

化工数据

马沛生 著



中國石化出版社

化 工 数 据

马沛生 著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书内容包括各项化工数据的定义、测定、收集及整理、评审、关联、估算。其中重点是数据的收集及整理、关联、估算。

在化学工程中,有许多模型及计算方法和方程,但若离开了化工数据,这些理论及实用方程都无英雄用武之地,这是本书的实用背景。本书选择了几十项与化工有关的物性数据,选择的标准是它们在化工计算和设计中的重要性,这也表明本书首先是为化工计算和设计服务的。

本书可供一般化学化工、石油化工、精细化工、医药工业、轻工业及相关部门的科研、设计、生产、教学等各方面人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

化工数据/马沛生著.
—北京:中国石化出版社,2003
ISBN 7-80164-349-6

I. 化… II. 马… III. 化学工业-数据 IV. TQ015

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 018019 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 26.75 印张 680 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月第 1 次印刷

定价: 58.00 元

前 言

“化工数据”是化工热力学的一个重要分支，它包括各项数据的定义、测定、收集、整理、评审、关联和估算，但至今未见有专著系统地讨论以上各项全部内容，本书力图补足以上缺憾。

本书有以下特点：

(1) 化工数据是为化工计算和设计服务的，强调对工业生产直接应用的背景。化工数据与化学数据有大量的重叠，但又不完全一致，与化工生产无关的化学数据(或物理数据)不包括在内，例如数量很大的光谱数据不列入其中。只有理论意义的计算方法，而在工程中难于应用的方法或应用范围很小的方法不包括在本书的估算方法中。

(2) 各项化工数据的定义是比较简单的，本书的读者想必已掌握，本书只是略加提醒而已。

(3) 化工数据的测定涉及许多方面，但对使用者来说只需要一般的了解，因此本书只作简单的讨论，不说明具体操作步骤，不引具体文献。本书只要求读者能了解测定方法的主流，并在选择数据时有所帮助。

(4) 化工数据的收集和评审对化工工作者很重要，考虑到使用者主要是从数据手册及集中大量数据的杂志文献中寻找化工数据，所以本书详细介绍了这些数据手册和其他的综合数据源，并指出它们的优缺点及使用注意事项。在第一章中还给出了数据寻找指南，供读者更快寻找所需的化工数据。

(5) 化工数据的回归部分内容比较简单，本书只介绍一些半经验或纯经验的关联方程，供读者选用。

(6) 化工数据的估算是很重要的，这是因为涉及化合物太多，不可能有那么多实验。化工数据的估算占本书内容 1/2 以上。

(7) 一些专著中已有大量的估算方法介绍，在杂志论文中有更多的估算方法提出。像其他一些专著一样，本书不推演过程，在众多的方法中，只介绍一些可靠性高，使用方便的方法，说明方法的优缺点及使用范围，并尽可能在不同方法中给出推荐意见。

(8) 在估算方法的介绍中，本书首先强调实用性。某些方法虽然其出发点有较强的理论基础，但在推演过程中引入了一些经验参数，这些参数只能用实验数据反求，经这样的处理，方法的理论意义已大大下降，甚至变成关联方法。对于这类方法将视其使用面、可靠性和方便性而作取舍。通用性也是评价估算方法重要因素，有许多估算方法只能用于非极性烃类，还有一些方法只能适用于正构有机化合物，以上两类估算由于缺乏通用性一般不在本书中列入。

另有一些估算方法所用的数据未经“评价”，或所引数据过于陈旧而可靠性差，对这类方法本书也不列出。

(9) 在估算方法中重点介绍对应状态法和基团贡献法。量子化学法虽是很有发展前途的方法，但目前还未能成为一种通用及方便的方法，因此本书只在总论中提到它。对于分子拓

扑法也作同样的处理。

(10) *PVT* 和相平衡数据是化工数据的重要组成部分,但有关的理论分析已在许多化工热力学专著中详细讨论了,本书只在有关数据的寻找、关联及估算方法的实用内容进行评述。在各类物性中,临界性质有其特殊地位,又是作为本书第一个详细讨论的物性,因此篇幅上略多些。

(11) 在估算方法中加有少许例题,由于绝大部分估算方法都比较简单,本书所加例题不多,同时尽量使例题可考核多种方法,以便比较。

(12) 本书对文献的标注有独特的方法。各章共用的文献或专著名列在书的最后,以便于读者使用及比较。书后的文献分为 A、B、C、D、E 5 类, A 类为大量数据的综合手册,但这类手册还有许多其他内容,重点不在于数据, B 指该手册列出的化工数据是多种类型的,即综合性数据手册; C 指该手册或有大量数据源的文献是只有单项(或单类)数据的,这类手册或文献量很大; D 指有关测定方法综合性专著; E 指估算方法的专著或系列论文。总的来说,本书集中给出的数据源类手册和文献,以及估算方法专著都放在书的最后,而把各类物性的具体估算方法放在各章之后。

