



同濟大學

TONGJI UNIVERSITY

硕士学位论文

2,6-二甲酚结晶分离初步探索

姓名：颜萍

学号：0920104065

所在院系：理学部化学系

学科门类：化学工程与技术

学科专业：应用化学

指导教师：黄民博士

二〇一二年二月



同濟大學
TONGJI UNIVERSITY

A thesis presented to the graduate school of the
Tongji University in partial fulfillment of the requirements for
the degree of Master of Science

Preliminary Study of 2,6-Xylenol Purification using Crystallization

Candidate: Ping Yan

Student Number: 0920104065

School/Department: Department of Chemistry

Discipline: Chemical Engineering & Technology

Major: Applied Chemistry

Advisor: Min Huang, PhD

February, 2012

学位论文版权使用授权书

本人完全了解同济大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

年 月 日

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

摘要

二甲酚作为一种重要的精细化工原料，广泛运用于生产消毒剂、抗氧化剂和其它化工产品。其中 2,6-二甲酚与对甲酚和间甲酚由于沸点相似不易分离。新型悬浮结晶分离工艺具有高效低能耗等特点已经广泛用于工业生产中。本课题主要目的是对 2,6-二甲酚结晶分离进行初步探索。

尝试了以拉曼光谱直接对工业混合酚中甲酚及二甲酚定性定量分析。用乙腈在 2251cm^{-1} 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰作为内标，间甲酚在 732cm^{-1} 处、对甲酚在 839cm^{-1} 处以及 2,6-二甲酚在 667cm^{-1} 处的苯环变形振动选用为以上各组分各自的特征峰。通过实验得到乙腈与间甲酚、对甲酚、2,6-二甲酚的背反射显微拉曼

相对拉曼截面，其分别是 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{732\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{2251\text{cm}^{-1}}}=1.842$ 、 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{839\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{2251\text{cm}^{-1}}}=0.9974$ 和

$\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{667\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{2251\text{cm}^{-1}}}=0.8557$ 。分别对实验室模拟样及工业混合酚进行拉曼定量分析

得到的结果与其他分析方法一致。

采用 CALPHAD 法，对 2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇以及对甲酚与叔丁醇二元系进行拟合，基于平衡时体系的 Gibbs 自由能最小原理，采用亚正规溶液模型计算体系过量的 Gibbs 能，借助热力学计算软件 Thermo-calc 软件，对相关文献中查得的热力学实验数据，进行拟合回归，分别得到了 2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇、对甲酚与叔丁醇三个二元体系的固-液热力学相图、热力学相平衡模型及模型参数。2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇均为简单二元共熔体系，对甲酚与叔丁醇一个带有混溶间隙的二元体系，其中共晶体比例为 1:1。

利用光刻技术在单晶硅片与石英片上光固化得到微通道光刻图案。通过控制实验条件实现了对微通道的宽度、通道图案的宽度及分辨率的控制。将刻有微通道图案的硅片/石英片与通过湿法刻蚀得到的有孔硅片组合成微通道乳化组件，以水作为连续相，环己烷作为分散相，十二烷基磺酸钠 (SDS) 作为乳化剂，成功得到了粒径均一度较高的乳液。通过 MATLAB 软件对得到的乳液进行了粒度分布计算。

关键词：2,6-二甲酚，拉曼光谱，固液相平衡，微通道，乳液

ABSTRACT

Xylenols are important industrial intermediates to be used to manufacture anti-microbial agents, disinfectants and other compounds. Separation of 2,6-xyleneol, p-cresol and m-cresol close-boiling-point components is a challenging task. New suspension crystallization separation process has been widely used in the industrial production. The purpose of this thesis mainly focuses on the crystallization mechanism of 2,6-xyleneol.

Feasibility analysis of using Micro-Raman spectroscopy for direct quantitative measurement of xylenols and cresols in typical industrial mixed phenols was conducted. Using acetonitrile at 2251cm^{-1} as reference, the back scattering configuration relative Raman cross section for benzene ring vibration of m-cresol at 732cm^{-1} , of p-cresol at 839cm^{-1} and of 2,6-xyleneol at 667cm^{-1} were obtained. They

are $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{732\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{2251\text{cm}^{-1}}}=1.842$ 、 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{839\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{2251\text{cm}^{-1}}}=0.9974$ and $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{667\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{2251\text{cm}^{-1}}}=0.8557$

respectively. M-cresol, p-cresol and 2,6-xyleneol mixture prepared in the laboratory and mixed phenols from the industry were used for validating the method. Results agree well with that using other methods.

Based on the principle of the minimum Gibbs energy, solid-liquid equilibria of the 2,6-xyleneol, p-cresol and tert-butyl binary systems are calculated using thermo-calc software. In the calculation, the regular solution model is used to calculate the excess Gibbs energy of the system, and the solid phase is chosen as the reference.

Using lithography technology, microchannel on the surface of silicon or quartz chips were fabricated through microscope equipped with laser diode. Using etching technology, silicon chip with a pin hole was made. The quartz and the silicon were assembled together to form the microchannel emulsification device. Water was used as the continuous phase, cyclohexane was used as the dispersed phase and sodium dodecyl sulfonatesodium (SDS) was used as emulsifier. Uniform particle size emulsion was successfully obtained. The size distribution of emulsion was analyzed through optical image using MATLAB software.

Key Words: 2,6-xyleneol, Raman spectroscopy, solid-liquid equilibrium, microchannel, uniform emulsion

目录

第 1 章 引言.....	1
1.1 二甲酚的分离方法及工艺.....	2
1.1.1 精馏.....	3
1.1.2 重结晶.....	3
1.1.3 精馏+重结晶	4
1.1.4 加成化合物结晶工艺.....	5
1.1.5 连续悬浮结晶工艺.....	5
1.2 相图.....	5
1.3 微通道乳化技术.....	6
1.3.1 微通道.....	6
1.3.2 微通道乳化技术.....	7
1.4 研究内容和意义.....	8
1.4.1 研究思路.....	8
1.4.2 研究内容.....	8
第 2 章 分析方法.....	11
2.1 实验及理论部分.....	13
2.1.1 仪器及试剂.....	13
2.1.2 实验步骤.....	13
2.1.3 理论计算.....	14
2.2 结果及讨论.....	15
2.2.1 色谱实验结果分析.....	15
2.2.2 特征峰选用.....	17
2.2.3 拉曼谱图的处理.....	20
2.2.4 相对拉曼截面比.....	20
2.2.5 对甲酚、间甲酚与 2,6-二甲酚在工业混合二甲酚中实际浓度	23
2.3 本章小结.....	24
第 3 章 体系相平衡研究.....	25
3.1 热力学理论基础.....	26
3.1.1 溶液 Gibbs 自由能	26
3.1.2 相平衡.....	28
3.2 计算相图法.....	29
3.3 热力学计算软件.....	32
3.4 热力学计算软件模块及其应用.....	33
3.5 Thermo-calc 源文件	35

3.6 结果与讨论.....	39
3.7 本章小结.....	42
第 4 章 微通道及乳液制备.....	43
4.1 实验部分.....	44
4.1.1 仪器和试剂.....	44
4.1.2 基片前处理.....	45
4.1.3 负性光刻胶的光固化实验.....	47
4.1.4 乳液制备.....	48
4.2 结果与讨论.....	50
4.2.1 硅片的刻蚀.....	50
4.2.2 光固化条件.....	51
4.2.3 乳液及其粒度计算.....	53
4.3 本章小结.....	57
第 5 章 总结与展望.....	59
5.1 总结.....	59
5.2 展望.....	60
致谢.....	61
符号说明.....	63
参考文献.....	65
附录 A LOG 文件.....	69
附录 B PAR 文件.....	72
附录 C EXP 文件.....	74
附录 D MATLAB 命令.....	75
个人简历 在读期间发表的学术论文与研究成果.....	77

第1章 引言

二甲酚作为一种重要的精细化工原料，被广泛的用于制取酚醛树脂、增塑剂、医药、消毒剂、溶剂、杀虫剂、润滑油、橡胶促进剂、防老剂、香料、染料、炸药、高级油墨、涂料、胶粘剂、抗氧化剂等各类化工产品。应用范围非常广泛，深入到工农业生产的各个领域^[1-4]。随着石油化工的发展，有机合成产品的种类不断增多，市场对二甲酚的需求量也日益增大，价格很高，又因二甲酚不宜合成，因而从煤焦油分离出纯度较高的二甲酚显得十分必要。

二甲酚共有六种同分异构体，分别是2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚和3,5-二甲酚。

2,5-二甲酚(2,5-Dimethylphenol)是一种有机合成原料。无色，针状结晶，熔点75℃，沸点211.2℃，结晶点 $\geq 72^\circ\text{C}$ ，相对密度1.016(20℃)，微溶于水，可溶于乙醇等有机溶剂和氢氧化钠溶液。2,5-二甲酚主要用于制造降血脂药吉非罗齐(gmfibrozil)、维生素E中间体2,3,6-三甲酚等生产，还用于制造树脂、医药、香料、染料、消毒剂和多种有机化合物的稳定剂^[1]。

2,6-二甲酚是工程塑料聚苯醚(PPO)的单体，它是由苯酚和甲醇在催化剂存在下高温反应生成^[5]。它是由A.S.Hay^[6]于1959年发现，2,6-二甲酚在铜氨络合物的催化作用下用苯作溶剂，甲醇、乙醇作沉淀剂，通过氧化偶合共聚形成碱型聚合物。近年来，聚苯醚塑料发展很快，其产量已经和聚碳酸酯、聚甲醛相匹配，并和聚苯砜、氯化聚醚、尼龙、聚酚酯等构成七大工程塑料。PPO可以和乙烯类、聚砜类、聚苯乙烯、ABS、玻璃纤维等填加共聚，作为工程塑料使用。由于聚苯醚类塑料和工程塑料具有良好的耐热、耐磨、耐拉伸、抗扭变、抗水煮极好的电绝缘性能和良好的尺寸稳定性等，因而在许多工业部门得到广泛地应用。它可以用于制造汽车部件、电子计算机元件，还可以代替不锈钢制成医疗手术器械、军工产品等等，可见聚苯醚塑料应用前景的广阔。因此作为它的单体的2,6-二甲酚的研究更为活跃。

3,4-二甲基苯酚(3,4-Dimethylphenol)^[7]是一种有机合成原料，无色针状结晶，熔点68℃，沸点227℃，结晶点 $\geq 66^\circ\text{C}$ ，相对密度0.983(20℃)，微溶于水。可溶于乙醇等有机溶剂和氢氧化钠溶液。3,4-二甲酚主要来源于粗酚中的工业二甲基苯酚。3,4-二甲基苯酚主要用于制造可融性聚酰亚胺。还用于制造树脂、医药、香料、染料、消毒剂和多种有机化合物的稳定剂^[1]。

3,5-二甲酚是一种重要的精细化工原料和重要的有机合成中间体，可用于轧

钢冷轧油添加剂、优质耐燃无毒透平油添加剂、合成树脂、香料、防腐剂、染料、炸药、高级油墨、胶粘剂、抗氧化剂等各类化工产品^[8]。近年来在合成高效、广谱的抗菌类药物研究方面显示出越来越广阔的应用前景。3,5-二甲基苯酚还是合成维生素 E 的重要原料之一,维生素 E 作为一种常用药品兼营养保健药,在国内外用途十分广泛,临床价值日益重要^[9]。在农药方面可以用于生产灭多威杀虫剂,染料方面可加工成高档颜料红 CI49 和 83 及 86 号黄,用于高档油墨及塑料着色剂,用它生产的酚醛树脂、改性酚醛树脂,生产工艺简单,质量优异,可作为新型塑料的原料。

分离工业混合二甲酚是生产各种二甲酚同分异构体的主要方法。工业混合二甲酚组成较复杂,由 2,6-二甲酚、2,5-二甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚及其它。而二甲酚的同分异构体之间性质差异较小,不易分离,它们中又以 2,4-二甲酚与 2,5-二甲酚的分离、2,6-二甲酚与邻、间、对甲酚的分离最为困难。其中 2,6-二甲酚的沸点为 201℃,间甲酚的沸点为 202.2℃,对甲酚的沸点为 201.1℃^[10],三者的沸点非常接近;2,4-二甲酚和 2,5-二甲酚两者的沸点仅相差 0.2℃^[11]。二甲酚分离方法和生产工艺主要有乙基间二甲苯氧化水解法、分步结晶法^[12]、重结晶和精馏与重结晶相结合,即采用混合二甲酚精馏再用重结晶工艺分离提纯^[2-3]。但是精馏中存在塔板数多、耗时长、能耗高、设备投入大、操作要求高、管道易堵塞等缺点,重结晶存在要回收溶剂、消耗大量冷却水、污染较大、纯度达不到医药中间体的要求等。且目前国内的二甲酚纯品基本靠进口,价格昂贵,比如 2,6-二甲酚约 100 元/100g,2,5-二甲酚约 400 元/100g,因此国内急需一种成本低廉可行^[13]、简易且环保的分离二甲酚的方法。

