摘　要

长期以来，醋酸废水的处理一直是困扰许多企业的技术难题。研究醋酸、水的有效分离不仅可以带来经济和社会效益，同时对于化工分离、化工环保等学科的发展也具有重要作用。在工业生产中，大量精确可靠的流体相平衡数据是实现萃取精馏工艺的设计改造、挖潜创新及选择最佳工艺条件的基础条件，同时在化学工程领域，流体相平衡数据的测定和热力学模型的研究也是十分重要的内容。

本研究中，采用自制的液液相平衡釜测定了常压下醋酸—磷酸二异辛酯—水、醋酸—乙酸正戊酯—水两个三元体系 30℃、80℃两个温度下的液液相平衡数据，根据实验数据绘制出两个物系在 30℃、80℃两个温度下的相图，并系统的比较和分析了这一体系的相平衡行为，为后续实验研究打好了基础。

本研究对乙酸正戊酯—醋酸—水、磷酸二异辛酯—醋酸—水两个三元体系 30℃、80℃两个温度下的液液相平衡数据进行关联计算。通过改进的单纯形法，采用新的目标函数对数据进行了回归，得到了修正的 UNIQUAC 能量参数。同时比较了不同的目标函数。利用得到的修正的 UNIQUAC 能量参数，采用 Newton-Raphson 法推算了乙酸正戊酯—醋酸—水三元物系的液液相平衡，并计算了推算值与实测值的平均误差与均方根误差。

通过硝化、还原两步法改性重油制备醋酸萃取剂，改性的重油对于低浓度醋酸具有一定的萃取能力。实验通过不断改进重油改性方法，初步优选出了适合重油改性的硝化剂、还原剂、稀释剂以及合适的改性重油破乳的方法。

本论文研究了两种高沸点萃取剂对醋酸的萃取性能，并开发合成一种廉价的萃取剂，为后续的分离萃取工艺打下基础。

关键词：液液相平衡，醋酸，磷酸二异辛酯，乙酸正戊酯，脱油沥青，改性重油，硝化，还原

The Study on the Fundamentals of Extraction Process of Acetic Acid-Water System

Zhang Youzheng（Chemical Technology）

Directed by Professor Li Qingsong

Abstract

The treatment of acetic acid wastewater has been a biggest problem to many chemistry companies for a long time. The study on efficient separation of acetic acid and water not only benefits the economy and society, but also plays an important role in the development of some subjects such as chemical separation and environmental protection. In the chemical industry, a large amount of accurate data of fluid phase equilibrium is the foundation of plant design and improvement of existing separation processes. The measurement and correlation of liquid-liquid phase equilibrium data are also important to select proper solvents for the extraction process of acetic acid solution.

In the paper the phase equilibrium data of the two ternary systems of acetic acid-P-204-water and acetic acid-n-amyl acetate-water are measured with a liquid-liquid equilibrium still at 30℃、80℃ in the atmospheric pressure. The phase diagrams under the two temperatures are drawn and analyzed systematically.

In the study, the liquid-liquid equilibrium data of the two ternary systems of acetic acid-P-204-water and acetic acid-n-amyl acetate-water at 30℃ and 80℃ are correlated to obtain the modified UNIQUAC energy parameters through improved simplex method with different objective functions. With those parameters, the liquid-liquid equilibria of the two ternary systems are calculated and compared between the calculated numbers and experimental data.

An extraction solvent was synthesized from heavy oil modified by nitration and reduction. The modified heavy oil can extract acetic acid of low concentration. The nitrating agent, reluctant, diluents for the modified heavy oils and proper method of demulsifying modified heavy oils are determined.

This paper studies extraction performance of two kinds of high boiling point of acetic acid extractant and synthetize a cheap acetic acid extractant. Lay the foundation for the follow-up separation process.

Keywords: liquid-liquid equilibrium; acetate; P-204; n-amyl acetate; de-oiled asphalt; modified heavy oil; nitration; reduction

符号说明

C——组分数

E——E 液相

F——目标回归参数

K_i——液液平衡常数

N——数据点数

q_i、q_i'——修正的 UNIQUAC 方程中分子表面积参数

r_i——UNIQUAC 方程中分子体积参数

R——R 液相

T——温度

ΔU_{ij}——UNIQUAC 方程中参数

W_i——重量浓度

x_i——液相摩尔分数

Z——配位数，取 Z=10

γ_i——活度系数

θ_i，θ_i'——表面积分数

ϕ_i——体积分数

τ_{ij}——UNIQUAC 方程参数

σ_i——实验方差

α，β——两液相

e，m——实验值

i，j——组分号

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：张有政　　日期：2009年 6月 5日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：张有政　　日期：2009年 6月 5日

指导教师签名：[illegible]　　日期：2009年 6月 5日

第一章 绪论

1.1 前言

近年来，糠醛、醋酸纤维、醋酸酐等产业在国内发展迅猛，为地方带来效益的同时也严重的污染了周围的环境。以糠醛生产为例，糠醛废水中醋酸含量约占2-2.5%左右。目前各生产厂家或受利益驱使或治理技术不够，对这些废水处理不彻底或根本不处理就直接排放，不仅给周围环境带来了严重的考验也造成了资源的浪费。以生产一吨糠醛计，约副产0.35吨醋酸，我国目前有糠醛生产厂家140余家，年总产量达15万吨左右，按收率95%计算，每年只此一项就有约5万吨醋酸流失。同时糠醛废水的COD值为35000，直接排放，其水污染程度不容忽视，带来的间接经济损失更无法估计。因此，对这些产业的废水进行严格的处理势在必行。

醋酸也是十分重要的基本有机原料，用于生产醋酸纤维、喷漆溶剂、香料、染料、医药等，用途非常广泛，需求也相当之大[1]。

醋酸作为重要的化工中间体产品，有着广泛的应用，其衍生物有数百种之多，随着中国经济的持续高速发展，中国对有机化学品的需求日趋增加。醋酸下游产品纤维、涂料、黏合剂等产业的不断增长和醋酸下游产业链开发力度的不断加大为中国醋酸产业的发展提供了良好的背景环境和机遇[3]。

在产能方面，中国有90多套醋酸生产装置，规模在万吨以上的企业仅有12家。近年中国醋酸总产量呈逐年上升趋势，国内外生产厂商纷纷在华投资建设大型生产装置，国内醋酸产能正在迅速增长[3]。

在消费方面，中国醋酸主要消费于醋酸酯、醋酸乙烯/聚乙烯醇、对苯二甲酸、醋酐/醋酸纤维素、医药、氯乙酸等。2006年中国醋酸表观消费量达到208.56万吨，醋酸乙烯和醋酸酯是醋酸最大的消费领域。预计2008年消费量将达到254.55万吨，2010年将达到311.07万吨[3]。

在需求方面，中国醋酸需求量一直保持着两位数高速增长，而国内存在严重供不应求的情况，大量醋酸以及醋酸衍生品依赖国际市场。自2002年世界醋酸需求恢复，需求量达到671.1万吨，鉴于亚太地区对苯二甲酸（PTA）和全球醋酸乙烯单体需求量增长，2003年醋酸需求的年增长率为3%，需求量达到692.5万吨。近年来，我国醋酸消费需求增长迅速，在“十五”前四年中我国醋酸需求量年均增长率高达14.4%，尤其是2004年更是创历史最高水平，其需求量比2000年增长了71.6个百分点，2005年我国醋酸的需求量

继续保持较高的增长速度，截止到2005年12月我国醋酸的表观消费量已达187.7万吨，同比增长了12.4个百分点。到2006年我国醋酸需求量达到182.46万吨[2]。未来几年醋酸需求增长依然较快，2007年至2010年，全球醋酸市场有望以年均4%的速度增长，中国的醋酸需求也将保持年均10%以上的增长速度[3]。

从中国醋酸产业的长远发展来看，尽管中国已经成为世界重要的醋酸生产和消费国之一，但是中国的醋酸产业同世界发达国家相比还存在不小的差距，主要是企业数量少，生产规模小，技术水平低等。现阶段，醋酸在经济发达国家已经处于市场成熟期，其产品市场和技术竞争趋于激烈，而中国醋酸产业也将在更大的范围和更深层次的参与国际分工和合作。这样中国醋酸工业既迎来了新的发展机遇，也带来了十分严峻的挑战[3]。

1.2 醋酸废水处理工艺概述

由此看来，对各产业的醋酸废水特别是浓度较小的废水的处理是很必要的，目前国内外醋酸废水治理技术有如下几种：

1.2.1 精馏法

a. 普通精馏法

醋酸与水不形成共沸物，可采取普通精馏法，塔底得到醋酸。但由于二者沸点接近，相对挥发度不大，且属于高度非理想物系。因此，要得到高纯的醋酸，采用普通精馏需要很多的塔板和很大的回流比（回流比高达20～30），这将耗费大量蒸汽，其经济效果差，故一般不采用。该法主要用于含水量小的粗醋酸的提纯。

b. 共沸精馏法[4,5]

共沸精馏是指在两组分共沸液或挥发度相近的物系中加入挟带剂，由于它能与原料中的一个或几个组分形成新的两相恒沸液，增大相对挥发度，因此，原料液能用普通精馏法进行分离。

共沸精馏的操作过程是：挟带剂和原料液一起进入共沸精馏塔，在塔中水随挟带剂蒸出，经冷却后与挟带剂分层分离，挟带剂返回塔中，水与溶解的挟带剂分离后排放。在塔釜即可得到醋酸产品。

由于共沸精馏是选择低沸点的挟带剂，共沸精馏时挟带剂随水从塔顶蒸出，因此其加入量应严格控制，以减少过程中的能耗。采用共沸精馏法时，一般要求醋酸含量较高（质量分数$w=80\%$），挟带剂组成稳定。因共沸精馏挟带剂的存在，使得醋酸与水的相对挥发度增大，因此分离所需的塔板数和回流比降低，能耗也相应地较普通精馏低。

然而，目前常用的几种挟带剂还不甚理想，挟带剂的配比也较难控制。

常用的挟带剂有乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、三氯三氟甲烷、环己烷、正戊酸乙酯、乙酸甘油酯、己醚、二异丙醚/苯、乙酸乙酯/ 苯等。

c. 萃取精馏法[6]

萃取精馏是向精馏系统中加入某种高沸点的溶剂（通常称为萃取剂）后，往往会显著增大组分之间的相对挥发度，使分离变得容易进行。萃取精馏法在化学工业中的应用愈来愈广泛，通常用于分离沸点相近或是有共沸点的物系。

萃取精馏溶剂选择的主要依据是寻求分离物系的最大选择度，其优化过程是研究开发复合、新型的溶剂或具有多重作用的单一溶剂，例如，可以向溶剂中加水、加盐、加络合作用的盐及其它能改善选择度的物质。

Berg[7]、Sartorius[8]以高沸点的脂肪酸、含氮类有机化合物等为溶剂，对醋酸/水的萃取精馏进行了研究，胡兴兰等[9-10]在这方面也作了一些研究工作。结果显示，萃取精馏法可以处理的醋酸溶液浓度范围较大（30%～80%），流程简单，塔板少。但目前尚未有醋酸/水萃取精馏工业应用的报道。

1.2.2 萃取法[6~11]

按萃取剂沸点的高低（与醋酸的沸点比较），萃取法可分为低沸点萃取法和高沸点萃取法。低沸点萃取剂有低分子量的酯、醇、醚、酮；高沸点萃取剂有含磷萃取剂和有机胺萃取剂， 如三辛基氧磷（TOPO）、磷酸三丁酯（TBP）、环己酮、三辛胺，其中三辛基氧磷、磷酸三丁酯效果较好。

1.2.3 酯化法[12~13]

酯化法是向10%～30%的醋酸水溶液中加入甲醇或乙醇，在无机酸的催化下发生酯化反应。由于酯与水的沸点相差较大，酯容易挥发，可以采用普通精馏方法将其蒸出后再水解回收，得到醋酸和醇。

如果醋酸废水中含有无机酸，那么酯化法就可以降低回收成本，并且可以避免产生二次污染。例如肉豆蔻酸甲酯经溴化后，再经过Ullman反应可得到治疗肝炎的联苯双酯，工艺过程产生的废水含醋酸和溴化氢，其中醋酸浓度为10%左右。

1.2.4 中和法

美国新泽西州的CPC化学公司的Urbas等人[14]提出的中和法工艺步骤如下：

a. 采用碳酸钙来调节发酵液酸度，形成乙酸钙溶液；

b. 将三丁胺或二环己基甲胺一类的叔胺碳酸盐加入到溶液中，形成碳酸钙沉淀和叔胺乙酸盐溶液，分离出碳酸钙沉淀，循环使用；

c. 采用三氯甲烷作为萃取剂，浓缩叔胺乙酸盐溶液，三氯甲烷蒸馏回收；

d. 加热叔胺乙酸盐溶液，得到乙酸和叔胺，将叔胺转化为叔胺碳酸盐循环使用。

由于该工艺的处理试剂都可循环使用，并且省去了酸化处理，因而操作成本大大降低，采用该工艺生产的醋酸质量分数可达90%以上。

喻新平[15]用三辛胺萃取醋酸废水中的醋酸，加入白云石灰乳反萃，制得环保型除冰剂醋酸钙镁盐（CMA），采用该法处理稀醋酸，工艺简单、醋酸利用率高。王敏[16]也采用该法对从木醋液提纯冰醋酸的分离进行了研究。

1.2.5 膜分离法

采用膜分离法提高醋酸浓度可以节能。如孙晓辉[17]等人以磷酸化合物和聚氯乙烯为原料制得一种有机酸选择透过高分子膜，利用渗透蒸发方法浓缩醋酸水溶液，浓缩倍数可达3.41～9.41（初始醋酸浓度依次为30%～1%）。上述膜的特点是利用疏水性材料制成，克服了纤维素等亲水材料制备的膜使水分子选择性透过的缺点。另外，该方法不会出现有机酸浓缩后渗透压增高的现象，所以在生产上很有实用价值。

刘国光等[18]进行了LMS22液膜法提取醋酸的研究，以醋酸水溶液为外水相，以氢氧化钠水溶液为内水相，以煤油为油溶剂，液体石蜡为膜增强剂，醋酸透过液膜与内水相中的氢氧化钠作用，生成不能透过液膜的醋酸钠，被截留在膜内相中，从而达到富集醋酸的目的，效果很好。

对于采用阴离子交换膜[19]进行电渗析法分离醋酸水的技术，待解决的问题是提高电流率、提高生产能力、及降低能耗。

1.2.6 吸附法[20]

吸附分离法适用于分离低浓度的醋酸水溶液。当稀醋酸水溶液与活性炭接触时，醋酸和一部分水被活性炭吸附，接着加热活性炭至250℃，醋酸与水脱附，从而得到浓缩的醋酸水溶液。活性炭吸附方法有三种：

a. 固定床通入水溶液的方法；

b. 采用下流式移动床，使活性炭与上流的水溶液逆向接触吸附；

c. 流动床。

由于采用活性炭和离子交换树脂为吸附剂，吸附容量不大（碱性树脂的静态交换容量均小于8mol/ L树脂），且后处理困难，目前还未能在工业上得到应用。

1.2.7 联合法

李涛[21]等对溶剂萃取和共沸精馏联合法进行了改进。该方法的特点是在萃取剂中加入水的挟带剂，或者萃取剂本身就是挟带剂，这样在溶剂再生时，低沸点溶剂和少量水分，可一起被蒸出。目前此方法已在中等浓度醋酸溶液的分离中获得了应用。

以上介绍了醋酸-水分离的各种方法，本论文将研究两种高沸点萃取剂对醋酸的萃取性能，并开发合成一种廉价的高沸点萃取剂，为后续的分离萃取工艺打下基础。下面将介绍高沸点萃取剂的合成制备方法研究进展。

1.3 高沸点萃取剂合成研究进展

1.3.1 硝化研究进展

硝化反应是工业上最早使用也是最为普遍的有机化学反应之一，生成的硝基化合物，是现代有机化工中最重要的中间体及产品。硝化反应即在硝化剂的作用下，有机化合物分子中的氢、卤素、磺基、酰基和羧基等硝基取代，生成硝基化合物[22]。

硝化可分为间接硝化法和直接硝化法。前者是指化合物中的原子或基团（如-Cl、-R、$-SO_3H$、$-CO_2H$、-N=N-等）用硝基置换的方法；后者即化合物中的氢原子直接用硝基取代的方法。脂肪烃直接硝化时存在难于控制的副反应，因此常用间接硝化法。带有给电子取代基的芳烃容易发生硝化反应，常采用直接法进行硝化。根据被硝化物的性质和所用硝化剂的不同，硝化方法主要包括稀硝酸硝化、浓硝酸硝化、浓硫酸介质的均相硝化、非均相混酸硝化、有机溶剂的硝化和气相硝化等，反应速度及选择性与反应物的取代基、浓度、反应温度、硝化剂及反应介质、脱水剂的硫酸的浓度有关。

芳环上的硝化是亲电取代反应，硝化的主要活泼物种是硝基正离子（NO^{2+}）。硝化反应的硝化剂主要是硝酸，从无水硝酸到稀硝酸均可以作为硝化剂。由于被硝化物性质和活泼性的不同，硝化剂常常是由硝酸和各种质子酸（如硫酸）、有机酸、酸酐及各种路易斯酸组成的混合物。此外还可使用氮的氧化物、有机硝酸酯等作为硝化剂[23]。

a. 硝酸为硝化剂硝化反应物时

闫启东等人[24]运用正交试验法对合成工艺条件进行探索，以硝酸作硝化试剂，以MCM-41分子筛为催化剂，筛选出最优合成条件，得到产物硝基苯的收率可达83.6%，

高滋等人[25]研究了HM，HZSM-5和其他几种固体酸催化剂上的甲苯硝化反应，发现高硅铝比HZSM-5沸石的活性及对位选择性最高，甲苯转化率达65%，p/o比达0.78。沸石催化剂除能促进HNO_3解离成NO^{2+}外，对甲苯也有活化和富集作用，因而反应活性与催化剂的酸性有关。Dagade S.P等人[26]发现在120℃下用稀硝酸气相硝化甲苯，用β沸石作为催化剂表现出高的产率和长的催化寿命，且选择性生成对位-硝基甲苯，表现为典型的产物扩散的选择性机制。在催化剂失活后，氧化产物主要沉积在催化剂的表面上，但催化剂的选择性保持不变。他们研究表明采用氧化物沉积在沸石表面上，使孔口减小，更有利于孔道内的产物择形反应。