(13) 本书中国内外重要专著和文献包括 2001 年的,但由于所见有限,遗漏之处尚多,望读者指教。国内外有关化工数据的专著和论文量很大,书中只能选择部分列出,其中有关数据的,只列出数据量很大的整理工作,有关估算方法的,早年的论文常常是通过 D 类手册引入的。由于本书作者所见有限,所引论文不免有所偏颇,所作推荐也未必精确,也请读者见谅。

(14) 本书所用的单位基本上是国际单位制(SI),为便于核查,有少量计算式中仍引用原文的旧单位。另外,偶极矩暂时还用 debye,以便与一般手册上数据一致。

(15) 本书有 13 章,其中第一章是总论,涉及化工数据的各个方面,其他 12 章则分类讨论各类物性。书后有附录,它的内容比较繁杂,除有单位换算、温度和压力测定、量热外,还有关于环境化工数据的讨论。

(16) 已有的化工数据大都集中在“石油化工”的范围中,测定、数据收集、评价、关联、估算都以石油化工原料和产品为主要对象。随着精细化学品的重要性呈现,要求化工数据能面对复杂有机物,实验值少,物性项目少,估算方法难是新出现的问题。本书力求去解决这些难点,但总的结果,只能做到在数据收集、评价、估算方法有所关注而已。还应该指出,即使对石油化工,本书内容也未必是齐全的,例如对石油及有关馏分、聚合物溶液就未能涉及。

环境化工也需要化工数据,此类数据主要集中于相平衡中,其特点是极低浓度和复杂分子结构。考虑到它与一般化工数据的差别与联系,本书把环境化工数据的部分内容作为举例列入附录中。

本书在编写过程中北京化工大学金彰礼提供了第七章和第八章的部分材料,在此表示衷心的感谢。此外,书中若有不妥之处,敬请各位读者指正。

作者

目 录

第一章 总论	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 化工数据测定中的一般问题	(4)
第三节 化工数据的处理	(5)
第四节 化工数据的回归	(9)
第五节 数据手册	(9)
第六节 数据查找指南	(13)
第七节 化工物性的估算	(15)
第八节 不同类化合物对化工数据的使用	(22)
第二章 纯组分的基本物性	(24)
第一节 沸点	(24)
第二节 熔点、凝固点和三相点	(40)
第三节 临界参数	(42)
第四节 微观参数和光学性质	(66)
参考文献	(71)
第三章 蒸气压	(73)
第一节 测定方法	(73)
第二节 温度关联式	(74)
第三节 数据	(78)
第四节 估算方法	(78)
第五节 固体蒸气压	(93)
第六节 偏心因子	(93)
参考文献	(95)
第四章 相变热	(97)
第一节 测定方法	(97)
第二节 蒸发热数据	(98)
第三节 $\Delta_v H_b$ 的估算	(98)
第四节 $\Delta_v H_{298}^\circ$ 的估算	(106)
第五节 蒸发焓随温度的改变	(111)
第六节 估算不同温度下蒸发焓	(113)
第七节 共沸物蒸发热	(118)

第八节 混合液体蒸发热	(119)
第九节 熔化热和升华热	(120)
第十节 溶度参数	(121)
第十一节 混合热和超额焓	(126)
参考文献	(126)
 第五章 热容、焓和熵	(129)
第一节 数据的获得	(129)
第二节 数据与温度关联式	(130)
第三节 理想气体比热容的估算	(132)
第四节 液体和固体比热容的估算	(151)
第五节 其他比热容	(167)
第六节 焓	(173)
第七节 熵	(178)
参考文献	(180)
 第六章 生成焓和生成自由能	(182)
第一节 燃烧焓(热)	(182)
第二节 生成焓(热)	(186)
第三节 生成 Gibbs 自由能	(195)
参考文献	(197)
 第七章 流体的 <i>PVT</i>	(198)
第一节 测定方法	(198)
第二节 数据	(199)
第三节 关联式	(200)
第四节 对应状态法处理 <i>PVT</i> 关系	(202)
第五节 状态方程法	(210)
第六节 混合规则	(215)
第七节 液体密度的估算	(217)
第八节 超额体积	(228)
参考文献	(229)
 第八章 相平衡	(231)
第一节 测定方法	(231)
第二节 数据关联	(233)
第三节 数据	(240)
第四节 估算方法	(242)
参考文献	(274)