1.1 二甲酚的分离方法及工艺

在实际生产和处理过程中的混合物是多种多样的,每一种混合物的特性也会因来源或原料种类、操作条件的变化而变化。不同特性的混合物的分离往往需要不同的分离方法和分离条件。对混合物在一定温度和压力下的特性的分析和全面透彻的了解是分离过程设计的前提。也是分离过程设计好坏、成败的关键。因此,在为混合物的分离选择分离方法前,首先应该明确混合物的来源、种类、组分或相的特性,然后才能选择合适的分离方法对混合物分离提纯。

工业上常用的分离方法不下三四十种,但若按分离过程原理来分,可分为机械分离和传质分离两大类。在分离装置中。利用机械力简单地将两相混合物相互分离的过程称为机械分离过程,两相混合物被分离时相间无物质传递发生。

几种典型的机械分离过程例如过滤、沉降、离心分离等。传质分离过程可以在均相或非均相混合物中进行，在均相中有梯度引起的传质现象发生。传质分离过程又可以分为平衡分离过程和速率控制分离过程两大类。平衡分离过程是依据被分离组分在两相平衡分配组成不等的原理进行分离的过程。例如精馏、吸收、萃取、吸附等几种典型平衡分离过程。速率控制分离过程是依据被分离组分在均相中的传递速率差异而进行分离的，例如利用溶液中分子、离子等粒子的迁移或扩散速度等的不同来进行分离^[14]。

1.1.1 精馏

精馏既是利用混合物中各组分挥发能力的差异，通过液相和气相的回流，使气、液两相逆向多级接触，在热能驱动和相平衡关系的约束下，使得易挥发组分(轻组分)不断从液相往气相中转移，而难挥发组分却由气相向液相中迁移，使混合物得到不断分离，称该过程为精馏^[15]。李建^[16]等人以焦油中低附加值产品工业二甲酚后馏分为原料用精馏的方法得到了质量分数大于95%的3,5-二甲酚高附加值产品。

1.1.2 重结晶

将晶体溶于溶剂或熔融以后，又重新从溶液或熔体中结晶的过程称为重结晶。固体有机物在溶剂中的溶解度与温度有密切关系。一般是温度升高，溶解度增大。若把固体溶解在热的溶剂中达到饱和，冷却时即由于溶解度降低，溶液变成过饱和而析出晶体。利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同，可以使被提纯物质从过饱和溶液中析出。而让杂质全部或大部分仍留在溶液中(若在溶剂中的溶解度极小，则配成饱和溶液后被过滤除去)，从而达到提纯目的。

重结晶的效果与溶剂选择大有关系，因此在进行重结晶时，选择理想的溶剂是一个关键，理想的溶剂必须具备下列条件：①不与被提纯物质起化学反应；②在较高温度时能溶解多量的被提纯物质；而在室温或更低温度时，只能溶解很少量的该种物质；③对杂质的溶解非常大或者非常小(前一种情况是使杂质留在母液中不随被纯物晶体一同析出，后一种情况是使杂质在热过滤时被滤去)；④容易挥发(溶剂的沸点较低)，易与结晶分离除去；⑤能给出较好的晶体；⑥无毒或毒性很小，便于操作；⑦价廉易得^[17]。

1.1.3 精馏+重结晶

重结晶分离原理就是利用混合物中各组分在某种溶剂中的溶解度不同，并且随温度的升降各组分溶解度的改变也不相同，而使它们相互分离的。

1.1.3.1 高效精馏+重结晶

工业二甲酚较常采用高效精馏与重结晶来进行分离和提纯，唐诗富^[3]等人就通过高效精馏、结晶从混合二甲酚中制取 3,5-二甲酚。但是高效精馏需要的塔板数多、耗时长、能耗高、设备投入大、操作要求高、管道易堵塞等；重结晶要回收溶剂并消耗大量冷却水，污染较大。

1.1.3.2 常压精馏法+重结晶

赵雪飞^[18]等人采用了常压精馏与溶剂重结晶相结合的方法，以工业二甲酚为原料，精馏得到纯度>90%的3,5-二甲酚窄馏分，再通过重结晶得到纯度>99%的3,5-二甲酚。实验中获得的最佳精馏条件为回流比30，切取213-215℃窄馏分纯度>90%，收率为38.95%。重结晶中选用环己烷和正庚烷作为重结晶试剂。

1.1.3.3 分步结晶法

分步结晶是利用目的产品在多元物料体系中，依据固液平衡相图优先结晶的特点使之得到提纯的工艺工程，此法又称为融体结晶或本体结晶，无需添加任何溶剂分步结晶法既是先将煤焦油中的初酚通过精馏提取高浓度的某种同分异构体的馏分，再以此馏分为原料进行分步结晶，从而得到所需要的纯物质。

阎春平^[12]等人设计了分步结晶法的实验装置系统，分别包括结晶系统、温控系统和分析仪器。结晶系统：结晶仪是一个内径为 38 mm、高 150mm 的玻璃圆筒，外有夹套，与超级恒温槽相连通循环水，内部装有金属翅片管，可容纳物料。翅片管外径为 16 mm，内径为 12 mm，外侧有 8 片翅片，翅片宽 9 mm、高 130 mm，厚 2 mm，翅片管内循环水与夹套内水相通，分别有 2 只 0.1 分度水银温度计测定夹套水温(0~100℃)和物料温度(30~86℃精密)，玻璃圆筒下部有馏分出口。温控系统：501#超级恒温槽，电接点式水银温度计，TYC-1 / SB 永磁同步电动机，调压变压器(24V)，电机装配皮带塔轮减速装置，带动温控旋钮转动，升降温速率为 1、2、3、4℃·h⁻¹。运用此实验装置分离出了 2,5-二甲酚、3,4-二甲酚和 3,5-二甲酚。

陶兰芬等^[19]人运用此方法在精馏得到目标馏分的基础上进行熔融结晶。即先将煤焦油中的初酚通过精馏提取出含量≥80%的 3,5-二甲酚馏分，再以此馏分为原料进行分步结晶，得到含量≥98%的初试剂 3,5-二甲酚产品。

1.1.4 加成化合物结晶工艺

加成化合物的结晶分离操作中，溶剂通常容易形成一种弱分子化合物，根据他们具有不同的熔点，可以分离一种或两种成分。Vivek K.Jadhav^[20]等人用复合物形成时的焓变值来计算一对沸点相似有机组分溶液的选择性，发现叔丁醇适用于将对甲酚从其与 2,6-二甲苯酚混合物分离出来，并建立了此体系的三元相图。运用多次结晶，得到了理想纯度的对甲酚。

1.1.5 连续悬浮结晶工艺

悬浮结晶是在具有搅拌的容器中从熔融液中快速结晶析出晶体粒子，该粒子悬浮在熔融液中，然后再经洗涤、熔化而作为产品排出。连续悬浮结晶是先将料液进入结晶器降温结晶，排除母液进入温度较低的热交换器结晶成核，晶浆经过固液分离再重新返回到结晶器，使得细晶进一步生长。此方法主要采用洗涤来提高分离纯度的，即将采出的产品打入洗涤塔中进行固液分离来得到高纯度的产品。由于固液分离的效率决定悬浮结晶的分离效率，所以在分离过程中晶体的粒径分布产生很大的影响^[21]。王琰^[22]等人设计了一种新型的连续悬浮结晶工艺——单级冷冻、两次结晶。该工艺的特点是以单级冷冻降低能耗，料液料液首先进入结晶器降温使液相过饱和结晶，排出的母液进入温度较低的热交换器结晶成核，晶体成核、生长及重结晶所需的冷量由热交换器提供。通过物料衡算和热量衡算，对连续悬浮结晶工艺的可行性进行分析。罗婕^[23]也将连续悬浮结晶工艺成功运用于十二醇提纯上。

1.2 相图

在一定温度、压力、成分等参量为坐标的相空间中，处于热力学平衡状态的物质系统中平衡相间关系的图形就是相图，又称为平衡图。由于具有整体性和直观性等优点，相图能准确地说明各相所存在的范围和相变发生的条件。常见的相图是 T-X，还有 T、P、X、G、H、S、C_p 等热力学量的属性相图。相图所研究的性质是描述状态的热力学强度量，它可以是熔点、沸点、蒸汽压、比热等。相图获取过程是现代科学技术的集成。

相图计算是运用基本热力学理论与数学公式，在相平衡领域，描述物质体系中各相不同热力学性质的一种方法。相图计算实际上是利用传统实验相图和其它所有热力学实验信息建立现代相图最成熟的一种技术，通过各种模型与数

学方程式的不断优化改进，形成并发展了计算相图 (CALPHAD)技术。

Van Laar^[24]于 1908 年首次将 Gibbs 自由能的概念应用到相平衡上，对二元系相图进行了计算尝试。由于前人在研究相图理论时缺乏准确的热力学数据、数学计算的复杂性，使得其发展速度缓慢，但是随着计算机的应用，相图计算得到很大的发展。目前已经有很多通用的相图计算软件，如 Luka、Thermo-calc、MTDATA 等。

1.3 微通道乳化技术

1.3.1 微通道

材料经过微细加工等方法制作处理后形成的微型通道及其阵列的结构即微通道^[25]，微通道的开口尺寸都在微米级。通常制作微通道的材料有玻璃、金属、石英或半导体硅等。微通道的制作最常用的方法是对半导体硅和玻璃进行刻蚀。光刻技术是刻蚀的方法之一。

通常光刻技术是采用波长为 2000~4500 埃的紫外光作为图像信息载体，以光致抗蚀剂为中间媒介实现图形的变换、转移和处理，最终把图像信息传递到晶片(主要指硅片)或介质层上的一种工艺。光刻胶与刻蚀技术是实现微电子产品微细加工技术的关键^[26]。光致抗蚀剂即光刻胶，指感光性高分子材料经过电子束、离子束、紫外光、准分子激光束等照射或辐射后，分子间产生的化学、物理变化而导致其溶解度发生变化的耐蚀刻薄膜材料。光刻胶由溶剂、增感剂（见光谱增感染料）和感光树脂三种主要成分组成光刻胶种类繁多，通常按以下方式分类：

(1) 按光刻胶形成最小光刻尺寸分为传统光刻胶和化学放大光刻胶。传统光刻胶关键尺寸在 0.35 μm 及以上，化学放大光刻胶是 1982 年由 Willson 和 Ito 提出“化学放大”的概念，即一个光致产酸剂分解后产生酸分子，引发一系列的化学反应，增强光刻胶材料曝光前后的溶解能力差异，可分为正性光刻胶和负性光刻胶。

(2) 按照反应机理和显影原理分为正性胶和负性胶。对于溶剂不可溶时，经光照后能形成可溶性物质的是正性胶，形成不可溶物质的是负性胶。正性胶中的树脂经过曝光后变得容易溶解，显影后只留下未受到光照的部分形成的图形。相反，负性胶在经过曝光后，受到光照的部分不易溶解，经过显影后留下曝光部分的图形。

(3) 对于电子类产品光刻胶分为高感光度光刻胶和低感光度光刻胶。

微通道广泛地应用于传感器、微电子器件、芯片制造、生物芯片、执行器及光电子器件等多个领域，微通道加工方法分为微细电火花加工、电子束和离子束微细加工和硅微加工。微细电火花加工技术利用高电流密度和低电压的放电过程，每次脉冲放电造成材料微团的去除和放电坑的产生，这些无数相继产生的微小放电坑就形成了所需的最终形态和表面状态。微细电火花加工技术存在不能批量生产的缺点。电子束加工技术是利用高功率密度的电子束冲击工作时产生的热能使材料熔化和气化的特种加工方法。离子束加工技术与电子束相似，但是离子束有更大的动能，束流密度和离子能量可以精确控制，使得离子刻蚀可以达到纳米级的精度。硅微加工^[27]是微细加工的主要技术。硅微加工的工艺成熟，首先应在硅片表面镀一层纳米二氧化硅缓冲层，在镀有缓冲层的硅片上旋涂一层胶黏剂，再旋涂负性光刻胶，通过在带有激光器的电子显微镜进行光固化，固化完毕后用显影液对已固化的硅片进行显影，再用漂洗液对显影后的硅片进行漂洗，在对此硅片进行二氧化硅膜的镀致，通过干燥和焙烧后，再将其浸入剥离液中除去固化树脂，这样就能形成不同尺度的微通道硅板。同样的方法可以用于石英片。

1.3.2 微通道乳化技术

近年来比较热门的是用微通道来制备均一粒径的乳液。乳液^[28]既是一种或者几种液体以液滴的形式分散在另一种不相溶的连续液体中构成具有相当稳定性的多相分散体系，液滴的典型直径为 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。乳化技术广泛应用在污水处理、化妆品、食品、材料制备、催化、萃取分离、化学反应介质、涂料以及医药行业中，良好的稳定性是乳状液应用的必要前提。