奚立民等人[27-28]以正交设计考察了不同工艺条件下苯硝化反应的收率影响因素，以苯和硝酸为原料，分别以固体超强酸Fe_2O_3/SO_4^{2-}和$ZrO2/SO_4^{2-}$为催化剂，在最佳的反应条件下合成硝基苯，收率达83.9%和78.3%。另外，奚立民等人[29]发现用纳米化学技术制备的ZrO_2/SO_4^{2-}在最佳反应条件下，硝基苯的收率可达85.0%。

Arash Shokrolahi等人[30]分别以苯，硝酸以及乙苯，硝酸为原料，以湿碳固体酸为催化剂，在室温反应合成硝基苯和4-硝基乙苯，收率达到90%和96%，Arash Shokrolahi等人还研究了其反应机理，并指出此反应低成本，易于操作，并且催化剂可以再生。

Raghunath Halder等人[31]以硝酸为硝化剂，分别以HZSM-5-280，Stevens催化A，Stevens催化剂B为催化剂，研究了不同催化剂下硝化不同反应物时的收率。同时还研究反应的温度和硝酸的浓度对实验的影响。

b. 混酸作为硝化剂硝化反应物时

混酸法是由硫酸提供质子使HNO_3产生硝酰正离子（NO^{2+}），进而NO^{2+}与芳烃反应生成硝基化合物。硫酸和硝本相混合时，硫酸起酸的作用，硝酸起碱的作用。浓硫酸在硝化反应中是促使硝酸转变为硝酰正离子，加快硝化速度，在反应前后，硫酸的质量没有没有被消耗，是起催化作用，并不是脱水剂，在实验中通常浓硫酸的量要多于浓硫酸的量[32]。但是该方法对异构体的选择性不高，对设备腐蚀严重，污染严重。

Vassena D等人[33]研究了用硝酸和甲苯或等摩尔的2-硝基甲苯（2-NT）和4-硝基甲苯（4-NT）生产二硝基甲苯（DNTS）的新的合成方法，为代替液态的硫酸，并增加产物中4-NT和2，4-二硝基甲苯（2，4-DNT）的量，以固体酸作为非均相催化剂，取得了良好的成效。他们发现注入硫酸预成形的硅土是活性最好的催化剂，如丝光沸石的中孔系统改进了产物的对位选择性。但随着时间的流逝硫酸会不断损失，通过热力学处理可改善这一缺陷。

潘显道等人[34]研究表明，硅胶吸附浓硫酸作为固体酸催化硝化芳香族化合物，对不含有羰基的芳香化合物仍具有较高的活性和选择性，催化剂可以回收再用。在该反应中载体硅胶的表面性质对催化剂的活性和选择性有显著影响。催化反应体系中水的含量也会影响催化活性。

Pingsheng Zhang[35]通过研究芳香烃的一硝化表明，芳香烃的一硝化可以通过把反应物相应的盐溶液加入到浓硫酸中来实现，反应温度控制在0℃，文章还指出这种方法适用于生产的工业化。

c. 硝酸与醋酸酐的混合硝化剂作为硝化剂硝化反应物时

硝酸和醋酸酐的混合物作为硝化剂的反应较温和，适用于易被氧化和易为混酸所分解的硝化原料，在芳烃、杂环化合物、不饱和烃化合物、胺、醇以及肟等的硝化反应中较常见。

Smith K等人[36]在温和的条件下，按化学计量的硝酸和醋酸酐催化硝化一些芳烃化合物如苯、烷基苯、卤代苯和一些双取代苯，用β沸石作为催化剂，取得了非常好的产率。如：甲苯硝化反应产物中79%是4-硝基甲苯；氟代苯硝化反应产物中94%是4-硝基氟代苯；2-氟代苯硝化反应产物中96%是一硝基化合物，其中90%是5-硝基异构体，10%是4-硝基异构体。该方法中沸石能够再生，而且只有唯一的副产物醋酸，它能够通过蒸馏很容易从硝化产物中分离出来。研究还表明用硝酸和醋酸酐硝化简单的芳烃的反应中，与四氯化碳相比，在离子液体中能够取得更好的收率，更快的反应速率和更好的对位选择性。而且离子液体能够通过简单的方法再生后再使用[37]。

d. 有机硝酸酯作为硝化剂硝化反应物时

用有机硝酸酯硝化时，可以使反应在完全无水的介质中进行。Esakkidurai T等人[38]研究发现对于在有机溶剂正已烷中苯酚的硝化反应，不同的分子筛环境对硝化产物的选择性不同。在NaY分子筛中固体酸催化硝化产物主要是邻位-硝基酚，同样的反应在5^0A分子筛或者CsY（有大的阳离子）中硝化产物则主要是对位-硝基酚。不同产物的产率还有赖于超笼里负载的基质。分子筛为一个温和的、安全的、有丰富电子的基质的选择性硝化反应提供了理想的平台。而且分子筛的官能基团能将副产物、水保留在笼内。到目前为止，轻链烷烃和烷基苯很难被传统的方法硝化。以NHPI作为催化剂，在100℃下用NO_2硝化丙烷得到2-硝基丙烷并有较好的产率，没有形成1-硝基丙烷和断裂的产物如硝基乙烷和硝基甲烷。各种难以通过传统方法制备的脂肪硝基烷烃，也可以通过使用NPHI作为关键的催化剂这种方法选择性的制得。另外，烷基苯如甲苯的侧链硝化可以选择性

的生成α-硝基甲苯而不是苯环上的硝化。

袁余斌等人[39]利用系列全氟烷基磺酰亚胺盐作为一种新型的Lewis酸催化剂，用于催化多数活泼或弱钝化芳香化合物与等摩尔65%（质量比）硝酸的硝化反应，研究表明全氟烷基磺酰亚胺盐不仅具有环境友好和原子经济的特点，而且是一类比常规Lewis酸更有效的芳香化合物硝化反应的催化剂。

e. 目前国内外硝化的工业应用情况

目前国内外工业应用的硝化方法主要有间歇式硝化法、连续硝化法和绝热硝化法等。

（1） 间歇式硝化法

间歇式硝化法是最传统的硝化法，该法又可分为一步法和两步法两种[40]。

以2，4-二硝基氯苯的生产为例：

一步法：在硝化釜中加入氯苯，不断搅拌下按比例慢慢加入H_2SO_4-HNO_3混酸，加料温度控制在55℃，加料完毕后，逐渐升温到80~90℃，稳定反应1h左右，反应完毕后静置分层，上层液用碱液洗至pH值为7左右，然后冷却结晶、干燥。

两步法：在一硝化釜中加入氯苯，不断搅拌下按比例慢慢加入H_2SO_4-HNO_3混酸，将温度控制在65℃，加料完毕后，逐渐升温至100℃，反应3h，反应完毕后静置分层，下层液体回流到一硝化混酸配置槽中循环利用，上层的有机相加至二硝化反应槽中，在不断搅拌下逐渐加入二硝化所需的硝酸，加料后升温至80℃并维持该温度反应1h。反应结束后静置分层，下层液体回流到二硝化槽中循环利用，上层液用碱液洗至pH值为7左右，然后冷却结晶、干燥，得到产品。

间歇式硝化法采用釜式批量生产，规模小，速度慢，反应周期长，过程不易控制，产量低，品质较差，废酸难以处理回收利用，资源浪费严重，对环境污染也比较严重，且反应需在较低温度下进行，需要大量冷源移走反应热，水耗高，能耗高，该反应若操作不当很容易发生爆炸等事故。

（2） 连续硝化法

为了克服生产规模小、产率低的缺点，可以采用连续硝化法进行硝化合成。连续硝化反应装置主要有串联釜式、管式、环式等类型，其中串联釜式是主要的生产方式（一般为四釜串联）。在不断搅拌下各釜分别保持一定温度，将物料依次通过各釜，进行反应而合成产物。连续硝化法克服了间歇式生产规模小的弊端，大大提高了产率，反应物料转化率高，产品收率高，废酸经过处理后可循环利用，减少了环境污染；但是连续硝

化时，反应温度较低，需要大量的冷量冷却，造成能量浪费。

（3） 绝热硝化法

宋健[41]开发出氯苯绝热硝化合成2，4-二硝基氯苯生产工艺。在硝化釜中按比例加入氯苯和足够生成两个硝基的混酸进行反应，反应开始后，放出大量的热，使反应温度升高，反应速度加快，保证了硝化反应的进行。反应后的废酸与有机相分离后经反应自身放出的热进行闪蒸浓缩，加入硝酸后重新利用。分层后上层液用碱液洗至pH值为7左右，然后冷却结晶，干燥可得到产品。

（4） 连续绝热硝化法

相对于传统硝化法，连续绝热硝化法具有很多优点[42]：①该工艺在绝热的情况下进行，不需大量的冷却装置，设备比较简单，操作方便，同时节约了大量的水和能源（能耗约为传统的10%）；②反应在较高的温度下进行，反应速度快，周期短，大大提高了生产能力，同时，由于温度较高，产物主要是二硝基氯化物，副产物较少；③反应生成的废酸经反应热闪蒸浓缩加入硝酸后可以重新利用，减少了废酸对环境造成的污染；④由于设备和操作的简化，并且节约了大量的资源和能源，加之产率和品质的提高，减少了污染，经济和社会效益大大提高。

1.3.2 硝基还原研究进展

将硝基还原成氨基的方法很多，目前工业上采用的还原硝基的方法主要有如下几种：

a. 金属在酸性、中性、碱性体系中的还原法；

b. 化学还原法：包括硫化碱还原法、$NaBH_4$、水合肼还原法等；

c. 催化加氢还原法；

d. 电化学还原法等；

1. 金属在酸性，中性，碱性体系中的还原法

此类还原方法是利用金属与酸碱作用产生的初生态氢来还原硝基，常用的体系有：铁—酸、锡—酸以及锌—碱等体系。

（1） 铁屑还原法

在硝基还原的各种方法中，铁屑还原法一直都是最广泛采用的传统方法。铁粉还原法具有适用范围广、生产较易控制、副产物少、选择性好、产品质量好等优点，对于生产吨位较小的芳香胺，尤其生产含有水溶性基团的芳香胺化合物、同一个分子中有多个

硝基需还原为芳香胺类化合物以及卤代硝基化合物还原为芳香胺类化合物。但是，铁粉还原法会产生大量的铁泥，严重污染环境。为消除铁泥的污染，可对铁粉还原法产生的铁泥进行综合利用。例如，铁粉法可联产氧化铁颜料，德国BAYER公司和美国NOBAY化学分公司[43]仍保留了一部分铁粉还原法生产苯胺，副产氧化铁产品用于生产铁红颜料。此外，氧化铁还可以作生产磁性材料的原料，用于生产磁带、录像机及各种音响设备。前捷克还用铁粉还原法大规模生产中得到的氧化铁生产电极和电池。因此，对于中小型企业，若当地有生产陶瓷、砖瓦、涂料、高铁水泥的厂家，还原产生的铁泥可以综合利用，消除铁泥所产生的环境污染。用铁粉法还原芳香硝基化合物工艺具有一定的实用意义。

改进的2，2-二硝基联苄的普通铁粉法[44]还原工艺，可使还原转化率和选择性有明显提高、生产成本大大降低。用铁粉在酸性条件下进行还原反应是氨基类化合物的主要生产工艺途径[45]。铁粉还原法制对苯二胺已有很多报道[46-49]，其中中国科技大学的傅启民完成了年产20吨对苯二胺中试厂的工艺设计。河北衡水科委也通过了对苯二胺盐酸盐生产工艺的鉴定。

但是，对于大型企业或者是没有联产的中小型企业而言，由于该工艺在生产芳香胺化合物的过程中会产生大量的废水、废渣，使后处理困难，而且得到的产品颜色较深，而导致成本升高，质量降低。而废水、废铁泥产生的严重的环境污染是人们所不容忽视并禁止的。大多数发达国家已经逐渐淘汰了铁粉还原法生产线。而很多发展中国家和不发达国家则普遍采用该方法，并且在今后相当长的一段时间里也仍会沿用铁粉还原法制备芳香胺类化合物。

吴德光[50]研究了用铁屑还原法处理染料废水，文章中研究了铁屑投入量，pH值等对反应的影响，并指出此项工艺对环境不会产生污染，无毒无害。该技术可发展成为经济高效的染料废水或者印染废水脱色处理技术。

张亚静，朱瑞芬[51]采用相转移催化反应研究了以对硝基氯苯为原料合成对氨基苯甲醚，然后用铁屑粉还原对硝基苯甲醚合成对氨基苯甲醚，第一步反应在70℃~80℃下回流5h，对硝基苯甲醚的收率可达97%，第二步反应在102℃回流2h，对氨基苯甲醚的收率为82%，纯度为99%。

（2） 锌粉还原法

锌粉在中性、酸性、碱性条件下均有还原性能力，它可以还原硝基、亚硝基、腈基、羰基、碳—碳不饱和键、碳—卤键、碳—硫键等多种官能团。工业上，碱性介质中的锌

粉还原法主要用于生产联苯胺系列的衍生物和偶氮类化合物。

2001年，李明慧[49]等人用锌粉在酸性介质中还原对硝基苯胺制备了对苯二胺，该法克服了铁粉还原法的弊端，为对苯二胺的工业化生产提供了可靠的理论依据。合成3，3-二氯-4，4-二氨基联苯的诸多方法中，仍以锌粉法为主。但传统的锌粉还原法工艺落后、质量差、三废处理负担过重。崔玉民，范少华[52]等用改进了的锌粉还原法制备3，3-二氯联苯胺，所得产品收率较高，并且大大节省了有机溶剂的用量。在用不同还原剂合成苯并三唑光稳定剂的各种方法中，硫化钠—锌粉法[53]可以得到较高收率的产品，且适于工业生产。

尽管改进后的锌粉法取得一定的效果，锌粉法还是因为所用锌粉的价格较贵，还原产率不高，在一定程度上明显地使生产成本增加。而且三废治理负担过重，实际应用范围不广。

（3） 其他金属还原法

芳香硝基还原法除了以上的各种金属还原法外，还有很多。例如实验室中最常用Sn-HCl还原体系的还原法，实际上是Sn与HCl作用放出的初生态氢再还原硝基。用此方法还原硝基的难点是反应温度的控制。温度高，反应生成的初生态氢来不及与硝基作用逸出；温度低，反应进行很慢。采用$Sncl_2$-HCl还原反应一段时间以后，再分批少量加入Sn粒，就能得到很好的还原效果。这在孙汉洲等人用氯化亚锡、锡、浓盐酸和乙醇的还原体系制备2，2-二（4-羟基-3-氨基）苯基丙烷的实验中得到了证实。

2. 化学还原法

化学还原法是利用化学还原剂将硝基还原为氨基。常用的还原剂有：硫化物、四氢硼钠、四氢硼钾、一氧化碳、次亚磷酸及其盐等。

（1） 硫化碱还原法

根据文献报道[54-55]，硫化碱还原法主要有压力法或回流法、相转移催化法、直接硝基还原法等。

邻氨基苯乙醚的制备一般采用压力法或者回流法。压力法和回流法溶剂用量大、设备生产能力低、回收溶剂系统庞大、能耗高，而且压力法还需用密封性能好的压力设备；回流法对设备的要求虽然低，但生产周期长。

马金华[54]在相转移催化下于常压、90℃以下，用硫化碱还原，并减压蒸馏制得邻氨基苯乙醚，结果表明：相转移催化法具有反应条件温和、操作简便、反应时间短、溶剂用量少而且不必回收、生产设备简单、生产能力大等特点。韩家俊、刘佑全[55]将自制的

1-硝基蒽醌经过有机溶剂法纯化、硫化碱还原，制得纯度为98%以上的1-氨基蒽醌。

硫化碱还原法成本低，但其还原效率不高，而且反应时放出有害气体，对操作者及环境都不利，一般只用于特殊原料还原制备芳香胺。

（2） 水合肼还原法

水合肼还原法制备芳香胺，具有设备投资小，反应条件温和，还原收率高，可进行部分还原，不产生废气废渣等特点。尤其是适合小批量，短路线芳香胺化合物的生产，并且随着人们对环境问题的日益重视，环保呼声的日益高涨，以及水合肼价格的逐渐降低，用水合肼还原剂还原硝基化合物制芳香胺，将会成为一条环境友好，简单易行的途径，也将越来越广泛地应用于工业化生产中。

目前，水合肼还原法使用的催化剂主要有两类：第一类催化剂为Pd/C、Pt/C和RaneyNi等贵金属及其合金。此类催化剂尽管能顺利的还原芳香族硝基化合物，且产率较高，但其他能被还原的基团同时也被还原，没有选择性。它还有需要高浓度的水合肼（95%～100%）、水合肼必须大大的过量、催化剂价格昂贵和制备较复杂等缺点。第二类催化剂为$FeCl_3{\cdot}_6H_2O$/C、Fe（OH）$_3$/C，此法克服了第一类催化剂的缺点，它的还原效率非常高，产率一般在85%～98%之间，苯侧链上有CN、COOR等基团时不受影响，水合肼不必大大过量，可以不需要高浓度的水合肼。关于这两种还原法，很多人做过研究，主要有：

a. 以Pd/C、Pt/C和RaneyNi为催化剂的还原法

张竹霞等人以Pd/C为催化剂，水合肼为还原剂研究了对硝基乙酰苯胺（A）和对硝基氯苯（B）的还原反应，该法所得的最终产物组成单一，均为相应的芳香胺化合物，后处理工艺简单易行。

b. 以Fe（OH）$_3$/C、$FeCl_3{\cdot}_6H_2O$/C为催化剂的还原法

由于铁类化合物对催化氢转移具有一定的活性。赵岷、王澜、张怀彬[56]等人研究了几种铁的氧化物（α-FeOOH，β- FeOOH，Fe_3O_4，α- Fe_2O_3，γ- Fe_2O_3）的颗粒大小对催化剂活性的影响，发现β--FeOOH是最有效的催化剂。赵岷山等用氢氧化铁催化剂催化水合肼还原制备对氯苯胺时得知，氢氧化铁作为催化剂具有很好的催化活性和选择性，可以重复使用，当反应温度、时间适当时，对氯硝基苯的转化率可达100%，对氯苯胺的选择性超过99%。

虞鑫海、胡志强[57]制备2，2-双[4-（3-氨基苯氧基）苯基]丙烷（3-BAPOPP）是在活性炭、六水合氯化铁和水合肼的共同作用下进行的。唐洪等[58]以80%水合肼为还原剂，

在$FeCl_3·6H_2O$/C存在下，回流3～8h，将芳香族硝基化合物转变成芳香族氨基化合物，产率达到了85%～98%。

（3） 其他化学还原法

其他化学还原法还有$NaBH_4$，KBH_4，此法还原效果好，但是所用的还原剂价格昂贵，仅用于实验室研究。而Na_2HPO_2和H_3PO_2还原效率较低，工业上很少应用。

