

水 - 甲硫醇 - 二甲硫醚三元体系的气液平衡模拟

白芳^{1,2}, 吴简保², 黄瀚翊³, 韩庆文^{1*}

¹湖北三峡实验室, 湖北 宜昌

²中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京

³太原理工大学化工学院, 山西 太原

收稿日期: 2025年2月22日; 录用日期: 2025年3月18日; 发布日期: 2025年3月25日

摘要

本文聚焦于水 - 甲硫醇 - 二甲硫醚三元体系的气液平衡开展模拟研究。鉴于该体系存在三元共沸特性, 致使在甲硫醇钠生产进程中, 塔顶难以获取合格的甲硫醇产品, 从而对下游二甲基亚砷产品的纯度产生负面影响。为妥善解决此问题, 本研究借助Material Studio和Gaussian 09W软件, 构建了水、甲硫醇以及二甲硫醚的分子模型, 并对其进行结构优化, 同时完成COSMO文件的计算。通过运用COSMO-RS方法, 对该三元体系在不同温度条件下的相互作用力以及超额焓的变化态势予以预测。研究结果表明, 在不同温度区间, 体系的超额焓呈现出显著差异, 且范德华力在超额焓的贡献中占据主导地位。此外, 本文运用Aspen软件针对该体系的二元相图展开模拟分析, 结果显示NRTL方程对该体系具备良好的模拟效果。本研究成果为该体系的分离回收提供了坚实的理论支撑, 有助于提升二甲基亚砷的纯度, 进而有力推动其在电子等新兴市场领域的广泛应用。

关键词

水, 甲硫醇, 二甲硫醚, 气液平衡, COSMO-RS, NRTL方程

Simulation of Vapor-Liquid Equilibrium for the Water-Methyl Mercaptan-Dimethyl Sulfide Ternary System

Fang Bai^{1,2}, Jianyu Wu², Hanyi Huang³, Qingwen Han^{1*}

¹Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang Hubei

²Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, CAS, Beijing

³College of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan Shanxi

*通讯作者。

文章引用: 白芳, 吴简保, 黄瀚翊, 韩庆文. 水-甲硫醇-二甲硫醚三元体系的气液平衡模拟[J]. 材料科学, 2025, 15(3): 516-528. DOI: 10.12677/ms.2025.153057

Received: Feb. 22nd, 2025; accepted: Mar. 18th, 2025; published: Mar. 25th, 2025

Abstract

This paper investigates the vapor-liquid equilibrium (VLE) of the water-methyl mercaptan (MME)-dimethyl sulfide (DMS) ternary system through simulation. The presence of an azeotrope in this system leads to the inability to obtain pure methyl mercaptan at the top of the distillation column during the production of methyl mercaptan sodium, which in turn affects the purity of downstream dimethyl sulfoxide (DMSO) products. To address this issue, molecular models of water, MME, and DMS were established using Material Studio and Gaussian 09W software. The structures were optimized, and COSMO files were generated. The COSMO-RS method was employed to predict the interactions and excess enthalpy of the ternary system at different temperatures. The results showed that the excess enthalpy of the system varies with temperature, and van der Waals forces are the primary contributors to the excess enthalpy, followed by electrostatic and hydrogen bonding forces. Additionally, Aspen software was used to simulate the binary phase diagrams of the system, revealing that the NRTL equation provides good simulation results for this system. This study provides a theoretical basis for the separation and recovery of the system, which is beneficial for improving the purity of DMSO and promoting its application in emerging markets such as electronics.

Keywords

Water, Methyl Mercaptan, Dimethyl Sulfide, Vapor-Liquid Equilibrium, COSMO-RS, NRTL Equation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二甲基亚砜(DMSO)属于含硫有机化合物, 分子式为 C_2H_6OS 。在常温条件下, 它呈现为无色无臭的透明液体, 兼具吸湿性与可燃性。DMSO 具有高极性、高沸点、热稳定性良好、非质子特性, 且能与水混溶, 可溶解于乙醇、丙醇、苯以及氯仿等大多数有机物中, 因而被誉为“万能溶剂”。

二甲基亚砜的应用极为广泛, 可作为碳纤维溶剂、医药中间体、芳烃抽提剂、电子清洗剂、染料溶剂、农药原料以及剥离防锈剂等。近年来, DMSO 的下游应用领域不断拓展, 已成为军工、航天和卫星制造业中不可或缺的产品。

二甲基硫醚是生产二甲基亚砜的主要原料。由于合成二甲基硫醚所采用的原料路线以及二甲基硫醚氧化过程中使用的氧化剂不同, 使得二甲基亚砜存在多种生产方法。本文主要探讨以二甲基硫醚为原料, 通过二氧化氮氧化法合成二甲基亚砜的工艺。其中, 二甲基硫醚, 又名甲硫醚或二甲硫, 是一种具有特殊臭味的无色透明液体, 先合成二甲基硫醚, 再经氧化反应制备二甲基亚砜。目前, 工业上生产二甲基亚砜的方法包括硝酸法、双氧水法、臭氧法和二氧化氮法等。硝酸法存在设备腐蚀严重的问题, 且在中和硝酸时需消耗大量的碱; 双氧水法成本过高, 不适用于大规模工业生产; 臭氧氧化法的转化率较低; 而二氧化氮法是较为先进的生产方法, 当前各工业化生产装置普遍采用该法。氧化反应存在液相氧化和气相氧化两种工艺。气相氧化对操作条件要求苛刻, 否则容易引发爆炸, 因此目前工业生产多采用液相

