

(京)新登字039号

内 容 提 要

本书是根据美国著名的 ROBERT H. PERRY 所著的《PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK》(第六版)译出。

中译本分上、下两卷出版。全书共分27篇,下卷包括第13至27篇,主要内容有:蒸馏,传质与气体吸收,液液萃取,吸附和离子交换,新的分离过程,液-气系统,固体干燥和气固系统,固-固体体系和液-液体系,过程控制,结构材料,过程机器的传动,过程经济,废物管理,生化工程等。

本书为全化工各行业通用的工具书,是指导化工、轻工、冶金等领域的科研人员,生产人员、教学人员进行过程研究开发,生产设备设计计算的必备手册。

ROBERT H. PERRY
PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK
SIXTH EDITION
McGraw-Hill

1984

PERRY 化学工程手册

第 六 版

下 卷

责任编辑: 郭乃铎
陈 丽

封面设计: 韩 星

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里1号)

化学工业出版社印刷厂印刷

顺义寺上装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092^{1/16}印张118^{1/2}字数3034千字

1993年8月第1版 1993年8月北京第1次印刷

印 数 1—3000

ISBN 7-5025-1037-0/TQ·604

定 价 150.00元

编辑说明

(1) 《PERRY化学工程手册》是一部在国际，国内具有较大影响的权威性工具书，对指导化工、轻工、冶金等行业的科研、设计和生产具有重要的参考价值。该书自1934年问世以来，经过五次修订再版。现将1984年第六版译成中文，介绍给广大读者。

(2) 由于计算机技术的迅速发展和被广泛采用，以及新的结构材料的开发利用，化学工程的理论和技术日益更新，新的分枝不断形成。为此，作者在第五版的基础上，对手册的内容作了大量修订和补充，不但对第五版的25篇逐一修正增补，并改写了经济、蒸馏、萃取和吸收各篇，还增加了生化工程技术和废物管理两篇新内容。另外，本版新收入的图、表、数据等都以SI单位制表示，并且增加了U. S. 制单位和SI单位的换算。

(3) 天津大学、浙江大学、清华大学、大连理工大学化工学院、石油大学、华南理工大学、成都科技大学、天津化工研究院的有关专家教授参加了翻译和审校工作。

(4) 参加本手册的编辑人员（以姓氏笔划为序）：刘哲、刘小蘋、李迟善、李涌雪、李洪勋、李建斌、朱振东、陈丽、陈逢阳、苗延秀、罗幼松、张红兵、张婉如、施承薇、周国庆、郭乃铎、徐世峰、梁虹、谢丰毅等。

第 六 版 序

在过去的十年中，化学工程学科对推动世界工业进步依然在多方面起着重要的作用，工艺和设备的设计方法已经取得了显著的进步。从某种程度上说，这一进步的取得要归功于计算机的推广应用和更为适宜的结构材料的开发利用。日益重要的能源问题，要求完善废物管理，这些因素也影响了设计的决策。然而，从根本上讲，可靠的化学工程实践仍旧建立在经验和理论这两方面合理结合应用的基础上。而从第五版出版以来，无论是在经验方面，还是在理论方面，都已取得了可喜的成绩。因此，本版对第五版的25篇内容都作了最新修订，而且重新编写了某些领域（如经济、蒸馏、萃取和吸收）的篇章，并增写了新兴的生化工程和废物管理技术两篇新内容。

本版还改变了对单位制的处理方法。大多数工程师都知道，世界上许多国家都采用了SI单位制，而美国仍主要使用U. S. 单位（虽然美国正在向扩大使用SI单位制过渡）。为了满足不同使用者的要求，《手册》作了兼可使用两种单位制的安排。本版中部分图表取自前几版，并进行了修订，但未重新绘制，因为这样并不切合实际。新增的图表一般使用SI单位制，只在某些情况下，兼用两种单位制。本版所有图表均附有换算系数，以便于两种单位制之间的换算。正文中出现的数值均使用SI和U. S. 两种单位，许多经验公式中出现的因次常量也是如此。笔者相信，《手册》对两种单位制的使用者一般都是适用的。

许多人士对本版《手册》的编纂给予了大力支持。要特别感谢Wanda S. Dekat, Georgea L. de Media和Guy L. Green等几位工程领域的前辈完成了繁重的索引编制工作。Jill A. Schoeling和Ruth R. Sleeper承担了本版《手册》的打字和秘书工作。

Raymond Genereaux是第六篇“流体运输和贮存”的分篇主编，也是《手册》先后六个版本全部编纂工作的唯一参加者。谨此对他长期坚持不懈地致力于《手册》的编纂工作和所作出的贡献深表感谢！

Bob Perry对《手册》的再版并保持《手册》优秀质量的传统倾注了全部精力，但在本版《手册》的编纂期间不幸去世，这是我们莫大的损失。他永远值得我们怀念。

Frank L. Evans, Jr. 和Theodore Vermeulen是《手册》的分篇主编，对《手册》的编纂做出了巨大的贡献。对他们的去世，我们一并表示哀悼。

