇共沸体系和氯仿 + 醇共沸体系的分离研究中也做出了率先的尝试,如在常压下分别测定了含[BMIM][DCA]、[BMIM][BF₄]和[OMIM][BF₄]的四氢呋喃 + 乙醇体系的汽-液相平衡数据^[31]。实验数据表明,3 种离子液体分离四氢呋喃 + 乙醇共沸物理论所需的最小摩尔分数依次为:[BMIM][DCA] 0.025; [BMIM][BF₄] 0.073; [OMIM][BF₄] 0.132,因此该 3 种离子液体分离四氢呋喃 + 乙醇共沸物萃取效果的强弱顺序为:[BMIM][DCA] > [BMIM][BF₄] > [OMIM][BF₄]。而对于离子液体分离氯仿 + 醇共沸体系则使用改进的 Othmer 汽液平衡釜在等压条件下测定了含[MMIM][DMP]氯仿 + 甲醇体系的汽-液相平衡数据^[32],实验结果表明,离子液体[MMIM][DMP]对分离氯仿 + 甲醇萃取效果与离子液体[EMIM][OTf]的萃取效果相比,前者明显优于后者,计算得出分离氯仿和甲醇共沸

物理论所需的[MMIM][DMP]的最小摩尔分数仅为 0.028。

1.3.3 其他体系

因测定含萃取剂体系的汽液平衡数据用以计算组分间的相对挥发度可以直观体现萃取剂的分离性能,汽-液相平衡测定成为了选择萃取剂最直接的方法。目前,除水性体系和醇类体系这些常见共沸体系外,很多难分离体系均有离子液体萃取的相关报导。Safarov 等^[33]测定了离子液体[EMIM][NTf₂]对乙腈 + 四氢呋喃体系的分离效果; Letcher 等^[34-35]针对脂肪烃和芳香烃类的分离难题又测定了一系列烷烃、烯烃、炔烃以及环烷烃、苯、甲醇和四氯化碳等在[HMIM][NTf₂]、[HMIM][PF₆]、[EMIM][NTf₂]、[HMIM][BF₄]和[BMIM][MeO-EtOEtOSO₃]等离子液体中的相平衡情况;在乙酸乙酯 + 乙腈共沸体系的分离萃取研究中,本课题组^[36]利用改进的单循环 Othmer 汽-液平衡釜于常压条件下分别测定了[BMIM][PF₆]、[OMIM][PF₆]和[OMIM][BF₄]3 种离子液体在乙酸乙酯 + 乙腈体系中的汽-液相平衡数据。该研究中,对 Wilson 模型进一步改进的 the modified Wilson 模型也被首次关联含离子液体的汽液平衡数据。实验数据表明,分离乙酸乙酯 + 乙腈共沸物理论所需的离子液体最小摩尔分数依次为:[BMIM][PF₆] 0.087; [OMIM][PF₆] 0.092; [OMIM][BF₄] 0.098。不同离子液体分离乙酸乙酯 + 乙腈共沸物萃取效果的强弱顺序为:[BMIM][PF₆] > [OMIM][PF₆] > [OMIM]

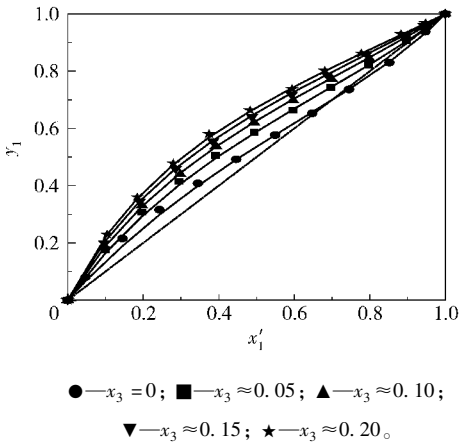


图 3 101.3 kPa 下乙酸乙酯(1) + 乙腈(2) + [BMIM][PF₆](3) 物系的等压汽液相平衡图^[36]

Fig. 3 Isobaric VLE diagram for the ethyl acetate (1) + acetonitrile (2) + [BMIM][PF₆] (3) system at 101.3 kPa^[36]

[BF₄],图3所示为含[BMIM][PF₆]体系的等压汽-液相平衡关系。

2 激光动态监测法固-液相平衡

固-液相平衡是化工热力学的另一个重要分支,为工业结晶分离过程提供了理论依据。常见的固-液相平衡包括固体物质在高温状态下的熔融相平衡和相对较低温度下溶质在溶剂中的溶解相平衡。本文将主要对后者的理论与发展进行简述。