氧化法。

在甲硫醇钠生产系统中,由于二甲硫醚(DMS)、甲硫醇(MME)与水之间存在三元共沸现象,导致塔顶的甲硫醇产品会夹带部分二甲硫醚和水[1],难以获得合格的甲硫醇产品。同时,下游的甲硫醇钠产品也会因二甲硫醚的存在而发黄,进而影响二甲基亚砷产品的纯度。为使生产的二甲基亚砷能够快速进入钙钛矿电池、电子等新兴市场,需将其纯度进一步提升至电子级。因此,高效分离甲硫醇钠生产环节中的二甲硫醚/甲硫醇/水三元共沸物,成为亟待解决的重要问题之一。根据手册资料,水、甲硫醇、二甲硫醚的正常沸点分别为 100℃、6℃以及 38℃ [2],尽管三组分沸点差异较大,但它们能够形成共沸溶液[3]。对于该体系的分离回收,首先考虑采用精馏方法[4]。精馏是化工领域常用的分离方法,具有操作灵活、工艺简单、原料液用量少等优点,适用于二元混合物的分离[5][6],因此该体系的汽液平衡数据是过程设计与计算的关键[7]。然而,关于水-甲硫醇-二甲硫醚三元体系的汽液平衡数据,无论是二元数据还是三元数据,在文献中均较为匮乏,其具体数据和化学性能仍有待进一步系统研究。

鉴于上述情况,本文借助 Material Studio 软件初步构建了三者的模拟模型,进行结构优化和 COSMO 文件运算,并将该三元体系拆分为多个二元体系,运用拟合软件绘制二元相图,以此分析三者之间的相互作用力,并计算模拟三元体系的 VLE/LLE (汽液平衡/液液平衡)数据,进而得出分析结论。最后,本文对水-甲硫醇-二甲硫醚三元体系的分离和回收提出建议,并对其未来发展进行展望。

2. 实验部分

2.1. 实验模拟软件

实验中将使用以下模拟软件: Material Studio、GAUSSIAN 09W、COSMO、COSMO-RS 和 Aspen。首先,利用 Material Studio 这一分子模拟软件,提供一个全面且功能强大的模拟环境,用于构建、展示和分析 H₂O、MME、DMS 分子模型,便于在计算机上进行深入分析。接着,使用量子化学软件 GAUSSIAN 09W 对所构建的模型进行结构优化,并计算 COSMO 文件。需要注意的是, COSMO 文件必须在量子化学级别上生成,以确保体系热参数化。基于量子化学计算结果的静态热力学分析,由于物质在不同温度或摩尔比下表现出不同的相互作用力和超额焓,因此需采用 COSMO-RS 软件预测 H₂O、MME 和 DMS 在不同实验温度(25℃、50℃、75℃)下的相互作用以及在不同摩尔比下的超额焓。最终,基于 COSMO-RS 理论,结合第一性原理方法和溶剂化热力学,对水-甲硫醇-二甲硫醚三元体系进行预测。为了方便拟合并减少误差,将三元体系拆分为多个二元体系,并绘制二元相图。通过分析相图上的信息,可以得出该三元体系的汽液平衡数据。

2.2. 实验方法

在本研究中,我们首先使用 Material Studio 软件构建了 H₂O、MME 和 DMS 的分子模型。随后,通过 GAUSSIAN 09W 软件对这些结构进行了优化,并计算了相应的 COSMO 文件。接着,我们应用 COSMO-RS 方法预测了这三种物质在不同实验温度(25℃、50℃、75℃)下的相互作用。获得 COSMO 文件的具体步骤如下: 1) 利用 Material Studio 软件进行初步的分子建模; 2) 采用 B3LYP/6-311++G (3d, 3p)基组,通过 Gaussian09W 程序对 H₂O、MME 和 DMS 的结构进行优化[8]; 3) 在优化后的结构基础上,依据 BVP86/TZVP/DGA1 能级理论,再次使用 Gaussian09W 软件生成了优化结构的 COSMO 文件。此外,为了确定最佳的计算方法,我们以 MME 为研究对象,在不同的计算方法(HF、B3LYP、M06-2X)和基组(6-311++G (2d, 2p)和 6-311++G (3d, 3p))下对分子结构进行了优化,以获得 H₂O、MME 和 DMS 的稳定构型和结构参数。优化后的分子参数如表 1 所示。

Table 1. Comparison of the results of MME molecular structure optimization using different calculation methods
表 1. 应用不同计算方法对 MME 分子结构优化结果对比

CH ₃ SH		实验测量偶极矩 = 1.52
方法		偶极矩
M06-2X	6-311G++3d3p	1.5877
B3PW91	6-311G++3d3p	1.6027
HCTH	6-311G++3d3p	1.6107
MPW1PW91	6-311G++3d3p	1.6123
HSEH1PBE	6-311G++3d3p	1.6145
TPSSTPSS	6-311G++3d3p	1.6155
WB97XD	6-311G++3d3p	1.6209
HF	6-311G++3d3p	1.7219
B3LYP	6-311G++2d2p	1.6320
B3LYP	6-311G++3d3p	1.5824