DON W. GREEN

总 目 录

上 卷

单位换算因子和各种数据表	1-1
数学	2-1
物理和化学数据	3-1
反应动力学, 反应器设计, 热力学	4-1
流体与颗粒力学	5-1
流体的输送和贮存	6-1
粉粒体的输送及固体和液体的包装	7-1
粉碎与团聚	8-1
能的利用、转化与储存	9-1
传热	10-1
传热设备	11-1
湿度测定法, 蒸发冷却, 致冷及深冷过程	12-1

下 卷

蒸馏	13-1
传质与气体吸收	14-1
液液萃取	15-1
吸附和离子交换	16-1
新的分离过程	17-1
液-气系统	18-1
液-固系统	19-1
固体干燥和气固系统	20-1
固-固体系和液液体系	21-1
过程控制	22-1
结构材料	23-1
过程机器的传动	24-1
过程经济	25-1
废物管理	26-1
生化工程	27-1
索引	1

第15篇 液液萃取

作者:

Lanny A. Robbins

译者:

李以圭 审校

费维扬 翻译

第15篇 目 录

15.1 引言	15-4	15.3.2 错流理论级	15-24
15.1.1 液-液萃取的用途	15-4	15.3.3 逆流理论级	15-24
15.1.2 定义	15-6	一、直角三角形方法	15-25
15.2 相平衡	15-8	例 2	15-25
15.2.1 分配系数	15-8	二、简捷方法	15-25
15.2.2 相图	15-8	例 3	15-27
15.2.3 液-液平衡的热力学基础	15-10	例 4	15-29
例 1	15-11	15.3.4 逆流传质单元计算	15-30
15.2.4 氢键相互作用	15-11	例 5	15-31
15.2.5 实验平衡数据	15-13	15.3.5 级效率和理论级高或传质单 元高	15-31
15.2.6 合乎需要的溶剂性质	15-22	15.3.6 复合萃取的级	15-32
15.3 计算方法	15-24	15.3.7 逆流的液-液热传递	15-34
15.3.1 单级	15-24		

符号表

符号	定 义	符号	定 义
a	塔单位体积中的传质表面积	U_0	总传热系数
A^0	溶质的活度	W	洗涤相或流的重量(或质量流速)
A_1	塔的横截面积	W'	洗涤溶剂本身的重量(或质量流速)
C	热容	x	原料(萃余)相中溶质的重量分数
E	萃取液的重量(或质量流速)	x^0	原料(萃余)相中溶质的摩尔分数
E'	萃取液中萃取溶剂本身的重量(或质量流速)	X	原料(萃余)相中溶质重量与原料溶剂重量之比
e	萃取因子(平衡线斜率/操作线斜率)	y	萃取相中溶质的重量分数
F	原料液的重量(或质量流速)	y'	萃取相中溶质的摩尔分数
F'	原料液中原料溶剂本身的重量(或质量流速)	Y	萃取液中溶质重量与萃取溶剂重量之比
HETS	理论级当量高度	Z	溶质的重量分数
H_0	萃取相的分传质单元高度	希 腊 符 号	
H_{0r}	以萃残液浓度总推动力表示的传质单元高度	α	分离系数(选择性)
H_r	萃余相的分传质单元高度	γ	溶质的活度系数
h	传质系数	脚 注	
K	用重量分数表示的分配系数	1, 2, 等	离开第1、2级等的物料流
K^0	用摩尔分数表示的分配系数	e	萃取相或萃取液流
K'	用Bancroft坐标(重量比)表示的分配系数	f	原料相或原料液流
m	在Bancroft坐标中平衡线的斜率	r	萃余相或萃残液流
N	理论(平衡)级数	s	萃取溶剂相或流
N_{0h}	基于热相的传热单元数	m	混合
N_{0r}	用萃残液浓度总推动力表示的传质单元数	Δ	Delta混合物
R	萃残液的重量(或质量流速)	上 标	
R'	萃残液中原料溶剂本身的重量(或质量流速)	A	情况A
S	萃取溶剂流的重量(或质量流速)	B	情况B
S'	萃取溶剂本身的重量(或质量流速)	C	情况C
t	冷相(萃取相)的温度		
T	热相(萃余相)的温度		

一般参考文献

Foust, Wenzel, Clump, Maus, and Anderson, *Principles of Unit Operations*, 2d ed., Wiley, New York, 1980. Hanson, *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, Pergamon, New York, 1971. Schweitzer, *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1979. Sorenson and Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1979. Treybal, *Liquid Extraction*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1963. Treybal, *Mass-Transfer Operations*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1980. Wisniak and Tamir, *Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction: A Literature Source Book*, part A, Elsevier, Amsterdam, 1981.