单分散乳液制备技术得到了迅速的发展，其中研究及应用较多的方法有膜乳化技术、机械乳化技术和微通道乳化技术。膜乳化技术^[29]是以具有均一细孔的多孔质膜作为介质，分散相在压力的作用下透过介质分散到连续相中，从而连续生产出单分散乳液的乳化技术。在膜乳化技术中，膜压力大小、膜孔径分布、油水相乳化剂性质、最后乳液液滴粒径大小^[30]等都决定了乳液液滴粒径大小及分布情况。机械乳化法^[31]是在无乳化剂或微量乳化剂条件下利用机械力使混合物受到粉碎、剪切和细化等作用，迅速形成稳定均匀的乳液体系。机械乳化法存在耗能高、粒径的单分散性差等问题，单分散性差容易产生液滴凝集、聚合和分层现象，影响产品的稳定性^[32]。微通道乳化法比机械乳化法能耗低、乳化过程可视、粒径控制容易、粒径单分散性高^[33]。

日本食品综合研究所与 1997 年通过尺寸均匀的微通道用加压的方法将分

散相压向连续相中，在界面张力作用下分散相形成尺寸均匀的液滴分散到连续相中形成乳状液^[34]。微通道乳化技术是分散相在没有压力或低压下通过尺度均匀的微孔单晶硅板，在乳化剂的界面张力作用下自发形成乳化微粒，形成的微粒由于流动相的持续流动而得以回收，从而获得尺度单一的乳化微粒。通常，粒子大小以及分布的均匀性影响乳状液的稳定性，单分散乳状液具有更好的稳定性^[35]。微通道乳化技术是制备单分散乳状液的新技术，该技术能耗低，可以控制粒径并制得单分散的乳状液,粒径变异系数通常小于5%^[36]。

1.4 研究内容和意义

二甲酚日益增大的市场需求、价格较贵且不宜合成，因此从煤焦油分离出纯度较高的二甲酚显得十分必要。本文主要对二甲酚中的 2,6-二甲酚的结晶分离进行初步探索，从分析方法、相图和乳液结晶方面进行了研究，为最终分离出高纯度 2,6-二甲酚做准备。

1.4.1 研究思路

本课题以工业二甲酚为原料，采用色谱法进行初步定性分析，了解原料的成分。色谱分析结果证实了工业二甲酚中2,4-二甲酚与2,5-二甲酚、2,6-二甲酚与间、对-甲酚不易分离。因此，本课题的重点是2,6-二甲酚与间、对-甲酚的分离。运用了拉曼光谱法对其进行定性定量分析，得知混合物中2,6-二甲酚、对甲酚和间甲酚的含量。对于2,6-二甲酚与对甲酚、间甲酚的分离，叔丁醇是最为常用也是最合适的试剂，所以根据固液相平衡计算得到2,6-二甲酚、对甲酚和叔丁醇体系的相图，指导结晶分离实验模拟优化结晶条件。乳液结晶可以用于研究2,6-二甲酚的结晶机理，同时通过观察单一液滴结晶过程，分析约束空间中成核过程及结晶过程，从而推导出界面张力对其的影响。结晶机理和界面张力都需要通过均一粒径乳液来进行研究，所以本课题对如何制得均一粒径乳液的方法即微通道乳化法进行了研究。

1.4.2 研究内容

本课题主要针对二甲酚中 2,6-二甲酚的结晶分离进行初步探索，从而为进一步的结晶分离高纯度的 2,6-二甲酚做准备。

本研究的主要内容如下：

- (1) 本文将对 2,6-二甲酚、间甲酚及对甲酚在工业甲酚中的含量进行分析。

首先工业混合二甲酚进行初步定性分析。运用气相色谱对工业混合二甲酚原料进行初步定性分析，用加量法不断的向混合液中加入二甲酚各同分异构体的纯物质，将其得出的色谱图进行分析判断，了解工业混合酚的成分组成，确定了最主要的工作中心是分离 2,6-二甲酚与对甲酚和间甲酚。通过拉曼光谱对工业甲酚中的成分进行定性定量分析，对拉曼谱图进行处理对比理论计算选择合适的特征峰，通过实验得到浓度标准曲线，根据内标法算出对甲酚、间甲酚及 2,6-二甲酚在工业甲酚中的含量。

(2) 本研究将建立 2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇及对甲酚与叔丁醇的二元系相图用于指导结晶实验。基于平衡体系的 Gibbs 自由能最小原理，采用计算相图法，即 CALPHAD 法，采用亚正规溶液模型计算体系的过量 Gibbs 自由能，借助热力学计算软件 Thermo-calc 软件，得到体系的固液相平衡热力学模型及模型参数

第 2 章 分析方法

目前煤焦油中对混合酚的分析方法主要采用毛细管色谱法、双波长紫外分光光度法和比色分析法。

(1) 毛细管色谱法

1958 年 Golay 从理论上考察了填充色谱柱的分离过程, 提出了壁涂毛细管柱色谱, 称为毛细管柱^[37]。毛细管气相色谱法具有分离效能高, 分析速度快等特点, 被广泛运用于分离分析技术。

二甲酚中含有 6 种同分异构体, 性质接近, 沸点差别较小, 特别是 2,5-二甲酚和 2,4-二甲酚沸点仅相差 0.2℃, 而在甲酚体系中, 对甲酚和间甲酚的沸点相差不超过 1℃。因此采用常规色谱柱分析比较困难。国内有采用 BP-20、环糊精衍生物等作为固定相的毛细管色谱柱来分析, Bieniek G 使用 Ultra 2 毛细管柱检测了尿中的酚类化合物。

陈其清^[38]等人采用以 β -CD 石英毛细管柱为色谱柱, FID 为检测器, 通过程序升温进行分析分离 2,5-二甲酚样品。实验采用岛津 GC-14A 气相色谱仪, 岛津 C-R4A 处理仪, 色谱柱 β -CD 石英毛细管柱, 0.25*30mm, SGE 公司, 无水乙醇, AP, 2,5-二甲酚, 2,4-二甲酚, 2,3-二甲酚, 2,6-二甲酚, 3,4-二甲酚, 3,5-二甲酚, 间甲酚, 对甲酚, 2,3,5-三甲酚和 4-乙基酚色谱纯。色谱操作条件: 柱温: 初温 120℃, 保留时间 19min, 终温 220℃, 保留时间 20min, 升温速率 30℃/min, 汽化室温度 250℃, 检测器 (FID) 温度 200℃, 载气 (N₂) : 0.125MPa, 分离比 100:1, 尾吹 0.07MPa; 进样量: 0.1 μ L。运用面积归一法进行定量分析。

秦金平^[39]等人采用自制的环糊精衍生物毛细管柱对甲酚和二甲酚异构体混合物进行了分离。由于环糊精特殊空腔结构, 对间、对位异构体有特殊的选择性, 与 SE-30 和 SE-54 复配有协同效应, 能将甲酚和二甲酚分开。

赵新春^[40]等人用岛津 GC-14B 或类似色谱仪, 氢火焰离子检测器, 分离度大于 1.3 的毛细管柱色谱柱分离分析 3,5-二甲酚和 2,3-二甲酚, 色谱纯内标物为分析纯甲苯。实验条件为柱温 100℃、汽化温度 260℃、检测温度 230℃。

(2) 双波长紫外分光光度法

双波长分光光度法的特点是以样品溶液本身做参比, 用两束单色光 λ_1 和 λ_2 交替入射到同一样品溶液中, 测得的是差吸光度值 $\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2}$, ΔA 与样品溶液浓度或含量成正比, 因此此法可以用于定量分析。双波紫外分光光度法适用于样品溶剂单组分测定和多组分测定。多组分测定主要采用等吸收点法和系数倍率法^[41]。紫外分光光度法的定量方法主要有标注对照法、绝对法、吸收系数

法、标准曲线法、最小二乘法等等，最常用的定量方法是标准曲线法。即首先用基准物质配制一定浓度的储备溶液，然后再由储备溶液配制一系列的标准溶液。在一定波长下，测定每个标准溶液的吸光度值，以吸光度值为纵坐标，标准溶液对应浓度为横坐标，绘制标准曲线。最后，样品溶液按标准曲线绘制程序测得吸光度值，在标准曲线上查出样品溶液对应的含量和浓度。

乐清华等人^[42]曾采用双波长紫外分光光度法对混合甲酚溶液中对甲酚与间甲酚的含量进行了测定。作为一对同分异构体的间甲酚和对甲酚，两者在性质上有很多相似性，此方法采用间甲酚与对甲酚紫外光谱的特点，利用双波长法测定其混合组成。实验中采用仪器为 751G 分光光度计；TG332 微量分析天平，试剂为间甲酚、对甲酚、95%乙醇（分析纯）。

(3) 比色分析法^[37]

比色法是以生成有色化合物的显色反应为基础，通过比较或测量有色物质溶液颜色深度来确定待测组分含量的方法，即是一种定量分析的方法。常用的光电比色法是在光电比色计上测量一系列标准溶液的吸光度，将吸光度对浓度作图，绘制工作曲线，然后根据待测组分溶液的吸光度在工作曲线上查得其浓度或含量。选择适当的显色反应和控制好适宜的反应条件，是比色分析的关键。Sidney A.Savitt^[43]等人用比色分析法分析混合物中的间-甲酚与对-甲酚。

毛细管色谱法、双波长紫外分光光度法和比色分析法中最常用的是色谱分析法，由于甲酚体系中间甲酚和对甲酚沸点相差不超过 0.1°C ^[39]，且甲酚具有很强的极性，采用色谱柱分析甲酚和二甲酚混合物较为困难。

拉曼光谱法作为一种物质结构的分析手段，目前已广泛应用于材料、化工、石油、高分子、生物、环保等领域。1928 年，印度物理学家 C.V.Raman 首先提出的^[44]。由于每种分子都有特征拉曼谱线，所以拉曼光谱可以用于表征物质^[45]。有机物中的 C=C、C-C、C-H、C-S、C=O 等基团对拉曼光谱非常敏感。拉曼光谱还具有其他的特点^[46]，比如拉曼散射是瞬时的，在 $10^{-11}\sim 10^{-12}\text{s}$ 后消失；拉曼频率位移的数值可以从几个波数(cm^{-1})到 4000 多个波数；一般拉曼频率是分子内部振动或者转动的频率；谱线不同，拉曼谱线的强度和偏振性质不同；在分子作拉曼散射的同时，还有比拉曼散射强几个数量级的瑞利散射，波长与入射光的波长相同。

量子化学中的密度泛函理论（DFT）在分子的拉曼光谱上得到了广泛的应用研究，在大量实验结果的对比中显示了它的可信性^[47]。本文理论计算采用高斯 G98 软件包，通过 GView3.0 观测分子的振动模式，计算采用 DFT 法，基组函数采用 B3LYP/6-311G。

本章探索采用拉曼光谱仪对工业混合酚中的成分进行定性定量分析，对拉

曼谱图进行处理对比理论计算选择合适的特征峰，得到标准曲线，根据内标法算出对甲酚、间甲酚及 2,6-二甲酚在工业混合酚中的含量。

2.1 实验及理论部分

2.1.1 仪器及试剂

本研究中运用了色谱分析仪和 Invia 显微共聚焦拉曼光谱仪。采用 Laserphysics LS-514 氦离子激光器单色 514nm 波长作为激发光源；5 倍、25 倍及 50 倍长焦物镜，1800g/nm 光栅，检测器为电荷耦合装置。仪器与试剂如表 2.1 和表 2.2 所示：

表 2.1 实验仪器及规格

Table 2.1 Experimental equipment and specifications

仪器名称	规格	生产商
气相色谱分析仪	GC-7890	天美科学仪器有限公司
显微共聚焦拉曼光谱仪	invia	英国 Renishaw 公司

表 2.2 实验试剂与规格

Table 2.2 Reagents and specifications

试剂名称	规格	产地
2,6-二甲酚	99%	国药集团化学试剂有限公司
间甲酚	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
对甲酚	98%	国药集团化学试剂有限公司
乙腈	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
工业混合酚精馏中间产物	——	安徽时联特种溶剂股份有限公司
工业甲酚	间甲酚、对甲酚质量分数 70%、30%	安徽时联特种溶剂股份有限公司

2.1.2 实验步骤

2.1.2.1 用加量法通过色谱对工业混合酚精馏中间产物进行定性分析

在实验条件为柱温 125℃，进样温度 280℃，FID 温度 280℃。实验操作步骤如下：

- (a)将工业混合酚精馏中间产物进行色谱分析；
- (b)加入 (0.1ml) 的 2,4-二甲酚，将其进行色谱分析；
- (c)向(a)中加入 3,4-二甲酚 (0.05g)，将其进行色谱分析；
- (d)向(c)中加入 2,6-二甲酚 (0.05g)，进行色谱分析；
- (e)向(d)中加入间甲酚 (0.1ml)，进行色谱分析；
- (f)向(e)中加入邻甲酚 (0.1ml)，进行色谱分析；
- (g)向(f)中加入对甲酚 (0.1ml)，进行色谱分析。