从表 1 中可以观察到，通过不同方法计算得到的偶极矩依次为： μ (B3LYP-3d3p) < μ (M06-2X-3d3p) < μ (B3LYP-2d2p) < μ (HF-3d3p)，其中 HF 方法得出的偶极矩显著高于其他两种方法。这种差异主要源于这些方法在量化计算时所依赖的基本量不同：HF 方法基于波函数进行运算，而 M06-2X 和 B3LYP 方法则基于电子密度进行运算。在 B3LYP 6-311G++3d3p 和 M06-2X 6-311G++3d3p 的条件下，MME 的计算结果与文献报道的数据相近，误差分别为 4.11%和 4.45%。鉴于此，我们选择了 B3LYP 6-311G++3d3p 作为结构优化的算法和基组。如表 2 所示，展示了 H₂O 和 DMS 结构优化的结果。

Table 2. Structural optimization results of H₂O and DMS
表 2. H₂O、DMS 结构优化结果

物质	H ₂ O	DMS
文献偶极矩	1.837	1.50
计算所得偶极矩	1.8964	1.6003
相对误差	3.23%	6.69%

接下来，我们基于优化后的结构，采用 BVP86/TZVP/DGA1 理论对 COSMO 文件进行了计算。

3. 结果与讨论

利用先前获得的 COSMO 文件，通过 COSMOtherm 软件，首先导入水、甲硫醇和二甲硫醚的分子结构。随后，对每个分子执行 COSMO 计算，以生成其表面电荷分布(sigma profiles)。接着，在模拟环境中设定水 - 甲硫醇 - 二甲硫醚三元体系混合物，并设定实验所需的温度条件，包括 25℃、50℃和 75℃。之后，应用 COSMO-RS (COSMO-based Realistic Solvation)方法来计算混合物的性质，包括超额焓和化学势，为绘图准备数据。最终，使用绘图软件 Origin 绘制各物质的化学势图，并计算超额焓以及混合物中各组分对超额焓的贡献。

3.1. 化学势图

如下图 1 所示, 为各物质的化学势图(σ -profiles), 可以划分为三个主要区域: 氢键供体区($\sigma < -0.0082$ e/Å²)、氢键受体区($\sigma > 0.0082$ e/Å²)以及非极性区(-0.0082 e/Å² $< \sigma < 0.0082$ e/Å²) [9]。

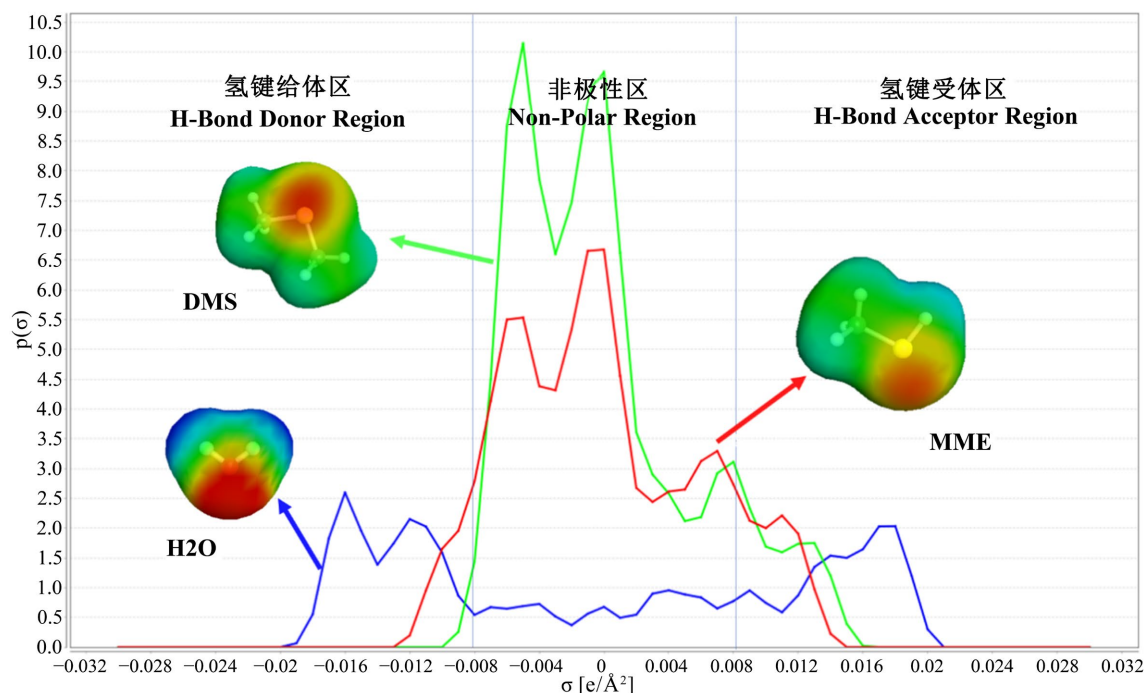


Figure 1. Chemical potential diagrams (σ -profiles): DMS (green), MME (red), H₂O (blue)

图 1. 化学势图(σ -profiles): DMS(绿), MME(红), H₂O(蓝)

从图 1 中可以观察到, 相较于水(H₂O), MME 和 DMS 在氢键给体区和氢键受体区的分布显著较小, 这暗示了它们几乎不参与氢键的形成。这一现象的原因在于 MME 中缺乏与高电负性且半径较小的原子(如 F、O、N)相连的氢原子。至于 DMS, 其分子中的氢原子均与碳原子相连, 而碳原子的电负性相对较低, 不足以像氧、氮或氟那样吸引氢原子的电子云, 因此无法形成有效的氢键。这一点在后续的超额焓贡献分析中也得到了体现。