15.1 引言

液-液萃取是利用溶液中各组份在两个互不相溶的液相中分配性质的不同来实现分离的一种过程。也可以把这种过程简称为**液体萃取或溶剂萃取**。然而，后一术语可能引起误解，因为它也可用于从固体中浸取可溶物质。

由于液-液萃取涉及从一种液相向另一种互不相溶的液相传质，因而它可以通过许多不同的途径来完成。最简单的例子是将二元混合物中的一种组分传递到另一互不相溶的液相中。例如，将一种杂质从废水萃入有机溶剂。这和汽提或吸收等相际传质过程相似。可以在料液中加入“盐析”剂或在萃取溶剂中加入“络合”剂来强化溶质的传递，或者，在一些情况下也可以利用化学反应来促进传递过程。例如，用苛性碱水溶液从碳氢化合物物流中脱除酚。可以用一种更为复杂的液-液复合萃取的概念来使两种溶质得到完全的分。第一种萃取溶剂用于从混合物中萃取某种溶质（与蒸馏中的提馏相似），而另一洗涤溶剂则用于除去萃取液中的第二种溶质（与蒸馏中的精馏相似）。

15.1.1 液-液萃取的用途

液-液萃取主要用于蒸馏无法应用或成本太高的场合。当两组分的相对挥发度降低到1.0—1.2时，液-液萃取可能比蒸馏更为实用。同样，当溶质和水的相对挥发度小于4时，对于从废水中除去所溶解的杂质，液-液萃取比蒸馏或汽提更为经济。在Robbins[*Chem. Eng. Prog.*, 76 (10), 58 (1980)]讨论的一个实例中，在生化处理前废水解毒预处理时，液-液萃取比活性炭或树脂吸附过程更为经济。

在另一些情况下，被分离的组分可能是热敏性的（如抗菌素），或较不挥发的（如矿物盐类）。此时，液-液萃取可能是最经济有效的分离过程。然而，在考虑液-液萃取之前，通常应对采用蒸馏的可能性进行仔细的评价。萃取过程通常需要：(1)液-液萃取，(2)溶剂回收，(3)从萃残液中脱除溶剂。

几种经济有效的液-液萃取过程举例如下：Brown[*Chem. Eng. Prog.*, 59(10), 65 (1963)]介绍的利用二乙醚或醋酸乙酯从水中回收醋酸（图15-1）；Lauer, Littlewood和Butter[*Iron Steel. Eng.* 46(5), 99 (1969)]介绍的利用醋酸丁酯从水中回收酚；Wurm[*Glückauf*, 12, 517 (1968)]介绍的用异丙醚从水中回收酚，或者Scheibel[*Liquid-Liquid Extraction* in Perry & Weissburg(eds.) *Separation and Purification*, 3d ed., Wiley, New York, 1978, Chap. 3]介绍的用甲基异丁基酮从水中回收酚。溶剂是用蒸馏方法回收的，萃残液用汽提法脱除溶剂。在一些情况下，萃取溶剂可能比溶质具有更高的沸点，此时可以降低能耗。但是，重组分在循环溶剂中的积累可能带来其他的问题。

Grote[*Chem. Eng. Prog.*, 54(8), 43(1958)]描述的用于芳烃和脂肪烃分离的Udex过程（图15-2）是一种经济有效的液-液复合萃取过程。在此过程中，二甘醇或三甘醇等萃取溶剂是通过水蒸汽蒸馏回收的。萃残液和萃取液是用水萃取来脱除溶剂的。Symoniak, Ganju和Uidueira[*Hydro-Carbon Process.*, 139(Sept. 1981)]介绍了进一步改进的工艺过程。该过程利用四甘醇作萃取溶剂，并用轻脂肪烃和苯的混合物作主要萃取器的洗涤溶剂。