第九章 粘度	(275)
第一节 测定方法	(275)
第二节 温度关联式	(276)
第三节 数据	(278)
第四节 势能函数法计算气体粘度	(278)
第五节 低压气体粘度的估算	(281)
第六节 低压混合气体粘度估算	(283)
第七节 加压下的气体粘度估算	(289)
第八节 纯液体粘度估算	(295)
第九节 液体混合物粘度的计算	(305)
参考文献	(313)
第十章 导热系数	(315)
第一节 测定方法	(315)
第二节 温度关联式	(316)
第三节 数据	(318)
第四节 低压气体导热系数的估算	(318)
第五节 加压气体导热系数的估算	(320)
第六节 混合气体导热系数的估算	(323)
第七节 纯液体导热系数的估算	(330)
第八节 加压下液体导热系数的估算	(335)
第九节 液体混合物导热系数的计算	(335)
第十节 含盐水溶液导热系数	(338)
参考文献	(339)
第十一章 表面张力	(341)
第一节 测定方法	(341)
第二节 温度关联式	(343)
第三节 数据	(343)
第四节 纯液体表面张力的估算	(344)
第五节 外压对表面张力的影响	(353)
第六节 溶液的表面张力	(353)
第七节 液体界面张力	(357)
参考文献	(357)
第十二章 扩散系数	(358)
第一节 测定方法	(358)
第二节 数据	(360)
第三节 低压下二元气体 D_G 的计算	(360)

第四节 温度、压力、组成对 D_G 的影响	(363)
第五节 超临界条件下的扩散系数	(365)
第六节 液体无限稀释扩散系数	(366)
第七节 浓度、温度、压力对 $D_{L,AB}$ 的影响	(371)
第八节 多元液相扩散系数	(372)
第九节 电解质水溶液的扩散系数	(373)
参考文献	(374)
附录	(376)
附录 I 单位与单位换算	(376)
附录 II 温度与压力测量	(381)
第一节 温度测量	(381)
第二节 压力测量	(382)
附录 III 量热法和热分析法	(384)
第一节 量热法	(384)
第二节 热分析	(385)
参考文献	(387)
附录 IV 环境化工数据	(388)
第一节 环境化工热力学与环境化工数据	(388)
第二节 辛醇/水分配系数	(389)
第三节 水溶解度	(395)
参考文献	(402)
附录 V 符号表(通用)	(404)
总参考文献	(405)
[A] 附带数据的著名手册	(405)
[B] 含有多项物性的综合型数据手册	(405)
[C] 单项物性手册或含大批数据的文献	(409)
[D] 各类物性测定方法专著	(416)
[E] 估算方法专著	(416)

第一章 总 论

第一节 概 述

一、定义及用途

对化工数据可有广义和狭义两种理解。广义的是指与化工生产有关的各种数据,包括热力学数据、微观数据、传递性质数据、与安全和环保等内容有关的数据、反应速度数据等。狭义的理解所包括的范围要小些,它不包括反应速度数据,一般也不包括毒性、闪点、爆炸范围等数据。由于环保愈来愈受重视,与化工有关的环保数据也已开始纳入化工数据范围内。被这样理解的化工数据也被称为“化工基础数据”。化工数据是化工热力学学科中的一个分支,若缺乏数据化工热力学就只有一些定性的作用了,无法在化工计算或设计中大量应用。化工数据中的绝大部分是各种纯物质或混合物的物理或化学性质,因此也被称为“物化性质”,或简称“物性”。本书只讨论狭义的化工数据。

化工数据广泛应用于化学工程计算,因而在任何类别的化工设计、生产、科研工作中都是必不可少的。例如,若缺乏可靠的沸点、蒸气压、汽液平衡数据,就不可能作出正确的和有效的冷凝、蒸发或精馏的计算和设计;又例如热容、焓、相变焓、反应焓数据对热负荷计算是不可缺的,因此它们是热量衡算的基本手段。在过程模拟计算中所花的机时绝大部分是有关化工数据的计算。化工数据的可靠性在很大程度上决定了许多化学工程计算和过程模拟计算的可靠性,虽有正确的化工热力学和“三传”的计算方法和关系式,若使用了错误的数
据,可能导致整个计算的失败。

二、化工数据的主要内容

(1) 定义 为了准确地理解和使用各项化工数据,首先应掌握它们的定义,这对于一般的使用者是不困难的。它不构成化工数据的重点内容。

(2) 测定方法 一般使用者不需要了解测定方法和过程的细节,但若能大致了解测定的基本原理及可靠性,就易于恰当地选择数据。它也不构成化工数据的重点内容。

(3) 数据的收集和评审 对使用者来说,首先要力求在最短的时间内找到基本可靠的数据,因此最方便的方法是使用数据手册,并能通过各种检索系统很快找到有关的原始文献,得到原始数据。从不同的手册或文献中所查到的数据有时是一致的,有时是矛盾的,因而数据的评审是非常重要的。为了进行严格的评审,必须遵循合理的公认的评审规则。此项内容是化工数据中的重点内容。