3. 催化加氢还原法。

催化加氢还原法以Pd、Pt、Ni等贵重金属及其合金为催化剂，在一定的温度和压力下将硝基还原为氨基。随着人们环境意识的逐渐增强，催化加氢还原法以其工艺清洁、还原收率高、后处理简单、产品质量好等优点而逐步取代了铁粉还原法，一直受到生产厂家的青睐。

王哲清[59]研究了5个芳族硝基化合物加次磷酸二氢钠在Pd-C催化下进行的氢转移反应，顺利得到了相应的胺类，该方法收率高，成本低，几乎没有污染，有相当高的选择性。

工业上芳硝基化合物加氢还原按有机反应物料的状态可分为气相加氢法及液相加氢法。气相加氢法是以气态反应物进行的加氢还原，实际上为气固反应，此法仅适用于沸点较低、容易气化或在蒸发温度时仍能保持稳定状态的芳硝基化合物的还原。苯胺的制备是气相催化加氢的典型实例。该法要求芳硝基化合物的沸点要较低。液相加氢法是在液相介质中进行的加氢还原，一般采用固体催化剂，以氢气还原芳硝基化合物，实质上为气—液—固三相反应[60]。

（1） 催化加氢还原法的催化剂

催化加氢还原法合成芳香胺类化合物的关键在于研制出具有高活性和高选择性的催化剂，常用的催化剂为Pt、Pd、Ru、Ni等贵金属，以及贵金属与其他钨的合金等。

陈一飞、丘礼元、李和兴[61]经过多年的研究，先后研制出三种新型催化剂：其一，以活性炭为载体的蛋白质-钗络合物催化剂（Ⅰ）；其二，镍钯复合催化剂（Ⅱ）；其三，硅胶G-钯催化剂（Ⅲ），并获得三项国家发明专利。他们研制的催化剂Ⅰ比以往所采用的氯化亚锡酸性溶液化学还原法氢化芳烃多硝基化合物以及比通常应用铜镍和RaneyNi催化剂对植物油脂轻度氢化催化具有操作简单、易制备、产品纯度好、产率高、无需特殊设备和无“三废”等特点。催化剂Ⅱ和催化剂Ⅲ对其它基团的选择性催化加氢还原也显得优越。

杜建云[62]等选用三种催化剂：聚合物硼氢阴离子交换树脂（BER）；活性炭钯（Pd/C）；

聚合物负载金属钯（Pd/D_{411}）对取代的邻硝基苯酚进行了催化加氢还原。

关于双金属的协同效应杨斌[63]等人在对-氯硝基苯的选择加氢和烯丙基氯的羰基化过程中发现高分子负载双金属催化剂对产物的选择性或活性表现出很好的协同效应。

（2） 催化加氢还原法的工艺

a. 间歇加氢法和连续加氢法。

在国内，RT培司的现行生产工艺大都采用苯胺和对硝基氯化苯合成4-硝基二苯胺，然后在间歇搅拌釜中，于20MPa下催化加氢来生产，缩用催化剂为RaneyNi。由于采用间歇反应，又加上RaneyNi催化剂的生产处理麻烦，因而该工艺流程长、设备投资大、操作麻烦，限制了RT培司产量的进一步提高。国外在生产工艺上已实现了一步法直接制造有关防老化剂。因此，针对国内生产现状，开发连续加氢工艺具有现实意义。固定床连续加氢工艺不仅大大简化工艺流程、降低设备投资，而且可以大大提高加氢反应的生产能力，从而降低生产成本，取得十分明显的经济效益。朱建良和曾崇二人在滴流床反应器中，于STO_6型催化剂的作用下，进行4-硝基二苯胺液相连续加氢还原制RT培司的实验。得到较好的效果，而且，经过1000h和运转，催化剂活性和选择性也没有明显变化。

b. 常压加氢和高压加氢。

工业上制造4-甲基邻苯二胺，一般采用10%Pd/C或Raney镍高压催化加氢。Pd/C催化剂价格较高，而Raney镍活性大，加氢后遇空气易燃。这两种方法都需高压，对设备要求严格。

陈洪[64]在制备4-甲基邻苯二胺的催化氢化中以漆原镍作催化剂，在低温常压下即可进行，所得产品易提纯、无三废，收率右棕80%以上，催化剂能重复使用10次以上。此方法可望在未来成为制德4-甲基邻苯二胺的主要方法。薛勇等人在$HCOONH_4$-Pd/C条件下，常压氢化制备4-氨基吡啶，在理论上和实际上都有一定的价值。交联聚席夫碱钯的配合物[65]常温、常压下可使某些芳香族硝基化合物转化为相应芳香胺化合物的产率可达90%以上，此催化剂性能稳定，重复使用80次仍具有一定的催化活性。

c. 负载催化剂还原反应。

负载催化剂的载体多是聚合物或高分子物质，例如硼氢阴离子交换树脂[55]、聚N-2-烯基-2-吡啶烷酮PVP[64]、聚苯乙烯系吸附树脂D3520[66]等。关于负载催化剂的活性、双金属效应、选择性等，杜建云[62]、李翔[66]等人都曾作过相关的报道。

d. 其他催化加氢还原法。

除了以上的方法外，催化加氢还原法还有液相氢化法、不对称氢化法等。有研究者就用液相加氢法代替铁粉法由邻硝基苯磺酸合成邻氨基苯磺酸[67]。孟祥春等以$PdCl_2$/C+Fe（OAC）$_2$为催化剂，乙酸和乙醇为溶剂，在室温和低压下用氢气选择性还原制备2-氟-5-硝基苯胺，选择性还原收率为76.1%，产品纯度为99 .0%。

4. 电化学还原法

电化学还原法是以Cu、Pd等为电极，在酸性、中性、碱性介质中电解还原硝基制取芳香胺类化合物。电解还原法也是一种清洁高效并可进行选择性还原的方法，电解还原法不需要使用价格较贵的氧化剂和还原剂，是无公害的反应。但还原效率低，而且受到了能源、电解槽、电极材料等条件的限制。

由芳香族硝基化合物电化学还原制备芳香族氨基酚类化合物时传统所用的阴极材料包括：汞齐化铜以及蒙乃尔合金等。由于纯铜和蒙乃尔合金在阴极反应过程中，电极表面易起变化，阴极活性欠佳，故此类化合物的电合成过程大多采用汞齐化铜做阴极材料。虽然汞齐化铜阴极活性高，性能较好，但是，汞在电极表面易脱落，常引起反应体系和环境的污染，而且汞齐化铜电极的制作以及在电合成的操作过程中均对人体有害。为此，由马淳安[68]等人首先以电化学共沉淀法制备了以铜为基体的不同Cu/Ni比的Cu-Ni合金镀层，并用稳态极化法研究了这些镀层在使用对硝基苯酚（NB）和1，5-二硝基蒽醌（1，5-DNA）制备对氨基苯酚（PAP）及1，5-二氨基-4，8-二羟基蒽醌（1，5-4，8-DHA）等电化学还原过程中的阴极活性。研究表明，与常规所用的Cu、Cu/Hg、蒙乃尔合金等阴极相比，CN-30试片的电极性能最佳。

在合成对氨基苯酚的方法中，电解法是一种很有前途的方法，它较传统的化学还原法产率高、污染小、费用低。关于电解合成对氨基苯酚曾有人报道用滴Hg电极在醇的酸溶液中电解还原对硝基酚以制备对氨基酚。但Hg电极又因其毒性而使人望而却步。高全昌和陈检虎[69]在碱性介质中，以Pt为电极电解还原对硝基苯酚合成了对氨基苯酚。

1995年，由高全昌等[70]率先研究在乙醇—盐酸溶液中以Pb为阴极，电解还原制备对氯苯胺。同年，夏宗税等用循环伏安法与现场ESR方法结合，研究并提出了6-硝基喹啉电化学还原的机理。马淳安等[68]等人采用循环伏安法、稳态极化曲线法和恒电位电解法相结合的实验手段，在硫酸溶液中、汞齐化铜电极上阴极还原制备了1，5-二氨基-4，8-二羟基蒽醌。

1.3.3 重油改性研究现状

a. 聚合物改性法

对于聚合物改性沥青，首先是由 Whiting 于 1873 年申请了专利，他在沥青中加入了 1%的古塔波胶乳。1884 年，英国公布了在沥青中掺入橡胶的专利。后来，英国、法国建设了许多实验路段以验证聚合物改性沥青路面的效果，从此，使用聚合物改性沥青作为路面材料开始被重视。日本于 1952 年在东京首先用胶粉改性沥青铺筑实验路段，1963 年又在名古屋至神户的高速公路铺筑了丁苯橡胶改性沥青实验路段，1968 年前后将此实验路段扩展到全国，20 世纪 70 年代后该项研究进入高潮，先后开发出改性 I 型 II 型和筑波 I 号等改性沥青产品[71]。美国在 20 纪 80 年代制定了战略公路研究计划，投入了大量的资金来解决当时沥青路面所存在的问题。我国于 20 世纪 70 年代末期对聚合物改性沥青进行研究，80 年代初期进行了橡胶胶粉作为改性剂的初步尝试，以后又开发出几种改性方法，其中以丁苯橡胶改性沥青被认为较有潜力，但是，至今其生产线及技术还大部分从国外进口，而且聚合物改性沥青的应用也还很少。

SBS 改性沥青比其他聚合物改性沥青的效果更好，这是由于 SBS 具有微观两相分离结构，即聚丁二烯为连续相，聚苯乙烯为分散相，这种两相分离结构使其能与沥青基质形成空间立构网络结构，从而有效地改善沥青的温度性能、拉伸性能、弹性、内聚附着性能、混合料的稳定性、耐老化性等[72]。

b. 化学改性法

金晓西[73]等人对石油沥青做加成、磺化和硝化处理，结果发现各改性沥青的延度大大增加，对温度的敏感性也有较大改善，无论是低温性能还是高温性能均比基础理清有所提高。产生此结果可能是由于分子量增加，化学反应基团接上去后引起的；分子量增加可改善沥青的感温性，提高延伸性，但并不一定会使沥青变得“硬”，使软化点升高。

氧化沥青或氧化法的原意是空气吹制沥青，是软化点低，针入度大及温度敏感性大的减压渣油或溶剂脱沥青或它们的调合物，在一定的温度条件下通入空气，使其组成发生变化，软化点升高，针入度及温度敏度性减小，以达到沥青规格指标和使用性能要求。

在沥青氧化过程中，加入三氯化铁能在相同条件下，大大加快氧化反应速度，习惯上人们把三氯化铁称为催化剂，最早报导于 1930 年 Abson 的专利。此后国内外学者用氧化物、金属粉末、硫化物、金属盐类以及制造合成润滑油的催化剂残渣等作催化剂，对沥青催化氧化过程做了大量的研究工作。研究结果表明：

(1) 在使用的催化剂中效果较明显的是 $FeCl_3$ 和 P_2O_5；

（2） 沥青的氧化反应速度显著提高；

（3） 沥青产品的软化点高，感温性能优良而且弹性大。

目前一些国家的炼油厂已采用催化氧化法生产沥青产品，如美国里奇蒙炼油厂是采用间歇式加 $FeCl_3$。催化剂的沥青氧化方法，工艺为老工艺，没有太多特点。而前苏联莫斯科炼油厂在全苏石油加工科学研究院实验室研究的基础上，用三氯化铁作催化剂，在大处理量的双塔连续氧化装置上进行了工业试运转。其中一塔完全装满，另一塔单独进行相的分离。将纯工业氯化铁（$FeCl_2.6H_2O$）预先在用水蒸汽加热的转筒中，于 40-80℃下熔化，然后用水稀释为含 $FeCl_3$80%的水溶液，以占原料 0.10wt%的量打入完全装满的塔的中部分[74]。

1.4 醋酸物系液-液相平衡模型的研究现状

1953-1955年F.H.Garner[75][76][77]等人对醋酸乙酯/醋酸/水物系做了相平衡研究，得到了30°C、40°C、50°C下的液-液平衡数据，并在以后的工作中对汽-液相平衡做了研究，但其研究中没有得到合适的预测关联式，预测值与实验值有较大误差。其后，人们不断扩大研究范围，并把各种新近推导出的数据处理模型用于数据预测中，Heyberger[78]等人对醋酸异丁酯/醋酸/水体系做了研究，M.E.Soares[79]等人则研究了甲基异戊己酮/醋酸/水体系，得到了15°C、25°C、40°C的液-液相平衡数据，并用NRTL、UNIQUAC、UNIFAC模型对平衡数据进行了预测。J.M.Correa[80]等人又对25°C、35°C、45°C的甲基乙基酮/醋酸/水体系做了研究，通过NRTL、UNIQUAC模型对平衡数据进行了预测，有较好的预测效果。J.A.Briones[81]等人采用超临界CO_2做萃取剂，并对不同压力和温度下的平衡体系做了研究。A.Bamberger[82]等也对超临界CO_2萃取醋酸的能力做了研究，考察了超临界CO_2/醋酸/水体系在313K、333K、353K温度下的相平衡行为，得到了相平衡组成数据，同时研究了醋酸二聚作用和分子间物理作用对平衡的影响，找到了合理的预测平衡状态的方程。吴正舜，丁一刚[83]等研究了复合萃取剂醋酸乙二醛溶液三元体系在25℃时的液液相平衡关系，用浑浊法测定了体系的分层曲线，借作图法确定了临界混溶点，用自动电位滴定仪测定了平衡两相中醋酸的含量，绘制了三元相图，从三元相图的分层曲线看，复合萃取剂具有较好的萃取能力，它是萃取醋酸的良好萃取剂。此外，还对液液平衡数据进行了结线关联，结果发现它们能较好地符合Hand关联。

近年来，随着世界范围内对环境保护要求的不断提高，在醋酸废水治理方面的要求也日趋严格，为了能够更好地进行生产，理论数据的指导是必不可少的。因此国内外许

多研究者从事这方面的研究工作得到了大量的具有指导意义的理论数据。

邱挺，马沛生[84]等测定了常压下 20、30、40、50℃时醋酸甲酯-水二元体系及醋酸甲酯-甲醇-水三元体系的液液平衡（LLE）数据，并与文献中已有的醋酸甲酯-水的液液平衡数据进行比较，证明了测定方法的可靠性。采用二元与三元液液平衡数据相结合的关联方法，并用 NRTL 和 UNIQUAC 模型对所测数据进行了热力学关联，得出了相应的模型参数。用该模型对三元体系进行计算，结果令人满意。

清华大学王运东[85,86]采用三烷基氧膦（TRPO）作为络合剂，煤油为稀释剂对醋酸稀溶液进行了较为系统的络合萃取相平衡研究，利用质量作用定律分析方法建立了相平衡分配系数的关联式，通过实验数据的拟合求取了TRPO（煤油）萃取剂对有醋酸稀溶液的络合萃取平衡常数K_{11}值，结果表明表达式的关联精度是令人满意的。负载溶质的有机相红外谱图的分析结果表明TRPO（煤油）萃取醋酸为氢键缔合溶剂化机制，通过对多种有机酸的综合比较得出TRPO中P=O吸收峰的位移的大小与酸的pKa值有关酸的pKa值越小酸性越强P=O吸收峰的位移就越大。秦炜[91]采用Aliquat 336为萃取剂，氯仿、正辛醇和煤油为稀释剂，研究了萃取醋酸的平衡特性，并在此基础上建立了描述萃取平衡的数学模型。

Naif A.Darwish[92]278.1-313.1K温度范围下研究得到了1-庚醇/醋酸/水的液-液相平衡数据。Shaheen A.A1-Muhtaseb[89]到了288.15K-323.15K温度系列下的2-戊醇/醋酸/水物系平衡数据，并考察了NRTL、UNIQUAC、UNIFAC模型对相平衡数据的预测能力，结果显示NRTL模型有较好的预测能力且随着温度升高其精度并没有降低。H.Ghanadzadeh[90]研究得到了298.2-313.2K温度范围内2-乙基-1-己醇/醋酸/水体系相平衡数据，绘制出了实验值及预测值的液-液平衡相图。提出2-乙基-1-己醇具有水溶性小、沸点高、分离因子大、投资少等优点，是比庚醇、己醇更好的醋酸萃取溶剂，分析得出UNIFAC模型预测此体系误差较小，是合适的平衡预测模型。S.Ismail Kırbaslar[91]考查了二丁基临苯二甲酸/醋酸/水体系的在T=（298.2，308.2，318.2）K下的液-液平衡数据，用Othmer-Tobias方程检验了实验数据的可靠性，并UNIFAC模型对数据进行了预测。Erol Ince[92][93]后在Fluid Phase Equilibria上发表论文，在其工作中研究了二甲基己二酸/醋酸/水体系和二甲基琥珀酸/醋酸/水体系的相平衡行为，得到平衡组成数据。文中提出二甲基己二酸作为萃取剂是可行的，但二甲基琥珀酸的萃取效果不好。Aynur Senol[94]用氯仿作为萃取剂，试验得到了氯仿/醋酸/水体系液-液平衡数据，并用SERLAS方程预测平衡数据，显示了良好的预测能力。

1.5 相平衡数据预测方法

1.5.1 液-液相平衡数据预测方法

对于液液平衡，当某些活度系数方程的参数已知时，对于结线和双结点曲线的计算方法理论上能用求对应于一个已知总组成的最小吉布斯能的方法来确定其平衡，但对于多组分物系要制定特殊的计算步骤来完成，而 T-K-Wilson 方程、UNIQUAC 方程和 NRTL 方程是仅有的具有普遍价值的方程，可以用来表示多组分物系液-液相平衡行为。三组分两相液液平衡组成计算步骤如下：

a. 估计第一相的组成 $x_1, x_2, x_3 \cdots\cdots$；

b. 估算相分裂系数 β；

c. 由物料衡算计算另一相的组成 $x_i^* = (z_i - \beta x_i)/(1-\beta)$；

d. 计算所有的活度系数 γ_i、γ_i^* 及分配比 K_i；

e. 由下式用试差法求其相分裂系数 β；

$$f(B) = \sum \frac{zi}{\beta + Ki(1-\beta)} - 1 \to 0$$

f. 将 β 带入下式：

$$z_i = [\beta + K_i(1-\beta)]x_i$$

求得第一相新组成的数值，重新带入步骤 3 中进行计算直至获得合理的收敛为止。

1.5.2 二元物系活度系数关联方程

关于二组分混合物的活度系数方程主要有如下几种：

马居斯对称型方程：　　$\ln\gamma_1 = Ax_2^2$　　$\ln\gamma_2 = Ax_1^2$

式中　$A = \ln\gamma_1^\infty = \ln\gamma_2^\infty$

S-H 方程：　　$\ln\gamma_1 = \frac{V_1}{RT}(1-\phi_1)2(\delta_1 - \delta_2)^2$

$$\ln\gamma_2 = \frac{V_2}{RT}\phi_1^2(\delta_1 - \delta_2)^2$$

式中　$\phi_1 = V_1x_1/(V_1x_1 + V_2x_2)$

马居斯方程：　　$\ln\gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2$

$$\ln\gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2$$

式中 $A_{12}=\ln\gamma_1^{\infty}$ $A_{21}=\ln\gamma_2^{\infty}$

范拉方程： $\ln\gamma_1=A_{12}(\frac{A_{12}x_2}{A_{12}x_1+A_{21}x_2})^2$ $\ln\gamma_2=A_{21}(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1+A_{21}x_2})^2$