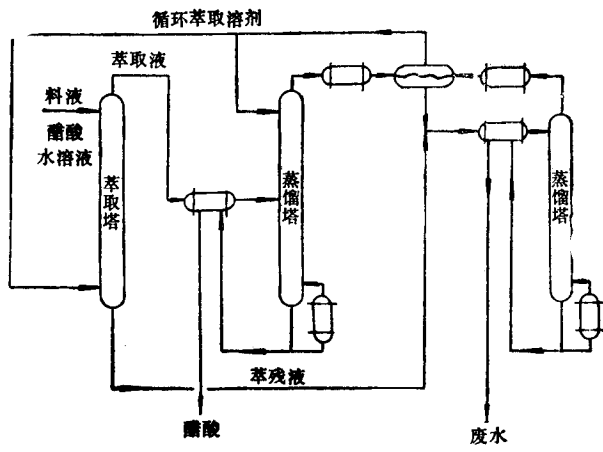


图 15-1 用溶剂从水中萃取醋酸

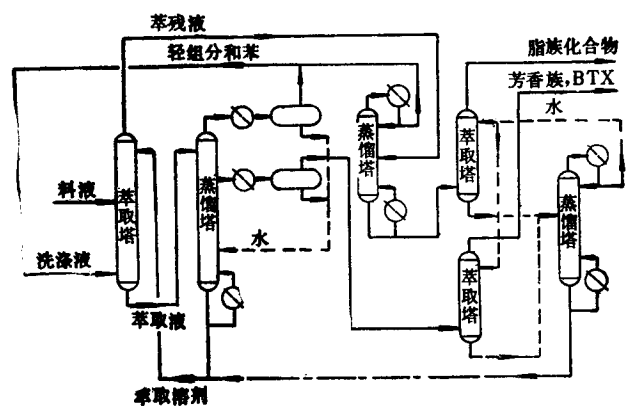


图 15-2 Udex过程

水蒸汽蒸馏的冷凝水用来从萃残液和萃取液中萃取残留的溶剂，因而，可以省略用于循环溶剂脱水的蒸馏过程。用过滤方法从循环萃取溶剂中除去固体，而用固体吸附床除去酸和重组分。与此类似的其他过程还有采用环丁矾和N-甲基吡咯烷酮作为萃取溶剂的。

另一种经济有效的液-液萃取过程是从矿石浸出液中回收铀（图15-3）。在此情况下，通过液-液萃取用反萃液回收煤油中的磷酸酯。由于溶剂在水中的溶解度极低，实际上不需要从萃残液中脱除溶剂。绝大部分的溶剂损失是由于在水中夹带溶剂的微小液滴而造成。液-液萃取过程的经济实用性在很大程度上取决于溶剂选择、溶剂回收和萃残液脱除溶剂的过程。在考虑了这些问题以后，才能适当地考虑萃取设备的选择、设计或组合等问题。

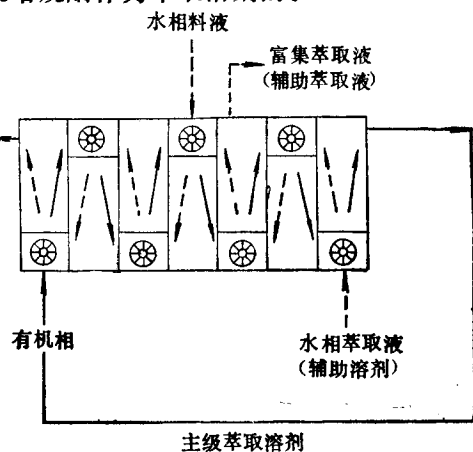


图 15-3 铀的液-液萃取

15.1.2 定 义

液-液萃取过程的原料液是包含被分离组分的溶液。原料液中的主要组分可以称为原料溶剂。溶液中含量少组分通常称为溶质。萃取溶剂或简称溶剂是一种用于从原料液中萃取一种或多种溶质的不互溶的液体。离开液-液萃取器的萃取溶剂相称为萃取液。与第二相接触后原料液所剩余的液相称为萃残液。洗涤溶剂是一种加入到液-液复合萃取过程中，用以洗涤或提高萃取相中溶质纯度的液体。

一个理论级（或平衡级）是先使两种互不相溶的液体充分混合并达到平衡浓度，再将两相分离成清晰的两层的设备或设备组合。错流萃取（图15-4）是使从一个萃取级流出的萃残液 R 在下一级中与新鲜的补充溶剂 S 接触的级联或级的组合。

逆流萃取（图15-5）是一种使萃取溶剂从远离加料端处加入，并使两相逆流通过各级的萃取方法。其目的在于使一种或多种组分从原料液 F 传递到萃取液 E 中。采用逐级接触设备时，一相以液滴群的形式悬浮在另一相中，使两相混合，但两相在离开每一级之前又得到分离。采用微分接触设备时，将一相分散成液滴群，并使它与另一相以逆流的方式互相接触并通过萃取器。然后，使分散相在设备的一端得到凝聚，再排出设备。

复合萃取（图15-6）是一种几乎可以把一种溶质与另一种溶质完全分离的复杂的液-液萃取方法。两种互不相溶的液体逆流通过接触器，而溶质在接近接触器中部处加入。适当地选择两种互不相溶的液体的流比，使一相优先将一种组分转移到接触器的一端，而另一相将第二种组分转移到接触器的另一端。也可以用另一种方法来说明复合萃取的操作。第一种溶剂 S 从原料液 F 中优先萃取第一种溶质，而洗涤溶剂 W 从萃取液中洗涤去除不需要的第二种溶质。第二种溶质随萃残液流出接触器。

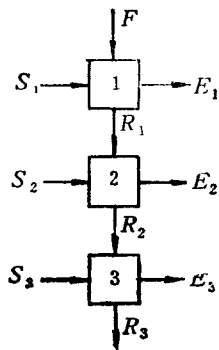


图 15-4 错流萃取

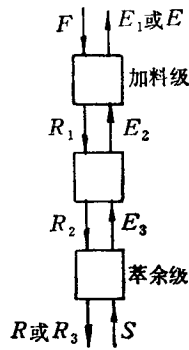


图 15-5 逆流萃取

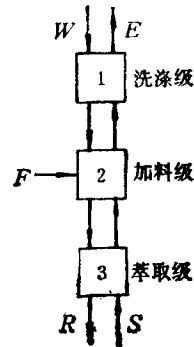


图 15-6 液-液复合萃取

离解萃取 是一种利用化学反应促进溶质从一种液相传递到另一相的过程。用氢氧化钠溶液从碳氢化合物中萃取酚、酸或硫醇，是离解萃取的一个例子。在苯酚钠中添加酸能促进反方向的传递过程，使酚盐变回到能被萃入有机溶剂的游离酚。与此相似，可以用强酸使伯胺、仲胺和叔胺质子化，并把它们转入水溶液中，如氢氯酸合胺盐。反之，加入强碱就可以使胺盐返回到能被萃入溶剂的游离碱状态。这种过程在药物生产中是十分常见的。