(4) 数据的关联 绝大部分数据是温度、压力或组成的函数,为此使用者应该利用或选择合适的关联式,并进行数据拟合。此项内容是化工数据中的重点内容,但一般说难度相对不大。

(5) 估算方法 对基本无机工业和石油化学工业中的主要产品和原料而言,它们的纯物质的化工数据一般是齐全的,但对于大量化工生产中的副产品、中间物及精细化学品类而言,它们的化工数据基本上是缺乏的;对于处于非常压、非常温状态下的物质,化工数据也是

贫乏的；而对化工生产中的各类混合物，它们的化工数据更显稀少。估算方法是解决这类问题的主要手段。为使化工数据应用于更多的部门(制药、环保、食品等部门)，估算方法的理论基础要增强，使用面要扩充。使用者应能在不同体系在不同条件下恰当地选择适宜的估算方法，来满足不同工程(包括各种计算)的要求。估算方法是化工数据中很重要的组成部分。

三、各类主要化工数据概况

在表 1-1 中列出主要的化工数据项目，同时给出有关它们的测定、数据收集和评审及估算方法的基本情况。

在表 1-1 中的主要项目如下：

(1) 基本物性常数 这些项目中的大部分是属于热力学性质的，这些性质又都是不随温度而变化的，因此习惯地称为物性常数。所列项目中的物性也可认为与温度有关，例如液体密度，但列入基本物性常数中的是常温下(20℃或 25℃)的液体密度或相对密度。

表 1-1 主要化工数据项目表

分类	项 目	数据测定	数据收集	数据评审	估 算 方 法	
					多 少	可靠性
基本物性常数	三相点(T_u)	少	少	少	少	差
	熔点或凝固点(T_m 或 T_5)	多	多	少	少	差
	(常压)沸点(T_b)	多	多	少	少	差
	临界温度(T_c)	较少	多	多	多	好
	临界压力(P_c)	较少	多	多	多	较好
	临界体积(V_c)	较少	多	多	多	好
	临界压缩因子(Z_c)	少	多	少	少	较差
	偏心因子(ω)	较少	较多	少	较少	较好
	常温液体密度或相对密度(d^{20} 、 d^{25} 或 d_4^{20} 、 d_4^{25})	多	多	少	少	差
	常温折射率(n_D^{20} 、 n_D^{25})	多	多	少	少	差
微观参数	偶极矩(μ)	多	多	较多	少	差
	Lennard-Jones 参数(σ 和 ϵ/k)	较少	多	较少	少	差
热力学性质	气体 PVT(包括超临界区 PVT)	较少	较少	少	多	好
	气体第二维里系数(B)	较多	较多	较少	较多	好
	液体密度(d)	多	少	少	较多	较好
	蒸气压(P_v)	多	多	多	多	好
	气体比热容(C_{pG} 或 C_{pG}^{id})	多	多	较多	多	好
	液体比热容(C_{pL})	多	较多	较少	较多	较好
	固体比热容(C_{pS})	较多	较多	较少	少	差
	超额体积(V^E)	较多	多	少	少	差
	超额焓(H^E)	较多	多	少	少	差
	蒸发焓($\Delta_v H$)	多	多	较多	多	好
	熔化焓($\Delta_m H$)	多	较多	少	少	差
	升华焓($\Delta_s H$)	少	少	少	少	差
	标准燃烧焓(热)($\Delta_c H^\circ$)	多	多	多	少	差
	标准生成焓(热) $\Delta_f H^\circ$	多	多	多	多	好
	标准 Gibbs 生成自由能($\Delta_f G^\circ$)	多	多	多	多	较好
	熵(S)	多	多	多	多	好

续表

分类	项 目	数据测定	数据收集	数据评审	估 算 方 法	
					多 少	可靠性
相 平 衡 数 据	汽(气)液平衡(vle)	多	多	多	少	较差
	气液平衡(gle)	多	多	较少	少	差
	液液平衡(lle)	多	多	较多	少	较差
	固液平衡(sle)	多	较多	较多	少	差
	固固平衡(sse)	多	较少	较少	少	差
	气固平衡(gse)	较少	少	少	少	差
	超临界萃取(sfe)	较少	少	少	少	差
传 递 性 质	气体粘度(η^G)	少	较多	较多	较多	较差
	液体粘度(η^L)	多	较多	较少	较多	较差
	气体导热系数(λ_G)	少	较少	少	较少	差
	液体导热系数(λ_L)	少	较少	少	较少	差
	表面张力(σ)	多	多	较多	较多	较差
	气体扩散系数(D_G)	少	少	少	较少	差
	液体扩散系数(D_L)	少	少	少	较少	差

折射指数(折射率)是物质的一种光学性质,也是温度的函数,室温下(20℃或25℃)的折射指数常作为鉴定物质纯度的一种特性值,因此也常作为基本物性常数之一而列入许多手册中。