2.1 测定方法

目前,固-液相平衡的测定方法主要有3种,即动态法、平衡法和热分析法。3种测定方法中,动态法和热分析法不需要分析组分含量,测定过程简单而快速,在研究过程中得到了广泛使用。但一直以来,热分析法的操作过程所需费用相对昂贵,动态法的适用范围也受到了溶质溶解度和溶解速率的限制,部分物系的平衡常数测定无法保障其准确性^[37]。

近年来,一种利用高精度仪器来判断饱和点的激光动态监测法很好地弥补了原有方法的不足,并逐渐得到了普及。此方法无需通过目测溶质的溶解情况来进行判断,而是利用激光的投射原理来反映溶质的溶解程度,并用传感器实现整个过程的在线显示。因此,激光动态监测法大大提高了测定的稳定性、准确性和灵敏度。如图4所示为激光动态监测法实验装置。该套实验装置主要包括激光动态监测系统、玻璃夹套溶解釜、磁力搅拌器、电子分析天平、制冷和加热循环槽等。其中激光动态监测系统由激光发射器、激光接收器、记录仪等部分组成。由于激光具有相干性高、单色性好、方向性强等特点,应用到测定固体溶解度测定时,可减少因主观目测而带来的误差。实验中,激光发射器所发射的激光束平行穿射过溶解釜,溶解釜内固体颗粒的含量和试样浑浊度均可影响透过溶解釜的激光强度。当溶解不完全时,激光强度将被大大削弱,而当固体颗粒完全溶解、溶液透明时,激光束的强度将达到最大,因此整个过程激光强度将呈现出渐弱然后渐强的变化过程。在玻璃夹套溶解釜的外层通有循环水,具有温度调节和保温功能,内层为实验溶液。另外,装置内的电子分析天平用来测量溶质、溶剂的质量。制冷和加热循环槽是一个数控恒温水浴系统,通过设定循环槽的温度和升温速率、降温速率来控制循环水的温度,从而控制溶解釜内体系温度,体系温度是由插入溶解釜内的温度计来测定的,测定误差一

般限定为 ± 0.05 K。

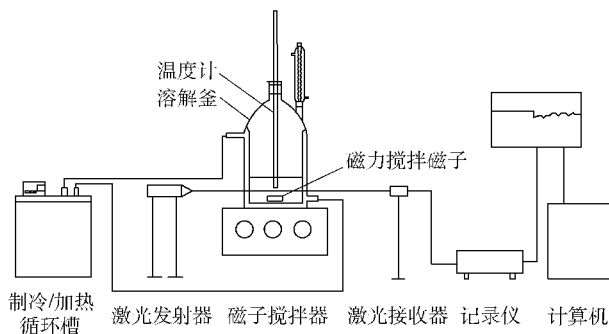


图4 激光动态法实验装置图

Fig. 4 Experimental apparatus used in by the laser monitoring dynamic method

2.2 研究近况

激光动态监测法固-液相平衡的出现为固体物质溶解度的测定带来了新的选择。Yang等^[38]利用激光动态监测法分别测定了木樨草素和芸香苷在[C₄mim][BF₄]、[C₆mim][BF₄]、[C₄mim][PF₆]等5种离子液体中的溶解度,此测定方法的选定提高了对溶解终点判断的灵敏度,在提高测量精准确度的同时避免了离子液体的浪费。Nong等^[39-40]采用该法研究了常压下松脂酸在乙醇纯溶剂以及乙醇+水的混合溶剂中的溶解情况,相比于平衡测定法减少了实验周期与操作复杂度。黎文超等^[41]用激光动态监测法测定了碳酸二苯酯在乙醇+碳酸二乙酯混合体系中的溶解度,陈素宁^[42]采用激光动态法分别测定了288~351 K温度范围内癸二酸在乙醇-水、丙醇-水、异丙醇-水、乙醇-环己烷、乙醇-正庚烷、丁醇、异丁醇、正戊醇、正己醇中的溶解度,并探讨了协同效应出现的条件和原因。同样运用激光动态监测技术,Zhang等^[43]分别测定了4-氯-2,5-二甲氧基硝基苯和4-氯-2,5-二甲氧基苯胺在甲醇、乙醇、甲苯、二甲苯四种纯溶剂中的溶解度;Liu等^[44]为了提高丁二酰丁二酸二甲酯的结晶生产率,测定了其在甲醇+水以及甲醇+丁二酸二甲酯混合溶剂中的相平衡数据。