通过 σ -surface, 即分子静电势图的观察, 可以发现水分子具有易于接受电子(红色区域)和易于给出电子(蓝色区域)的特性。相比之下, MME 和 DMS 的红色区域较为明显, 而蓝色区域则非常有限。这表明氢键(HB)和分子间力(MF)主要由水分子贡献, 这是因为水分子具有较高的电负性和极性, 能够与其他分子中的电负性原子形成氢键; 同时, 水分子之间能够形成广泛的氢键网络, 这进一步增强了它们与其他分子的相互作用能力。氢键的形成对于物质的物理和化学性质具有显著影响。而分子量明显大于水的 MME 和 DMS 在范德华力(vdW)方面的贡献更为显著[10]。这是因为 DMS 作为一种非极性溶剂, 其分子间主要存在色散力, 对范德华力有一定贡献。此外, DMS 作为一种液体或固体(取决于温度和压力), 其分子间距离适中, 有利于范德华力的形成和稳定。尽管 DMS 分子结构相对简单, 但其分子间仍然可以通过范德华力相互吸引和排斥。这一结论与后文中超额焓贡献的分析结果相一致。

3.2. 体系超额焓

H₂O、MME 和 DMS 在不同温度下的相互作用关系是影响分离的关键因素。通过 COSMO-RS 模型,

我们预测了在不同温度条件下，不同摩尔分数比例体系的超额焓[11]，具体结果，如下图 2 所示。

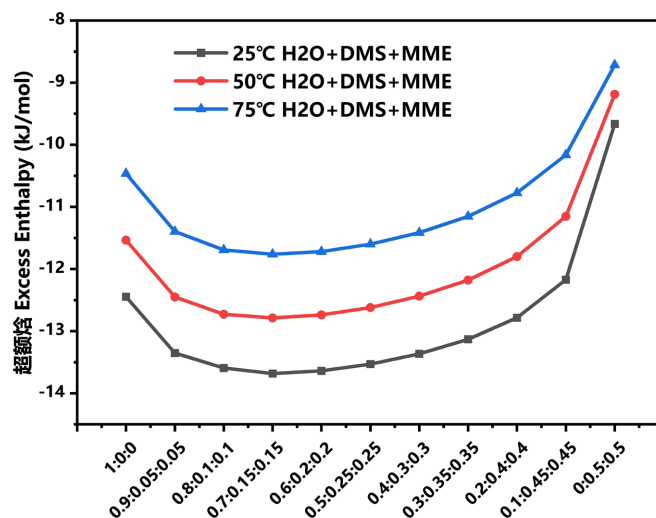


Figure 2. Excess enthalpy of the system at 25/50/75°C in different proportions
图 2. 25/50/75°C 下不同比例的体系超额焓

观察图 2，我们可以发现，在不同温度条件下，具有相同摩尔分数比例的体系超额焓的排列顺序为： $25^{\circ}\text{C} > 50^{\circ}\text{C} > 75^{\circ}\text{C}$ 。特别地，在同一温度下，当比例为 $\text{H}_2\text{O}:\text{DMS}:\text{MME} = 0.7:0.15:0.15$ 时，体系的超额焓达到最大值。这说明在该比例下，三元体系内的相互作用最为显著，而且随着温度的降低，这种相互作用会增强。

3.3. 相互作用力对于超额焓的贡献

通过 COSMO-RS 模型计算得出，在 25°C 、 50°C 和 75°C 的温度条件下， H_2O 、MME 和 DMS 以摩尔比 $0.7:0.15:0.15$ 混合时，它们之间的相互作用力对超额焓的贡献如图 3 所示。该摩尔比是基于前文所述超额焓最大值的确定结果[12] [13]。

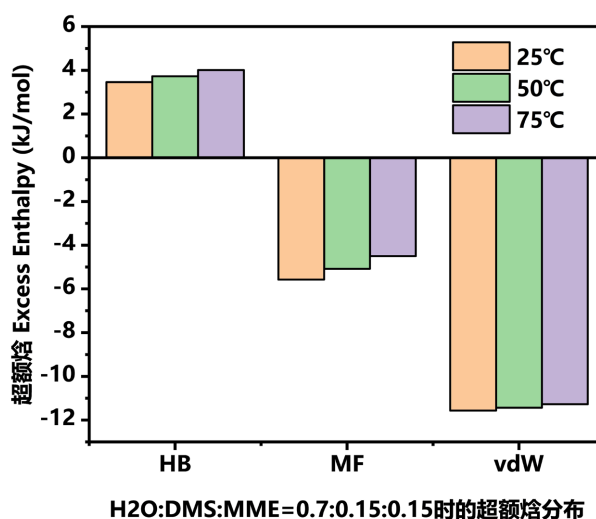


Figure 3. The contribution of the interaction force to the excess enthalpy when the excess enthalpy of the system is maximum
图 3. 体系超额焓最大时相互作用力对超额焓的贡献