复合离解萃取是利用离解常数的不同来分离各组分的。它包含化学反应和复合萃取流程

两者。Colby曾对复合离解萃取作过介绍(Hanson 编, *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, Pergamon, New York, 1971, 第四章)。

15.2 相 平 衡

用液-液萃取方法来分离各组分主要取决于这些组分在两个液相中的热力学平衡分配关系。这些分配关系的知识对于选择萃取过程溶剂与料液的比例或估计过程设备中达到的传质速率或理论级效率都是十分重要的。由于利用两个互不相溶的液相，因而热力学平衡涉及值得重视的非理想性溶液的评价。在最简单的情况下，加料溶剂 F 中含有一种被传递到萃取溶剂 S 的溶质。

15.2.1 分配系数

在平衡状态下，萃取相中溶质的重量分数 y 除以萃余相中溶质的重量分数 x 称为分配系数 K (15-1式)

$$K = y/x \quad (15-1)$$

在热力学上，分配系数 K° 是用摩尔分数 y° 和 x° 推导出来的 (15-2式)

$$K^\circ = y^\circ/x^\circ \quad (15-2)$$

对于简捷计算，最好使用 Bancroft [*Phys. Rev.*, 3, 120 (1985)] 坐标的分配系数 K' ，也就是用萃取相中溶质与萃取溶剂的重量比 Y 和萃余相中溶质对原料溶剂的重量比 X 来表示 (方程15-3)

$$K' = Y/X \quad (15-3)$$

在简捷计算中也应用 Bancroft [重量比] 坐标中的平衡线斜率 m [方程15-4]

$$m = dY/dX \quad (15-4)$$

在低浓下，平衡线是直线，因此 K' 与 m 相等。

K' 值是用于确定萃取过程中萃取剂与原料溶剂最小比值的主要参数之一。例如，如果分配系数 K' 等于4，从1kg原料溶剂流中除去所有的溶质需要0.25kg或更多的萃取溶剂流。

两组分 b 与 c 的分离系数或选择性 α 可以用两个分配系数之比值来描述 [方程15-5]

$$\alpha(b/c) = K_b^\circ/K_c^\circ = K_b/K_c = K_b'/K_c' \quad (15-5)$$

这与蒸馏中的相对挥发度相似。

15.2.2 相 图

三元相平衡数据可以用表15-1和15-2的方式列出，或者用图15-7 a 和 b 所示的等边三角形相图来表示。水-醋酸-甲基异丁基酮 (MIBK) 三组分是第一类体系，仅形成一对二元互不相溶的液相。乙苯-苯乙烯-乙二醇三组分是第二类体系，存在两对二元互不相溶的液相。

许多互不相溶的液体体系存在一个临界会溶温度。当温度高于此值时，此体系不再分成两个液相。从图15-8可以看出，当温度提高到溶质和萃取溶剂二元体系的临界温度 T_{AS} 以上时，此体系就变为完全互溶。在个别情况下，体系也可能具有使各组分完全互溶的下临界会溶温度。甲基异丁基酮-水二元体系就是一例。通常，压力变化对液-液平衡的影响可以忽略。

对于三元体系理论级数的图解计算，直角三角形相图比等边三角形相图更便于应用。可以将三元平衡数据标绘在一般的直角坐标纸上，溶质的重量分数为横坐标，萃取溶剂的重量

表 15-1 水-醋酸-甲基异丁基酮, 25℃

萃液中的重量百分数			X	萃取液中的重量百分数			Y
水	醋酸	MIBK		水	醋酸	MIBK	
98.45	0	1.55	0	2.12	0	97.88	0
95.46	2.85	1.7	0.0299	2.80	1.87	95.33	0.0196
85.8	11.7	2.5	0.1364	5.4	8.9	85.7	0.1039
75.7	20.5	3.8	0.2708	9.2	17.3	73.5	0.2354
67.8	26.2	6.0	0.3864	14.5	24.6	60.9	0.4039
55.0	32.8	12.2	0.5964	22.0	30.8	47.2	0.6525
42.9	34.6	22.5	0.8065	31.0	33.6	35.4	0.9492