2.1.2.2 标准曲线混合液的配制

配制不同摩尔比的对甲酚与 2,6-二甲酚的混合液、间甲酚与对甲酚混合液、乙腈与间甲酚的混合液，取一定量的混合液封于毛细管中，通过拉曼光谱仪，测定拉曼光谱。

2.1.2.3 混合溶液的配制

称取 0.411 克的用工业甲酚，向其中加入 0.148 克的 2,6-二甲酚使得 2,6-二甲酚相对质量比为 20%，以此配得模拟混合酚，再加入 0.133 克的乙腈；称取 0.453 克工业混合酚精馏中间产物加入 0.107 克乙腈。将以上两个混合液分别放入超声波中使其混合均匀，取一定量的混合液封于毛细管中，进行拉曼实验。通过拉曼光谱仪，测定以上的拉曼光谱。

2.1.3 理论计算

密度泛函法(DFT)^[48]是通过构造电子密度泛函来模拟电子相关的一种近似方法，将电子的能量分成动能，电子-核吸引能、库仑排斥能和交换-相关项几部分进行计算。其中交换相关能可以分为两个独立部分，分别是交换泛函和相关泛函两部分，分别是对应于相同自旋和混合自旋相互作用。DFT 是将相关泛函与交换泛函联合起来计算的。密度泛函法能直观地反映分子振动的信息，是量子化学从头计算的最常用发法^[49]。密度泛函法能够对较大分子体系进行研究，耗时少。本文理论计算采用高斯 G98 软件包，通过 GView3.0 观测分子的振动模式，计算采用 DFT 法，基组函数采用 B3LYP/6-311G。

2.2 结果及讨论

2.2.1 色谱实验结果分析

图 2.1 为工业混合酚色谱图。根据实验中所得全部色谱的峰图，对比计算各峰的变换情况。对比峰图可以明显看出加入 2,6-二甲酚的纯品后，12 分钟左右出现了一个峰（峰面积为 15325，占总面积 1.86706%），随后的实验(e)、(f)和(g)的此峰面积分别为 4263（占 1.39625%）、3335（1.87201%）和 1817（1.51097%），据此可以暂定 12 分钟这个峰为 2,6-二甲酚。

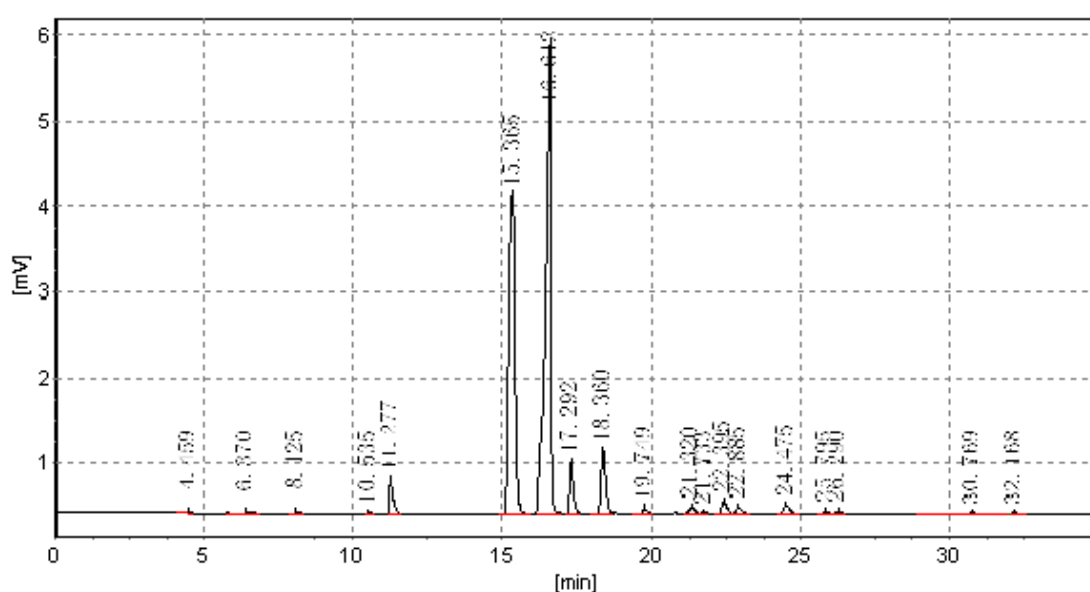


图 2.1 工业混合酚色谱图

Fig.2.1 Chromatography of mixed phenols

将每个峰图中最大两个峰面积分别列出，并将其面积与峰 8 面积相加算出百分比,实验(a)到实验(g)的比例分别是 89.95%，91.24%，90.62%，90.85%，90.36%，88.77%及 90.24，如表 2.1 所示。可以从表中看出，加入 2,4-二甲酚后，此峰比例增加，即暂定此峰 6 为 2,4-二甲酚。

方法同上，将峰 7 与峰 8 相加，算出峰 7 的比例：分别 92.38%，92.89%，92.83%，92.29%，92.85%，90.42%和 92.78%。基本没有变化。峰紧贴 2,4-二甲酚的峰，暂定为 2,5-二甲酚。

表 2.1 各物质的峰面积及峰面积比

Table 2.1 Peak area and peak area ratio of xylenol and cresol

物质	面积	比例
2,4-二甲酚	—	—
3,4-二甲酚	—	—
2,6-二甲酚	15325	1.86706
间甲酚	4263	1.39625
邻甲酚	3335	1.87201
对甲酚	1817	1.51097

表 2.2 各物质的峰面积及峰面积比

Table 2.2 Peak area and peak area ratio of xylenol and cresol

物质	峰 6 面积	峰 6 比例	峰 7 面积	峰 7 比例	峰 8 面积
2,4-二甲酚	54298	91.24	68093	92.89	5214
3,4-二甲酚	29566	90.62	39645	92.83	3060
2,6-二甲酚	314666	90.85	379357	92.29	31705
间甲酚	107156	90.36	148600	92.85	11438
邻甲酚	65539	88.77	78251	90.42	8295
对甲酚	39431	90.24	54805	92.78	4263
工业混合酚	7199	89.85	9862	92.38	813

表 2.3 各物质的峰面积及峰面积比

Table 2.3 Peak area and peak area ratio of xylenol and cresol

	峰 3 面积	峰 3 比例	峰 4 面积	峰 4 比例
2,4-二甲酚				
3,4-二甲酚	115	0.08167	3319	2.35696
2,6-二甲酚	116	0.14245	2070	2.54206
间甲酚	510	0.06213	22103	2.69283
邻甲酚	183	0.05994	11387	3.72957
对甲酚	4443	2.49397	7189	4.03536

根据以上结论我们可以得出出峰顺序从先到后分别如下：邻甲酚、间甲酚和对甲酚、2,6-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,3-二甲酚、3,5-二甲酚以及3,4-二甲酚。

2.2.2 特征峰选用

为了得到研究的特征峰，分别对 2,6-二甲酚、对甲酚和间甲酚进行拉曼光谱的 DFT 计算。其中 2,6-二甲酚的分子结构图如图 2.2 所示。对甲酚与邻甲酚的分子结构图如图 2.3 和图 2.4 所示。2,6-二甲酚、对甲酚和间甲酚的拉曼光谱图如图 2.5 所示。图 2.5 中 2,6-二甲酚的拉曼谱图，在 667cm^{-1} 处有个很强的峰，而对甲酚、间甲酚及苯酚在此附近的峰较少，因此选用苯环变形振动 667cm^{-1} 为 2,6-二甲酚特征峰。在对-甲酚的拉曼谱图中， 839cm^{-1} 处有一对较高强度的峰，为对称环伸缩基频与非平面环振动倍频之间的费米共振^[50]，对比此处其他三种物质周围的峰很小或者没有，因而选用 839cm^{-1} 频率为对-甲酚的特征峰。同理虽然间-甲酚在 998cm^{-1} 处有一个较高强度的峰，但是在 986cm^{-1} 处 2,6-二甲酚的峰以及在 1009cm^{-1} 处苯酚的峰会对其有影响，而在苯环变形振动的 732cm^{-1} 处只有间甲酚有较高的峰，选用此峰为间-甲酚的特征峰。

表 2.4 各物质的特征峰

Table 2.4 Raman peaks of 2,6-xyleneol, p-cresol, m-cresol and phenol

2,6-二甲酚	对甲酚	间甲酚	苯酚
667cm^{-1}	643cm^{-1}	688cm^{-1}	631cm^{-1}
821cm^{-1}	839cm^{-1}	无	816cm^{-1}
986cm^{-1}	无	998cm^{-1}	1009cm^{-1}
无	无	732cm^{-1}	无

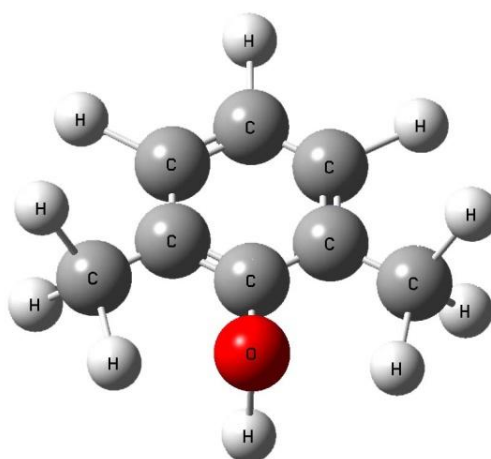


图 2.2 2,6-二甲酚分子结构图

Fig.2.2 Molecular structure of 2,6-xyleneol

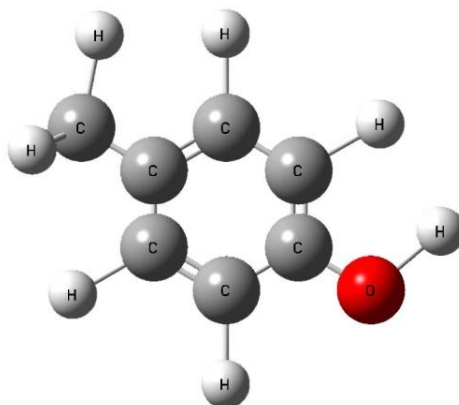


图 2.3 对甲酚的分子结构图

Fig.2.3 Molecular structure of p-cresol

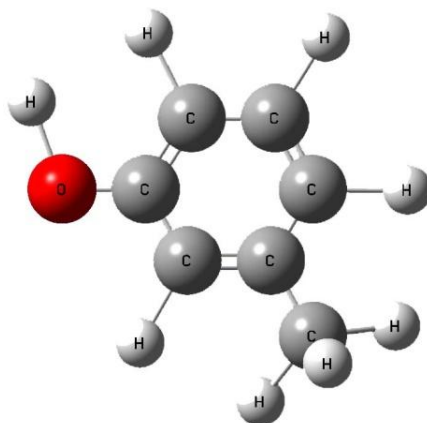
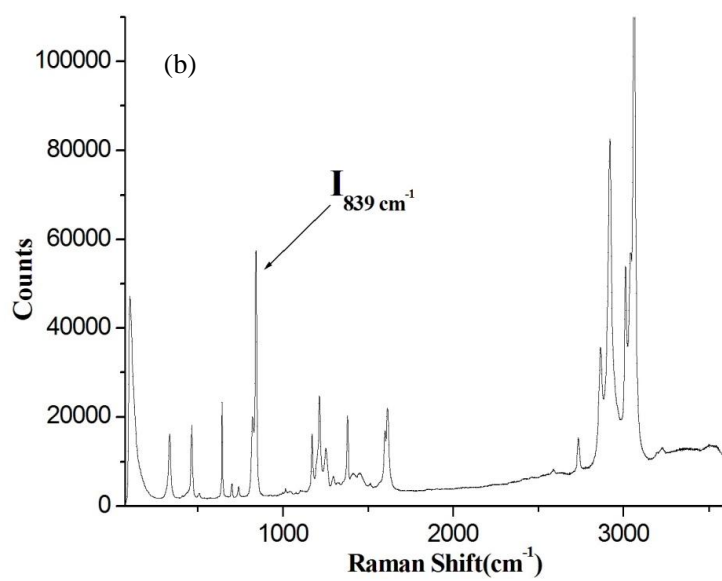
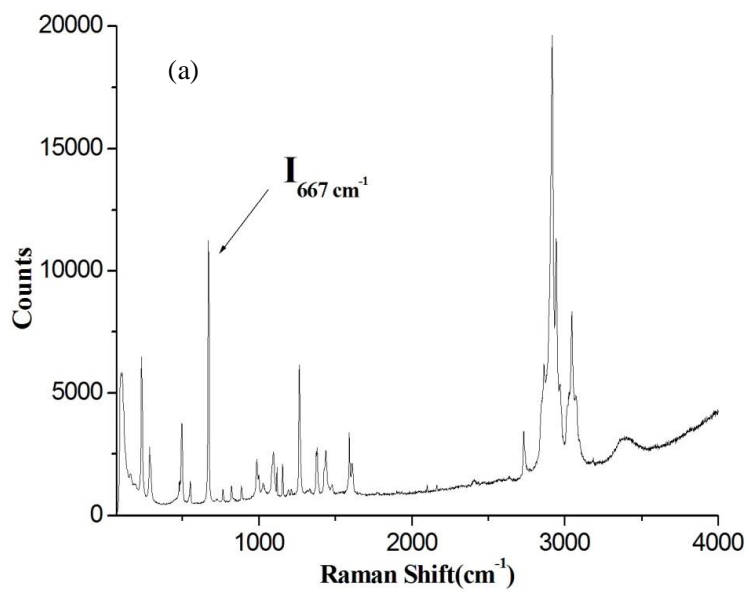