A_{12}、A_{21}同马居斯方程。

Wilson 方程： $\ln\gamma_1=-\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2)+x_2(\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}-\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2})$

$$\ln\gamma_2=-\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1)-x_1(\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}-\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2})$$

式中 $\Lambda_{12}=\frac{V_2^L}{V_1^L}\exp(-\frac{\lambda_{12}}{RT})$

$$\Lambda_{21}=\frac{V_1^L}{V_2^L}\exp(-\frac{\lambda_{21}}{RT})$$

$$\lambda_{12}=a_{21}-a_{11}$$

$$\lambda_{21}=a_{12}-a_{22}$$

$$a_{12}=a_{21}$$

V_i^L--纯液体组分i的摩尔体积

T-K-Wilson 方程： $\ln\gamma_1=\ln\frac{x_1+V_2x_2/V_1}{x_1+\Lambda_{12}x_2}+(\beta-\beta_v)x_2$

$$\ln\gamma_2=\ln\frac{V_1x_{12}/V_2+x_2}{\Lambda_{21}x_1+x_2}-(\beta-\beta_v)x_1$$

$$\beta_v=\frac{V_2/V_1}{x_1+V_2x_2/V_1}-\frac{V_1/V_2}{V_1x_1/V_2+x_2},\beta=\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2}-\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}$$

Λ_{12}、Λ_{21}同威尔逊方程

NRTL 方程： $\ln\gamma_1=x_2^2[\tau_{21}(\frac{G_{21}}{x_1+x_2G_{21}})^2+(\frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2+x_1lG_{12})^2})]$

$$\ln\gamma_2=x_1^2[\tau_{12}(\frac{G_{12}}{x_2+x_1G_{12}})^2+(\frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1+x_2G_{21})^2})]$$

$$\tau_{12}=\frac{g_{12}-g_{22}}{RT}\qquad\tau_{21}=\frac{g_{21}-g_{11}}{RT}$$

$$G_{12}=\exp(-a_{12}\tau_{12})\qquad G_{21}=\exp(-a_{21}\tau_{21})$$

UNIQUAC 方程： $\ln\gamma_1=\ln\gamma_1^C+\ln\gamma_1^R$

$$\ln\gamma_1^C=\ln\frac{\varphi_1}{x_1}+\frac{z}{2}q_1\ln\frac{\vartheta_1}{\varphi_1}+\varphi_2(l_1-\frac{r_1}{r_2}l_2)$$

$$\ln\gamma_1^R=-q_1\ln(\vartheta_1+\vartheta_2\tau_{21})+\vartheta_2 q_2(\frac{\tau_{21}}{\vartheta_1+\vartheta_2\tau_{21}}-\frac{\tau_{12}}{\vartheta_1\tau_{12}+\vartheta_2})$$

$$\ln\gamma_2=\ln\gamma_2^C+\ln\gamma_2^R$$

$$\ln\gamma_2^C=\ln\frac{\varphi_2}{x_2}+\frac{z}{2}q_2\ln\frac{\vartheta_2}{\varphi_2}+\varphi_1(l_2-\frac{r_2}{r_1}l_1)$$

$$\ln\gamma_2^R=-q_2\ln(\vartheta_1\tau_{12}+\vartheta_2)+\vartheta_1 q_2(\frac{\tau_{12}}{\vartheta_1\tau_{12}+\vartheta_2}-\frac{\tau_{21}}{\vartheta_1+\vartheta_2\tau_{21}})\qquad z=10$$

式中 $l_i=\frac{z}{2}(r_i-q_i)-(r_i-1)$

q_i--组分i的面积参数

r_i--组分i的体积参数

u_{ij}--组分i和j之间的相互作用参数，$u_{ij}=u_{ji}$

z--配位数

γ_i^C--组分i结合部分活度系数

γ_i^R--组分i剩余部分活度系数

$\vartheta_i=\frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$组分$i$的面积分数

$\varphi=\frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$组分$i$的体积分数

$$\tau_{ji}=\exp(-\frac{u_{ji}-u_{ij}}{RT})$$

1.5.3 多元物系活度系数关联方程

能较准确的预测多组分液液平衡数据的活度系数方程主要有 T-K-Wilson 方程、UNIQUAC 方程和 NRTL 方程，其形式如下：

T-K-Wilson 方程

$$\ln\gamma_i=-\ln(\sum_{j=1}^{m}x_i\Lambda_{ij})-\sum_{k=1}^{m}\frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{m}x_j\Lambda_{kj}}+\ln(\sum_j x_j V_j/V_i)+\sum_k x_k(\frac{V_i/V_k}{\sum_j V_j x_j/V_k})$$

$$\Lambda_{ij}=\ln\gamma_i^{\infty} \qquad \Lambda_{ii}=\Lambda_{jj}=1$$

UNIQUAC 方程

$$\ln\gamma_i=\ln\gamma_i^C+\ln\gamma_i^R$$

$$\ln\gamma_i^C=\ln\frac{\varphi_i}{x_i}+\frac{z}{2}q_i\ln\frac{\vartheta_i}{\varphi_i}+l_i-\frac{\varphi_i}{x_i}\sum_j x_j l_j$$

$$\ln\gamma_i^R=q_i[1-\ln(\sum_{j=1}^{m}\vartheta_j\tau_{ji})-\sum_{j=1}^{m}\frac{\vartheta_j\tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{m}\vartheta_k\tau_{kj}}] \qquad z=10$$

$$\tau_{ji}=\exp(-\frac{u_{ji}-u_{ii}}{RT}) \qquad \tau_{ii}=\tau_{jj}=1$$

$$l_i=\frac{z}{2}(r_i-q_i)-(r_i-1)$$

NRTL 方程

$$\ln\gamma_i=\frac{\sum_{j=1}^{m}\tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_{l=1}^{m}G_{li}x_i}+\sum_{j=1}^{m}\frac{x_jG_{ij}}{\sum_{l=1}^{m}G_{lj}x_l}(\tau_{ij}-\frac{\sum_{n=1}^{m}x_n\tau_{nj}G_{nj}}{\sum_{l=1}^{m}G_{lj}x_l})$$

$$\tau_{ji}=\frac{(g_{ji}-g_{ii})}{RT} \qquad \tau_{ii}=\tau_{jj}=0$$

$$G_{ji}=\exp(-x_{ji}\tau_{ji}) \qquad G_{ii}=G_{jj}=1$$

第二章 三元体系液液相平衡实验数据的测定

醋酸是十分重要的基本有机原料，用于生产醋酸纤维、喷漆溶剂、香料、染料、医药等，用途非常广泛，需求也相当之大。长期以来，醋酸废水的处理一直是困扰许多企业的技术难题。醋酸废水的随意排放严重的污染了周围的环境。研究醋酸、水的有效分离不仅可以带来经济和社会效益，同时对于化工分离、化工环保等学科的发展也具有重要作用。目前尚无磷酸二异辛酯—醋酸—水三元体系以及乙酸正戊酯—醋酸—水三元体系液液相平衡数据的报道。

2.1 实验试剂

水：去离子水，沸点 100.0℃

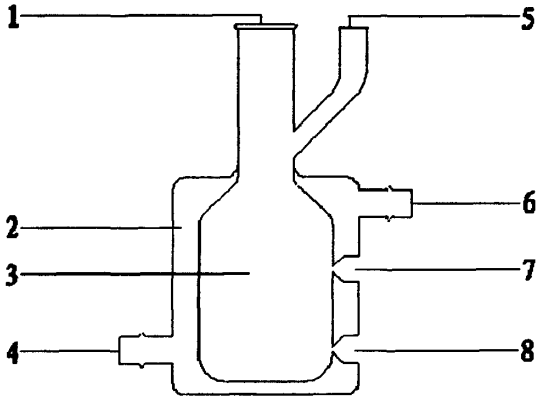
醋酸：莱阳市康德化工有限公司生产的分析纯。色谱分析，重量百分含量大于 99.5%，仅含少量水分。

磷酸二异辛酯：上海莱雅仕化工有限公司生产工业纯，经减压蒸馏提纯，色谱分析，杂质含量很少。

乙酸正戊酯：国药集团化学试剂有限公司，化学纯。

2.2 实验装置与仪器

1. 液液相平衡实验装置



1-精密温度计接口；2-循环水腔；3-内萃取釜；4-循环水入口；
5-冷凝管接口；6-循环水出口；7-油相取样口；8-水相取样口。

图 2-1 液液相平衡釜示意图

Fig. 2-1 Reactor of liquid-liquid phase equilibria

2. 实验仪器

实验中所涉及的仪器如表 2-1。

表 2-1 实验仪器一览表

Table 2-1 List of Experimental Instruments

仪器名称	规格型号	生产公司
气相色谱	安捷仑 GC6820	安捷仑科技有限公司
精密温度计	精度 0.05℃ 精度 0.1℃	北京玻璃研究院
精密精馏装置	有效填料高度 1.4m	天津大学北洋化工实验设备公司
液液相平衡釜	玻璃	北京玻璃仪器厂加工
电子分析天平	AL204	METTLER TOLEDO（上海）有限公司

2.3 数据分析方法

用色谱微量进样器直接平行取样分析，实验方法同文献[95]。用美国（Agilent）产 6820 型气相色谱仪分析，采用色谱峰面积归一化定量，色谱校正因子采用实测数据。色谱采用程序升温操作，条件如表 2-2，2-3 所示。

2.4 实验结果

在常压下，测定了磷酸二异辛酯—醋酸—水三元物系以及乙酸正戊酯—醋酸—水三元物系在 30℃、80℃两个温度下的液液相平衡数据，结果列于表 2-4，2-5 中。由此绘制了两个温度下的重量分数相图，分别见图 2-2、2-3、2-4、2-5。图中还标绘了各双结点连线的中点，可以看出，其中点轨迹很有规律，说明测定比较准确。

表 2-2 磷酸二异辛酯—醋酸—水三元物系色谱设定参数一览表

Table 2-2 Parameters of gas chromatography for DEHC-acetate-water ternary mixture

柱箱初温	150℃，保留 20min
柱箱终温	180℃
升温速率	5℃/min
检测室温度	250℃
汽化室温度	250℃
载气	高纯氢气
载气气速	70ml/min
色谱柱柱长	2m
色谱柱内径	3mm
色谱柱固定相	chromosorb 105
进样量	1μl

表 2-3 乙酸正戊酯—醋酸—水三元物系色谱设定参数一览表

Table 2-3 Parameters of gas chromatography for n-amyl acetate-acetate-water ternary mixture

柱箱初温	120℃，保留 15min
柱箱终温	180℃
升温速率	15℃/min
检测室温度	250℃
汽化室温度	250℃
载气	高纯氢气
载气气速	70ml/min
色谱柱柱长	2m
色谱柱内径	3mm
色谱柱固定相	chromosorb 105
进样量	1μl

表 2-4 磷酸二异辛酯-醋酸-水三元体系液液相平衡数据表

Table 2-4 Data of liquid-liquid phase equilibria for DEHC-acetate-water ternary mixture

平衡温度/℃	萃取相组成			萃余相组成		
	水（wt）	醋酸（wt）	磷酸二异辛酯（wt）	水（wt）	醋酸（wt）	磷酸二异辛酯（wt）
30	0.0015	0.0000	0.9985	0.9991	0.0000	0.0009
30	0.0039	0.0062	0.9899	0.9694	0.0293	0.0013
30	0.0031	0.0130	0.9840	0.9233	0.0760	0.0007
30	0.0108	0.0196	0.9696	0.8841	0.1150	0.0010
30	0.0136	0.0274	0.9591	0.8449	0.1542	0.0009
30	0.0111	0.0509	0.9379	0.7247	0.2747	0.0006
30	0.0099	0.0745	0.9156	0.6646	0.3344	0.0010
30	0.0116	0.0926	0.8958	0.5698	0.4294	0.0008
30	0.0125	0.1290	0.8585	0.4823	0.5172	0.0005
30	0.0998	0.3569	0.5434	0.3682	0.6188	0.0130
80	0.0024	0.0000	0.9976	0.9995	0.0000	0.0005
80	0.0024	0.0037	0.9940	0.9861	0.0135	0.0004
80	0.0019	0.0113	0.9868	0.9355	0.0641	0.0004
80	0.0022	0.0161	0.9817	0.8940	0.1057	0.0004
80	0.0014	0.0269	0.9717	0.8580	0.1416	0.0004
80	0.0498	0.0390	0.9112	0.7548	0.2437	0.0015
80	0.0545	0.0455	0.9000	0.6678	0.3302	0.0020
80	0.0474	0.0586	0.8940	0.5168	0.4818	0.0014
80	0.0506	0.0937	0.8558	0.4611	0.5378	0.0011
80	0.0952	0.1698	0.7350	0.3943	0.5971	0.0086

表 2-5 乙酸正戊酯-醋酸-水三元体系液液相平衡数据表

Table 2-5 Data of liquid-liquid phase equilibria for n-amyl acetate-acetate-water ternary mixture

平衡温度/℃	萃余相组成			萃取相组成		
	乙酸正戊酯（wt）	醋酸（wt）	水（wt）	乙酸正戊酯（wt）	醋酸（wt）	水（wt）
30	0.0061	0.0000	0.9940	0.9917	0.0000	0.0083
30	0.0070	0.0460	0.9470	0.9770	0.0133	0.0097
30	0.0086	0.0825	0.9089	0.9625	0.0274	0.0101
30	0.0075	0.1050	0.8875	0.9446	0.0430	0.0124
30	0.0094	0.1595	0.8311	0.9293	0.0513	0.0194
30	0.0099	0.1800	0.8101	0.8977	0.0787	0.0237
30	0.0114	0.2151	0.7735	0.8712	0.1002	0.0286
30	0.0205	0.2720	0.7075	0.8263	0.1381	0.0356
30	0.0269	0.3340	0.6392	0.7640	0.1971	0.0389
30	0.0370	0.3760	0.5870	0.7206	0.2356	0.0438
80	0.0056	0.0000	0.9944	0.9681	0.0000	0.0319
80	0.0145	0.0321	0.9535	0.9508	0.0144	0.0348
80	0.0167	0.0742	0.9092	0.9374	0.0296	0.0330
80	0.0121	0.1178	0.8701	0.9132	0.0428	0.0440
80	0.0168	0.1484	0.8348	0.8857	0.0623	0.0520
80	0.0125	0.1858	0.8018	0.8710	0.0710	0.0580
80	0.0126	0.2223	0.7652	0.8466	0.0920	0.0614
80	0.0271	0.2877	0.6853	0.7949	0.1350	0.0701
80	0.0291	0.3486	0.6223	0.7256	0.1921	0.0823
80	0.0509	0.3889	0.5602	0.6822	0.2235	0.0943

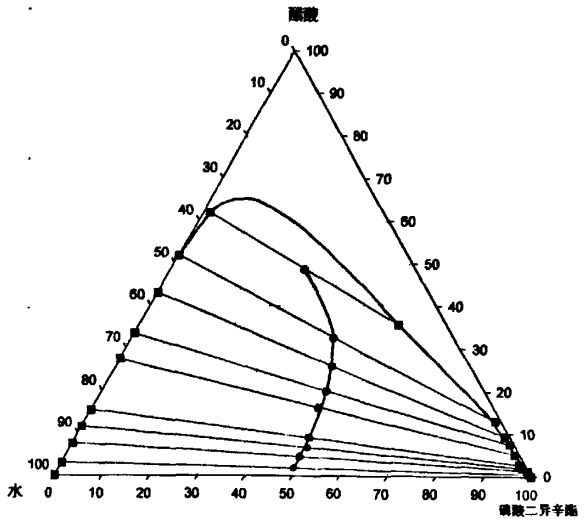


图 2-2 30℃时磷酸二异辛酯-醋酸-水三元体系液液平衡相图

Fig.2-2 Liqud-liquid phase equilibria diagram of DEHC-acetate-water ternary mixture at 30℃

图 2-2 绘制出了磷酸二异辛酯—醋酸—水三元体系在 30℃时的液液平衡相图，并标绘了各双结点连线的中点及中点连线，可以看出，其中点轨迹很有规律，说明测定比较准确。

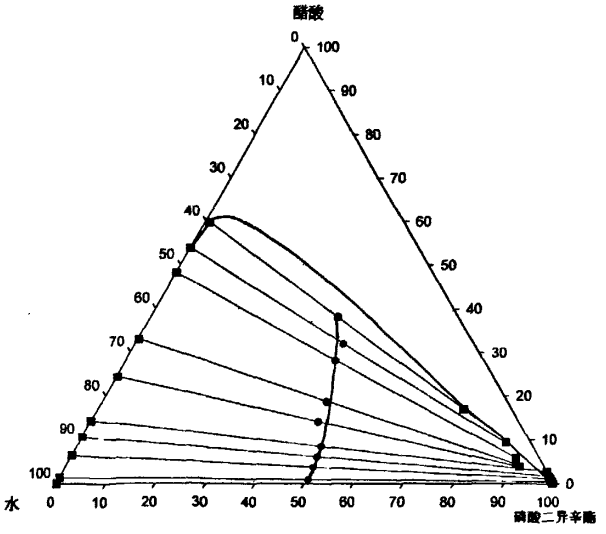


图 2-3 80℃时磷酸二异辛酯-醋酸-水三元体系液液平衡相图

Fig.2-3 Liqud-liquid phase equilibria diagram of DEHC-acetate-water ternary mixture at 80℃

图 2-3 绘制出了磷酸二异辛酯—醋酸—水三元体系在 80℃时的液液平衡相图，并标绘了各双结点连线的中点及中点连线，可以看出，其中点轨迹很有规律，说明测定比较准确。