临界压缩因子(Z_c)和偏心因子(ω)都不能由实验直接测出, Z_c 由临界温度、临界压力、临界比容(临界体积)按定义式算出的, ω 是由蒸气压、临界温度、临界压力数据算得的。由于它们被广泛作参数使用,目前也常被列入基本物性常数之中,但作为化工数据规律研究,把 ω 列在蒸气压之后,更为合理。

(2) 微观参数 由于统计力学、量子力学和分子热力学的发展,愈来愈多的微观概念被引入于物性计算中,因此微观性质与化工数据计算的关系愈来愈密切。

偶极矩反映分子中正负电荷分布的不均衡性,它是由电学性质的测定转算而得。由于它能反映分子的极性,因而在特性计算中常有应用。个别化合物还有四偶极矩,具有两个正电荷中心和两个负电荷中心,但该值还未能与物性计算联系。

σ 和 ϵ/k 是Lennard-Jones 12-6模型的两个特性参数,分别表征分子的几何和能量值。它是目前使用最广泛的表征分子间作用力的微观模型,已被应用于第二维里系数和气体粘度的计算。虽然该模型在原则上只适用于非极性物质,并且有许多改进的模型提出,但Lennard-Jones模型仍然是最重要的位能函数,而新模型并没有被广泛地接受或使用。模型参数不能直接测量,而由实验的第二维里系数或气体粘度反算而得。

还有另外一些微观参数将逐步渗入化工数据计算,但目前还未进入实用阶段。

(3) 热力学性质 热力学性质的范围极其广泛,它可以包括已列入基本物性常数的三相点、沸点、临界点等数据,也可以包括各种相平衡数据。考虑到相平衡数据量大而且很重要,在表1-1中已把它单独地列成一类。

在表1-1中,热力学性质主要包括由PVT测量和量热法测定所求得的数据。PVT数据包括气相PVT和第二维里系数数据,也包括高压下超临界区PVT、液体PVT和超额体积数据。与PVT数据密切有关的还有蒸气压数据,虽然测定方法可以有很大的区别。由量热可测定热容、各种相变焓、超额焓,结合化学反应还可测定燃烧焓和生成焓。除了可用量热法

测定热容数据外,更多的气体比热容数据来自光谱法。熵不能直接测定,而是由比热容数据计算而得。同样,标准生成自由能数据也是由其他热力学性质计算而得的。

热力学性质都是温度、压力、组成的函数,因此热力学性质与温度、压力或组成(或是它们的组合)的函数式是很重要的。在大量数据中标准态值最常用,因此是列入手册中最多的。

(4) 相平衡数据 相平衡数据可认为是热力学数据的重要组成部分,由于它的重要性及数据量极大,也可把它作为一个独立部分处理。

相平衡数据是精馏、吸收、萃取、结晶等分离操作的重要计算或设计的依据,在化工数据中占有重要地位。为了准确地进行分离设备的设计,也为了相平衡关系难于估算,不得不进行大量的实验测定工作。在各种相平衡数据中,汽液平衡数据量最大,其次是气液平衡和液液平衡数据。

相平衡关系的关键是活度系数与浓度的关系式及相应的各相组成间的关系式,利用这些关系式可求解各相组成或从实验值关联活度系数与浓度关系式中的系数值,这些系数值也是相平衡数据中的重要部分。

最后还应该注意相平衡数据也是环境化工热力学重要的组成部分。

(5) 传递性质 粘度、导热系数、扩散系数、表面张力等物性广泛应用于化工过程计算中,也是化工数据中的重要组成部分。某些手册中把它们称为热物理数据,但热物理数据的范围更广泛些,它可以包括热容、蒸气压、相变热等项热力学性质。

每一种传递性质都有许多种测定方法,每种方法的测定原理和设备也有很大不同,这可以作为传递性质的特点之一。在传递性质中液体粘度和(气液)表面张力的测定技术比较简单,其实验数据量也大,而其他各种传递性质的测定值(数据)都很稀缺。

第二节 化工数据测定中的一般问题

本节讨论化工数据测定中的共性问题,例如纯物质的制备及其鉴定,而温度和压力的测量见附录,具体的测定方法将在每一数据项目中分别说明。

一、纯物质的鉴定

纯物质不但用于测定纯物质的物性,在测定混合物物性时,所用的混合物也常常是由纯物质配制的。用于化工数据测定的纯物质的纯度要求是很高的,而判断物质纯度的方法主要由以下几种:

(1) 化学分析法 化学分析法主要用于混合物浓度测定,对于高达 99%,甚至高达 99.9%或 99.99%的纯度,化学分析法难于正确地鉴知。

(2) 物理常数法 沸点、熔点、20℃或 25℃折射指数、20℃或 25℃的相对密度值常作为纯物质的标志。本法是把所用的物质的实测物性值与文献值对比,因此这只是一个定性的方法,不能直接表示百分纯度。当文献值不一致或可疑时,这种方法的可靠性就更差了,这种情况也不是很少的,例如不同文献或手册上的熔点值就可能有较大相差。