从图 3 中我们可以观察到，对超额焓贡献最大的相互作用力是范德华力，其次是静电力和氢键作用力。

4. 数据处理

在 298.15 K 的条件下，该体系的 P-x1-x2-x3 图如图 4 所示。

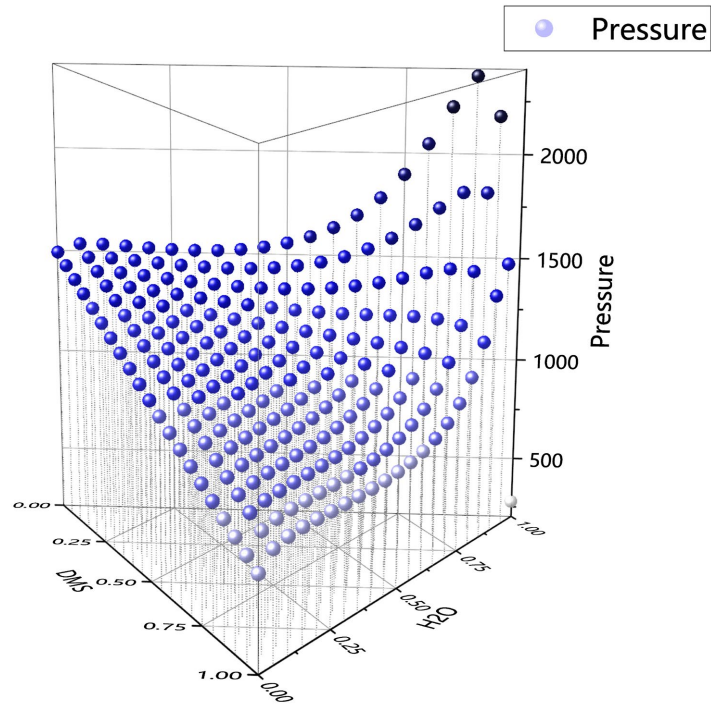


Figure 4. P-x1-x2-x3 of the H₂O-MME-DMS ternary system at 298.15 K
图 4. 298.15 K 时，H₂O-MME-DMS 三元体系 P-x1-x2-x3 图

图 4 中的数据如表 3 所示。

Table 3. Data of the H₂O-MME-DMS ternary system
表 3. H₂O-MME-DMS 三元体系数据

Liquid Phase Mole Fraction x1	Liquid Phase Mole Fraction x2	Liquid Phase Mole Fraction x3	Total Pressure	Liquid Phase Mole Fraction x1	Liquid Phase Mole Fraction x2	Liquid Phase Mole Fraction x3	Total Pressure
0.000998	0.000998	0.99800399	643.27376689	0.3	0.25	0.45	1001.95066917
0.000999	0.04995005	0.94905095	682.99596385	0.3	0.3	0.4	1056.62614557
0.000999	0.0999001	0.8991009	723.83015946	0.3	0.35	0.35	1111.9107118
0.000999	0.14985015	0.84915085	764.95965075	0.3	0.4	0.3	1167.77705794
0.000999	0.1998002	0.7992008	806.36989766	0.3	0.45	0.25	1224.19831949
0.000999	0.24975025	0.74925075	848.04565063	0.3	0.5	0.2	1281.14855264
0.000999	0.2997003	0.6993007	889.9709759	0.3	0.55	0.15	1338.60328616
0.000999	0.34965035	0.64935065	932.12928662	0.3	0.6	0.1	1396.54012442

续表

0.000999	0.3996004	0.5994006	974.50338019	0.3	0.65	0.05	1454.93940052
0.000999	0.44955045	0.54945055	1017.07548184	0.2997003	0.6993007	0.000999	1512.60779059
0.000999	0.4995005	0.4995005	1059.82728968	0.34965035	0.000999	0.64935065	739.83183271
0.000999	0.54945055	0.44955045	1102.74005307	0.35	0.05	0.6	793.63539204
0.000999	0.5994006	0.3996004	1145.79460599	0.35	0.1	0.55	849.41883084
0.000999	0.64935065	0.34965035	1188.97145829	0.35	0.15	0.5	906.07749769
0.000999	0.6993007	0.2997003	1232.25086959	0.35	0.2	0.45	963.58757717
0.000999	0.74925075	0.24975025	1275.61293493	0.35	0.25	0.4	1021.92464796
0.000999	0.7992008	0.1998002	1319.03767745	0.35	0.3	0.35	1081.06416322
0.000999	0.84915085	0.14985015	1362.50514744	0.35	0.35	0.3	1140.98196067
0.000999	0.8991009	0.0999001	1405.99552738	0.35	0.4	0.25	1201.65487182
0.000999	0.94905095	0.04995005	1449.48924197	0.35	0.45	0.2	1263.06141017
0.000998	0.99800399	0.000998	1492.09565587	0.35	0.5	0.15	1325.18253
0.04995005	0.000999	0.94905095	714.94912425	0.35	0.55	0.1	1388.00248791
0.05	0.05	0.9	755.21103437	0.35	0.6	0.05	1451.50977458
0.05	0.1	0.85	796.61835252	0.34965035	0.64935065	0.000999	1514.37925755
0.05	0.15	0.8	838.36839799	0.3996004	0.000999	0.5994006	741.61723285
0.05	0.2	0.75	880.44356276	0.4	0.05	0.55	799.85461172
0.05	0.25	0.7	922.82536193	0.4	0.1	0.5	860.35895204
0.05	0.3	0.65	965.49446542	0.4	0.15	0.45	921.95880614
0.05	0.35	0.6	1008.43073549	0.4	0.2	0.4	984.63484209
0.05	0.4	0.55	1051.61327312	0.4	0.25	0.35	1048.36803584
0.05	0.45	0.5	1095.02047242	0.4	0.3	0.3	1113.14041603
0.05	0.5	0.45	1138.63008375	0.4	0.35	0.25	1178.93590253
0.05	0.55	0.4	1182.41928546	0.4	0.4	0.2	1245.74129139
0.05	0.6	0.35	1226.36476468	0.4	0.45	0.15	1313.54734517
0.05	0.65	0.3	1270.44280695	0.4	0.5	0.1	1382.35003745
0.05	0.7	0.25	1314.62939464	0.4	0.55	0.05	1452.1519166
0.05	0.75	0.2	1358.90031375	0.3996004	0.5994006	0.000999	1521.45739548
0.05	0.8	0.15	1403.23126869	0.44955045	0.000999	0.54945055	745.92102435
0.05	0.85	0.1	1447.59800441	0.45	0.05	0.5	809.70257203
0.05	0.9	0.05	1491.97643242	0.45	0.1	0.45	876.13083174
0.04995005	0.94905095	0.000999	1535.44870976	0.45	0.15	0.4	943.96382919
0.0999001	0.000999	0.8991009	733.15814168	0.45	0.2	0.35	1013.192497
0.1	0.05	0.85	774.55755244	0.45	0.25	0.3	1083.80991247
0.1	0.1	0.8	817.17927991	0.45	0.3	0.25	1155.8125297