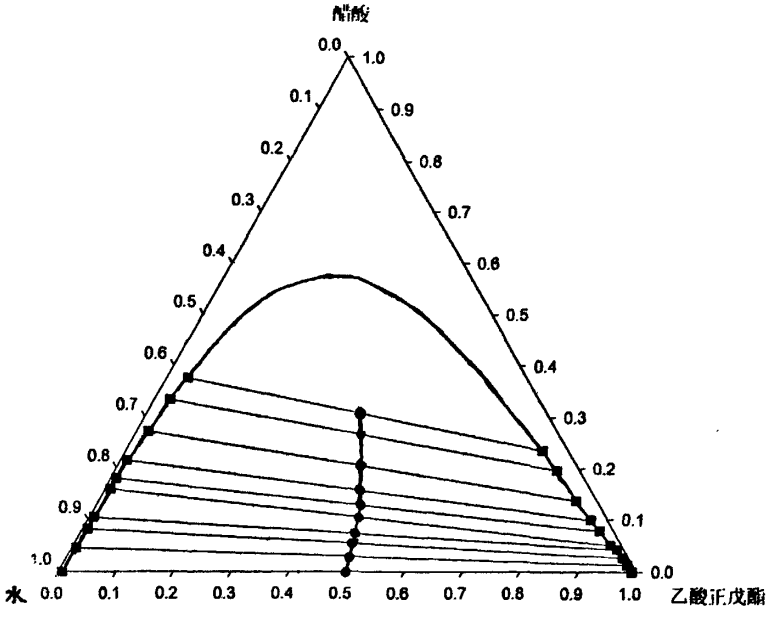


图 2-4 30℃时乙酸正戊酯-醋酸-水三元体系液液平衡相图

Fig.2-4 Liqud-liquid phase equilibria diagram of n-amyl acetate-acetate-water ternary mixture at 30℃

图 2-4 绘制出了乙酸正戊酯—醋酸—水三元体系在 30℃时的液液平衡相图，并标绘了各双结点连线的中点及中点连线，可以看出，其中点轨迹很有规律，说明测定比较准确。

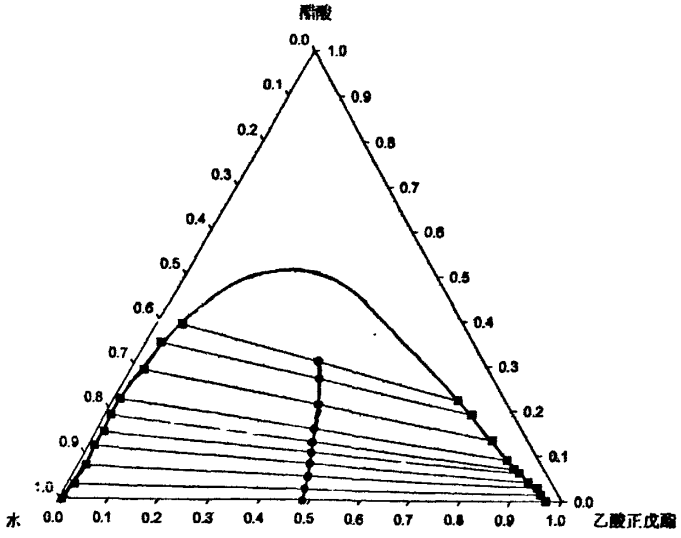


图 2-5 80℃时乙酸正戊酯-醋酸-水三元体系液液平衡相图

Fig.2-5 Liqud-liquid phase equilibria diagram of n-amyl acetate-acetate-water ternary mixture at 80℃

图 2-5 绘制出了乙酸正戊酯—醋酸—水三元体系在 80℃时的液液平衡相图，并标绘了各双结点连线的中点及中点连线，可以看出，其中点轨迹很有规律，说明测定比较准确。

2.5 本章小结

1. 在常压下，测定了磷酸二异辛酯—醋酸—水三元物系以及乙酸正戊酯—醋酸—水三元物系在 30℃、80℃两个温度下的液液相平衡数据，并绘制出两个体系在 30℃、80℃两个温度下的相图。

2. 在相图中标绘出各双结点连线的中点及中点连线，可以看出，其中点轨迹很有规律，说明测定比较准确。

第三章 三元体系液液相平衡数据的关联计算

3.1 回归活度系数方程的参数

为计算多元液液相平衡，从实验数据中回归活度系数方程的各组分间相互作用参数，有多种方法[94,95]。本文采用实测的三元体系液液相平衡数据直接回归活度系数方程参数。

三元 LLE 热力学相平衡方程为：

$$(x_i r_i)^{\alpha} = (x_i r_i)^{\beta} \cdots\cdots (i = 1,2,3) \tag{3-1}$$

采用改进的单纯形法进行回归，目标函数如下：

$$F_1 = \sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{c}\left[\left(1-\frac{K_{i实验}}{K_{i计}}\right)^2 + \left(1-\frac{K_{i计}}{K_{i实验}}\right)^2\right] = \sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{c}\left[\left(1-\frac{x_i^{(\beta)} r_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)} r_i^{(\alpha)}}\right)^2 + \left(1-\frac{x_i^{(\alpha)} r_i^{(\alpha)}}{x_i^{(\beta)} r_i^{(\beta)}}\right)^2\right] \tag{3-2}$$

活度系数方程为修正的 UNIQUAC 方程：

$$\ln r_i = \ln\frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_{j=1}^{c} x_j l_j + q'\left[1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{c}\theta_j'\tau_{ji}\right) - \sum_{j=1}^{c}\frac{\theta_j'\tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{c}(\theta_k'\tau_{kj})}\right] \tag{3-3}$$

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{3-4}$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{c} x_j r_j} \tag{3-5}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{c} x_j q_j} \tag{3-6}$$

$$\theta_i^{'}=\frac{x_i q_i^{'}}{\sum_{j=1}^{c} x_j q_j^{'}} \tag{3-7}$$

$$\tau_{ij}=\exp(-\frac{\Delta U_{ij}}{RT}) \tag{3-8}$$

其中$q_i^{'}$对推算多元液液平衡影响显著。

3.2 改进的单纯形法基本思想

本程序采用的是改进单纯形方法。改进的方法的主要优点是当 n 较大时，节省存储量和计算量。因此是一种普遍采用的方法。

同原来的单纯形方法一样，改进的过程也将从单位矩阵构成的基矩阵开始。该单位矩阵中的单位向量可能对应于人工变量。这时必须首先确定第一基本能行解，之后确定最优解。我们称判定能行性问题为步骤 I，称求最优解为步骤 II。引进变数 x_{n+m+1}，x_{n+m+2} 求目标函数。

$$z=x_{n+m+2} \tag{3-9}$$

达到极大，并满足约束条件。

$$x_j \geq 0 \qquad j=1,2,\cdots,n+m \tag{3-10}$$

$$\left.\begin{aligned}
&a_{11}x_1+a_{12}x_2+\cdots+a_{1n}x_n+x_{n+1}=b_1\\
&a_{21}x_1+a_{22}x_2+\cdots+a_{2n}x_n+x_{n+2}=b_2\\
&\cdots\cdots\\
&a_{m1}x_1+a_{m2}x_2+\cdots+a_{mn}x_n+x_{n+m}=b_m\\
&a_{m+11}x_1+a_{m+12}x_2+\cdots+a_{m+1n}x_n+x_{n+m+2}=0\\
&a_{m+21}x_1+a_{m+22}x_2+\cdots+a_{m+2n}x_n+x_{n+m+2}=b_{m+2}
\end{aligned}\right\} \tag{3-11}$$

其中 x_{n+1}.....x_{n+m} 为非负人工变量，而

$$a_{m+2j}=-\sum_{i=1}^{m} a_{ij} \qquad j=1,2,\cdots,n$$

$$b_{m+2} = -\sum_{i=1}^{m} b_i \tag{3-12}$$

$$a_{m+1\,j} = c_j \qquad j = 1,\cdots,n \tag{3-13}$$

由式 3-10~3-12 看出 x_{n+m+2} 不可能取正值。

改进的问题式 3-9~3-12 包含 m+2 个方程，n+m+2 个变量。基本能行解包含集合（x_1，$x_2 \ldots x_n$，x_{n+1}，x_{n+m}，x_{n+m+2}）中的 m+2 个变数。最后两个变数 x_{n+m+1}，x_{n+m+2} 不限符号并且永远在解里。

在步骤 I 中首先考虑在条件式 3-10、3-11 下求 x_{n+m+2} 的极大值。如果 x_{n+m+2} 的极大值是零，则所有的 $x_{n+i}=0$（i=1，2，，…，m）得到原问题的基本能行解，可转向步骤 II：在条件式 3-10、3-11 下求 x_{n+m+1} 的极大值，并取 $x_{n+m+2}=0$。如果 x_{n+m+2} 的极大值小于零，则在步骤 I 的解中至少有一个人工变量具非零值，因此原问题无能行解。

下面描述从全人工基底开始的改进单纯形方法的计算过程。先把式 3-11 的系数排列成一个（m+2）*（n+1）矩阵。

$$\overline{A} = \begin{Bmatrix} a_{11}a_{12}\cdots a_{1k}\cdots a_{1n}b_1 \\ a_{21}a_{22}\cdots a_{2k}\cdots a_{2n}b_2 \\ \cdots\cdots \\ a_{m1}a_{m2}\cdots a_{mk}\cdots a_{mn}b_m \\ a_{m+11}a_{m+12}\cdots a_{m+1k}\cdots a_{m+1n}0 \\ a_{m+21}a_{m+22}\cdots a_{m+2k}\cdots a_{m+2n}b'_{m+2} \end{Bmatrix} \tag{3-14}$$

用 $\overline{A_j}$ 表示 $\overline{A}$ 的第 j 列，$\overline{A}$ 的第 m+2 行是当人工变量仍然在解里时用以计算 z_j 元素，而第 $m+1$ 行是当全部人工变量从解中消去时用以计算 z_j 元素。因为改进方法的开始基底是单位矩阵，所以它的逆也是单位矩阵。要存储的是（m+2）*（m+2）矩阵。

U 的前 m 行和前 m 列是初始基底 B 的逆。U 的最后两行用来确定哪个向量被引入到基底中去。第 $m+2$ 行是用以生成步骤 I 的信息，第 m+1 行是用以生成步骤 II 的信息。用 u_{ij} 表示 U 的元素，而用 U=（u_{i1}，u_{i2}，…，u_{im+2}）表示 U 的第 i 行。

取 U 矩阵为上述，初始解

$$x_{n+i}=b_i(i=1,\cdots,m),x_{n+m+1}=0,x_{n+m+2}=b_{m+2} \tag{3-15}$$

改进单纯形方法的整个计算过程如下：

步骤 I 在解中具正值的人工变量

步 1 如果 $x_{n+m+2}<0$ 则计算

$$\delta_j=U_{m+2}\overline{A_j}=u_{m+21}a_{1j}+u_{m+22}a_{2j}+\cdots+u_{m+2m+2}a_{m+2j} \qquad j=1,\cdots,n \tag{3-16}$$

转步 2 如果 $x_{n+m+2}=0$，则转向步骤 II 步 1。

步 2 如果所有的 $\delta_j\geq 0$，则 x_{n+m+2} 是它的极大值，因此原问题无能行解；如果至少一个 $\delta_i<0$，则对应于：

$$\delta_k=\min_j\delta_j \tag{3-17}$$

的变量 x_k 引到解中。如果达到极小值的 δ_j 多于一个，则选足标 k 最小的 δ_k。

步 3 计算

$$x_{ik}=U_i\overline{A_k}=u_{i1}a_{1k}+u_{i2}a_{2k}+\cdots u_{im+2}a_{m+2k}$$
$$i=1,2,\cdots,m,m+1,m+2 \tag{3-18}$$

把对应于

$$\theta_0=\min_i\frac{x_i}{x_{ik}}=\frac{x_l}{x_{lk}} \tag{3-19}$$

的变量 x_l 从解中消去，其中极小值是对 $x_{ik}>0$ 的 x_{ik} 取的。如果达到极小值的 l 多于一个，则选足标 l 最小的。

步 4 按照消元公式变换矩阵 U：

$$u'_{ij}=u_{ij}-\frac{u_{lj}}{x_{lk}}x_{ik} \qquad i\neq l \tag{3-20}$$

$$u'_{lj}=\frac{u_{lj}}{x_{lk}} \qquad i,j=1,2,...,m+1,m+2 \qquad (3\text{-}21)$$

其中 u_{ij} 和 u_{ij}' 分别表示矩阵 U 的被变换前和变换后的元素。

计算新解：

$$x'_i=U_ib=u_{i1}b_1+u_{i2}b_2+\cdots+u_{im+2}b_{m+2} \qquad i=1,2,\cdots,m+2 \qquad (3\text{-}22)$$

在上述变换下，U 的第 $m+1$ 和 $m+2$ 列是不变化的。当计算 δ_j 时，它用以提供 c_j 项。

重复前述步骤，直到确定或者能行解不存在，或者 $x_{n+m+2}=0$ 为止。如果 $x_{n+m+2}=0$，则转向步骤Ⅱ。

步骤Ⅱ　在解中无具正值的人工变量：

步 1　此时 $x_{n+m+2}=0$，计算

$$\gamma_j=U_{m+1}\overline{A_j}=u_{m+11}a_{1j}+u_{m+22}a_{2j}+\cdots+u_{m+1m+2}a_{m+2j} \qquad j=1,\cdots,n \qquad (3\text{-}23)$$

步 2　如果所有的 $\gamma_j\geq 0$，则 x_{n+m+1} 是它的极大值，对应的基本能行解是极小解。$-x_{n+m+1}$ 是目标函数值。如果至少一个 $\gamma_j<0$，设 $\gamma_k=\min_j\gamma_j$，则变量 x_k 引入解中。如果多于一个 k 达到极小值，则仍取足标 k 最小的。

步 3　计算

$$x_{ik}=U_i\overline{A_k}=u_{i1}a_{1k}+u_{i2}a_{2k}+\cdots+u_{im+2}a_{m+2k}$$
$$i=1,2,\cdots,m,m+1,m+2 \qquad (3\text{-}24)$$

和

$$\theta_0=\min_i\frac{x_i}{x_{ik}}=\frac{x_l}{x_{lk}} \qquad (3\text{-}25)$$

其中 $x_{ik}>0$ 把变数 x_i 从解中消去。如果所有的 $x_{ik}\leq 0$，则过程产生的解所对应的目标函数值可以任意大。

步 4　按消元公式变换矩阵 U：

$$u'_{ij}=u_{ij}-\frac{u_{lj}}{x_{lk}}x_{ik} \qquad i\neq 1 \tag{3-26}$$

$$u'_{lj}=\frac{u_{lj}}{x_{lk}} \qquad i,j=1,2,\cdots,m,m+1,m+2 \tag{3-27}$$

计算新解

$$x'_i=U_i b \qquad i=1,2,\cdots,m,m+1 \tag{3-28}$$

重复步 1~步 4，直到确定或者存在有限的最优解，或者目标函数值是无限的。

如果给定的问题中含有若干个单位向量，且其对应的代价系数为零，则这些单位向量可用做初始基底中的向量。此时式 3-12 要作如下修改：

$$a_{m+2j}=-\sum_{i\neq e}a_{ij} \tag{3-29}$$

$$b_{m+2}=-\sum_{i\neq e}b_i \tag{3-30}$$

其中 $i\neq e$ 表示仍需要人工变量的那些行的行足标。

3.3 修正的 UNIQUAC 方程基本思想

UNIQUAC 方程中的 g^E 函数由两部分组成：一是组合部分，用于描述占支配地位的熵的贡献；另一部分是剩余部分，主要描述分子间相互作用能的贡献。于是 g^E 可表示为：

$$g^E = g^E(\text{组合})+g^E(\text{剩余}) \tag{3-31}$$

对于二元混合物 UNIQUAC g^E 方程的形式如下：

$$\frac{g^E(\text{组合})}{RT}=x_1\ln\frac{\phi_1^*}{x_1}+x_2\ln\frac{\phi_2^*}{x_2}+\frac{z}{2}\left(q_1x_1\ln\frac{\theta_1}{\phi_1^*}\right) \tag{3-32}$$

$$\frac{g^E(\text{剩余})}{RT}=-q'_1x_1\ln(\theta'_1+\theta'_2\tau_{21})-q'_2x_2\ln(\theta'_2+\theta'_1\tau_{12}) \tag{3-33}$$

式中，Z 为晶格配位数，一般取 Z 为 10。节分数 ϕ_i^* 和面积分数 ϕ_i 与 ϕ_i' 分别表示为：

$$\phi_1^* = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \qquad \phi_2^* = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \tag{3-34}$$

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \qquad \theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \tag{3-35}$$

$$\theta_1' = \frac{q_1' x_1}{q_1' x_1 + q_2' x_2} \qquad \theta_2' = \frac{q_2' x_2}{q_1' x_1 + q_2' x_2} \tag{3-36}$$

式中，体积参数 r 相当于分子所含的链接数目，面积参数 q 和 q'则代表了分子的相对表面积。r 和 q 可由 Bondi 给出的 van der Waals 容积和表面积来求定。在原始的 UNIQUAC 方程中，几何外表面 q 和作用表面 q'相等。

每个二元混合物包含有两个可调参数 τ_{12} 和 τ_{21}，分别通过特征能量$\triangle u_{12}$ 和$\triangle u_{21}$表示如下：

$$\tau_{12} \equiv \exp(-\frac{u_{12} - u_{22}}{RT}) \equiv \exp(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}) \tag{3-37}$$

$$\tau_{21} \equiv \exp(-\frac{u_{21} - u_{11}}{RT}) \equiv \exp(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}) \tag{3-38}$$

应注意组合部分仅包含纯组分的数据，而剩余部分除纯组分参数外还包含两个二元交互作用能量参数。

由二元系的 UNIQUAC g^E 方程可导出相应的活度系数表达式为：

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* (l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2) - q' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' (\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}}) \tag{3-39}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2^*} + \phi_1^* (l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1) - q' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' (\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}}) \tag{3-40}$$

式中

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \tag{3-41}$$

$$l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \tag{3-42}$$

适用于多元系的UNIQUAC方程的通用形式如下：

$$\frac{g^E(\text{组合})}{RT}=\sum_{i=1}^{m}x_i\ln\frac{\phi_i^*}{x_i}+\frac{z}{2}\sum_{i=1}^{m}q_ix_i\ln\frac{\theta_i}{\phi_i^*} \tag{3-43}$$

$$\frac{g^E(\text{剩余})}{RT}=-\sum_{i=1}^{m}q_i'x_i\ln(\sum_{i=1}^{m}\theta_j'\tau_{ij}) \tag{3-44}$$

式中，Z一般取10，节分数ϕ_i^*和面积分数θ_i与θ_i'由下式计算：

$$\phi_i^*=\frac{r_ix_i}{\sum_{i=1}^{m}r_jx_j}\qquad\theta_i=\frac{q_ix_i}{\sum_{i=1}^{m}q_jx_j}\qquad\theta_i'=\frac{q_i'x_i}{\sum_{j=1}^{m}q_j'x_j} \tag{3-45}$$