① 引自Sherwood, Evans和Longcor[*Ind. Eng. Chem.*, 31, 599(1939)]。

表 15-2 乙苯-苯乙烯-乙二醇, 25℃

萃液中的重量百分数			X	萃取液中的重量百分数			Y
乙苯	苯乙烯	乙二醇		乙苯	苯乙烯	乙二醇	
90.56	8.63	0.81	0.0953	9.85	1.64	88.51	0.0185
80.40	18.67	0.93	0.2322	9.31	3.49	87.20	0.0400
70.49	28.51	1.00	0.4045	8.72	5.48	85.80	0.0639
60.93	37.98	1.09	0.6233	8.07	7.45	84.48	0.0882
53.55	45.25	1.20	0.8450	7.35	9.25	83.40	0.1109
52.96	45.84	1.20	0.8656	7.31	9.49	83.20	0.1141
43.29	55.32	1.39	1.2779	6.30	12.00	81.70	0.1469
41.51	57.09	1.40	1.3753	6.06	12.54	81.40	0.1541

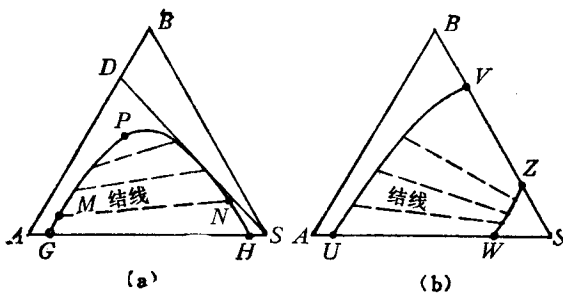
① 引自Boobar等[*Ind. Eng. Chem.* 43, 2922(1951)]。

图 15-7 等边三角形相图

(a)第一类 (b)第二类

A=原料溶剂, B=溶质, S=萃取溶剂, P=露点

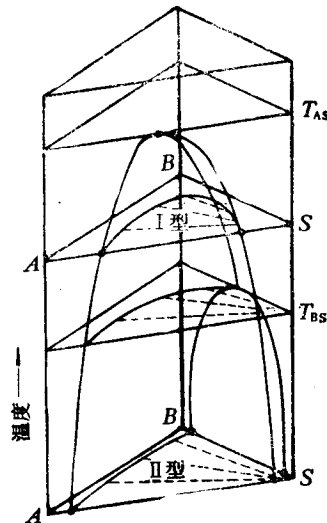


图 15-8 温度对三元液-液平衡的影响

A=原料溶剂, B=溶质, S=萃取溶剂

分数为纵坐标。当溶质浓度较低时，横坐标可以扩展。

对于McCabe-Thiele型图解计算或简捷计算方法，可以在一般的直角坐标纸上使用Bancroft（重量比）浓度。Hand[*J. Phys. Chem.*, 34, 1961(1930)]指出，整个三元体系可以在对数-对数坐标纸上用Bancroft（重量比）浓度标绘，而且平衡线常常能用三个直线段来关联（图15-9和表15-3）。正如Treybal, Weber和Daley[*Ind. Eng. Chem.*, 38, 817 (1946)]所示，第一类体系的褶点组成能够很容易地用Hand的标绘方法来确定。当数据缺乏时，这类标绘对外推和内插都是有效的。

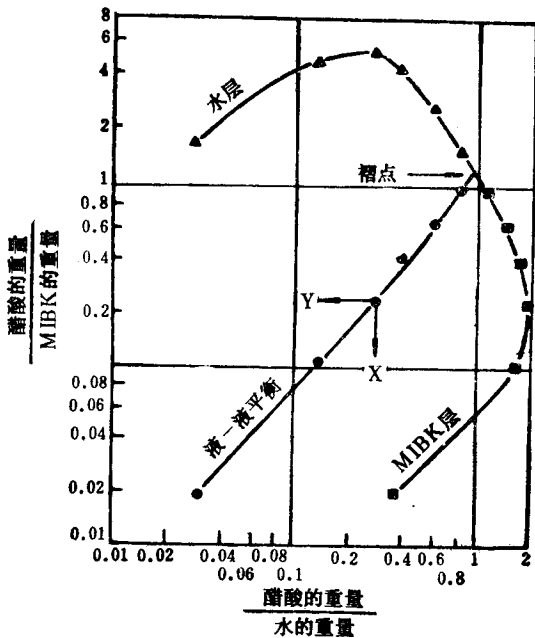


图 15-9 用于水-醋酸-甲基异丁基酮的Hand型三元相图

计算。

$$\text{指数} = \frac{\log(0.6525/0.2354)}{\log(0.5964/0.2708)} = 1.29;$$

$$\text{常数} = 0.6525 / (0.5964)^{1.29} = 1.27;$$

$$Y(\text{计算值}) = 1.27(X)^{1.29} \quad (X > 0.25)$$

$$\text{指数} = \frac{\log(0.1039/0.0196)}{\log(0.1364/0.0299)} = 1.10;$$

$$\text{常数} = 0.1039 / (0.1364)^{1.10} = 0.930;$$

$$Y(\text{计算值}) = 0.930(X)^{1.10}$$

$$(0.25 > X > 0.03)$$

$$Y(\text{计算值}) = K'X = (0.0196/0.0299)X = 0.656X \quad (X < 0.03)$$

包含四个或更多组分的多元体系难以用图解方法表示。然而，常常用萃取具有最小分配系数 K' 的组分来进行过程设计计算并当作三元体系来处理。从萃残液中萃取具有较高分配系数 K' 的组分将比设计所选择的溶质更为完全。或者，可以用计标机来减少冗长的多组分多级

