

文章编号:1671-6833(2011)05-0046-03

水-丙烯酸-甲基异丁基甲酮三元体系液液平衡数据的测定

张 雷, 张宏勋, 李 晨

(河南工业大学 化学化工学院, 河南 郑州 45001)

摘 要: 为了解甲基异丁基甲酮(MIBK)对丙烯酸和水的萃取分离能力, 采用液液平衡装置测定了20, 30, 40 ℃下的水-丙烯酸-MIBK的液液平衡数据, 绘制了相应的液液平衡相图, 分别采用 Othmer-Tobias 和 Bachman 方程对液液平衡数据进行了关联, 相关性系数均大于 0.99, 标准偏差小于 0.12, 并计算了不同温度下体系的分配系数和分离因子。

关键词: 液液平衡; 甲基异丁基甲酮; 分离因子

中图分类号: TQ031.1 **文献标志码:** A

0 引言

丙烯酸及其酯类系列单体是现代有机化工中重要的基础原料和最具吸引力的高分子单体^[1-3]。丙烯酸的生产方法有很多种, 如氯乙醇法、高压 Reppe 法、烯酮法、甲醛-乙酸法、丙烯腈法、环氧乙烷法和丙烯氧化法等, 但目前世界上所有大型丙烯酸生产装置均采用丙烯氧化法生产^[4-5]。该法一般步骤为: 丙烯催化氧化生成丙烯酸, 同时产生醋酸等杂质; 反应气经水吸收得到丙烯酸水溶液; 经精制脱除水和醋酸等杂质得到丙烯酸产品。精制方法多采用非均相共沸精馏法或萃取联合非均相共沸精馏法。该法关键是溶剂的选择, 选择何种溶剂在很大程度上决定了装置的经济性^[6-8]。

甲基异丁基甲酮(MIBK)是一种中沸点溶剂, 作为萃取剂, 与水的互溶度很小; 同时与水能形成共沸物, 常压共沸温度为 87.9 ℃, 共沸组成含水 24.3%, 因而作为共沸剂带水能力强, 而且其泡点汽化潜热较小, 具有节能潜力。水-丙烯酸-MIBK 体系的液液平衡数据未见报道, 笔者分别测定了 20, 30, 40 ℃下上述体系的液液平衡数据, 可望为工业设计提供基础数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC122 型气相色谱(上海精密科学仪器有限

公司); N3000 色谱工作站; 液液平衡釜; CS501A 型恒温槽; AUY220 型电子分析天平(日本岛津公司)。

丙烯酸、甲基异丁基甲酮(MIBK)均为分析纯(上海化工试剂有限公司), 二次蒸馏水(实验室自制)。

1.2 实验步骤及分析方法

上述体系的液液平衡是在容积约为 60 mL 的液液平衡釜内进行测定。实验体系温度由 CS501A 型恒温槽提供水浴并控制温度。实验时, 按一定比例配好 50 mL 左右的水、丙烯酸、MIBK 的混合液置于液液平衡釜中, 混合液于釜中由磁力搅拌器搅拌 2 h, 以使其充分混合, 然后静置 4 h, 使其充分分层。

用微型注射器分别从两相相应取样口取样, 通过气相色谱仪(GC122 型)分别测定上层液和下层液中各组分的含量。色谱条件: GDX-103 不锈钢填充柱(2 m × 3 mm i. d.); 色谱柱温 210 ℃, 进样器和检测器温度均为 240 ℃; 载气为氢气, 载气流量为 56 mL/min。使用 N3000 色谱工作站外标法采集数据。

2 结果及讨论

表 1 列出了 3 种温度下水-丙烯酸-MIBK 体系的液液平衡数据。实验体系在不同温度下的液

收稿日期: 2011-04-20; 修订日期: 2011-06-02

基金项目: 河南省科技攻关重点项目(082102270005)

作者简介: 张雷(1978-), 男, 河南柘城人, 河南工业大学讲师, 研究方向为精细化工, E-mail: zhangleizhu@ yahoo.com.cn.

液平衡相图如图1所示.从图1可以看出,温度对水-丙烯酸-MIBK体系的两相区面积影响很小.