(3) 光谱法 红外光谱、核磁共振、偶而也包括紫外光谱可定性或定量地用于分析物料中杂质,当杂质含量 $<0.5\%$ 时,就不太敏感了。质谱是鉴定杂质的更有力的工具,有时可鉴定出 0.05% 的杂质,当杂质为离子或高分子时这个方法更有优点。

(4) 气液色谱法 气液色谱法易于鉴出百万分级(ppm)的杂质,主要缺点是杂质的定性

鉴别困难,有时甚至难于使用。对于高沸点而难气化的物质可应用液相色谱法。

(5) 冰点下降法 冰点下降法可测定纯物质中少量杂质含量,又可同时测定纯物质的真熔点(见第二章),实验较复杂,因此只在严格测定熔点时同时测定杂质含量。

二、纯物质的制备

纯物质制备包括化合物的合成和精制两个部分。对于一些结构复杂的化合物,不易购到较纯的药品,此时常常需要使用适合于实验室使用的合成方法,不管是自己合成的或买到的药品,其纯度往往还不能满足要求,因此提纯常常是必要的。目前常用的提纯方法有如下几种。

(1) 化学净化 利用杂质的某种化学反应性能,使其与加入的化学药品反应生成另一种衍生物、聚合物或络合物,新生成的物质或由于沸点很高可用蒸馏的方法除去之,或由于产生沉淀可用过滤方法分离。杂质也可能被加入的化学药品分解而在加热时得以挥发分离。例如,在烷烃中含有的烯烃可加入硫酸而去除,在酮类中含有的醛可加入高锰酸钾使之氧化分解。

(2) 精馏法 只要该物质在 0.1Pa ~ 130kPa 压力范围内加热沸腾不分解,而杂质与该物质沸点有一定差别,就可以利用实验室精密精馏的方法分离杂质。这是提纯一般有机物的最基本的方法。若杂质与纯物质生成共沸物,使用本法就有很大困难。

(3) 分级升华 适用于挥发性固体与非挥发性杂质的初步分离。

(4) 分级结晶 使用溶剂溶解主要物质而不溶解杂质的方法,当选择几种溶剂分步操作效果更好,但应尽量从最后纯物质中清除所有溶剂。

(5) 溶剂洗涤 若液体或固体中杂质能溶于某种溶剂而主要物质不溶,就可用溶剂萃取或浸取分离杂质,分离过程比较简单。

(6) 区域精制 使熔盐在一柱状设备中多次结晶而提高纯度,本法适用于固体熔化时体积变化不大且熔化后粘度不太大的场合。

(7) 吸附法 某些液体杂质可被吸附而分离,吸附剂常是分子筛、活性炭、离子交换树脂等,本法适用于杂质质量很小的场合,否则吸附剂的再生过于频繁。

(8) 制备色谱 用粗的高效色谱柱就可把色谱法应用于分离杂质,这是目前工业化制备纯物质的主要方法之一,也可应用于实验室制备少量纯物质。

以上方法在实际使用时可组合使用,方法的选择和组合与主要物质和杂质的组成有关。例如,当主要物质与杂质属于同系物或基团基本相同时,就难于应用化学方法,而主要只能用物理方法分离;当沸点相差较大时,首选的当然是精馏法;当溶解度相差较大时,首选的常常是溶剂洗涤结合重结晶的方法。

第三节 化工数据的处理

本节介绍化工数据的收集、整理和评价的常用方法和应该注意的问题。

一、数据处理的一般过程

化工数据量极大。美国化学文摘(CA)每年收集 100 多万篇化学、化工文献,至少有 10% 以上的文献具有有价值的化学、化工数据信息,这样每年有十几万篇文献可提供化学、化工数据。使用者是难于直接面对这样大量的数据,因而在文献值与使用者之间很需要一个中间媒介,其作用可见图 1-1。