在食品添加剂和药物中间体的生产方面,Sun等^[45]测定了5'-鸟苷酸二钠在水+乙醇混合溶剂中的溶解度;王水等^[46-48]使用激光动态监测法分别测定了布洛芬、氟苯尼考、甜菜碱等多种有机物在不同有机纯溶剂和混合溶剂中的溶解度;Wang等^[49]测定了螺旋内酯甾酮在6种纯溶剂以及乙酸乙酯+甲醇的混合溶剂中的固-液相平衡数据;朱勇等^[50]采

用激光动态跟踪技术分别测定 RDX 在环己酮、二甲亚砜、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺溶液中的溶解情况,并用 Apelblat、NRTL、 γ_h 等多方程进行了关联与比较,为该类物系的热力学模型选择及溶解度预测提供了参考。该领域相应的文献报道还有很多,在此不进行详述。尽管如此,固-液相平衡的数据库资源仍然很匮乏,仍需进行大量的扩充与完善。

近 10 年来,本课题组^[51-53]利用激光动态法分别监测了苏必利、萘、乌洛托品、利巴韦林、DL-酒石酸、没食子酸、藜芦酸以及吡啉衍生物等 40 多种有机物在常用纯溶剂和混合溶剂中的溶解度。如图 5、图 6 所示即为激光动态法分别测定了 278 ~ 323 K 温度范围内 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 在乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等 10 种纯溶剂和乙醇 + 乙酸乙酯二元混合溶剂中的溶解度情况。

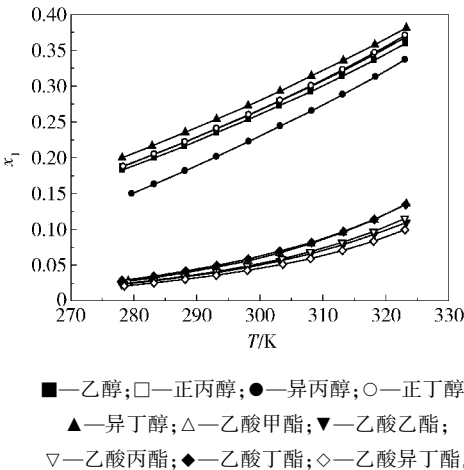


图 5 4-二甲氨基吡啶在 10 种纯溶剂中的溶解度曲线^[52]
Fig. 5 Mole fraction solubility of DMAP (x_1) in ten pure solvents^[52]

3 结束语

随着理论研究的不断深入以及实际应用的迫切需求,国内外对相平衡数据的测定已给予了充分的重视,新的数据库正在不断涌现。但在复杂多变的现实应用中,现有数据资源还远远不够,特别是对含有离子液体的三元体系的汽-液相平衡数据的测定以及对有机物固-液相平衡的研究仍然只是冰山一角,继续补充和完善基础数据库以及对相应预测和关联性热力学模型的深入研究仍是化工分离领域的重点研究内容。但值得欣慰的是,已有的众多研究

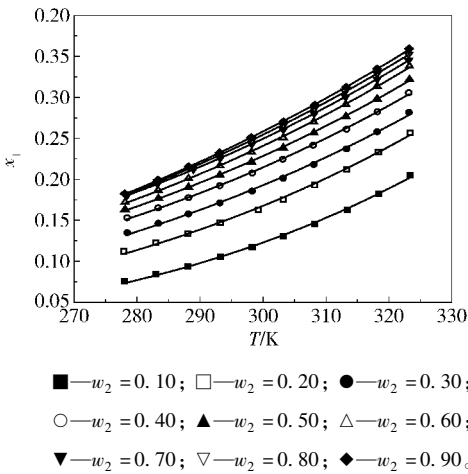


图 6 4-二甲氨基吡啶在乙醇 + 乙酸乙酯混合溶剂中的溶解度曲线^[52]
Fig. 6 Mole fraction solubility of DMAP (x_1) in the binary mixture of ethanol + ethyl acetate^[52]