表1 不同温度下水(1)-丙烯酸(2)-MIBK
(3)体系的液液平衡数据(质量分数)

Tab.1 LLE data for the ternary system of water(1)-acrylic acid(2)-MIBK(3) at different temperatures

T/℃	solvent - rich phase(I)			water - rich phase(II)		
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
20	0.051 2	0.000 0	0.948 8	0.991 8	0.000 0	0.008 2
	0.061 7	0.053 4	0.884 9	0.980 3	0.010 7	0.009 0
	0.089 0	0.099 8	0.811 2	0.972 4	0.018 2	0.009 4
	0.115 8	0.145 8	0.738 4	0.965 3	0.024 9	0.009 8
	0.149 1	0.191 7	0.659 2	0.952 2	0.037 4	0.010 4
	0.186 4	0.241 8	0.571 8	0.933 1	0.054 9	0.012 0
	0.258 3	0.309 6	0.432 1	0.888 7	0.095 2	0.016 1
	0.053 2	0.000 0	0.946 8	0.990 7	0.000 0	0.009 3
	0.076 2	0.073 6	0.850 2	0.976 2	0.012 5	0.011 3
	0.105 1	0.125 7	0.769 3	0.966 8	0.022 1	0.011 1
30	0.169 5	0.209 3	0.621 1	0.941 1	0.047 1	0.011 8
	0.218 2	0.275 9	0.505 8	0.909 8	0.073 9	0.016 3
	0.304 1	0.303 1	0.392 8	0.869 6	0.103 0	0.027 4
	0.381 1	0.314 5	0.304 4	0.819 1	0.141 1	0.039 8
	0.065 2	0.000 0	0.934 8	0.991 5	0.000 0	0.008 5
40	0.089 8	0.089 5	0.820 7	0.974 1	0.015 1	0.010 7
	0.135 1	0.153 6	0.711 3	0.957 5	0.030 9	0.011 6
	0.186 6	0.209 9	0.603 6	0.934 9	0.051 3	0.013 8
	0.220 0	0.263 2	0.516 9	0.911 9	0.071 5	0.016 6
	0.246 6	0.293 7	0.459 7	0.895 2	0.085 1	0.019 8
	0.318 7	0.312 8	0.368 5	0.855 9	0.115 5	0.028 6

为了检验实验数据的可靠性,可以用 Othmer-Tobias 或 Bachman 方程对各相应节点实验数据进行关联^[8]. Othmer-Tobias 与 Bachman 方程式如下:

$$\ln\left(\frac{1-w_3^I}{w_3^I}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-w_3^II}{w_3^II}\right) \quad (1)$$

$$w_3^I = m + n(w_3^I/w_1^I) \quad (2)$$

式中: w_3^I 、 w_1^I 分别为 MIBK 在溶剂相和水在水相的质量分数; a 和 b 以及 m 和 n 分别为 Othmer-Tobias 和 Bachman 方程的参数.

不同温度下实验数据的关联结果见表2,线性相关系数 R^2 均大于 0.99,标准偏差 SD 不大于 0.111 8,可以看出,实验温度下的各节点实验数据线性关系较好,实验数据是可靠的.

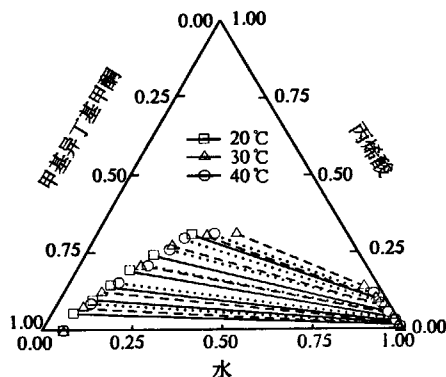


图1 不同温度下水(1)-丙烯酸(2)-MIBK
(3)体系的液液平衡相图

Fig.1 LLE phase diagram for water-acrylic acid-MIBK system at different temperatures

为了考察 MIBK 对丙烯酸和水的萃取分离能力,分别计算了实验温度下的分配系数 D 和分离因子 S , D 与 S 的定义如下:

$$D_i = \frac{w_i^I}{w_i^{II}} \quad (3)$$

$$S_i = \frac{D_i}{D_1} \quad (4)$$

式中: i 表示组分; w 表示质量分数; I、II 分别表示溶剂相和水相.

由表3可以看出,以 MIBK 为溶剂萃取丙烯酸和水的混合物可以获得较高的分离因子(各实验温度下的分离因子平均值均大于 25);对该体系 20℃ 时的分离因子较 30℃ 和 40℃ 时都大,说明低温有利于萃取分离.