从图 1-1 可见,对一般使用者来说,寻找数据的最主要途径是使用数据手册。为了便

于内插使用, 也为了使用计算机时方便, 需要把实测的数据表变成温度、压力和组成的函数关系式, 因此回归也是数据处理(使用)的重要部分。

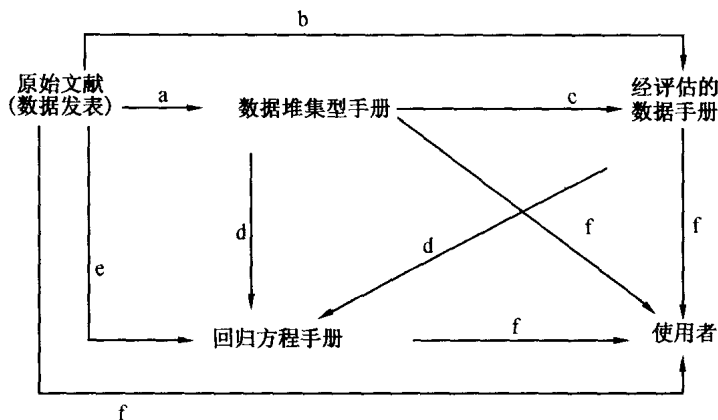


图 1-1 数据处理(收集)的一般过程

a—数据收集; b—数据收集和评估; c—数据评估; d—数据回归;

e—数据收集和回归; f—使用者寻找数据

二、数据的收集

数据处理中的第一步是数据的收集, 最基本的也是最可靠的方法是系统查找检索性文献(例如美国化学文摘, CA), 可以手检, 也可以用机检, 在机检时可用多种软件。把所得数据按年代排列, 并注明作者、方法、数值, 以便于比较和评估。在第二章中所列出的甲烷临界数据值表(表 2-10 至表 2-12)就是这样收集工作的实例。一般使用者难于做这样严格的系统工作, 常常只能在几本主要数据手册中寻找数据, 因此选择适宜的数据手册成为数据收集好坏的关键, 也往往成为数据评选的关键。

三、数据的评估

数据评估是在数据收集的基础上进行的。重要的化工原料或产品的化工数据往往被重复测定, 由于测定方法、技术的不同, 温度和压力条件的控制精度不同, 也由于原料纯度有异, 甚至由于所使用的温标或摩尔质量的不同, 也可能引起数据值的差异, 使用者常在大量有矛盾的数据前不知所措。为评价这些数据, 必须遵循一定的“规则”, 然后才能给出较为可靠的推荐值。主要的评估规则有如下几种。

(1) 一般应选用由经典的实验方法所得的数据 有些物性项目在不同条件下有不同的经典方法, 例如不同压力下蒸气压的适用测定方法差异很大, 又例如一般选用静弹测定 C—H、C—H—O、C—H—N 有机物的燃烧热(焓), 而用旋弹测定 C—H—S、C—H—X(卤族)有机物的燃烧热。不同物性项目不同条件下的测定方法见各章中的测定方法。选用非标准方法的测定值, 应该有一定的理由。

(2) 采用较新年代的实验(或评选)数据 新的数据往往意味着新的测定方法、技术及设备, 意味着较高的物料纯度。对某些性质的测定这一点也许不重要, 而对另一些物性测定时间是很关键的, 例如在 1968 年前测定的气体粘度数据可靠性很差。与测定方法相比, 对于测定年代不要看得太重, 有的“新数据”还不如“老数据”可靠。有时从文献或手册中所找到的数据来历不清楚, 更没有介绍测定方法、物料纯度、误差等背景, 此时测定年代不得不上升

为主要依据。

(3) 宜采用经过评估的数据 经过有关专家评论或肯定的数据易于被广泛引用,若有评论过程的介绍,往往更可信。某些数据虽未被系统评价,但常被其他作者所引用,这种引用可认为是一种评价,但也可能带有很大盲目性。

(4) 对经评估的数据手册或综述性数据文献给予更大的信任 这些材料中集中了大量数据,使用方便,可靠性也高。

(5) 优先使用高知名度的测定者或实验室的数据 若某项数据的测定者是长期从事该项数据测定的,该作者(及相应的实验室)一般具有丰富的经验,可靠的设备,因而其数据可靠性高。使用者若具有本项知识对选择数据是有帮助的。

(6) 注意作者自己公布的测定误差 人们一般信任所公布的误差小一些的数据,实验的重复次数及数据的重复性也是重要指标。

(7) 注意原料的提纯和纯度,也要了解分析方法的可靠性。

(8) 注意温度、压力的测定方法及精度,注意恒温装置的可靠性。

(9) 了解实验的目的 为了其他目的而附带测定的数据一般不宜采用。以蒸气压测定为例,一般选用专门测量蒸气压的论文中的数据。以汽液平衡数据为目的的测定中,利用汽液平衡装置常常附带提供一些纯物质的蒸气压。一般说来,这些数据可靠性差些,只有在缺乏专门蒸气压测定数据时,才引用这样的数据。

使用以上这些评估规则于每一类物性数据时,还需要具体化,但基本原则是相似的。

四、数据机构

从 19 世纪末就有数据工作者进行化学化工数据的整理工作,当时主要集中在德国。数据收集工作从个人开始,通过出版手册,逐步形成一些团体。在国际纯萃和应用化学联合会(Int. Union of Pure and Applied Chemistry)的推动下,在上世纪 20 年代,出版了著名的“国际评选数据表”(International Critical Tables, 简称 ICT),整理并提供了大量数据,是上世纪 50 年代前化学化工工作者必用的手册。