任一组分i的活度系数表达式为：

$$\ln\gamma_i=\ln\frac{\phi_i^*}{x_i}+\frac{z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\phi_i^*}+l_i-\frac{\phi_i^*}{x_i}\sum_{j=1}^{m}x_jl_j-q_i'\ln(\sum_{j=1}^{m}\theta_j'\tau_{ji}+q_i'-q_i'\sum_{j=1}^{m}\frac{\theta_j'\tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{m}\theta_k'\tau_{ij}} \tag{3-46}$$

式中

$$\tau_{ji}\equiv\exp(-\frac{u_{ji}-u_{ii}}{RT})\equiv\exp(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}) \tag{3-47}$$

$$l_j=\frac{z}{2}(r_j-q_j)-(r_j-1)\qquad z=10 \tag{3-48}$$

UNIQUAC方程适用于含非极性和极性组分（如烃类、醇、腈、酮、醛、有机酸等）以及各种非电解质水溶液（其中包括部分互溶体系）。与NRTL和Wilson方程相比，UNIQUAC方程要稍复杂一些，但它具有下述优点：

（1）仅用两个可调参数便可应用于液-液平衡体系（NRTL方程需要三个）；

（2）其参数值随温度的变化较小；

（3）由于其主要浓度变量是表面积分数（而非摩尔分数），因此UNIQUAC方程还可应用于大分子（聚合物）溶液。

修正UNIQUAC方程式：

$$\ln\gamma_1=\ln\frac{\phi_1}{x_1}+\frac{z}{2}q_1\ln\frac{\theta_1}{\phi_1}+\phi_2(l_1-\frac{r_1}{r_2}l_2)+Cq_1'\left\{-\ln(\theta_1'+\theta_2'\tau_{21})+\frac{\theta_2'\tau_{21}}{\theta_1'+\theta_2'\tau_{21}}-\frac{\theta_2'\tau_{12}}{\theta_2'+\theta_1'\tau_{12}}\right\} \tag{3-49}$$

$$\ln\gamma_2=\ln\frac{\phi_2}{x_2}+\frac{z}{2}q_2\ln\frac{\theta_2}{\phi_2}+\phi_1(l_2-\frac{r_2}{r_1}l_1)+Cq_2'\left\{-\ln(\theta_2'+\theta_1'\tau_{12})+\frac{\theta_1'\tau_{12}}{\theta_2'+\theta_1'\tau_{12}}-\frac{\theta_1'\tau_{12}}{\theta_1'+\theta_2'\tau_{21}}\right\} \quad (3\text{-}50)$$

式中：

$$l_1=\frac{z}{2}(r_1-q_1)-(r_1-1) \quad (3\text{-}51)$$

$$l_2=\frac{z}{2}(r_2-q_2)-(r_2-1) \quad (3\text{-}52)$$

$$\phi_1=\frac{x_1r_1}{x_1r_1+x_2r_2} \qquad \phi_2=\frac{x_2r_2}{x_1r_1+x_2r_2} \quad (3\text{-}53)$$

$$\theta_1=\frac{x_1q_1}{x_1q_1+x_2q_2} \qquad \theta_2=\frac{x_2q_2}{x_1q_1+x_2q_2} \quad (3\text{-}54)$$

$$\theta_1'=\frac{x_1q_1'}{x_1q_1'+x_2q_2'} \qquad \theta_2'=\frac{x_2q_2'}{x_1q_1'+x_2q_2'} \quad (3\text{-}55)$$

$$\tau_{12}=\exp(\frac{-\Delta u_{12}}{CRT}) \qquad \tau_{21}=\exp(\frac{-\Delta u_{21}}{CRT}) \quad (3\text{-}56)$$

式中　Z——配位数，等于 10；

r_1, r_2——结构体积参数；

q_1, q_2——结构面积参数；

q_1', q_2'——修正的结构面积参数；

$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$——可调能量参数；

C——可调二元参数，一般令其为 1。

由二元汽—液平衡数据回归出来的参数有：

$$P_{(1)}=\Delta u_{12} \qquad P_{(2)}=\Delta u_{21} \qquad P_{(3)}=C$$

如果只估算两个参数，C 就必须令其等于某一任意数值，即只有 $P_{(1)}$ 与 $P_{(2)}$ 由汽—液平衡数据来确定。若 C=1，而且对各组分 $q=q'$，则可得到原来 UNIQUAC 方程式.

3.4 由所求参数推算三元液液平衡

用文献[95]的方法，采用 Newton-Raphson 法计算液液平衡，用所求参数推算了实测的三元体系液液平衡，并与实验值做了比较，结果列于表 3-1，3-2 中，

表 3-1 乙酸正戊酯—醋酸—水三元体系液液相平衡数据表

Table 3-1 Liqud-liquid phase equilibria of n-amyl acetate-acetate-water

序号	平衡温度/℃	实测萃余相			实测萃取相			萃余相计算值		
		水(mol)	乙酸正戊酯(mol)	醋酸(mol)	水(mol)	乙酸正戊酯(mol)	醋酸(mol)	水(mol)	乙酸正戊酯(mol)	醋酸(mol)
1	30	0.9917	0.0083	0	0.006	0.994	0	0.9994	0.0007	0
2	30	0.977	0.0097	0.0133	0.007	0.947	0.046	0.9711	0.0011	0.0279
3	30	0.9625	0.0101	0.0274	0.0086	0.9089	0.0825	0.9457	0.0016	0.0527
4	80	0.9681	0.0319	0	0.0056	0.9944	0	0.9992	0.0008	0
5	80	0.9508	0.0348	0.0144	0.0145	0.9534	0.0321	0.9817	0.001	0.0173
6	80	0.9374	0.033	0.0296	0.0167	0.9091	0.0742	0.9589	0.0015	0.0395

续表 3-1

萃取相计算值			萃余相差值			萃取相差值		
水(mol)	乙酸正戊酯(mol)	醋酸(mol)	水(mol)	乙酸正戊酯(mol)	醋酸(mol)	水(mol)	乙酸正戊酯(mol)	醋酸(mol)
0.0531	0.9469	0	-0.0077	0.0076	0	-0.0471	0.0471	0
0.0587	0.9101	0.0313	0.0059	0.0086	-0.0146	-0.0517	0.0369	0.0147
0.0636	0.8793	0.057	0.0168	0.0085	-0.0253	-0.055	0.0296	0.0255
0.131	0.8691	0	-0.0311	0.0311	0	-0.1254	0.1253	0
0.1372	0.8354	0.0274	-0.0309	0.0338	-0.0029	-0.1227	0.118	0.0047
0.1454	0.7942	0.0604	-0.0215	0.0315	-0.0099	-0.1287	0.1149	0.0138
	|DXE &DXR|=		0.019	0.0202	0.0088	0.0884	0.0787	0.0098
	ROOT MEAN DX		0.0235	0.0257	0.0138	0.1051	0.0973	0.0147

由表 3-1 可以看出，低醋酸浓度下，萃余相中水，乙酸正戊酯，醋酸的均方根误差分别为 0.0190，0.0202，0.0088，萃取相中水，乙酸正戊酯，醋酸的均方根误差分别为 0.0884，0.0787，0.0098；萃余相中水，乙酸正戊酯，醋酸的绝对平均误差分别为 0.0235，0.0257，0.0138，萃取相中水，乙酸正戊酯，醋酸的绝对平均误差分别为 0.1051，0.0973，0.0147。萃取相中水的均方根误差与绝对平均误差稍微偏大，但总体误差较小。

3.5 回归目标函数的影响

以往的文献中，常采用的目标函数如下：

$$F_2=\sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{c}(x_i^{(\alpha)}r_i^{(\alpha)}-x_i^{(\beta)}r_i^{(\beta)})^2 \tag{3-57}$$

$$F_3=\sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{c}\left[\frac{x_i^{(\alpha)}r_i^{(\alpha)}-x_i^{(\beta)}r_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}r_i^{(\alpha)}}\right]^2 \tag{3-58}$$

即

$$F_3=\sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{c}\left[\frac{k_{i实}-k_{i计}}{k_{i实}}\right]^2 \tag{3-59}$$

$$F_4=\sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{c}\left[\frac{x^{(\alpha)}r^{(\alpha)}-x^{\beta}r^{\beta}}{r^{(\alpha)}+r^{(\beta)}}\right]^2 \tag{3-60}$$

$$F_5=\sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{c}\left[\frac{(x_{i实}^{(\alpha)}-x_{i计}^{(\alpha)})^2}{\sigma_i^2}+\frac{(x_{i实}^{(\beta)}-x_{i计}^{(\beta)})^2}{\sigma_i^2}\right]^2 \tag{3-61}$$

其中 F_5 较少用，其计算量很大，属于统计回归判据。

回归目标函数不同，所求参数不同。同一目标函数，初值不同，所得参数也不同，即会出现多峰性问题，本文用 F_1-F_4 各目标函数，对实验数据进行回归，也发现有多峰性问题。同时发现，在同一处置条件下，用 F_1 和 F_4 做为目标函数时，求取的目标函数参数值较小，所以 F_1 或 F_4 目标函数在回归计算时，优于 F_2，F_3 目标函数。典型的对比计算列于表 3-2，3-3 中。

表 3-2 不同目标函数的比较（同一初值）

Table 3-2 Compare of Different Objective Function（Same Initial Value）

目标函数	回归出的参数：水（1）—磷酸二异辛酯（2）—醋酸（3）						目标函数值 F（x）
	ΔU_{12}	ΔU_{13}	ΔU_{21}	ΔU_{23}	ΔU_{31}	ΔU_{32}	
F1	561.81	-2331.46	3519.64	-2487.8	87563.86	-4326.69	0.0827
F2	-283.04	-656.11	5366.64	17.79	2930.47	26180.41	0.9407
F3	-319.62	-1465.72	6902	-477.46	2942.65	1616.04	353.3432
F4	1024.62	452.29	1468.45	53.64	1292.83	3402.21	0.0025

表 3-3 不同目标函数的比较（同一初值）

Table 3-3 Compare of Different Objective Function（Same Initial Value）

目标函数	回归出的参数：水（1）—乙酸正戊酯（2）—醋酸（3）						目标函数值 F（x）
	ΔU_{12}	ΔU_{13}	ΔU_{21}	ΔU_{23}	ΔU_{31}	ΔU_{32}	
F1	147.65	-4190.63	2312.76	8123.14	-7563.86	-4635.66	0.0064
F2	116.14	-1082.18	2434.49	-601.63	721.97	1093.63	0.1270
F3	-303.41	-3621.69	5449.51	-2932.44	3839.04	1123.5	4.6366
F4	251.13	4850.76	12327.54	2143.21	1201.85	-73.42	0.0004

由表 3-2，3-3 可以看出，在同一处置条件下，用 F_1 和 F_4 做为目标函数时，求取的目标函数参数值较小，所以 F_1 或 F_4 目标函数在回归计算时，优于 F_2，F_3 目标函数。

3.6 本章小结

1. 本文测定了磷酸二异辛酯—醋酸—水以及乙酸正戊酯—醋酸—水两个三元物系在30℃，80℃两个温度下的液液相平衡数据，绘制了三元重量分数相图，绘制出的双结点连线的中点轨迹，很有规律，说明测定比较准确。

2. 用改进的单纯形法对实测三元数据进行了回归，求取了修正的 UNIQUAC 能量参数。用此参数，采用 Newton-Raphson 法，推算了乙酸正戊酯—醋酸—水三元体系液液相平衡，在低醋酸浓度下，推算值与实验值总体符合程度较好，误差较小。

3. 由于在高温下乙酸正戊酯与磷酸二异辛酯容易发生水解，所以相平衡数据的测量要快。实验值与计算值有一定的误差，除测量偏差外，乙酸正戊酯与磷酸二异辛酯发生部分水解也是可能的原因。

第四章 一种醋酸萃取剂的研制

4.1 实验部分

4.1.1 实验试剂与材料

减压渣油	济南炼油厂
脱油沥青	济南炼油厂
正癸烷（分析纯）	天津市科密欧化学试剂有限公司
65%～68%硝酸（分析纯）	济南试剂总厂
铁屑	中国石油大学（华东）机械厂灰铸铁
36%～38%盐酸（分析纯）	济南试剂总厂
≥99.5%氯化铵（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
≥96.0%氢氧化钠（分析纯）	北京益利精细化学品有限公司
去离子水	石油大学化学化工学院
≥99.5%乙酸（分析纯）	莱阳市康德化工有限公司
≥99.0%四氢呋喃（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
≥99.5%乙酸乙酯（分析纯）	南京化学试剂有限公司
≥99.5%四氯化碳（分析纯）	天津化学试剂有限公司
≥99.8%邻苯二甲酸氢钾（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
95%～98%硫酸（分析纯）	南京化学试剂有限公司
37%～40%甲醛溶液（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
≥95%发烟硝酸（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
氮气（普通）	山东省半导体研究所西南化工研究设计院特种气体厂
氢气（普通）	山东省半导体研究所西南化工研究设计院特种气体厂
无水乙醇（分析纯）	天津化学试剂有限公司
减压渣油	济南炼油厂
脱油沥青	济南炼油厂
正癸烷（分析纯）	天津市科密欧化学试剂有限公司

65%～68%硝酸（分析纯）	济南试剂总厂
铁屑	中国石油大学（华东）机械厂灰铸铁
36%～38%盐酸（分析纯）	济南试剂总厂
≥99.5%氯化铵（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
≥96.0%氢氧化钠（分析纯）	北京益利精细化学品有限公司
去离子水	石油大学化学化工学院
≥99.5%乙酸（分析纯）	莱阳市康德化工有限公司
≥99.0%四氢呋喃（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
≥99.5%乙酸乙酯（分析纯）	南京化学试剂有限公司
≥99.5%四氯化碳（分析纯）	天津化学试剂有限公司
≥99.8%邻苯二甲酸氢钾（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
95%～98%硫酸（分析纯）	南京化学试剂有限公司
37%～40%甲醛溶液（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
≥95%发烟硝酸（分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
氮气（普通）	山东省半导体研究所西南化工研究设计院特种气体厂
氢气（普通）	山东省半导体研究所西南化工研究设计院特种气体厂
无水乙醇（分析纯）	天津化学试剂有限公司

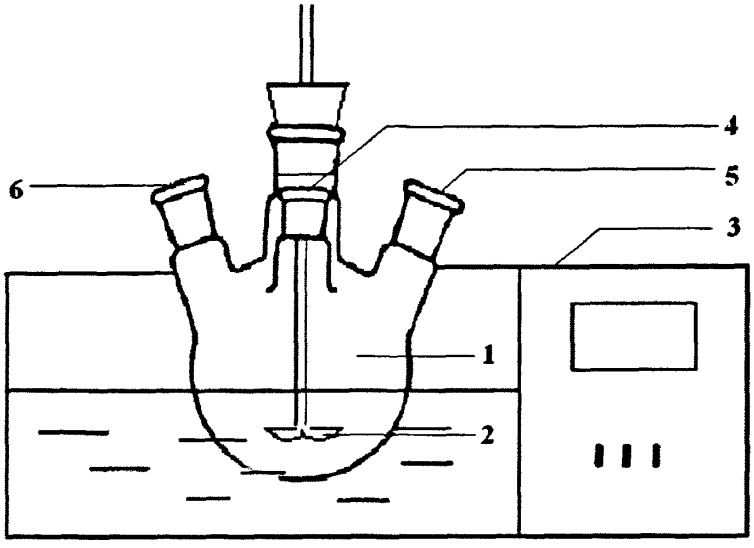
4.1.2 实验设备及仪器

电热恒温油浴锅	龙口市先科仪器有限公司
JJ-1 型定时电动搅拌器	江苏金坛市中大仪器厂
DK-98-II 型电子可调电炉	天津市泰斯特仪器有限公司
JS-30EM 型计数天平	成都普瑞逊电子有限公司
AL240 型电子分析天平	梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司
800B 离心机	上海安亭科学仪器厂
液液相平衡实验装置	东泰机械有限责任公司制造
液液相平衡釜	金晶玻璃仪器厂
SY—601 型超级恒温水浴	天津市欧诺仪器仪表有限公司
78-1 型磁力加热搅拌器	金坛市医疗仪器厂

Angilent-6820 气相色谱仪	美国 Agilent 公司
精密精馏装置	天津大学北洋化工实验设备公司
SPH-500 氢气发生器	北京中惠普分析技术研究所
GCK3302 全自动空气源	北京中惠普分析技术研究所
KSL 可控硅温度控制器	山东省龙口市先科仪器公司
DZF-6020MBE 型真空干燥箱	上海博讯实业有限公司医疗设备厂
集成防爆冷柜	上海亿思科技实业有限公司
雷磁 PHS-3C PH 计	上海精科雷磁仪器厂
JJ-1 增力电动搅拌器	江苏省金坛市中大仪器厂
抽滤装置	巩义市英峪予华仪器厂
PH 试纸	上海三爱思试剂有限公司
定性滤纸	杭州新华纸业有限公司
圆底烧瓶	数个
三口烧瓶	数个
量筒	数个
滴管	数个
锥形瓶	数个
容量瓶	数个
温度计	数个
烧杯	数个