图 2.4 间甲酚的分子结构图

Fig.2.4 Molecular structure of m-cresol



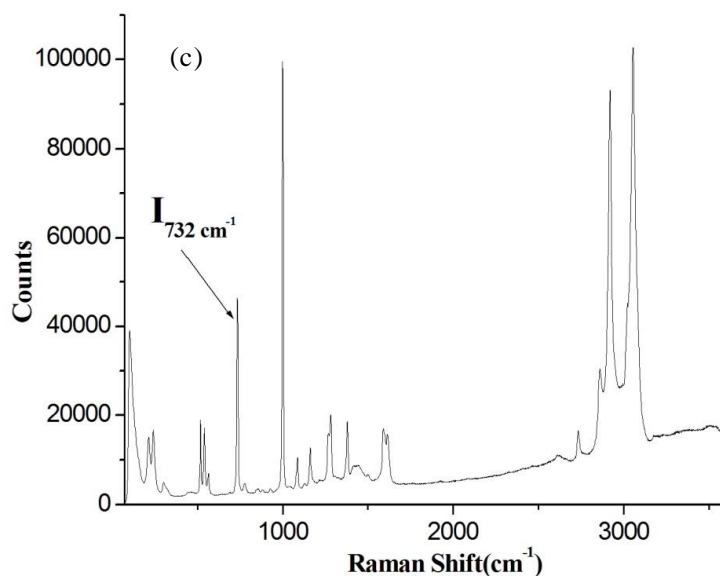


图 2.5 2,6-二甲酚(a)、对甲酚(b)和间甲酚(c)的拉曼谱图

Fig.2.5 Raman spectra of 2,6-xylenol(a), p-cresol(b) and m-cresol(c)

2.2.3 拉曼谱图的处理

首先对拉曼谱图进行基线处理，消除荧光干扰，增加计算的准确性。然后选择所要计算的特征峰及会对计算结果产生影响的周围峰进行计算拟合，使得拟合出的曲线与实验的拉曼谱图的吻合程度较高，得到所要研究的特征峰的峰面积。

运用此拟合方法，分别对间甲酚与乙腈在不同摩尔浓度拉曼谱图、间甲酚与对甲酚不同摩尔浓度拉曼谱图、2,6-二甲酚与对甲酚不同摩尔浓度拉曼谱图进行处理。

2.2.4 相对拉曼截面比

建立间甲酚和乙腈摩尔比与相对峰强的关系。内标实验中，一个时间点采集三次谱图数据，利用拉曼软件对这些谱图进行处理，表 2.5 为不同浓度下间甲酚与乙腈的拉曼强度比。

表 2.5 间甲酚与乙腈的摩尔比及峰强比

Table 2.5 $N_{732\text{ cm}^{-1}}/N_{2251\text{ cm}^{-1}}$ with different $I_{732\text{ cm}^{-1}}/I_{2251\text{ cm}^{-1}}$

$N_{732\text{ cm}^{-1}}/N_{2251\text{ cm}^{-1}}$	$I_{732\text{ cm}^{-1}}/I_{2251\text{ cm}^{-1}}$
0.134118	1.966755
0.338663	4.810190
0.539209	6.951419
0.786568	8.673196

假设间甲酚与乙腈特征峰的峰强度比 $\frac{I_j}{I_R} = y$ ，分子数比为 $\frac{N_j}{N_R} = x$ ，截面比

$\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_j}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_R} = \alpha$ ，拟合得到直线如图 2.6。

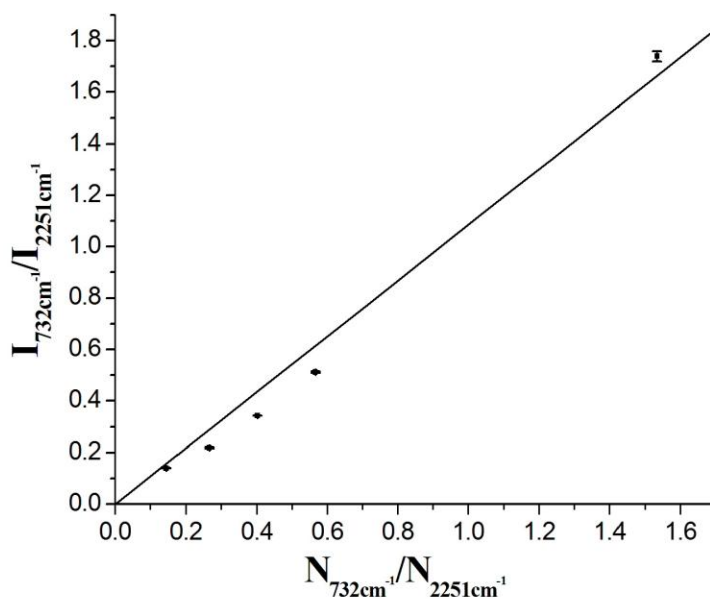


图 2.6 间甲酚与乙腈相对拉曼强度拟合图

Fig.2.6 Intensity ratio vs. different molecule number ratio of *m*-cresol

同理根据间甲酚与对甲酚的摩尔比与峰强比拟合得到直线，如图 2.7 所示。
根据 2,6-二甲酚与对甲酚的摩尔比与峰强比拟合得到直线如图 2.8。

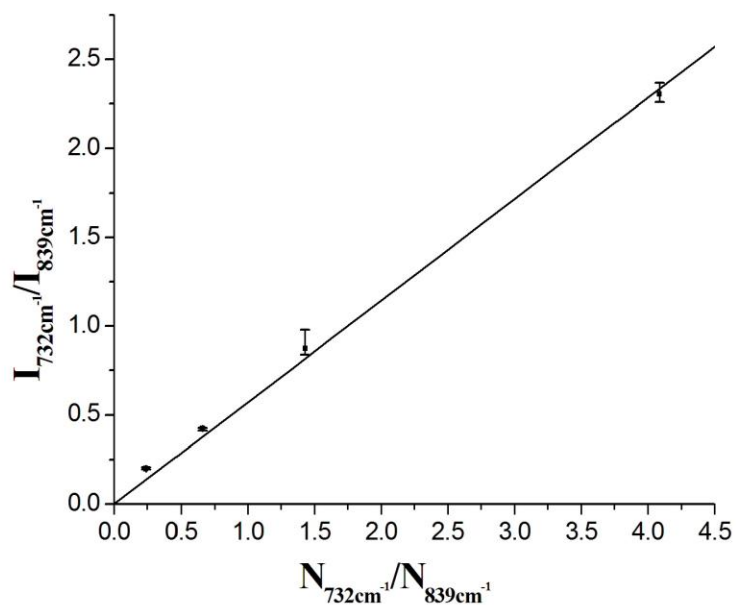


图 2.7 间甲酚与对甲酚对拉曼强度拟合图

Fig.2.7 Intensity ratio vs. different molecule number ratio of *p*-cresol

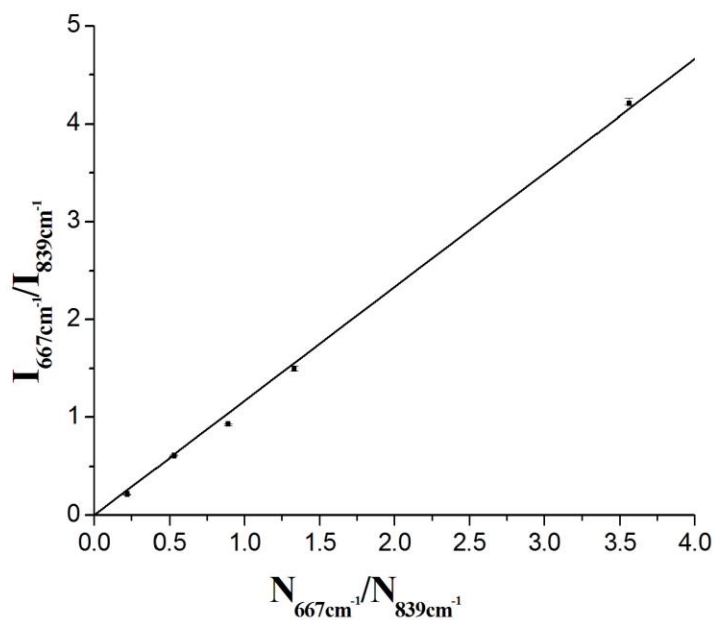


图 2.8 对甲酚与 2,6-二甲酚对拉曼强度拟合图

Fig.2.8 Intensity ratio vs. different molecule number ratio of 2,6-xyleneol

2.2.5 对甲酚、间甲酚与 2,6-二甲酚在工业混合二甲酚中实际浓度

根据拉曼浓度计算公式^[51]:

$$I_j = I_o N_j (\partial\sigma / \partial\Omega)_j \quad (2.1)$$

其中 I_j 是 j 个峰的拉曼强度, I_o 是激光强度, N_j 是测量各组分的分子数, $(\partial\sigma/\partial\Omega)_j$ 是 j 个峰校正后的拉曼截面。

由此可以推导出双组份浓度的拉曼浓度计算公式:

$$\frac{I_j}{I_R} = \frac{(\partial\sigma / \partial\Omega)_j}{(\partial\sigma / \partial\Omega)_R} \times \frac{N_j}{N_R} \quad (2.2)$$

其中 I_j 是参考峰的拉曼强度。

根据图 2.2 的拟合方程 $y=0.543x$, 由式 (2.2) 可知, 间甲酚与乙腈的相对拉曼截面比为 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{732\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{cm}^{-1}}}$ 为 1.8416。结合式 (2.2) 可以推导出下式:

$$\frac{I_{732\text{cm}^{-1}}}{I_{225\text{cm}^{-1}}} = \frac{(\partial\sigma / \partial\Omega)_{732\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma / \partial\Omega)_{225\text{cm}^{-1}}} \times \frac{N_{732\text{cm}^{-1}}}{N_{225\text{cm}^{-1}}} \quad (2.3)$$

由于取出的混合溶液中乙腈所占比例不变, 即 $N_{225\text{cm}^{-1}} = N_{225\text{cm}^{-1}}^o$, 所以间甲酚的摩尔量由式 (2.3) 计算得到:

$$N_{732\text{cm}^{-1}} = 1.8416 \times \frac{I_{732\text{cm}^{-1}}}{I_{225\text{cm}^{-1}}} \times N_{225\text{cm}^{-1}}^o \quad (2.4)$$

同理对甲酚与乙腈的相对拉曼截面比为 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{839\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{cm}^{-1}}}$ 为 0.9974, 2,6-二甲酚与乙

腈的相对拉曼截面比为 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{667\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{cm}^{-1}}}$ 为 0.8557, 可得到对甲酚及 2,6-二甲酚的

摩尔量公式分别为:

$$N_{839\text{cm}^{-1}} = 0.9974 \times \frac{I_{839\text{cm}^{-1}}}{I_{225\text{cm}^{-1}}} \times N_{225\text{cm}^{-1}} \quad (2.5)$$

$$N_{667\text{cm}^{-1}} = 0.8557 \times \frac{I_{667\text{cm}^{-1}}}{I_{225\text{cm}^{-1}}} \times N_{225\text{cm}^{-1}} \quad (2.6)$$

从模拟混合酚拉曼谱图以及工业混合酚的拉曼谱图中得到所需各物质的特征峰强, 如表 2.6 所示。

表 2.6 所配试样及工业混合酚中各物质的特征峰面积

 Table 2.6 Area of acetonitrile, 2,6-xyleneol, *m*-cresol and *p*-cresol

物质	峰面积 (模拟混合酚)	峰面积 (工业混合酚)
乙腈	$I_{2251 \text{ cm}^{-1}}=5.6*10^5$	$I_{2251 \text{ cm}^{-1}}=5.2*10^5$
2,6-二甲酚	$I_{667 \text{ cm}^{-1}}=2.4*10^5$	$I_{667 \text{ cm}^{-1}}=2.5*10^5$
间甲酚	$I_{732 \text{ cm}^{-1}}=2.5*10^5$	$I_{732 \text{ cm}^{-1}}=2.8*10^5$
对甲酚	$I_{839 \text{ cm}^{-1}}=2*10^5$	$I_{839 \text{ cm}^{-1}}=5.3*10^5$