表 15-3 用于水-醋酸-MIBK体系的液-液平衡数据关联

X	Y(观察值)	Y(计算值)	X	Y(观察值)	Y(计算值)
0.0299	0.0196	0.0196	0.3864	0.4039	0.3725
0.1364	0.1039	0.1039	0.5964	0.6525	0.6520
0.2708	0.2354	0.2355	0.8065	0.9492	0.9623

15.2.3 液-液平衡的热力学基础

如醋酸-水-甲基异丁基酮之类的三元液-液体系中，所有三种组分都存在于两个液相之

中。根据方程(15-6)中的定义达平衡时,任一组分的活度 A° 在两相中都是相同的

$$A_i^\circ = \gamma_r X^\circ = A_i^\circ = \gamma_e y^\circ \quad (15-6)$$

式中: A° = 溶质的活度

γ = 溶液的活度系数

r = 萃余相

e = 萃取相

因而,用摩尔分数表示的分配系数 K° 等于两相中活度系数的比值(方程15-7)。

$$K^\circ = y^\circ / X^\circ = \gamma_r / \gamma_e \quad (15-7)$$

活度系数 γ 定义为某一组分的逸出趋势。它表示与汽-液平衡的Raoult定律的偏差。(亦可参看此手册第七篇或Null的“*Phase Equilibrium in Process Design*”, Wiley-Interscience, 1970)。

Gmehling 和 Onken (*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1979) 报道了大量的汽-液平衡数据以及得到的活度系数的相互关系。这可用于预测液-液平衡分配系数,如例1所示。

例1 试估算用氯仿从水中萃取低浓丙酮时用重量分数表示的分配系数 K 。在此例中丙酮是溶质,水是原料溶剂,而氯仿是萃取溶剂。

Gmehling和Onken(如上所援引)给出了25°C下丙酮在无限稀释水溶液中的活度系数为6.74,这取决于与哪一套汽-液平衡数据相关联。根据方程15-1和15-7,溶质无限稀释时的分配系数可以用以下方法计算:

$$K = \frac{\gamma_r}{\gamma_e} \cdot \frac{\text{原料溶剂的分子量}}{\text{萃取溶剂的分子量}}$$

$$= \frac{6.74}{0.30} \cdot \frac{18}{119.4} = 3.4$$

Sorenson 和 Arlt (*Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1979) 报道了几套丙酮-水-氯仿体系的液-液平衡数据,但是所报道的25°C下的最低溶质浓度分别为水层中3% (重量) 的丙酮和氯仿层中9% (重量) 的丙酮。由此求得分配系数 K 为3.0。

此例清楚地说明,由于在萃取液层中对Raoult定律的负偏差从而获得了良好的分配特性。在氯仿层中丙酮的活度系数小于1。然而,另一个问题是由于丙酮和氯仿形成一个具有最高沸点的共沸组成,因而不能在大气压下用蒸馏方法将它们完全分离。

根据Treybal, Weber和Deley [*Ind. Eng. Chem.*, 38, 817 (1946)] 报道,可以利用沸点更高的溶剂,如1,1,2-三氯乙烷。它仍使丙酮对Raoult定律产生负偏差(在2% (摩尔) 丙酮

时, $\gamma_c=0.732$), 但是不形成具有最高沸点的共沸物。

通常认为, 溶液中一种溶质的活度系数大于1.0是对Raoult定律的正偏差, 这就是说, 该溶质的逸出趋势比用Raoult定律预测的结果更高。同样地, 认为活度系数小于1是对Raoult定律的负偏差, 其逸出趋势比用理想溶液行为所预测的结果低。这样, “正”和“负”是指活度系数对数值的符号。

15.2.4 氢键相互作用

溶液对Raoult定律的偏离归因于诸如分子尺寸和形状等许多特性, 但是最强的偏离看来是由于氢键和电子的给予体-接受体相互作用所引起的。Robbins[*Chem. Eng. Prog.*, 76(10), 58(1980)]发表了一个这些相互作用的表格, 表15-4。此表为液-液萃取、萃取精馏、共沸精馏或甚至溶剂结晶等提供了一个溶剂选择的定性准则。对所有这些分离过程来讲, 液相中的活度系数都是共通的。

在例1中, 溶质丙酮包含一个酮羰基, 它是氢的接受体, 也就是表15-4中的第5类。用氯仿溶剂将丙酮从水中萃取出来。氯仿含有氢的给予体, 即第4类溶剂。在表15-4中指出,