续表

0.1	0.15	0.75	860.18503999	0.45	0.35	0.2	1229.20159316
0.1	0.2	0.7	903.55493492	0.45	0.4	0.15	1303.98475348
0.1	0.25	0.65	947.26805542	0.45	0.45	0.1	1380.17791247
0.1	0.3	0.6	991.30252789	0.45	0.5	0.05	1457.80727523
0.1	0.35	0.55	1035.63557226	0.44955045	0.54945055	0.000999	1535.15823702
0.1	0.4	0.5	1080.24357108	0.4995005	0.000999	0.4995005	753.82196112
0.1	0.45	0.45	1125.10215043	0.5	0.05	0.45	824.64828181
0.1	0.5	0.4	1170.18627298	0.5	0.1	0.4	898.63919839
0.1	0.55	0.35	1215.47034347	0.5	0.15	0.35	974.48077893
0.1	0.6	0.3	1260.92832761	0.5	0.2	0.3	1052.18503497
0.1	0.65	0.25	1306.53388086	0.5	0.25	0.25	1131.76980226
0.1	0.7	0.2	1352.26049479	0.5	0.3	0.2	1213.26085682
0.1	0.75	0.15	1398.08165051	0.5	0.35	0.15	1296.69436482
0.1	0.8	0.1	1443.97098621	0.5	0.4	0.1	1382.11970842
0.1	0.85	0.05	1489.90247097	0.5	0.45	0.05	1469.60266587
0.0999001	0.8991009	0.000999	1534.94338714	0.4995005	0.4995005	0.000999	1557.1479976
0.14985015	0.000999	0.84915085	739.15672077	0.54945055	0.000999	0.44955045	766.73561875
0.15	0.05	0.8	782.10197811	0.55	0.05	0.4	846.6962505
0.15	0.1	0.75	826.3663858	0.55	0.1	0.35	930.55297749
0.15	0.15	0.7	871.06763711	0.55	0.15	0.3	1016.92414443
0.15	0.2	0.65	916.18381966	0.55	0.2	0.25	1105.86359728
0.15	0.25	0.6	961.69190673	0.55	0.25	0.2	1197.43840169
0.15	0.3	0.55	1007.56783143	0.55	0.3	0.15	1291.73269354
0.15	0.35	0.5	1053.78657619	0.55	0.35	0.1	1388.85214508
0.15	0.4	0.45	1100.32227876	0.55	0.4	0.05	1488.92909925
0.15	0.45	0.4	1147.14835151	0.54945055	0.44955045	0.000999	1589.60933772
0.15	0.5	0.35	1194.23763051	0.5994006	0.000999	0.3996004	786.63939015
0.15	0.55	0.3	1241.56252058	0.6	0.05	0.35	878.74250359
0.15	0.6	0.25	1289.09518026	0.6	0.1	0.3	975.81769338
0.15	0.65	0.2	1336.8077121	0.6	0.15	0.25	1076.43305383
0.15	0.7	0.15	1384.67237767	0.6	0.2	0.2	1180.72536708
0.15	0.75	0.1	1432.66182075	0.6	0.25	0.15	1288.85996678
0.15	0.8	0.05	1480.749317	0.6	0.3	0.1	1401.03810341
0.14985015	0.84915085	0.000999	1527.96934708	0.6	0.35	0.05	1517.505562
0.1998002	0.000999	0.7992008	740.57205077	0.5994006	0.3996004	0.000999	1635.45066005
0.2	0.05	0.75	785.46399707	0.64935065	0.000999	0.34965035	816.42653092