由公式 (2.4)、(2.5) 及 (2.6) 分别得出模拟混合酚中： $N_{\text{间甲酚}}$ 为 $2.6331 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， $N_{\text{对甲酚}}$ 为 $1.168 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ， $N_{2,6\text{-二甲酚}}$ 为 $1.2115 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。于是得知间甲酚 0.2847g，对甲酚 0.1263g，2,6-二甲酚 0.148g。

同样的方法可以计算出工业混合酚里间甲酚 0.0272g，对甲酚 0.0281g，2,6-二甲酚 0.0128g，即安徽时联特种溶剂股份有限公司的精馏工业混合酚中间甲酚占 6%，对甲酚占 6.2%，2,6-二甲酚占 2.8%，为之后的分离提纯提供依据。

2.3 本章小结

利用拉曼光谱仪对混合酚中进行了定性和定量分析。拉曼谱图中的都是苯环变形振动的 667 cm^{-1} 、 732 cm^{-1} 和 839 cm^{-1} 分别选用为 2,6-二甲酚、间甲酚和对甲酚的特征峰，得到间甲酚与乙腈、对甲酚与间甲酚和 2,6-二甲酚与对甲酚的背反射显微拉曼相对拉曼截面比分别为 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{732\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{cm}^{-1}}}$ 为 1.8416、 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{839\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{cm}^{-1}}}$ 为 0.9974 和 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{667\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{cm}^{-1}}}$ 为 0.8557。通过乙腈内标法可以算出工业混合酚中各个物质的含量。拉曼分析为工业酚提供了安全、简便、准确、快速的分析方法。

第3章 体系相平衡研究

结晶是从均一体系转变为非均一体系的一种过程，通过改变体系温度或者压力，使其产生固相。相图是表示热力学相平衡体系的状态图，能表示在平衡状态时系统中组成、温度以及压力，是应用最为普遍的化学图形之一。结晶分离的关键在于是否能得到准确的平衡相图。掌握各温度下的多组分平衡数据，就可能绘制各温度下的多组分相图，在相图上定量地分析溶液的运动状态、加工途径，从而选择最优结晶分离过程。现在已经是完全可能的了，但是关键就是如何才能获得精确的相图^[52]。

固-液平衡相图通常采用理论计算相图法、第一原理计算法、热力学计算方法和实验方法等获得。理论相图法是在分子热力学基础上，根据 Lennard 方法和 Monte-calro 模拟^[53]相结合来计算体系相图。第一原理计算法是根据密度函数理论与束变方法相结合来计算，它是在已知原子数及晶体结构的条件下，根据体系的不同热力学及结构性质预计相图。热力学计算法是根据热力学平衡条件来计算相图，主要有两种方法来求解各个温度、压力下的平衡相组成。第一种方法是根据相平衡时体系 Gibbs 自由能最小原理进行计算，第二种是根据相平衡时每一组分中各相化学势相等的原理进行计算。实验方法是根据相变过程中常伴有物理化学性质的突变，通过实验的方法测定过程中的物理化学性质，根据实验结果绘制相图。CALPHAD 法相比其它热力学计算方法具有以下优点：可由尽量少的实验数据点来得到温度、组成区域尽量多的信息，可以由二元或三元体系外推到多组分体系，预计体系的一些不易测定性质，包括复杂多组分体系的相图计算，确定体系的平衡条件，相比其它的热力学计算方法更方便。最终获得的模型常数储存在计算过的数据库中，一旦估算出所有组分的子系统的吉布斯自由能，这些数据就可以用来推算在高阶系统中的相平衡。

本研究采用 CALPHAD 法，对 2,6-二甲酚、对甲酚和叔丁醇体系进行热力学拟合，即基于平衡时体系的 Gibbs 自由能最小原理，借助热力学计算软件，选择合适的热力学模型，对相关文献中查得的热力学实验数据，主要是固-液平衡数据，进行拟合回归，得到体系的固-液相平衡曲线^[54]。

3.1 热力学理论基础

3.1.1 溶液 Gibbs 自由能

在热力学理论中，热力学第一定理给出^[55],

$$dE = dQ + dW \quad (3.1)$$

其中 dQ 表示吸收的热量， dW 表示做的功。

牛顿第二运动定理给出了功的表达式：

$$dW = \underline{f} \cdot d\underline{X} \quad (3.2)$$

在可逆条件假设下^[55],

$$d\underline{f} \cdot d\underline{X} = -pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.3)$$

其中第二项为除膨胀收缩功以外的任何功的总和，化学势在此还没有得到定义。再根据热力学第二定理，

$$dS = (1/T)dE - (\underline{f}/T) \cdot d\underline{X} \quad (3.4)$$

即：

$$dE = TdS + \underline{f} \cdot d\underline{X} \quad (3.5)$$

联立热力学第一、二定理得到，

$$dE = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (3.6)$$

根据 Euler 理论^[55]

$$\begin{aligned} E &= (\partial E / \partial S)_{\underline{X}} S + (\partial E / \partial \underline{X})_S \underline{X} \\ &= TS + \underline{f} \cdot \underline{X} \end{aligned} \quad (3.7)$$

得到 Gibbs-Duhem 方程^[56]

$$0 = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^r (n_i d\mu_i) \quad (3.8)$$

再通过 Legendre 转换得到 Gibbs 自由能的表达式^[55],

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (3.9)$$

在压力 p 、温度 T 一定，组分 $n_i \neq n_j$ 条件下，化学势即可定义为^[56]：

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{i \neq j}} = \bar{G}_i \quad (3.10)$$

对照化学势的定义式，引入偏摩尔性质^[57]，定义为：

$$\bar{V}_i = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{i \neq j}} \quad (3.11)$$

在此基础上，得到摩尔混合性质^[56]：

$$dv_{T,p} = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \dots \quad (3.12)$$

$$V_{T,p} = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots \quad (3.13)$$

因此对于理想气体混合物模型，

$$\bar{M}_i^{ig}(T, P) = M_i^{ig}(T, p_i) \quad (3.14)$$

其中 M_i^{ig} 为理想气体除体积以外的热力学性质， $M_i^{ig} \neq V_i^{ig}$ 。

而理想气体混合物的 Gibbs 自由能为^[56]：

$$G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig} \quad (3.15)$$

对于非理想气体混合物，组分 i ，

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.16)$$

根据 Gibbs 自由能的定义，在恒温 T ，理想气体状态时：

$$dG_i^{ig} = V_i^{ig} dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p \quad (3.17)$$

对上式积分得到^[56]，

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln p \quad (3.18)$$

其中 $\Gamma_i(T)$ 是在恒温 T 条件下的一个积分常数。因此，理想气体混合物组分的化学势为：

$$\mu_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln y_i p \quad (3.19)$$

根据化学势与 Gibbs 自由能的关系，对于理想气体或液体通常用另一种表达式^[56]：

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (3.20)$$

其中 f_i 是组分逸度。在相同的 T 和 p 下，

$$G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{p} \quad (3.21)$$

其中 $G_i - G_i^{is}$ 是剩余 Gibbs 自由能。将上式用逸度系数表示为:

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad (3.22)$$

理想气体的逸度就等于压力。

在溶液中, 通常用 \hat{f}_i 表示溶液物质的逸度, 所以得到:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (3.23)$$

因此理想溶液中组分的 Gibbs 自由能为^[56]:

$$\bar{G}_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad (3.24)$$

过剩 Gibbs 自由能定义为^[56]:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i \hat{f}_i^{id}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3.25)$$

最终得到以用活度系数表示的溶液过剩 Gibbs 自由能:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.26)$$

根据此一过剩 Gibbs 自由能的活度系数表达式, 过剩 Gibbs 自由能可表达为,

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.27)$$

对于二元体系, 此式可以以多项式展开,

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \dots \quad (3.28)$$

由于 $x_2 = 1 - x_1$, 因此得到 Redlich/Kister 多项式^[58],

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (3.29)$$

3.1.2 相平衡

根据热力学第二定理, 在平衡状态下, 系统的熵最大, 因而 Gibbs 自由能最小, 即^[55]:

$$dS_{E,V} \geq 0, \quad dG_{T,P} \leq 0 \quad (3.30)$$

系统的总能量为各个相能量的总和, 因此,

$$E = \sum_{\alpha=1}^v \left[T^{(\alpha)} S^{(\alpha)} - P^{(\alpha)} V^{(\alpha)} + \sum_i^r \mu_i^{(\alpha)} n_i^{(\alpha)} \right] \quad (3.31)$$

其中, v 代表系统中不同的相, r 代表不同的组分。对上式求变分、保留一阶项得到内能微小偏移平衡的表达式^[55],

$$\delta E = \sum_{\alpha=1}^v \left[T^{(\alpha)} \delta S^{(\alpha)} - p^{(\alpha)} \delta V^{(\alpha)} + \sum_i^r \mu_i^{(\alpha)} \delta n_i^{(\alpha)} \right] \quad (3.32)$$

上式必须满足热力学第二定理, 即:

$$(\delta E)_{S, V, n_i} \geq 0 \quad (3.33)$$

同时, 在相平衡条件下, 整个系统中,

$$\sum_{\alpha=1}^v \delta S^{(\alpha)} = 0 \quad (3.34)$$

$$\sum_{\alpha=1}^v \delta V^{(\alpha)} = 0 \quad (3.35)$$

$$\sum_{\alpha=1}^v \delta n_i^{(\alpha)} = 0 \text{ for } i = 1, 2, \dots, r \quad (3.36)$$

因此, 唯一能满足热力学第二定理的条件是各相的温度、压力和化学势相等, 即^[55],

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(v)} \quad (3.37)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(v)} \quad (3.38)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(v)}, \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (3.39)$$

因此式 (3.30) (3.37) (3.38) (3.39) 共同构成了计算相图法的基本热力学模型。

3.2 计算相图法

计算相图法 CALPHAD 是英语 Calculated Phase Diagram 的缩写, 是基于平衡时体系的 Gibbs 自由能最小原理, 借助热力学计算软件, 选择合适的热力学模型, 运用热力学实验数据进行拟合回归, 从而得到体系的固液相平衡曲线。根据热力学原理和基本关系计算物质体系的平衡性质, 这里的平衡性质是广义的, 泛指状态参数与状态函数的所有热力学变量。CALPHAD 方法是根据所研究体系中各相的特点, 集热力学性质、相平衡数据等信息为一体, 建立描述体系中各相的热力学模型和相应的自由能表达式, 其中的可调参数通过实测的热

力学和相图数据，经过优化计算获得或用各种经验方法估算，最后给出多元多相平衡的热力学条件计算相图，以最终获得体系的具有热力学自恰性的相图和描述各相热力学性质的优化参数。

通常在使用 CALPHAD 方法时按照四个步骤^[59]来建立热力学数据库。首先需要寻找所有可能找到的实验数据，当实验数据不全时，可以使用热力学第一原理理论计算得出的结果，并假设为实验数据。其次，在获得所需数据后要严谨估算每个数据的有效性，根据实验不确定性和相对重要性，设一定的权重。由于实验测得热力学特性的数据难免会不准确，再加上处于相界面的热力学性质参数对准确性要求高，所以在运用 CALPHAD 计算多组分系统的相平衡时，必须要先对热力学特性数据进行优化。这一步若处理不好，则会导致最终得到的相平衡结果是错误的。第三，根据晶体的有关信息，选择一个合适的热力学模型代表系统中的每一个相，这些模型通常会包括一些不知道的现象模型常数需要确定。最后，调整模型参数，整体优化，以便得到计算结果与实验数据相吻合。

计算相图法中通过不同的热力学模型对体系进行描述，计算体系的过量 Gibbs 自由能，根据体系的性质选择热力学模型，通过实验数据拟合得到模型参数。当溶液各组分间相互作用很弱即可忽略不计时，采用理想性溶液模型。由于理想溶液中各个组分的分子间作用力相等，分子体积相同，所以分子间作用力及分子体积忽略不计。理想溶液各组分的偏摩尔性质与它们的纯物质性质相等，即组分 i 的偏摩尔体积，偏摩尔内能和偏摩尔焓分别等于纯物质的摩尔体积，摩尔内能和摩尔焓。混合的体积变化为零，热效应亦为零。其模型如下：

$${}^E G_m^\varphi = 0 \quad (3.40)$$

$$G_m^\varphi = \sum_i x_i^0 G_i^\varphi + RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.41)$$