结果表明,离子液体在萃取分离共沸物体系方面已经展现出了巨大的开发潜力与应用价值,特别是在水性体系及醇类体系的分离过程中,大量的实验尝试为离子液体萃取剂的进一步筛选提供了非常有价值的参考依据。同样固-液相平衡的测定也在不断地系统化,包括实验测定方法的改进、热力学模型的修正以及多物系溶解度实验的全面测定,这将使得整个相平衡领域的研究日趋完善,为化工分离过程的优化与创新提供强有力的理论支撑。

基于化工分离过程中相平衡的研究现状,笔者认为以下几点将是未来值得重点研究的发展方向:(1)通过继续深入地开展汽-液相平衡数据测定实验,根据离子液体特殊的分子结构修正相关热力学方程,完善热力学预测模型;(2)运用基团贡献思想深入探究离子液体中不同阴、阳离子对各官能团分离作用的机理,为目标性组合、设计出针对特定分离体系的离子液体提供指导;(3)针对特定固体有机物开展针对性的固-液相平衡研究,尤其对药物中间体、食品添加剂、精细化工原料中结晶率低的产品,可通过相平衡研究来指导生产;(4)对已开展的相平衡实验,加大对零散数据的归纳与整理力度,完成对该领域研究体系、作用机理、模型应用的整体梳理。

参考文献:

[1] 赵瑾. 含离子液体体系汽液相平衡的测定及模型化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
Zhao J. Vapor-liquid equilibrium measurement and modeling for systems containing ionic liquids[D]. Beijing:

- Beijing University of Chemical Technology, 2007. (in Chinese)
- [2] Lei Z G, Xi X M, Dai C N, et al. Extractive distillation with the mixture of ionic liquid and solid inorganic salt as entrainers[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(8): 2994–3004.
- [3] Lei Z G, Dai C N, Chen B H. Gas Solubility in Ionic Liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(2): 1289–1326.
- [4] Lei Z G, Dai C N, Wang W, et al. UNIFAC model for ionic liquid-CO₂ systems[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(2): 716–729.
- [5] 曹玲. 离子液体对三种共沸物系汽液相平衡的影响及其模型化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- Cao L. Effects of ionic liquids on three azeotropic systems and modeling for systems containing ionic liquids[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014. (in Chinese)
- [6] Wilson G M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86(2): 127–130.
- [7] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14(1): 135–144.
- [8] Abrams D S, Prausnitz J M. Completely miscible systems[J]. *AIChE Journal*, 1975, 21(1): 116–128.
- [9] Fredenslund A, Jones R L, Prausnitz J M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures[J]. *AIChE Journal*, 1975, 21(6): 1086–1099.
- [10] Klamt A. Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(7): 2224–2235.
- [11] Lin S T, Sandler S I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(5): 899–913.
- [12] Ge Y, Zhang L G, Yuan X C, et al. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol) [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40(8): 1248–1252.
- [13] 冉晓萌, 王海川, 王宝华, 等. 乙醇-水-1, 3-二甲基咪唑磷酸二甲酯盐三组分物系的汽液平衡测定及关联[J]. *石油化工*, 2012, 40(11): 1196–1199.
- Ran X M, Wang H C, Wang B H, et al. Determination and Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol-Water-1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate ternary System [J]. *Petrochemical Technology*, 2012, 40(11): 1196–1199. (in Chinese)
- [14] Lei Z G, Dai C N, Zhu J G, et al. Extractive Distillation with Ionic Liquids: A Review [J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(9): 3312–3329.
- [15] Orchillés A V, Miguel P J, González-Alfaro V, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria of 1-propanol + water + trifluoromethanesulfonate-based ionic liquid ternary systems at 100 kPa[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(12): 4454–4460.
- [16] Zhang L Z, Han J Z, Wang R J, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for three ternary systems: water + 2-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, water + 1-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and water + 1-propanol + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(4): 1401–1407.
- [17] Orchillés A V, Miguel P J, Vercher E, et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for 1-propanol + water + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(10): 2426–2431.
- [18] Jork C, Kristen C, Pieraccini D, et al. Tailor-made ionic liquids[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, 37(6): 537–558.
- [19] Dohnal V, Baránková E, Blahut A. Separation of methyl acetate + methanol azeotropic mixture using ionic liquid entrainers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237: 199–208.
- [20] Cai F F, Wu X Y, Chen C, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol + dimethyl carbonate + phosphoric-based ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 352: 47–53.
- [21] 李群生, 曹玲, 孙雪婷, 等. 乙酸甲酯-甲醇-1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐物系等压汽液平衡数据的测定与关联[J]. *石油化工*, 2013, 42(6): 636–640.
- Li Q S, Cao L, Sun X T, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methyl acetate-methanol-1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate system [J]. *Petrochemical Technology*, 2013, 42(6): 636–640. (in Chinese)
- [22] 李群生, 黄小侨, 张继国, 等. 乙酸乙酯-乙醇-1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐物系汽液平衡数据的测定[J]. *石油化工*, 2009, 38(11): 1211–1214.
- Li Q S, Huang X Q, Zhang J G, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for ethyl acetate-ethanol-1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. *Petrochemical Technology*, 2009, 38(11): 1211–1214. (in Chinese)
- [23] 付永泉, 朱炜, 王海川, 等. 甲醇-碳酸二甲酯-1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐物系的等压汽液平衡测定