续表

0.2	0.1	0.7	831.79268952	0.65	0.05	0.3	925.17049236
0.2	0.15	0.65	878.6268715	0.65	0.1	0.25	1040.54556345
0.2	0.2	0.6	925.94290579	0.65	0.15	0.2	1161.11750899
0.2	0.25	0.55	973.7159812	0.65	0.2	0.15	1287.19099762
0.2	0.3	0.5	1021.92022875	0.65	0.25	0.1	1419.13226554
0.2	0.35	0.45	1070.52886076	0.65	0.3	0.05	1557.38415683
0.2	0.4	0.4	1119.51432858	0.64935065	0.34965035	0.000999	1698.55843788
0.2	0.45	0.35	1168.84851547	0.6993007	0.000999	0.2997003	860.49022185
0.2	0.5	0.3	1218.50293807	0.7	0.05	0.25	992.9026815
0.2	0.55	0.25	1268.44899642	0.7	0.1	0.2	1134.64848421
0.2	0.6	0.2	1318.65822289	0.7	0.15	0.15	1284.41014235
0.2	0.65	0.15	1369.10257688	0.7	0.2	0.1	1442.84473577
0.2	0.7	0.1	1419.75476088	0.7	0.25	0.05	1610.74554351
0.2	0.75	0.05	1470.58854899	0.6993007	0.2997003	0.000999	1784.01875474
0.1998002	0.7992008	0.000999	1520.58586456	0.74925075	0.000999	0.24975025	925.68357642
0.24975025	0.000999	0.74925075	740.24608179	0.75	0.05	0.2	1093.30602412
0.25	0.05	0.7	787.53266435	0.75	0.1	0.15	1274.95096339
0.25	0.1	0.65	836.39926954	0.75	0.15	0.1	1469.7067857
0.25	0.15	0.6	885.86131909	0.75	0.2	0.05	1679.00522394
0.25	0.2	0.55	935.89393951	0.74925075	0.24975025	0.000999	1897.95373245
0.25	0.25	0.5	986.47110246	0.7992008	0.000999	0.1998002	1022.70997509
0.25	0.3	0.45	1037.56580191	0.8	0.05	0.15	1245.55114007
0.25	0.35	0.4	1089.15027037	0.8	0.1	0.1	1491.14248189
0.25	0.4	0.35	1141.19621828	0.8	0.15	0.05	1759.67192214
0.25	0.45	0.3	1193.6751379	0.7992008	0.1998002	0.000999	2045.53872368
0.25	0.5	0.25	1246.55859798	0.84915085	0.000999	0.14985015	1166.70055683
0.25	0.55	0.2	1299.81861704	0.85	0.05	0.1	1481.09142818
0.25	0.6	0.15	1353.42805256	0.85	0.1	0.05	1835.55091806
0.25	0.65	0.1	1407.36103745	0.84915085	0.14985015	0.000999	2221.3971899
0.25	0.7	0.05	1461.59343799	0.8991009	0.000999	0.0999001	1365.30471583
0.24975025	0.74925075	0.000999	1515.03248989	0.9	0.05	0.05	1835.73588694
0.2997003	0.000999	0.6993007	739.66330082	0.8991009	0.0999001	0.000999	2367.34032034
0.3	0.05	0.65	789.87788116	0.94905095	0.000999	0.04995005	1496.3825931
0.3	0.1	0.6	841.84948468	0.94905095	0.04995005	0.000999	2179.38674661
0.3	0.15	0.55	894.53577956	0.99800399	0.000998	0.000998	278.68804296
0.3	0.2	0.5	947.91157383				

首先, 将这个三元体系分解为若干个二元体系, 以 MME-DMS 体系为例, 绘制相应的二元相图[13]。鉴于 Aspen 具备多种热力学方程和物性估算方法, 我们首先研究热力学方程对结果的影响。