但是大部分体系各组分间的相互作用是不能忽略的，所以需要考虑真实体系的非理想性。非理想溶液中各组分的分子所处的情况与它们在各纯组分中所处的情况不同，所以它们的性质也不同。生成溶液时，往往伴随着放热或吸热现象，且体积也有变化。根据溶液的非理想性的实际情况和处理的方便，非理想溶液可以简化为：正规溶液和亚正规溶液两种。在非理想性中，计算相图法可以通过化学计量相模型 (Stoichiometric Phase Model)、规则溶液模型 (Regular Solution Model)、亚规则溶液(或亚正规溶液)模型 (Sub-regular Solution Model)、亚晶格模型 (Sub-lattice Model)、保持离子溶液模型 (Ionic Liquid Model)、中心原子模型 (Central Atom Model)、准化学近似模型 (Quasi-chemical Model)、缔合溶液模型 (Association Solution Model) 和扩展准化学模型等溶液模型进行描述。各种模型假设条件各不相同，适用于不同的体系，比如：

(1) 化学计量相模型

化学计量相模型 (Stoichiometric Phase Model) 不适合无序固相溶液的计算。采用化学计量相模型时, 二组分体系的体系的 Gibbs 自由能如下, 其中为构成 Gibbs 自由能。

$$G^\varphi = x_A G_A^{0,\varphi} + x_B G_B^{0,\varphi} + \Delta G^f \quad (3.42)$$

(2) 规则溶液模型

规则溶液即正规溶液, 是指混合体积变为零, 混合熵变等于理想混合熵变的液体或固体混合物。当极少量的一个组分从理想溶液迁移到有相同组成的真实溶液时, 若无熵的变化, 总的体积也不变时, 则该真实溶液即为正规溶液。Hildebrand^[60]在 1929 年引入规则溶液的概念。该模型描述了随机溶液中不同元素间的相互作用。其基本假设如下: 在替代式溶液 (substitution solution) 中, 每一原子周围都具有 Z 个最临近的原子, Z 为常数, 与中心原子的种类无关, 且原子在溶液中的分布完全无序, 其过剩熵为零, 此时体系的过量 Gibbs 自由能为:

$${}^E G_m^\varphi = \sum_{i=1}^{c-1} \sum_{j=i+1}^c \lambda_{ij} x_i x_j \quad (3.43)$$

式中 λ_{ij} 为二元溶液 $i-j$ 的相互作用能。对二元系而言, 体系的过量 Gibbs 自由能为:

$${}^E G_m^\varphi = \lambda_{1,2} x_1 x_2 \quad (3.44)$$

从上式可以看出, 规则溶液 (正规溶液) 模型 (Regular Solution Model) 的计算只需要一个模型参数, 计算较简便。

(3) 亚规则溶液模型

亚规则溶液即亚正规溶液, 指对于某些由分子大小相差甚远, 而相互作用力很相近的组分构成的混合物 (如高聚物和其单体的混合物), 其混合物基本上为零, 混合物的非理想性主要取决于熵贡献。Meijering 和 Hardy 等^[61]在规则溶液的基础上又提出亚规则溶液 (亚正规溶液), 即考虑次近邻配位原子的作用, 将正规溶液中的相互作用能 λ_{ij} 视为组成的线性函数, 即:

$$\lambda_{ij} = A_{ij} + B_{ij}(x_i - x_j) \quad (3.45)$$

则体系的过量 Gibbs 自由能为:

$${}^E G_m^\varphi = \sum_{i=1}^{c-1} \sum_{j=i+1}^c x_i x_j [A_{ij} + B_{ij}(x_i - x_j)] \quad (3.46)$$

式中 A_{ij} 、 B_{ij} 与温度有关,根据实验数据确定。对于二元系,体系的过量 Gibbs 自由能为:

$${}^E G_m^{\phi} = x_1 x_2 [A_{1,2} + B_{1,2}(x_1 - x_2)] \quad (3.47)$$

可以看出在亚正规溶液模型 (Sub-regular Solution Model) 计算时仅需两个参数,并且具有比正规溶液模型适用性更强的优点。

采用 CALPHAD 法进行计算时,关键在于要选择合适的热力学模型。本研究采用的是亚正规溶液模型进行拟合,即通过 ${}^E G_m^{\phi} = x_1 x_2 [A_{1,2} + B_{1,2}(x_1 - x_2)]$ 计算混合溶液的过量 Gibbs 自由能。

3.3 热力学计算软件

CALPHAD 方法需要借助相应的热力学计算软件。目前主要用于平衡及相图计算的热力学软件包括^[52]: MTDATA 软件、Chemsage 软件、Thermo-calc 软件等等,这些软件广泛运用于冶金、化学、材料科学等领域。其中 Thermo-calc 软件广泛运用于复杂非均相体系的相平衡及多组分相图的热力学计算。

Thermo-calc 软件^[62]是专门用于计算各种热力学数据和相图的功能强大而灵活的计算软件。自 1981 年以来, Thermo-calc 的功能不断增强,是目前最好的计算多组元相图体系的工具。它是由一系列基本的,高级的模块组成,用于数据库的获取,实验数据的编辑,热力学模型的处理,平衡及相图的计算,模型参数的拟合,图形的生成及绘制,固化过程的模拟,稳态反应器的模拟等。Thermo-calc 软件两个主要特色即丰富的数据库及强有力的计算,它拥有许多的数据库,用于拟合不同体系,覆盖了很大范围工业材料的物性及应用,同时允许用户基于其特有类型的实验信息拟合建立自己独有的数据库。另外,该软件充分体现了标准热力学的计算,能最快及最稳定的利用数学及热力学方法达到所需结果,其它软件则需要精确计算热力学性质。Thermo-calc 软件是唯一能够对单个相的组成或者组成状态进行具体定义的软件,此软件主要是为多组分系统设计,在多组分计算时具有很大优势。在运用 Thermo-calc 软件进行相图计算时,可以分别设定每种状态,将组成的活度、化学势、体积、焓等状态变量设定为计算条件或者作为坐标轴变量,在应用程序作为一个子程序时,可以分别设定各种计算条件,计算灵活,方便有效^[63]。近几年来,人们才利用该软件对二元有机物进行拟合研究,而且仅限于对二元有机合金体系的研究,对一般的有机体系仍未有更多的研究^[64]。

基于 Thermo-calc 软件上述优点,因此本研究最终选用 Thermo-calc 软件对

2,6-二甲酚与对甲酚二元系、2,6-二甲酚与叔丁醇二元系以及对甲酚与叔丁醇二元系固液平衡数据进行拟合回归。通过选用合适的热力学模型,对2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇以及对甲酚与叔丁醇的二元系进行相平衡计算,获得体系的相平衡曲线,根据热力学关系求得相平衡曲线方程中所需的模型参数,指导下一阶段的结晶分离实验。

3.4 热力学计算软件模块及其应用

整个 Thermo-calc 软件包括分成若干模块的 600 多个子程序,每个模块可完成特定的功能,各模块之间又相互关联,在运行时,可以即时转到别的模块工作。主要的模块有:描述整个优化或计算系统的基本信息及帮助和系统设置的 System Utilities 模块;读取热力学数据并专门用于计算二组元体系相图的 Binary-Diagram 模块;用于计算三组元体系相图和热力学性质的 Ternary-Diagram 模块;进行凝固过程模拟的 Cheil-Simulator 模块;输入和修改热力学数据的 Gibbs-Energy-System 模块;用于计算各种类型的二元、三元和多元相图和平衡及热力学性质的 POLY-3 模块;利用实验信息进行相图估算的 PARROT 模块以及绘图模块 POST。本研究拟合过程中所使用的基本模块包括^[65,66]: PARROT 模块 (Optimization Module)、POLY 模块 (Equilibrium Calculation Module)、GES 模块 (Gibbs Energy System Module)、SYS 模块 (System Utility Module)、ED-EXP 模块 (Edit-experiment Module) 和 DATAPLOT 模块 (Dataplot Graphical Language Module)。

(1) PARROT 模块

PARROT 模块 (Optimization Module) 是利用已知定量的实验信息,估算出所选择模型的热力学和功力学参数。该模块是本论文进行热力学研究计算中最主要、也最关键的模块,主要用于相的描述及基础热力学参数的输入、数据整理、模型的选择及关联、参数优化等等。该模块内嵌在 Thermo-Calc 中,可以与其它基本模块相连。如前所述,采用 CALPHAD 方法进行热力学拟合计算时,关键在于计算体系的溶液模型的选择。模型选择的原则为:具有一定的物理意义;使用尽量少的优化参数,拟合效果更好,否则系数更难确定,且外推到更高、更低温度,或外推至信息更少的组分、多组分体系时会存在问题;模型可外推;过去拟合的结果可一并使用。

结合此模型选择的原则及 2,6-二甲酚、对甲酚和叔丁醇的晶体结构,在 PARROT 模块下,采用亚正规溶液模型进行热力学计算。

(2) POLY 模块

POLY 模块 (Equilibrium Calculation Module) 可用于计算不同体系的平衡相图, 较适合于计算多组分体系的相平衡。此研究结合 POLY 模块与 PARROT 模块进行拟合计算, 用于确定非均相相互作用体系的稳定相。计算收敛后, 使用 POST 模块 (Post-processor Module) 将 PARROT 模块下优化计算的结果生成相图。

(3) GES 模块

作为 Thermo-calc 软件的一个基本模块, GES 模块 (Gibbs Energy System Module) 有一套完整的子程序包用于进行热力学计算。GES 模块含有所有不同类型物质的热力学物理模型, 可以与 PARROT、POLY 等模块结合来计算体系热力学性质。

本研究在进行热力学计算时, 首先需在此模块下对体系中可能存在的各相进行描述, 包括相态、相数、相中组分、各组分的 Gibbs 自由能以及用于计算组分 Gibbs 自由能时选取的参考状态等等。

(4) SYS 模块

作为 Thermo-calc 软件的主要控制模块, SYS 模块 (System Utility Module) 的常规功能分为以下几类: 内部模块的相互交流、生成并操作命令输入文件 (MACRO 文件)、搜寻命令信息等。SYS 模块有助于计算的正确运行。该模块中还包含其它特点, 如文件的打开或关闭、用户界面的设置、命令单元的设置、错误报告等。

本研究利用 SYS 模块生成的 LOG 文件来记录整个计算过程输入的命令。该文件包括热力学计算所需各模块间的相互转换、计算使用的命令、文件的导入等。

(5) ED-EXP 模块

作为 PARROT 模块的一个子模块, ED-EXP 模块 (Edit-experiment Module) 通常与 PARROT 模块并用, 用于编辑拟合不同热力学模型参数的实验数据。

本研究在拟合过程中, 需要频繁转换 PARROT 与 ED-EXP 模块, 目的在于选择合适的实验数据以提高优化结果。

(6) DATAPLOT 模块

本研究通过 DATAPLOT 模块 (Dataplot Graphical Language Module) 编辑实验文件 (*.EXP file), 包括所参考实验数据点、图形标题、副标题、字体、缩放比例等, 再在 POST 模块下自动生成 EXP 文件, 将实验数据添加至相图中。

3.5 Thermo-calc 源文件

本研究利用 Thermo-calc 软件对 2,6-二甲酚、对甲酚和叔丁醇体系进行拟合计算的过程中，建立了 LOG 文件、PAR 文件、POP 文件和 POP 文件。

(1) LOG 文件

LOG 文件包括用于热力学计算所需的各种模块间的相互转换、计算使用的命令、文件的导入等等。该文件是系统记录文件，记录整个计算过程对 PARROT 工作台初始化进行计算。本研究的 LOG 文件见附录 A。

(2) PAR 文件

PARROT 模块的优化文件，包括体系中组分、相的定义，以及相中各组分的热力学性质描述，同时记录优化过程及结果。在采用该模块进行相图优化时，需先创立 PAR 文件，输入模型信息。本研究的 PAR 文件见附录 B。

对二组分两相 (α 、 β 相) 体系，若以 α 相为参考状态，则 $G_i^\alpha = 0$ 此时 β 相的 Gibbs 自由能为：

$$G_i^\beta = G_i^\alpha + G_i^{\alpha \rightarrow \beta} = G_i^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \quad (3.48)$$

$$G_i^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H_{i,Tr} - T\Delta S_{i,Tr} + \int_{Tr}^T C_{p_i}^{\alpha \rightarrow \beta} dT - T \int_{Tr}^T \frac{C_{p_i}^{\alpha \rightarrow \beta}}{T} dT \quad (3.49)$$

以固相为参考状态，即：

$$G_i^s = 0 \quad (3.50)$$

$$G_i^{Liq} = \Delta H_{i,Tr} - T\Delta S_{i,Tr} + \int_{Tr}^T C_{p_i}^{Liq} dT - T \int_{Tr}^T \frac{C_{p_i}^{Liq}}{T} dT \quad (3.51)$$