3 结论

实验获得并比较了水-丙烯酸-MIBK 三元体系在 20, 30, 40℃ 下的液液平衡数据,温度在考察的范围内对实验体系的两相区面积影响很小.利用 Othmer-Tobias 和 Bachman 方程对各液平衡相应节点数据进行了可靠性检验,结果表明实验数据是可靠的. MIBK 是分离丙烯酸和水混合液的良好萃取剂,温度较低时分离因子较大.

表 2 Othmer - Tobias 与 Bachman 方程关联结果

Tab. 2 Constants of the Othmer - Tobias and Bachman equation

$t/^\circ\text{C}$	Othmer - Tobias				Bachman			
	a	b	R^2	SD	m	n	R^2	SD
20	2.891 7	1.218 0	0.991 1	0.111 8	-0.097 8	1.091 7	0.998 9	0.002 0
30	2.681 8	1.177 7	0.997 4	0.072 9	-0.103 4	1.097 1	0.999 2	0.001 3
40	2.467 8	1.084 0	0.999 4	0.029 2	-0.107 9	1.103 8	0.999 1	0.001 4

表 3 水(1)-丙烯酸(2)-MIBK(3)三元体系的分配系数与分离因子

Tab. 3 Distribution coefficients (D) and separation factors (S) of water (1)-acrylic acid (2)-MIBK (3) system at different temperatures

No.	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S
	$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$			$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$			$T = 40\text{ }^\circ\text{C}$		
1	0.063 0	4.989 7	79.239 0	0.078 1	5.888 0	75.431 3	0.092 2	5.908 9	64.082 7
2	0.091 5	5.483 5	59.912 0	0.108 7	5.687 3	52.338 5	0.141 1	4.972 5	35.243 2
3	0.120 0	5.855 4	48.810 4	0.180 1	4.444 6	24.674 9	0.199 5	4.090 0	20.497 1
4	0.156 6	5.125 1	32.735 1	0.239 9	3.733 8	15.565 1	0.241 2	3.679 4	15.253 8
5	0.199 7	4.404 9	22.056 5	0.349 7	2.942 9	8.416 2	0.275 4	3.453 0	12.536 0
6	0.290 6	3.252 1	11.189 1	0.465 2	2.229 2	4.791 5	0.372 3	2.708 1	7.273 4
平均值	0.153 6	4.851 8	42.323 7	0.236 9	4.154 3	30.202 9	0.220 3	4.135 3	25.814 4

参考文献:

- [1] 陶子斌. 丙烯酸生产与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 侯翠红, 孙吉梅, 张宝林, 等. 红外反射涂料在玻璃上的隔热效果研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2007, 28(2): 54 - 56, 72.
- [3] 孙培勤, 王志强, 孙绍晖, 等. 合成聚丙烯酸作乳化剂丙烯酸-环氧树脂的乳液聚合研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2006, 27(1): 98 - 102.
- [4] 李玉皎, 于道永. 乳酸生产丙烯酸研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(4): 683 - 689.
- [5] 张猛, 邵敬铭, 张春雷. 生物法生产丙烯酸技术进展[J]. 丙烯酸化工与应用, 2007, 20(4): 1 - 4, 31.
- [6] KAZUHIKO S, FAMIO S, SEI N, et al. Method for recovering acrylic acid: the United State, 6084127 [P]. 2000 - 07 - 04.
- [7] DAVID R W, STEVE J M. Extraction process for recovery of acrylic acid: the United State, 6737546B2 [P]. 2004 - 03 - 18.
- [8] WOLF MACIEL M R. Progress in acrylic acid production from latic acid[J]. Chem Ind Eng Prog, 2010, 29: 683 - 689.

Measurement of Liquid-Liquid Equilibrium Data for Water-Acrylic Acid-Methyl Isobutyl Ketone

ZHANG Lei, ZHANG Hong-xun, LI Chen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To assess the capability of methyl isobutyl ketone (MIBK) to separate acetic acid from water, the liquid-liquid equilibrium (LLE) data of the ternary system of water-acrylic acid-MIBK at 20, 30, 40 $^\circ\text{C}$ have been measured. The LLE phase diagram of the investigated system at different temperatures were given. The LLE data were correlated by using Othmer-Tobias and Bachman equations, respectively. The results show that correlation coefficients are more than 0.99, and standard deviations are less than 0.12. The distribution coefficients and the separation factors at investigated temperatures were calculated.

Key words: liquid-liquid equilibrium; MIBK; separation factor