4.1.3 实验装置

1. 硝化/还原装置



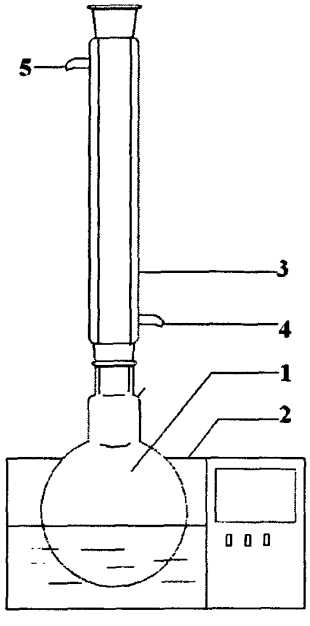
1-四口烧瓶；2-搅拌桨；3-电热恒温水浴锅；

4-硝化反应接滴液漏斗，还原反应加玻璃塞；5-加玻璃塞；6-接冷凝管。

图 4-1　硝化/还原装置图

Fig. 4-1　Nitration/Reduction device

2. 回流水洗装置

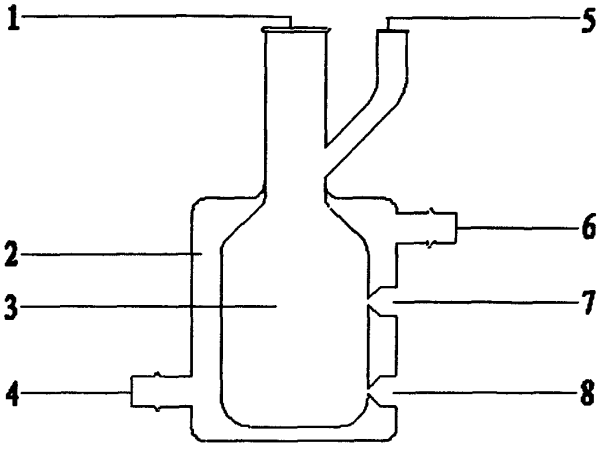


1-单口烧瓶；2-电热恒温油浴锅；3-冷凝管；4-冷却水进口；5-冷却水出口。

图 4-2　回流洗涤装置图

Fig.4-2　Refluxing and washing device

3. 液液相平衡装置



1-精密温度计接口；2-循环水腔；3-内萃取釜；4-循环水入口；
5-冷凝管接口；6-循环水出口；7-油相取样口；8-水相取样口。

图 4-3 液液相平衡釜示意图

Fig. 4-3 Reactor of liquid-liquid phase equilibria

4.1.4 实验原理

目前研究的萃取剂（如 TRPO、TOA 等）普遍生产成本价高，因此开发一种低成本萃取剂势在必行。根据文献记载，胺类，尤其是叔胺类，对于醋酸有较好的萃取作用。由于渣油，沥青等重油成本很低，若能通过改性将重油胺基化使其可以应用到醋酸的萃取工艺中，将会有很高的经济效益。

1. 硝化反应

将硝基引入有机化合物分子中的反应称为硝化反应，硝化反应中，硝基（$-NO_2$）往往取代有机化合物中的氢原子而生成硝化产物。

硝化反应中必须有一个活泼的进攻质点，依靠这一质点与芳香族化合物反应，才能完成硝化。硝化剂都是一些可生成这种质点的试剂。最常见的活泼质点是 NO_2^+正离子。具有通式 $X\text{-}NO_2$ 的化合物均可离解出 NO_2^+正离子：

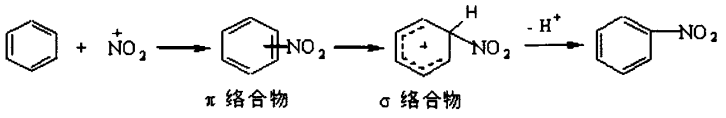
$$X\text{-}NO_2 \rightleftharpoons X^- + NO_2^+ \qquad (4\text{-}1)$$

无水硝酸做硝化剂时，存在以下平衡：

$$2HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O \qquad (4\text{-}2)$$

$$2HNO_2 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^- \qquad (4\text{-}3)$$

芳烃的硝化反应符合芳环上亲电取代反应的一般规律。以苯为例：首先是亲电质点 NO_2^+向芳环进攻生成 π 络合物，然后转变成 σ 络合物，最后脱除质子得到硝化产物：



（4-4）

硝化方法常用的硝化剂有各种浓度的硝酸、硝酸和硫酸的混合物（即混酸）、硝酸和醋酐的混合物等。根据被硝化物的性质和所用硝化剂的不同，硝化方法主要有：稀硝酸硝化、浓硝酸硝化、在浓硫酸中用硝酸硝化、在有机溶剂中用硝酸硝化和非均相混酸硝化等。与混酸硝化相比较，硝酸硝化的优点是不需要处理废酸，也没有洗涤硝化产物所产生的大量含有机物的废水。硝酸硝化时，硝酸的浓度越高，即含水量越小，硝化反应进行越好，氧化副反应也越少。因此，一般芳烃多采用浓硝酸硝化。

2. 还原反应

在还原剂作用下，使有机物分子中增加氢原子或减少氧原子或两者兼而有之的反应成为还原反应。硝基化合物在还原时，随反应条件的不同可分别得到亚硝基、羟胺、氧化偶氮、氢化偶氮化合物和芳伯胺。在电解质存在下用金属还原硝基芳烃，从理论上讲，按电动势大小排在氢以前的金属在一定条件下都可以作为还原剂，如 Li，Na，K，Ca，Mg，Zn，Fe 等，金属与供质子剂的反应越激烈，其还原效果一般越差，因为质子容易形成氢气逸出。故一般用铁粉在供质子剂（如氯化铵）存在下，将芳香族硝基化合物还原成相应的胺。

以硝基苯为例：

$$4ArNO_2+9Fe+4H_2O\rightarrow 4ArNH_2+3Fe_3O_4 \qquad (4\text{-}5)$$

3. 液液相平衡实验

依据液体混合物中各组分在所选择的溶剂中溶解度的差异分离液体混合物的单元操作称为液-液萃取，也称溶剂萃取。本实验的原理实际上就是萃取的原理，展开表述就是：不同液相组分之间进行传质，因各组分之间的互溶度不同，可能不同组分之间传质的量是不同的；但最终，各相之间会达到传质平衡，即各相的量保持动态稳定。这需要一定的时间，本实验定为 3h，并加有搅拌。然后再静置 3h 取样，通过色谱分析和化学滴定分析两种方法，得到相平衡数据。

4.1.5 实验步骤

此处所述为实验的一般原则性步骤。

1. 将重油在适当条件下进行硝化反应，制得硝化重油；

2. 用铁屑还原法将硝化重油还原，制得胺化重油；

3. 进行胺化重油—醋酸—水三元体系液液相平衡实验；

4. 分别用气相色谱法和化学滴定法对相平衡实验得到的萃余相（水相）进行组成分析。

4.1.6 实验内容

实验过程中出现的了诸多问题，本课题对实验工艺进行了调整优化，得到一套操作简便，有较高合成效果的工艺。

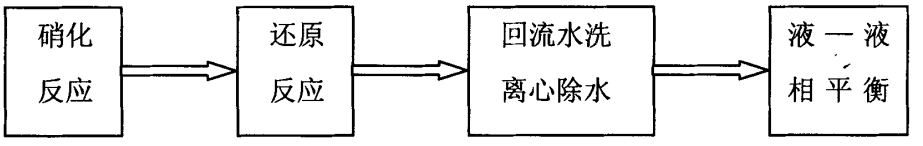


图 4-4 重油改性工艺流程示意图

Fig.4-4 Process chart of the modification of heavy oil

1. 硝化反应

（1）实验目的

硝化重油，为还原反应制备原料。

（2）实验过程

①如图 4-1 安装装置，水浴温度设定为 30℃，加热重油；

②称取 90g 重油溶于 135g 正癸烷并冷却至室温，加入四口烧瓶；

③打开电动搅拌，用滴液漏斗向四口烧瓶内按一定流率滴加 10g 浓硝酸；

④反应 2.5h 后停止搅拌，静置 2.5h。

2. 还原反应

（1）实验目的

以硝化重油为原料进行还原反应，得到胺化重油。

（2）实验过程

①如图 4-2 安装装置，水浴温度设为 60℃；

②待水浴升至 60℃，打开电动定时搅拌，将还原剂（25g 铁屑+20g 盐酸（36wt%）

+180g 去离子水，于锥形瓶中静置 24 小时制成的）加入四口烧瓶；

③反应 2.5h 后停搅拌，静置 2.5h。

3. 回流洗涤与离心除水

（1）实验目的

处理胺化重油，得到适合液液相平衡实验的原料。

（2）实验过程

①向单口烧瓶内加入 2 粒防暴沸玻璃珠，先后加入去离子水、待洗的胺化重油；

②如图 4-2 安装装置，油浴温度设为 120℃，回流洗涤 0.5h；

③取出油样，用分液漏斗分离油、水两相，测水相 pH；

④重复上述步骤洗涤直至油相 pH 值为 6~8，且水相澄清；

⑤取出油样，用离心分离机除水，转速 28/sec，离心时间 10min。

4. 液液相平衡实验

（1）实验目的

通过胺化重油—醋酸—水三元体系液液相平衡实验得到醋酸在两相中的分配系数。

（2）实验过程

①在液液相平衡釜内放入转子，先后加入 38.0g 醋酸水溶液（约 3wt%）和 38.0g 胺化重油；

②将液液相平衡釜固定在磁力转子搅拌器上，调整位置，连接水浴，水浴温度设为 30℃，安装冷凝管和温度计，待温度计示数与水浴设定温度相同时，开动磁力转子搅拌器，搅拌 3h，静置 3h；

③用注射器取下层液，分别用化学滴定分析法和气相色谱分析法测定醋酸浓度。

5. 色谱分析及化学滴定分析

（1）实验目的

对液液相平衡后的萃余相进行组分分析，计算醋酸在两相中的分配系数。

（2）实验过程

①打开气相色谱，调出醋酸测定方法，待色谱稳定后开始进样，进样量为 1μL；

②记录结果，计算醋酸浓度；

③配制 0.1mol/L 的 NaOH 溶液并用 0.02mol/L 邻苯二甲酸氢钾标定；

④用 NaOH 溶液滴定醋酸水样，记录结果，计算醋酸浓度。

4.1.7 检测手段

1. 元素分析

在实验进行的实验方案探索阶段，分析经过处理的硝化重油及胺化重油中 C、H、N、O 元素的百分含量，检验硝化反应和还原反应的效果，确定合适的改性工艺。

2. 液液相平衡实验结果

实验通过液液相平衡的实验结果来检验还原反应的实验效果。

4.2 重油改性实验数据及数据处理

4.2.1 溶剂的选择

1. 硝化反应中重油溶剂的选择

表 4-1 溶剂选择实验参数表

Table 4-1 The experimental parameters of the selection of solution

实验方案	硝化剂	溶剂	重油：溶剂：硝化剂（质量比）
①	发烟硝酸	四氯化碳	1：1.5：1
②	浓硝酸	四氯化碳	1：2.0：1
③	浓硝酸	四氯化碳	1：1.5：1
④	浓硝酸	正癸烷	1：1.0：1
⑤	浓硝酸	正癸烷	1：1.5：1

如表 4-1 所示，方案①在硝化反应进行时有大量黄烟产生，但硝化反应结束时流动性较好；方案②-⑤硝化反应结束时油样呈均一液相，有一定的流动性，但粘壁的油样需再加溶剂并加热才能取出，而在后续的中和、洗涤、干燥等操作单元中油样均严重乳化。因为发烟硝酸有强烈腐蚀性，露置空气冒烟，有强氧化性，遇强还原剂能引起爆炸，比较危险，而在后续的元素分析中表明，普通浓硝酸即可符合实验需求。使用四氯化碳和正癸烷作溶剂所得硝化效果近似相同，而在液液相平衡实验中需要使用正癸烷作为溶剂，故最终本实验选用正癸烷作为硝化反应溶剂。

2. 还原反应中硝化重油溶剂的选择

为选用较为合适的溶剂溶解硝化重油以便进行还原反应，分别向 5g 硝化重油中加入丁酮、二硫化碳、四氢呋喃，对比将硝化重油完全溶解时溶剂用量，结果如表 4-2：

表 4-2 溶剂溶解效果数据表

Table 4-2 The effect of the dissolution

硝化重油质量	溶剂	溶剂质量
5g	丁酮	24g
5g	二硫化碳	30g
5g	四氢呋喃	24g

通过比较，四氢呋喃与二硫化碳对硝化渣油的溶解效果比丁酮的好。再将三种溶剂的物理、化学性质进行对比如表 4-3：

表 4-3 三种溶剂物化性质对比表

Table 4-3 Comparison of the physicochemical properties of the solvent

溶剂	物化性质
丁酮	易燃，其蒸汽与空气形成爆炸性混合物，遇明火、高热或与氧化剂接触有引起燃烧爆炸的危险；沸点79.6℃；溶于水、乙醇、乙醚，可与油混溶；
二硫化碳	极易燃，剧毒，具有刺激性；沸点46.3℃；高浓度时具有麻醉作用，微溶于水；其蒸汽与空气混合易着火爆炸；
四氢呋喃	极易燃，有刺激性乙醚气味，在空气中能生成爆炸性过氧化物；沸点67℃；可与水互溶；

经对比三种溶剂的溶解效果与物化性质后，实验最终选择四氢呋喃溶解硝化重油进行还原反应。

4.2.2 检验试验结果

1. 元素分析结果

表 4-4 元素分析数据表

Table 4-4 Elemental analysis Data

元素分析		C（wt%）	H（wt%）	N（wt%）	O（wt%）
发烟硝酸+	硝化渣油	68.4	8.48	4.99	5.36
四氯化碳①	胺化渣油	61.2	8.14	4.28	4.19
浓硝酸+	硝化渣油	52.2	8.42	4.43	-
四氯化碳②	胺化渣油	51.7	6.90	4.38	19.1
浓硝酸+	硝化渣油	69.7	9.00	4.09	5.34
四氯化碳③	胺化渣油	50.7	7.52	2.64	9.00
浓硝酸+	硝化渣油	32.4	3.98	1.46	6.90
正癸烷⑤	胺化渣油	56.27	8.45	4.24	6.655
减压渣油		85.41	11.02	1.803	

由表 4-4 所示，样品③的胺化产物 N、H 含量比硝化产物的明显下降，而 O 含量有明显升高，样品⑤的硝化产物 N 含量比反应之前的减压渣油低，明显不正常，将这两组数据排除。其他硝化产物与减压渣油相比，N 含量有明显升高，可能有油样中残留了一些酸的原因，但主要原因应该成功引入了硝基，这一点可以由文献以及后续的实验现象观察到；但是 N、O 质量比不符合理论值，N 含量偏高，可能的原因是含有≡NO；理论上，氧含量在还原反应结束时应该有所降低，但上表数据没能验证这一点，应该是由于在硝化反应及还原反应结束后的蒸馏、干燥等处理单元中油样发生了氧化等副反应。

2. 液液相平衡实验数据

表 4-5 液液相平衡数据表

Table 4-5 Data table of liquid-liquid phase quilibria

萃取剂名称	化学滴定法			气相色谱分析法		
	醋酸原样浓度 wt%	萃余相醋酸浓度 wt%	分配系数	醋酸原样浓度 wt%	萃余相醋酸浓度 wt%	分配系数
减压渣油	3.01	2.99	0.006	2.98	2.97	0.005
脱油沥青	3.01	2.99	0.006	2.98	2.94	0.01
胺化渣油	3.01	2.71	0.12	2.97	2.712	0.10
胺化渣油	3.01	2.64	0.14	2.97	2.58	0.15
胺化沥青	3.02	2.94	0.03	2.52	2.37	0.06
胺化沥青	3.01	2.62	0.15	2.69	2.33	0.15
胺化沥青	3.01	2.60	0.26	2.69	2.15	0.25

如表 4-5 所示液液相平衡数据，分配系数有了一定提高。通过不断改进实验工艺，我们排除了许多干扰醋酸萃取能力的因素，由于实验条件的不断改进实验的分配系数最终达到了一个较高的值，该结果能较好地反应出改性重油对低浓度醋酸的萃取效果。

4.2.3 实验工艺改进过程

1. 硝化反应

由于浓硝酸将减压渣油硝基化过程中会释放大量热，导致装置内局部温度过高，浓硝酸分解。因此，将反加法变为正加法，同时减少硝酸用量，可避免硝酸分解，节约硝酸用量。且通过元素分析得，N 含量有很大的提高，基本可以确认硝化反应的发生。

2. 还原反应

原始方案的原理是原电池反应，硝化产物和铁粉分别为正、负极，NH_4Cl 溶液做电解质。由于 NH_4Cl 溶液在搅拌少许时间后便乳化在硝化渣油中，无法起到电解质作用。因此改用活化的 $Fe\text{-}FeCl_2$ 溶液还原剂，Fe^{2+}处于还原态，即便水相乳化到油相中也能起到还原作用。

3. 洗涤

常温下手动搅拌洗涤的效果不好，因此洗涤步骤改进为回流洗涤。将浓硝酸用量减

少至 10g，并采用正加法进行硝化反应时，硝化产物经过 3 次去离子水回流洗涤后 pH 为 5~6。若用 NaOH 溶液进行 pH 值调试，仅需少量的 NaOH，即反应结束后残余的硝酸很少。由于 Fe-$FeCl_2$ 溶液本身呈弱酸性，并且过量的铁粉可以阻止残余硝酸将还原剂氧化，因此可以省略硝化产物的洗涤直接进行还原反应，使整个改性工艺大大简化。且避免了向胺化渣油中引入 NaOH 对萃取醋酸的干扰。

此外在试验中观察到洗涤次数超过 5 次，油样乳化情况即比较严重，故洗涤时尽量加大去离子水用量，减少洗涤次数，取得了比较好的效果。

4. 除水干燥

如果采用蒸馏除水，则需要加入携水剂才能较好的将水分蒸干，从而带入了新的杂质。实验中分别使用了四氢呋喃和乙酸乙酯做携水剂，但是效果并不理想，并且乙酸乙酯易分解为乙酸和乙醇，会对萃取结果产生影响。若用干燥法，则胺化渣油在干燥过程中极容易被空气氧化。这也很可能是元素分析结果中胺化产物含氧量较高的原因。最后决定采用离心分离除水。优点是不易带入杂质或使产品变质，缺点是易造成更多质量损失。最终发现离心分离是一种较为理想的除水方法。

5. 液液相平衡实验

由于改进实验过程后洗涤步骤大大简化，最终胺化渣油的乳化程度大为减轻，因此不必再加正癸烷溶解。

4.3 实验结论与建议

4.3.1 实验结论

实验的最终目的是通过改性减压渣油合成醋酸萃取剂，通过不断的改进萃取剂的合成过程，实验得出以下结论：

1. 改性的重油对于低浓度醋酸具有一定的萃取能力。30℃下，醋酸在改性渣油—醋酸—水三元体系中的分配系数最高达到了 0.15，在改性沥青—醋酸—水三元体系中的分配系数最高达到了 0.26；

2. 硝化反应过程中，浓硝酸是合适的硝化剂，正加法投料效果较好；

3. 在改性过程中，正癸烷是稀释重油的适宜溶剂；

4. 本实验中离心分离法是油样破乳、除水的合理方法；

5. 常温下搅拌洗涤不如回流洗涤的效果好；

6. 无机杂质对于相平衡结果影响很大；

7. 本实验有继续改进的余地，改性重油对醋酸的分配系数可能还有提高的空间。

4.3.2 实验的改进意见

1. 改性重油中的无机杂质对于萃取性能影响很大，应设法除净。工业化生产可用大型脱盐脱水设备去除；
2. 离心分离时应使用处理量较大的离心分离机，提高离心机转速，以提高离心效率，减少离心次数，降低质量损失；
3. 正癸烷的价格较高，又不易回收，可寻求更廉价的稀释剂；
4. 改性重要的合成过程中，油样容易乳化，应寻求较好的破乳手段；
5. 硝化反应、还原反应还需经过系统实验以确定最佳反应参数。