一些数据机构在发展化学化工数据的收集及评估工作中起了重要作用。上世纪 40 年代美国石油协会(API)在其 44 号计划推动下,组织了大量烃类的化学化工数据的收集、整理、评估和回归,1953 年出版的手册被广泛引用。所建数据机构于上世纪 60 年代与 API 脱钩后成立的热力学研究中心(Thermodynamic Research Center, 简称 TRC)一直从事化学化工数据的系统工作,出版了许多手册,除依然系统研究烃类化合物外,非烃类化合物也占有很大比重。美国的热物理研究中心(TPRC)以处理热物理数据为中心,其中包括大量固体的物性数据,后来的用名是 CINDAS(Center for Information and Data Analysis and Synthesis)。美国国家标准局(NBS)在组织美国的数据机构中起了重大作用,CINDAS 就是 NBS 所属的国家标准文献数据系统(National Standard Reference Data System, 简称 NSDRS)成员之一。德国化工学会(DECHEMA)从上世纪 70 年代组织了一系列的化学化工数据收集和评估工作,出版了许多性质的重要手册,有一些手册例如汽液平衡手册,背靠强大的化学化工数据库,已成为一个世界著名的手册。

数据机构早已向国际化发展,例如从 1969 年成立的“国际科技数据委员会”(Committee on Data for Science and Technology, 简称 CODATA)在组织和协调数据工作中起着重大作用,每两年组织一次国际性的会议,成立了多项数据工作组,而化学化工数据是 CODATA 工作中的重

点之一。

五、化学化工数据库

(1) 概说 已发表的大量化学化工数据经系统地收集、整理、评价及回归,进入了许多数据手册。由于数据量极大,即使采用各项数据分类出版的方法,数据手册也已感难于容纳,时间上也很难及时。数据手册也比较“死板”,不便和复杂的数学计算结合,也就限制了在复杂的化学理论和工程计算中直接使用。数据库在许多方面可优于数据手册,但又不能完全代替它。

数据库是计算机问世大约 15~20a(上世纪 60 年代中期)以后,结合软件技术发展起来的一个新技术、新的学科分支。最初发展的数据库大都属于管理型的,即用软件有组织地存储大量数据,供检索使用。这样的数据库与图书馆类似,数据相当于图书,外存相当于书库,用户相当于读者,数据的组织方法相当于图书的存放办法。

在管理型数据库发展 5~10a 后,科学数据库开始发展。一般说,科学数据库的特点是:

- (a) 针对个别学科,不一定是大型的;
- (b) 重点在数据的评价和加工;
- (c) 在数据处理、计算及使用方法上具有一定的人工智能功能;
- (d) 与更多的数学运算相结合。

在各种学科中,化学、化工将涉及最多的化合物和各类物性,需要最多的信息,因此建立数据库的必要性最大,有关建库的活动也最活跃。

(2) 一般要求 化学化工数据库一般具有以下功能:

(a) 数据检索 一个好的数据库首先在于存入大量可靠的数据,对于化学、化工数据库,这一点更显重要。所存入的数据必须经严格的核对和评估,又必须方便地能查到数据源,并定时地更新。总体说,数据库中所涉化合物及所存数据量在不断增加。

数据库的最大功能是快速地从库中检索出有关的数据。在化学、化工数据库中应包括:

- ① 基础物性和热力学数据是化学或化工数据库中的主要组成部分;
- ② 相平衡数据是化工数据库中重要组成部分,而不在化学数据库中;
- ③ 传递性质数据也只在化工数据库中;
- ④ 光谱、质谱、核磁及多类微观性质可列入化学数据库中,并常被称为结构数据库。

(b) 数据的运算 数据库需要能提供不同温度、压力或组成下物性值,因此需要回归方程及相应的系数值。部分回归方程系数可从手册中找到,但数据库中也要能选择回归方程和进行回归。此外,数据库还要进行更复杂的运算,汽液平衡数据的热力学一致性校验就是一例,状态方程的使用是另一例。为了应付不同的数学运算,数据库中必须存有一大批数学计算软件。

(c) 人工智能 由于不可能所有物性数据都有实验值,估算是必须的。一般使用者在估算方法的选择中常常缺乏经验,数据库宜根据不同情况(指不同化合物、不同条件、不同要求)下代替使用者选择恰当方法。此外,在数据评价等方面也力求建立一些专家系统,把专家的经验计算机化。

(d) 良好的操作性能、连接条件和管理系统 有些化工数据库是专为过程模拟计算配套的,这样的数据库重视反应迅速、连接恰当。许多大型化学、化工数据库重点在于数据检索,这种检索型数据库不求检索速度快,而重点更在于数据的质量。