表 15-4 基于900个二元体系的有机基团相互作用^①

溶质类别	溶剂类别											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H给予基团												
1 酚	0	0	-	0	-	-	-	-	-	-	+	+
2 酸, 硫羰	0	0	-	0	-	-	0	0	0	0	+	+
3 醇, 水	-	-	0	+	+	0	-	-	+	+	+	+
4 多卤代烷烃上的活泼H	0	0	+	0	-	-	-	-	-	-	0	+
H接受基团												
5 酮, 在N上没有H的酰胺, 砒, 三烷基磷化氧	-	-	+	-	0	+	+	+	+	+	+	+
6 叔胺	-	-	0	-	+	0	+	+	0	+	0	0
7 仲胺	-	0	-	-	+	+	0	0	0	0	0	+
8 伯胺, 氨, 在N上有两个H的酰胺	-	0	-	-	+	+	0	0	+	+	+	+
9 醚, 氧化物, 亚砒	-	0	+	-	+	0	0	+	0	+	0	+
10 酯, 醛, 碳酸盐, 磷酸盐, 硝酸盐, 亚硝酸盐、腈、分子内键, 例如邻-硝基苯酚	-	0	+	-	+	+	0	+	+	0	+	+
11 芳烃, 烯烃, 卤代芳烃、无活泼H的多卤代烷烃、一卤代烷烃	+	+	+	0	+	0	0	+	0	+	0	0
无H键基团												
12 烷烃, 二硫化碳	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	0	0

^① 引自Robbins, *Chem. Eng. Prog.*, 76(10), 58-61(1980)。

第4类溶剂和第5类溶剂相互作用显示对Raoult定律的负偏差。

负偏差降低溶质在溶剂中的活度，这样提高液-液分配系数，但也会生成最高沸点共沸场。在表15-4中列出的其他溶剂类别中，第1和第2类，即酚和酸也能降低酮的逸出趋势。

其他酮类（即第5类溶剂），显示与丙酮（即第5类溶质）相容的性质，并给出接近于1的活度系数，即对Raoult定律的偏差近于零，且不生成共沸场。第6类到第12类溶剂对丙酮提供一种排斥的环境，这导致逸出趋势的增加，即其活度系数大于1并趋于生成最低沸点共沸物。Martin指出[*Hydrocarbon Process.*, 241 (November 1975)]，每当由于正偏差而获得的活度系数大于7.4时，就会发生相的分离，即生成两个液相。

在表15-4中，大多数的类别是毋须解释的，但是有一些可加以补充说明。第4类包括卤代溶剂，它们具有Ewell、Harrison和Berg[*Ind. Eng. Chem.*, 36, 871 (1944)]所描述的高度活泼的氢。有一些在同一个碳原子上具有一个氢原子和两个或三个卤素原子的分子，如二氯甲烷，氯仿，1,1-二氯乙烷和1,1,2,2-四氯乙烷等。第4类也包括一些在一个碳原子上具有一个氢原子和一个卤素原子而在相邻的碳原子上具有一个或多个卤素原子的分子，例如1,2-二氯乙烷和1,1,2-三氯乙烷等。很明显，卤素间在分子内的相互作用使氢原子具有较高的活性。

单卤代烷烃如氯甲烷和氯乙烷属于第2类。属于该类的还有无活泼氢的多卤代烷烃和烯烃，如四氯化碳和全氯乙烯。氯苯也属于第2类，因为它的分子中在同一碳原子上没有同时连接卤素原子和氢原子。

芳烃的分子内键是另一种非常有趣的相互作用，它具有与第10类酯类非常相似的性能。这样的例子包括邻硝基酚和邻羟基苯醛（水杨醛）。在氢给予基团（酚）和氢接受基团（硝基或醛基）之间的分子内氢键强得使生成的分子与脂相似。结果之一是它在热水中的溶解度低。与此相反，其对位衍生物在热水中是极易溶解的。

表15-4定性地指出了各类分子之间的相互作用，但是并未给出每一类中的定量差别。Taft等[*J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4801 (1969)]对氢的接受体的强度作了定量的描述。Reid, Prausnitz和Sherwood（气体和液体的性质，3d, ed., McGraw-Hill, New York, 1977）对用UNIFAC方法Perotti, Deal和Derr[*Ind. Eng. Chem.*, 51, 95 (1959)]方法和基团分析法(ASOG)来定量地预测溶液的活度系数作了综述。Leo, Hansch和Elkins[*Chem. Rev.*, 71(6), 525 (1971)]也提供了预测溶质在水和许多溶剂之间分配系数的办法。Magnussen, Rasmussen和Fredenslund[*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20(2), 331 (1981)]也发表了专门用于预测液-液平衡的UNIFAC参数表。

15.2.5 实验平衡数据

现在已经有几种大量液-液体系实验平衡数据的选集。Sorenson和Arlt (*Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1979)报道了几套用活度系数方程关联的数据。

Wisniak和Tamir (*Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction: A Literature Source Book*, Elsevier, Amsterdam, 1980)列举了许多参考资料。Leo, Hansch和Elkins[*Chem. Rev.*, 71(6) 525 (1971)]列出了大量溶质在水和溶剂之间的分配系数值。表15-5选择性地列出了一些分配系数。