- 及 UNIFAC 关联[J]. 石油化工, 2012, 41(8): 911-915.
- Fu Y Q, Zhu W, Wang H C, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium for methanol-dimethyl carbonate-1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate system [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(8): 911-915. (in Chinese)
- [24] 王孝科, 田牧. 离子液体萃取精馏分离乙醇-环己烷共沸物[J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 269-273.
- Wang X K, Tian M. Extractive Distillation of Ethanol - Cyclohexane Azeotrope Using Ionic Liquid as Extractant [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(2): 269-273. (in Chinese)
- [25] Aranda N M, González B. Cation effect of ammonium imide based ionic liquids in alcohols extraction from alcohol-alkane azeotropic mixtures[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 68: 32-39.
- [26] Matsuda H, Liebert V, Tochigi K, et al. Influence of sulfate-based anion ionic liquids on the separation factor of the binary azeotropic system acetone + methanol[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 340: 27-30.
- [27] Orchillés A V, Miguel P J, Vercher E, et al. Ionic liquids as entrainers in extractive distillation: isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007, 52(1): 141-147.
- [28] Orchillés A V, Miguel P J, Llopis F J, et al. Influence of Some Ionic Liquids Containing the Trifluoromethanesulfonate Anion on the Vapor-Liquid Equilibria of the Acetone + Methanol System[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(12): 4430-4435.
- [29] Li Q S, Sun X T, Cao L, et al. Effect of Ionic Liquids on the Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Behavior of Methanol-Methyl Ethyl Ketone[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(5): 1133-1140.
- [30] 李群生, 孙雪婷, 曹玲, 等. 甲醇-甲乙酮-1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐物系等压汽液平衡数据的测定[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2014, 41(1): 14-18.
- Li Q S, Sun X T, Cao L, et al. Vapor-liquid equilibria for the methanol-methyl-ethylketone-1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[OMIM]PF_6$) system[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2014, 41(1): 14-18. (in Chinese)
- [31] Li Q S, Liu P P, Cao L, et al. Vapor-liquid equilibrium for tetrahydrofuran + methanol + tetrafluoroborate-based ionic liquids at 101.3 kPa [J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 360: 439-444.
- [32] Li Q S, Cao L, Zhang Y X, et al. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Chloroform + Methanol + 1, 3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate at 101.3 kPa [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(2): 234-239.
- [33] Safarov J, Geppert-Rybczyńska M, Hassel E, et al. Vapor pressures and activity coefficients of binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide with acetonitrile and tetrahydrofuran [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 47: 56-61.
- [34] Letcher T M, Soko B, Ramjugernath D, et al. Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from gas-liquid chromatography [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2003, 48(3): 708-711.
- [35] Letcher T M, Marciniak A, Marciniak M, et al. Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)-imide using g. l. c at $T = (298.15, 313.15, \text{ and } 333.15) \text{ K}$ [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2005, 37: 1327-1331.
- [36] Li Q S, Cao L, Sun X T, et al. Isobaric Vapor - Liquid Equilibrium for Ethyl Acetate + Acetonitrile + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate at 101.3 kPa [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(5): 1112-1116.
- [37] Albahri T A. Accurate Prediction of the Solubility Parameter of Pure Compounds from their Molecular Structures [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 379: 96-103.
- [38] Yang K D, Song Y, Ge L, et al. Measurement and correlation of the solubilities of luteolin and rutin in five imidazole-based ionic liquids [J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 344: 27-31.
- [39] Nong W J, Chen X P, Wang L L, et al. Measurement and correlation of solubility of abietic acid in ethanol + water mixtures [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 68: 199-204.
- [40] Nong W J, Chen X P, Wang L L, et al. Measurement and correlation of solid - liquid equilibrium for abietic acid + alcohol systems at atmospheric pressure [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 367: 74-78.
- [41] 黎文超, 宣爱国, 吴元欣, 等. 碳酸二苯酯在乙醇-碳酸二乙酯中固液平衡的测定与关联 [J]. 化工学报, 2009, 6: 1357-1361.
- Li W C, Xuan A G, Wu Y X, et al. Measurement and correlation of solid-liquid equilibrium of diphenyl carbonate in ethanol-diethyl carbonate [J]. CIESC Journal, 2009, 6: 1357-1361. (in Chinese)
- [42] 陈素宁. 癸二酸、壬二酸和 NTS 酸生产中固液平衡的测定与研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.