4.3.3 前景展望

本实验仅处于初级阶段，今后的实验方案还有很大的改进余地。例如硝化反应的硝酸用量还可以减少，并且可以减少洗涤次数。油样乳化的情况基本得到了解决，但是油样杂质的去除仍有一定困难。如果开展工业应用则可以用工业脱盐脱水法。本实验的目的在于研制廉价的、绿色环保的低浓度醋酸萃取剂。除了原料廉价，该工艺还有操作简单、反应条件温和（在常温下进行）、节约能耗等优势。如果改性重油萃取低浓度醋酸可以工业化应用，由于其低成本的特点，很容易推广到各种规模的企业，能够很好的解决醋酸废水的污染问题。同时，回收废水中的醋酸同时也是节约成本，这符合“可持续发展”的战略。

第五章 结论

稀醋酸废水的处理一直是相关企业的技术难题，这方面的研究也从未间断，各种新方法新工艺不断提出，而任何新方法新工艺的提出都需要理论数据的指导，本课题对醋酸物系液液相平衡系统地做了针对性的基础研究，并且研制出一种合成稀醋酸萃取剂的新方法，主要得到了如下理论和实践成果：

（一） 采用自制液液平衡釜测定了常压下乙酸正戊酯—醋酸—水、磷酸二异辛酯—醋酸—水两个三元体系 30℃、80℃两个温度下的液液相平衡数据，该体系的热力学数据在国内外的数据库中并没有发表，我们的测定可以填补这方面数据的匮乏。同时，根据实验数据绘制出两个物系在 30℃、80℃两个温度下的相图，系统的比较和分析了这一体系的相平衡行为。结果表明，实验数据比较准确。

（二） 对乙酸正戊酯—醋酸—水、磷酸二异辛酯—醋酸—水两个三元体系 30℃、80℃两个温度下的液液相平衡数据进行关联计算。通过改进的单纯形法，采用不同的目标函数对数据进行了回归，得到了两个物系修正的 UNIQUAC 能量参数。用此参数采用 Neton-Raphson 法推算了乙酸正戊酯—醋酸—水三元物系的液液相平衡，推算值与实验值有一定的误差。

（三） 尝试了以重油为原料制备稀醋酸萃取剂。通过硝化、还原两步法改性重油，改性的重油对于低浓度醋酸具有一定的萃取能力。30℃下，醋酸在改性渣油—醋酸—水三元体系中的分配系数最高达到了 0.15，在改性沥青—醋酸—水三元体系中的分配系数最高达到了 0.26。实验通过不断改进重油改性方法，初步优选出了适合重油改性的硝化剂、还原剂、稀释剂以及合适的改性重油破乳的方法。实验表明，以浓硝酸为硝化剂，灰铸铁屑为还原剂，正癸烷为稀释剂通过两步法改性重油，然后以回流水洗的方式洗涤改性重油，以离心分离的方式破除改性重油的乳化，可以得到适合做稀醋酸萃取剂的改性重油。

参考文献

[1]2007年中国基础有机化工原料行业分析及投资咨询报告[M].中国投资咨询网, 2007

[2]2006-2007年中国醋酸行业分析及投资咨询报告[M].中国投资咨询网,2006

[3]2007-2008年中国醋酸行业分析及投资咨询报告[M].中国投资咨询网,2007

[4]杨春平,曾光明.从水溶液中分离回收醋酸方法的评述[J] .化工环保,1995 ,15(2) :78-82

[5]Berg.Dehydration of acetic acid by azeotropic distillation [P].US:5160412,1992:09-03

[6]胡兴兰,周荣琪.醋酸/水分离研究进展[N].科技通报,2004,20(3):247-250

[7]Berg.Dehydration of acetic acid by extractive distillation [P].US:4729818,1988:03 -08

[8]Sartorius R, Stapf H.Process for preparing technically pure aceticacid by extractive distillation[P] .US : 3 951 755,1976:04 - 20

[9]胡兴兰,周荣琪.含氮类络合剂对水-醋酸汽液平衡的影响[J].精细化工,2002,19(10):612-614

[10]胡兴兰.醋酸/水萃取精馏的研究[D].北京:清华大学,2003.12-14

[11]Chand S, Deepak D, Jain S K.Removal and recovery of acetic acid from waste water by solvent extraction - an economic approach[J].Research and Industry,1994,39 (4):261-266

[12]杨春平.从水溶液中分离回收醋酸方法的评述[J].化工环保,1995,15(2):78-81

[13]白鹏,刘劲松,杨志才,等.回收废醋酸催化精馏过程的研究[J].四川大学学报(工程科学版),2002,34(5):64-66

[14]Urbas.Recovery of acetic acid from a fermentation broth[P].US: 4405 717 ,1983

[15]喻新平.利用醋酸废水制取醋酸钙镁盐[J].化工环保,2002,22(4):224-227

[16]王敏.利用废木材生产冰醋酸[J].林业实用技术,2002,6:32

[17]孙晓辉,郝建飞,王竞,等.膜技术在醋酸生产中的应用[J].中国调味品,1995,4:6-7

[18]刘国光,吕文英,薛秀玲,等.乳状液膜法分离提取醋酸的模拟试验[J].环境化学,2002，7,21(4):385-388

[19]Yu Lixin, Guo Qingfenga, Hao Jihua ,et al.Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis[J]. Desolination, 2000, 129(3):283-288

[20]黄峰,张玉林.从含酸废水中回收醋酸的方法[J].石油化工环境保护,1998,1:6-9

[21]李涛.粮食发酵制醋酸技术的研究进展[J].化工进展,2001,12:26-29

[22]梅光泉,熊知行,郑寿荣,等.芳香族化合物的催化硝化研究进展.宜春学院学报,2007,29(2):23-24

[23]张铸.精细有机合成单元反应[M].上海,华东理工大学出版社,2003:97-131

[24]闫启东,徐俊.MCM-41 分子筛催化苯硝化合成研究[J].安徽化工,2005,(6):25-26

[25]高滋,杨晓波,高光晔,等.固体酸催化剂上的甲苯硝化反应[J].催化学报,1994,15(6):474-478

[26]Dagade S.P., Waghmode S.B.,Kadam V.S,et al.Vapor phase nitration of toluene using dilute nitric acid and molecular modeling studies over betazeolite[J].Applied Catalysis AGeneral.2002,226:49-61

[27]奚立民,闫启东,蒋军荣,等.固体超强酸Fe_2O_3/SO_4^2催化合成硝基苯工艺的研究[J].工业催化,2006,14(2):31-34

[28]奚立民,闫启东,蒋军荣,等.固体超强酸 ZrO2/SO42 催化芳烃硝化性能研究[J].应用化工,2005,34(10):604-606

[29]奚立民,李晓敏,于红艳,等.纳米固体超强酸 ZrO2/SO42 的制备及其苯催化硝[J].精细化工中间体,2006,36(2):53-55

[30]Arash Shokrolahi,Abbas Zali.Wet carbon-based solid acid/$NaNo_3$ as a mild and efficient reagent for nitration of aromatic compound under solvent free conditions[J]. Chinese Chemical Letters, 2007,18:1064-1066

[31]Raghunath Halder,Adeniyi Lawal,Reddy. Damavarapu.Nitration of toluene in a microreactor[J].Catalysis Today,2007,125:74-80

[32]彭贵国.硫酸在苯的硝化中起什么作用[J].化学教育,1993,1:45-46

[33] Vassena D, Kogelbauer A., Prins R.Potential routential routes for the nitration of toluene and nitrotoluene with solid acids [J].Catalysis Today.2000,60: 275-287

[34]潘显道,沈杰,杨晶,等.固体酸催化的芳族化合物硝化反应[J] 现代化工,2003,23:120-125

[35]Pingsheng Zhang,Miall Cedilote,Thomas P.Cleary.Mone-nitration of aromatic compounds via their nitric acid salts[J]. Tetrahedron Letters, 2007,48:8659-8664

[36]Smith K., Musson A. DeBoos G.A.A novel method for the nitration of simple aromatic compounds[J].J.Org. Chem,1998,63(23):8448-8454

[37]Smith K, Liu S, E1-Hiti G.A.Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild conditions in ionic liquids[J].Ind Eng.Chem.Res,2005, 44(23):8611-8615

[38]Esakkidurai T.,Pittchumani K.Zeolite-mediated regioselective nitration of phenol in solid state[J].Joumal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000,185:305-309

[39]袁余斌,聂进,王烁今,等.全氟烷基磺酰亚胺盐催化芳香化合物硝化反应的研究[J].有机化学,2005,25(4):394-398

[40]王咏梅.2,4-二硝基氯苯的合成工艺[J].科技情报开发与经济,2001,11(3):38-39

[41]宋健.氯苯绝热硝化制备 2,4-二硝基氯苯的研究[D].天津:天津大学,1993, 14(1):18-19

[42]拜尔公司.生产硝基氯苯的连续绝热方法[P].CN1371902,2002:10-12

[43]Kirk-othmer, Encydopedia of Cemical Technology 3nd.Ed.The gnterscience Encylopedia, Inc[J].1978,2:364-373

[44]张杰,魏安强,骆有寿,等.2,2′-二硝基联苄的铁粉还原新工艺研究[J].化学世界，2000,(5):245-248

[45]夏宗锐,申敬红,吴仲达,等.6-硝基喹啉的电化学还原及现场 ESR 研究[J].光谱学与光谱分析,1995,15(6):111-115

[46]叶惠仁.加氢法合成对苯二胺的研究[J].辽宁化工,1993,5:45-46

[47]高全昌,陈检虎,王卫东,等.电化学合成对苯二胺[J].辽宁化工,1995,2:34-35

[48]张运霞.对苯二胺定量分析的改进[J].皮革工业,1997,2:32-33

[49]李明慧,王井,方世东等.锌粉还原法合成对苯二胺的研究[J].光谱实验室,2001,18(6):796-798

[50]吴德光.铁屑还原法处理染料废水的实验研究[J].化工时刊,2006,(9):55-57

[51]张亚静,朱瑞芬.以对硝基氯苯为原料合成对氨基苯甲醚[J].辽宁化工,2002,31(6):240-241

[52]崔玉民,范少华.3,3′-二氯联苯胺的合成[J].精细化工,2001,18(4):236-238

[53]丁著明,郭振宇,王永红,等.苯并三唑类紫外线吸收剂合成工艺的研究与生产[J].化工新材料,2001,29(4):41-47

[54]马金华.邻氨基苯乙醚的相转移催化合成[J].精细化工,1997,14(3):59-61

[55]韩家俊,刘佑全.1-氨基蒽醌的合成[J].河南化工,2001(8):10-11

[56]赵岷,王澜,张怀彬,等.催化还原对氯硝基苯制备对氯苯胺的研究[J].精细石油化工,2000,3(2):4-6

[57]虞鑫海,胡志强.2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷制备及其可溶性聚酰亚胺的研究[J].绝缘材料,2001,5(6):3-6

[58]唐洪,张蕾,徐寿颐,等.芳香族硝基化合物的水合肼催化还原反应的研究[J].精细化

工,1998,15(2):43-45

[59]王哲清.芳族硝基化合物的催化氢转移还原法[J].中国医药工业杂志,2001,32(9):390-391

[60]贾志刚,李方实.液相催化加氢法制取芳胺的研究进展[J].化工时刊,2004,18(1):1-4

[61]陈一飞,丘礼元,李和兴,等.钯系催化剂的制备及其在催化氢化中的应用[J].化学研究与应用,1995,7(5):451-455

[62]杜建云,金晓农,周一民,等.取代邻硝基苯酚的聚合物负载催化剂还原反应[J].离子交换与吸附,1997,13(3):269-273

[63]杨斌,徐筠,廖世健,等.硝基芳烃氢化还原反应中高分子负载催化剂的双金属协同效应[J].分子催化,1996,10(5):339-344

[64]陈洪.常压液相催化氢化制备 4-甲基联苯二胺[J].吉安师专学报(自然科学版),1999,20(6):8-12

[65]毛丽娟,张振权,孙元鸿,等.聚席夫碱钯(Ⅱ)配合物对芳香族硝基化合物加氢反应的催化性能[J],应用化学,1994,11(4):31-34

[66]吴琼,李翔,张曼征,等.Pd-Sn/吸附树脂催化剂催化氢化卤代硝基苯的选择性[J].湖北大学学报(自然科学版),1998,20(2):168-171

[67]宋东明,李树德.邻氨基苯磺酸合成工艺改进[J].精细化工,1994,12(2):61-64

[68]马淳安,童少平,高晓萍,等.1,5-二硝基蒽醌电化学还原制备 1,5-二氨基-4,8-二羟基蒽醌的研究[J].电化学,1997,3(2):159-166

[69]高全昌,陈栓虎.对硝基苯酚的电解还原[J].化学世界,1994,(8):432-434

[70]高全昌,陈栓虎,王爱武,等.电化学法还原对硝基氯代苯[J].西北大学学报,1995,25(2):107-116

[71]黄杰.开发应用橡胶改性沥青的探讨[J].石油沥青,1989,3(3):19-28

[72]敖宁建,王琪,张爱民,等.SBS 改性沥青[J].合成橡胶工业,2003,26(2):65-69

[73]金晓西,徐波.化学反应改性石油沥青及其应用探索[J].石油沥青,2003,17(4):40-42

[74]郭克雄,戈彩红,蔡晓珺.氧化沥青研究及生产工艺的发展[J].内蒙古石油化工,1995,20(2):46-53

[75]F.H.Garner, S.R.M.Ellis.Extraction of acetic acid from water: ethyl acetate-acetic acid water[J].Chemical Engineering Science, 1953,6(2):282-286

[76]F.H.Garner, S.R.M.Ellis, C.J.Pearce.Extraction of acetic acid from water: binary

vapor-liquid equilibrium data[J].Chemical Engineering Science, 1954,3(2): 48-54.

[77]F.H.Garner, S.R.M.Ellis, C.J.Pearce.Extraction of acetic acid from water: ternary vapor-liquid equilibrium data[J].Chemical Engineering Science, 1955:6(4):273-278

[78]Heyberger A., Horh~ek J., Buli6ka J.et al.Equilibrium of isobutyl acetate- acetic acid water[J].Collection Czech.Chem.Commun, 1977,42:3355-3362

[79]M.E.Soares, A.G.Medina.Liquid-liquid equilibria for the system water/acetic acid/methyl isoamyl ketone[J].Fluid Phase Equilibria, 1982,9(2):177-185

[80]J.M.Correa, A.Arce, A.Blanco.Liquid-liquid equilibria for the system water/acetic acid/methyl ethyl ketone at several temperature[J]. Fluid Phase Equilibria, 1987,32(2):151-162

[81]J.A.Briones, J.C.Mullins, M.C.Thies.Ternary phase equilibria for acetic acid/water mixtures with supercritical carbondi oxide[J].Fluid Phase Equilibria,1987,36(2): 235-246

[82]A.Bamberger, G.Sieder,G.Maurer.High-pressure phase equilibrium of the ternary system carbon dioxide /water/acetic acid at temperatures from 313 to 353 K.[J].J.of Supercritical Fluids, 2004,32:15–25

[83]吴正舜,丁一刚.复合萃取剂醋酸乙二醛液液相平衡研究[J].GOURNAL OF WUHAN INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY,1999.21(1):10-13

[84]邱挺,马沛生等.醋酸甲酯-甲醇-水三元物系液液平衡数据的测定与关联[J].化学工程,2004,32(4):62-66

[85]王运东,李玉鑫,李振宇,等.三烷基氧膦(TRPO)萃取有机羧酸的研究[J].高校化学工程学报, 2001,15(2):174-178

[86]王运东,李屹,李玉鑫,等.三烷基氧膦络合萃取一元有机羧酸[J].化学工程,31(6),2003:8-14

[87]秦炜,马志君,戴猷元.Aliquat336萃取醋酸的平衡特性[J].化工学报, 2002,52(9):957-961

[88]Naif A.Darwish,Mohamed A.Abdulkarim. Ibrahim Ashour.Liquid–liquid equilibrium for the system water + acetic acid+1-heptanol at 278.1, 293.1, 303.1 and 313.1 K[J].Fluid Phase Equilibria, 2002,200:277–285

[89]Shaheen A.A1-Muhtaseb, Mohamed A.Fahim.Phase equilibria of the temary system water/acetic acid/2-pentanol[J].Fluid Phase Equilibria,1996,123:189-203

[90]H.Ghanadzadeh, A.Ghanadzadeh.R.Sariri.(Liquid+liquid) equilibria for (water +aceticacid+2-ethyl-1-hexanol):experimental data and prediction[J].J.Chem.

Thermodynamics, 2004,36:1001–1006

[91]S.Ismail Kırbaslar, Erol Ince, Sema Yu ksel.(Liquid + liquid) equilibria of the (water + acetic acid +dibutyl phthalate) system[J].J.Chem.Thermodynamics, 2005,37 1256–1260

[92]Erol Ince.Liquid–liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl adipate[J].Fluid Phase Equilibria, 2005,230:58–63

[93]Erol Ince.Liquid–liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl succinate[J].Fluid Phase Equilibria, 2005,238:33–38

[94]Aynur Senol.Liquid–liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform): Thermodynamic modeling [J] .FluidPhase quilibria , 2006,243:51–56

[95]李青松,陈振新,张吉瑞,等."醋酸—醋酸乙烯—水缔合物系的相平衡的三相精馏"，第六届全国校际化学工程学论文会,中国化工学会,化学工程学会 1991 年年会论文集.(1991)

攻读硕士学位期间取得的学术成果

在硕士论文完成期间，根据论文中的部分实验结果申请实用新型专利三篇，

1. 专利《一种重油改性的方法》已经进入实审阶段；
2. 专利《一种甲醇精馏工段高 COD 废水处理的方法》正在初审中；
3. 专利《一种重油组分分离的方法》正在准备阶段中。

致谢

值此论文成文之际，谨向我的导师李青松教授致以崇高的敬意和最诚挚的感谢，李青松老师广博的知识、敏锐的学术思维、严谨的治学态度对于我留下了深刻的影响，将使我终身受益。在科研与学习过程中，李青松老师自始至终给予我大力支持和精心指导，提出了很多建设性的意见及讨论，启发我学习如何做科学研究，受益匪浅，在此向李青松老师表示诚挚的谢意。

同时，实验过程中，同课题组李发永教授和王云芳教授也在各个方面给予了指导，还得到了实验室刘渊、王志强、蒋超以及其他同学的支持，也向他们表示衷心的感谢。