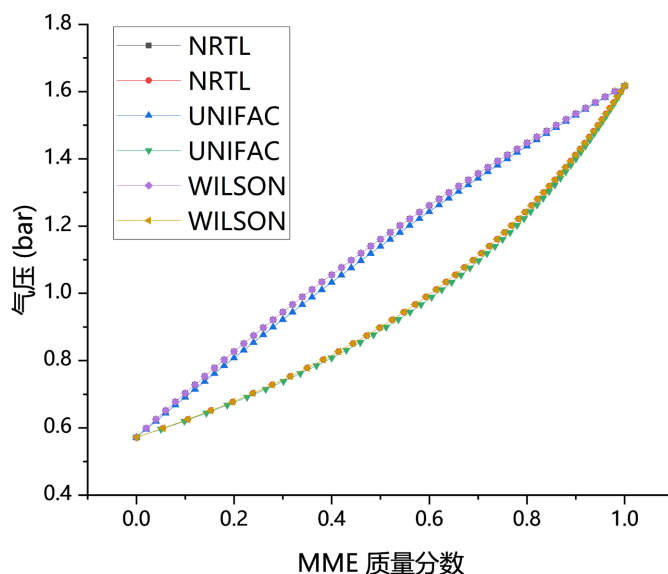


Figure 5. MME-DMS binary phase diagram obtained by NRTL/UNIFAC/Wilson simulation

图 5. NRTL/UNIFAC/Wilson 模拟所得 MME-DMS 二元相图

从图 5 中可以观察到, 三种模型的拟合结果仅有细微差异, NRTL 和 Wilson 方程得出的结果较为相似。因此, 选择 NRTL 方程进行模拟。

下图 6 是对物性估算系统对模拟结果的分析。

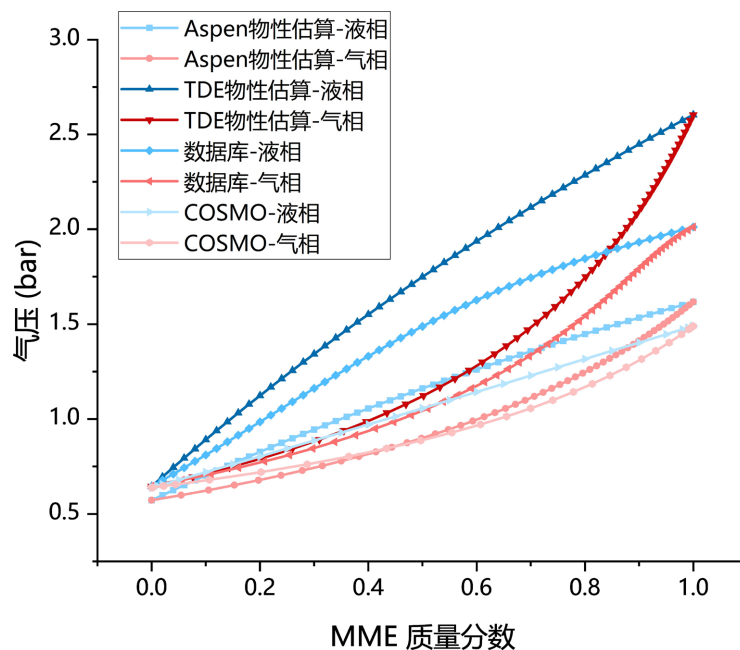


Figure 6. Binary phase diagram of MME-DMS obtained from the estimation of different physical properties

图 6. 不同物性估算所得 MME-DMS 二元相图

鉴于 Aspen 在导入自定义分子时提供了两种物性估算方法(TDE 和 Aspen 物性估算), 本研究同时对这两种估算结果以及数据库中的分子进行了 NRTL 模拟分析。图 6 展示了在 25℃ 下, MME-DMS 二元系统的气压随 MME 质量分数变化的情况。图 6 中蓝色线代表液相线, 红色线代表气相线。从图 6 中可以观察到, 从上至下依次为 TDE 物性估算、数据库、Aspen 物性估算以及 COSMO-RS 拟合结果。

5. 结论与展望

利用 Material Studio、GAUSSIAN 09W、COSMO-RS、Aspen 等专业软件, 我们成功构建了水-甲硫醇-二甲硫醚三元体系的汽液平衡模拟模型, 并对其数据进行了精确测量。通过这些工作, 我们绘制了各组分的化学势图, 并计算了它们的超额焓值以及相互作用力中各部分对超额焓的贡献度, 为深入分析奠定了基础。以下是我们的主要研究发现。

1) MME 和 DMS 与 H₂O 相比, 在氢键给体区域和氢键受体区域的分布显著较小, 这表明它们几乎不形成氢键。

2) 氢键(HB)和分子力(MF)主要由 H₂O 贡献, 而 MME 和 DMS 在范德华(vdW)力方面的贡献更为显著。

3) 在不同温度下, 具有相同摩尔分数比例的体系超额焓的大小顺序为: 25℃ > 50℃ > 75℃。

4) 在相同的温度条件下, 当比例为 H₂O:DMS:MME = 0.7:0.15:0.15 时, 体系的超额焓达到最大值, 这表明在该比例下三元体系内的相互作用最为强烈, 且温度越低, 相互作用越强。

5) 对超额焓贡献最大的相互作用力是范德华力, 其次是静电力和氢键作用。

通过使用水-甲硫醇-二甲硫醚三元体系的模拟模型, 进行结构优化和 COSMO 文件的计算, 我们得到了该体系的汽液平衡数据。这些数据将有助于进一步设计精馏过程, 实现该体系的高效分离, 从而为生产的二甲基亚砷迅速进入钙钛矿电池和电子等新兴市场奠定基础。

基金项目

湖北三峡实验室创新基金: SC231002。

参考文献

- [1] Chen, H., Chen, M., Chen, B. and Chien, I. (2017) Critical Assessment of Using an Ionic Liquid as Entrainer via Extractive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 7768-7782. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01223>
- [2] 刘光启, 等, 主编. 化学化工物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 张建华, 魏顺安, 李诗纯, 等. 水-正丙醇-正丁醇三元体系汽液平衡实验数据与计算[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(5): 729-734.
- [4] 胡洁, 陈飞月, 李东风, 等. 减压精馏法精制二甲基亚砷[J]. 化学与生物工程, 2021, 38(2): 45-48.
- [5] 黄丽丽, 吴爽, 贾春玲, 等. 间歇减压精馏分离 2-甲基吡啶/2-羟乙基吡啶[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1775-1779.
- [6] 徐维浩, 陈寅生, 陈东辉, 等. 二甲基亚砷/水混合物的分离研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2004(2): 106-108+112.
- [7] 童磊. 水-乙二醇-丙炔醇三元体系汽液平衡的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [8] 潘凤娇. 离子液体/羊毛纤维/凝固剂三元相图的构建及其应用研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
- [9] 李文秀, 张羽, 曹颖, 等. 离子液体用于四氢呋喃-乙醇-水三元共沸物系分离的研究[J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1676-1682.
- [10] 汪勤, 张冰剑, 何畅, 等. 基于能量目标的芳烃萃取精馏溶剂评价模型[J]. 化工学报, 2019, 70(5): 1815-1822.

-
- [11] Padászyński, K. and Domańska, U. (2018) COSMO-RS Screening for Ionic Liquid to Be Applied in Extraction of 2-Phenylethanol from Aqueous Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, **271**, 305-312.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.111>
- [12] Li, W., Du, Y., Li, J., Chen, X., Guo, S. and Zhang, T. (2018) Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Acetone + Methanol System Containing Different Ionic Liquids at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, **459**, 10-17.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.035>
- [13] Liang, S., Cao, Y., Liu, X., Li, X., Zhao, Y., Wang, Y., *et al.* (2017) Insight into Pressure-Swing Distillation from Azeotropic Phenomenon to Dynamic Control. *Chemical Engineering Research and Design*, **117**, 318-335.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.040>