- Chen S N. Measurement and Research of Solid-Liquid Equilibrium in Sebacic Acid, Azelaic Acid and NTS Acid Manufacture[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009. (in Chinese)
- [43] Zhang L, Jing H, Zhu W Y, et al. Measurement and correlation of solubility of 4-chloro-2, 5-dimethoxynitrobenzene and 4-chloro-2, 5-dimethoxyaniline in methanol, ethanol, xylene and toluene[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 80: 142–146. DOI:10.1016/j.jct.2014.09.003.
- [44] Liu T, Zou W, Zhao W, et al. Measurement and correlation for the solubility of dimethyl succinylsuccinate in (methanol + water) and (methanol + dimethyl succinate) binary solvent mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 374: 102–107.
- [45] Liu B S, Sun H, Wang J K, et al. Thermodynamic analysis and correlation of solubility of disodium 5'-guanylate heptahydrate in aqueous ethanol mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 370: 58–64.
- [46] Wang S, Song Z Q, Wang J D, et al. Solubilities of ibuprofen in different pure solvents[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(11): 5283–5285.
- [47] Wang S, Chen N, Qu Y X. Solubility of florfenicol in different solvents at temperatures from (278 to 318) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(3): 638–641.
- [48] Wang S, Qin L Y, Zhou Z M, et al. Solubility and solution thermodynamics of betaine in different pure solvents and binary mixtures [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57(8): 2128–2135.
- [49] Zhang J, Wang Y L, Wang G, et al. Determination and correlation of solubility of spirinolactone form II in pure solvents and binary solvent mixtures[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 79: 61–68.
- [50] 朱勇, 葛忠学, 王伯周, 等. RDX 溶液固液平衡数据测定及模型研究[J]. 含能材料, 2010, 4: 393–396.
- Zhu Y, Ge Z X, Wang B Z, et al. Measurement of solid-liquid equilibrium and its model for RDX solution[J]. Energetic Materials, 2010, 4: 393–396. (in Chinese)
- [51] 李群生, 冯召东, 赵宇, 等. 激光动态法测定 DL-酒石酸有机溶剂中的溶解度[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2012, 39(5): 6–10.
- Li Q S, Feng Z D, Zhao Y, et al. Measurement and correlation of the solubility of DL-tartaric acid in selected solvents using a laser monitoring technique[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2012, 39(5): 6–10. (in Chinese)
- [52] 陆凤华. 固体有机酸物系固-液相平衡的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Lu F H. Several solid solubility using laser monitoring technique[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013. (in Chinese)
- [53] Li Q S, Lu F H, Tian Y M, et al. Solubility of veratric acid in eight monosolvents and ethanol + 1-butanol at various temperatures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(4): 1020–1028.

Recent progress in the study of phase equilibria in chemical engineering separation

LI QunSheng GUO Fan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Phase equilibrium is the theoretical foundation of chemical engineering separation, and it is of great importance in the development and engineering application of separation processes. After a brief introduction to the thermodynamic model of vapor-liquid equilibria and the methods of determining solid-liquid equilibria, recent progress in the study of vapor-liquid equilibria with ionic liquids, as well as the study of solid-liquid equilibria using the laser dynamic method are reviewed. The current status of research for some typical systems is briefly introduced and future directions of progress in this area are also suggested.

Key words: chemical engineering separation; phase equilibrium; ionic liquids; laser dynamic monitoring method