其中，

$$C_{p_i}^{Liq} = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 \quad (3.52)$$

此时，液相中某一纯组分 i 的 Gibbs 自由能为^[67]：

$$G_i^{Liq} = -C_1 T \ln T + \left[-\frac{\Delta H_{i,Tr}}{T_{tr}} + C_1 + C_1 \ln T_{tr} + C_2 T_{tr} + \frac{1}{2} C_3 T_{tr}^2 \right] T - \frac{1}{2} C_2 T^2 - \frac{1}{6} C_3 T^3 + \left[\Delta H_{i,Tr} - C_1 T_{tr} - \frac{1}{2} C_2 T_{tr}^2 - \frac{1}{3} C_3 T_{tr}^3 \right] \quad (3.53)$$

由式 (3.53) 也可看出，液相纯组分 Gibbs 自由能的计算组分会受到热容 C_p 、相变温度 T_{tr} 、相变潜热 ΔH_{Tr} 的影响。

Aspen2006 模拟得到 2,6-二甲酚在 1atm 下，不同温度下的 C_p 值,见表 3.1 所示。将其数值拟合成图形，从而得到 C_p 的方程：

$$y = 0.414T + 98.168 \quad (3.54)$$

Oetting^[68]实验测得叔丁醇的热容数据，如表 3.2 所示。

表 3.1 2,6-二甲酚的 Cp 值

Table 3.1 Cp value of 2,6-xyleneol

$T(K)$	$C_p(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
300	222.0834
310	226.3160
320	230.5638
330	234.8119
340	239.0492
350	243.2676
360	247.4624
370	251.6308
380	255.7727
390	259.8895
400	263.9844
410	268.0620
420	272.1284
430	276.1910
440	280.2584
450	284.3408
460	288.4500
470	292.5999
480	296.8065
490	301.0891
500	305.4708

图 3.1 给出了以 Aspen2006 模拟，Perry 数据手册^[69]查得的及 Andon^[70]和 Meva'a^[71]分别通过实验得到的对甲酚热容数据。

表 3.2 叔丁醇的 C_p 值Table 3.2 C_p value of tert-butyl

$T(K)$	$C_p(J\ K^{-1}\ mol^{-1})$
303.95	224.8004
309.6	230.318
315.15	235.0832
320.62	239.305
326.01	242.8162
331.34	246.5782
303.69	224.6332
303.57	224.7586
309.21	229.5238
314.75	234.2054
320.2	238.3436
325.58	242.44

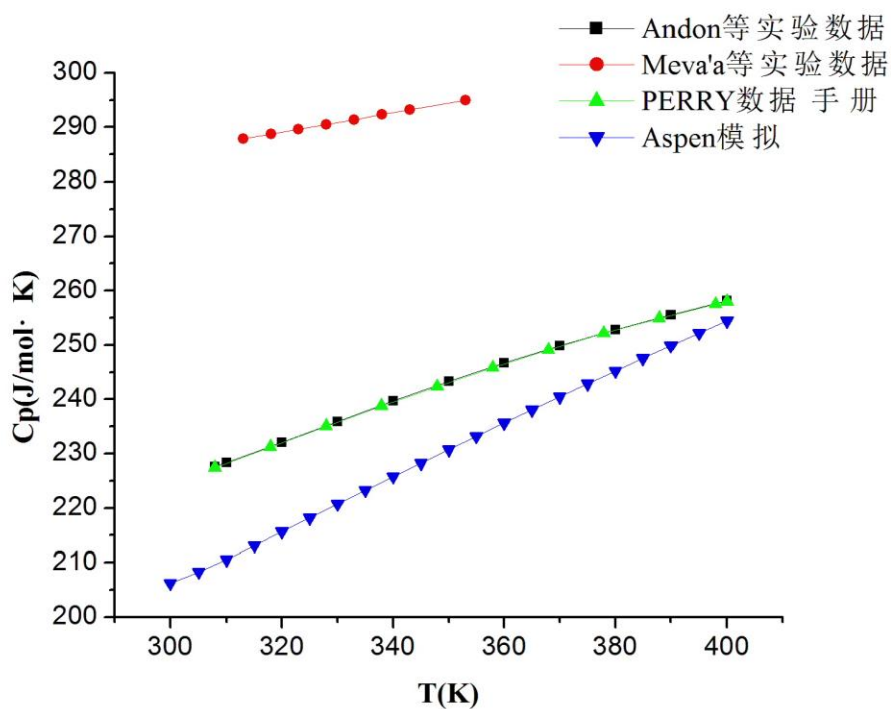


图 3.1 对甲酚的热容数据

Fig.3.1 The heat capacity data of p-cresol

另外，2,6-二甲酚、对甲酚和叔丁醇的热力学性质相变温度 T_{tr} 和相变潜热 ΔH_{Tr} ，如表 3.3:

表 3.3 2,6-二甲酚、对甲酚与叔丁醇的热力学性质

Table 3.3 The thermodynamic properties of 2,6-xyleneol, p-cresol and tert-butyl

物质	T_{tr} (K)	ΔH_{Tr} (J/mol)
2,6-二甲酚	318.9	18900
对甲酚	307.35	11800
叔丁醇	298.97	6702.8

利用上述纯组分热力学数据，求得对应纯组分的 Gibbs 自由能，在 PAR 文件中进行定义。

$$G_{tb}^{Liq} = 18.20T \ln T + 193.33T - 0.4008T^2 - 236807 \quad (3.55)$$

$$G_C^{Liq} = -98.168T \ln T + 736.88479T - 0.20705T^2 - 334621825 \quad (3.56)$$

$$G_D^{Liq} = -232.122T \ln T + 1575.7078T - 0.089T^2 - 672122556 \quad (3.57)$$

(3) POP 文件

POP 文件为计算过程中所需要的数据文件，POP 文件包括宜已选体系固-液相平衡的相关文献的数据，在 PARRAT 模块中编辑调整至可进行平衡计算。

建立 POP 文件式，首先需要收集可以获得的实验数据以及文献资料数据，然后将收集到的数据编辑在一个文档中称为 POP 文件。建立好的 POP 文件要在 PARROT 环境下进行编辑，执行此项工作的指令是 COMPILER。在该文件的 CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 指令中，每种实验平衡都要指定一个特定的整数设定量。CREATE-NEW-EQUILIBRIUM 指令设定了组分和相的初始状态。

通常情况下，同样的一个系统，在能得到新的信息数据或是在向模型要改变是要再重新估算一遍。由于往往之后的再次估算的人，是由与第一次估算不同的人来进行的，因此 POP 文件里的信息要被很好组织和记录就显得十分重要了。它既要能被程序读懂，还应该也能让人读懂。在估算优化过程中所用的实验数据必须写在一个可以在 POLY-3 模块环境下使用的文件。任何人都可以使用。在 POLY-3 中的指令既可以被机读又可以被人读。

(4) EXP 文件

EXP 文件包含所参考实验的数据点，图形标题，副标题，字体，缩放比例等，是 POP 文件中所参考文献数据的直接作图文件，可以通过 EXP 文件将实验数据在相图中表示出来。本研究的 EXP 文件见附录 C。

PROLOGUE 指令是在编辑 EXP 文件时用。该指令是对相图显示进行定义的一组命令行。XTYPE、YTYPE 指令定义横纵坐标的形式，研究相图为平面的平衡相图故定义其为直线，通过使用 XSCALE、YSCALE 指令定义相图横纵坐标的最大和最小值。通过 XLENGTH 和 YLENGTH 指令定义坐标的长度，单位默认为厘米。运用 XTEXT 和 YTEXT 指令横纵坐标的变量名称，由于研究的是组成关于温度的平衡相图，故定义横坐标为组分的摩尔分数 X，纵坐标为温度 T。通过 CHARSIZE 定义在表示在图中的文字大小。EXP 文件在 POST 模块下生成，将实验数据添加到相图中去，不影响计算。

3.6 结果与讨论

图 3.2 为 2,6-二甲酚与对甲酚的固液平衡相图，其中实验点^[20]以三角形表示，细实线为 Thermocalc 软件拟合结果，从图中可以看出拟合的效果较好。此体系为简单的二元共熔体系，共熔点在 0.6 左右，因此若果采用传统结晶分离方法时，混合物中对甲酚的摩尔分数大于 0.6 时，可以得到以对甲酚为主的固相，同时当混合物中对甲酚的摩尔分数小于 0.6 时，则可以得到以 2,6-二甲酚为主的固相。而当混合物中对甲酚的摩尔分数在 0.6 左右时，则得到与液体浓度类似的固相，所以无法得到分离效果。

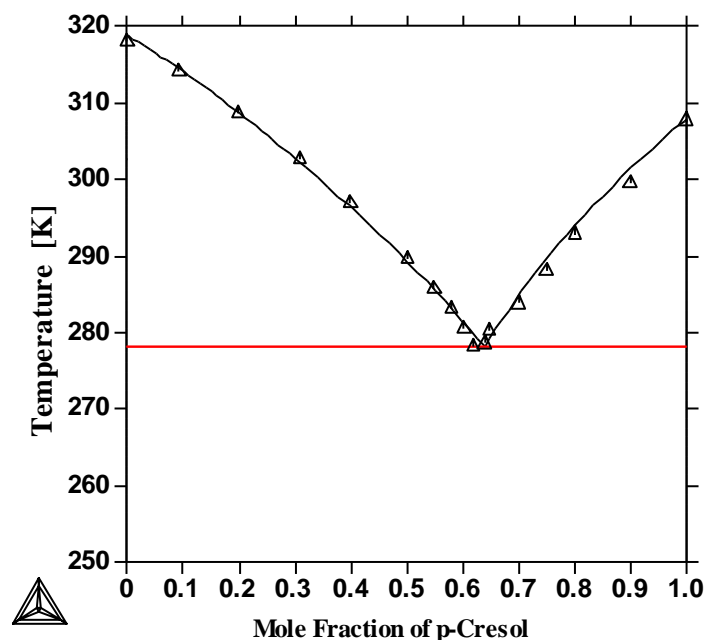


图 3.2 2,6-二甲酚与对甲酚的固液平衡相图

Fig.3.2 Solid liquid phase diagram of 2,6-xyleneol and p-cresol

由工业混合酚精馏中间产物定量分析结果得知，其中对甲酚与 2,6-二甲酚的拟二元体系混合物中对甲酚的摩尔分数就在 0.6 附近，因此传统结晶工艺无法对其结晶分离，需通过叔丁醇络合结晶来达到结晶分离效果。

利用相同的方法可以进行 2,6-二甲酚与叔丁醇固液相图的拟合，如图 3.3 所示。图中三角形为实验点^[20]，细实线为 Thermocalc 的拟合结果。从图中可以看出，此体系也是一个简单共熔二元体系。

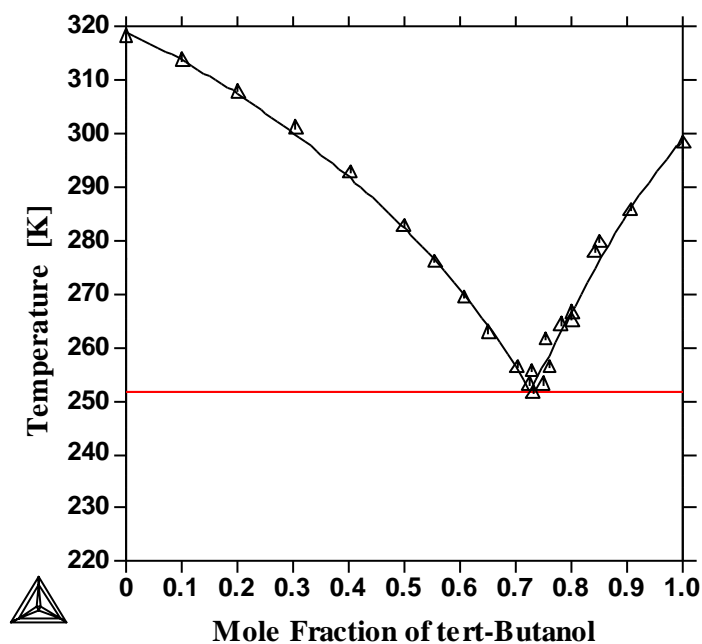


图 3.3 2,6-二甲酚与叔丁醇的固液平衡相图

Fig.3.3 Solid liquid phase diagram of 2,6-xyleneol and tert-butanol

图 3.4 给出了对甲酚与叔丁醇的固液平衡相图。图中三角形为实验点^[20]，细实线为 Thermocalc 的拟合结果。从图中可以看出，此体系是一个带有混溶间隙的二元体系。从实验点可以看出，最大值在 0.55 左右，说明共晶体的比例很可能为 1:1。图 3.4 是以共晶体为 1:1 为基础模拟的结果，可以看出具有较好的拟合效果。作为比较，图 3.5 给出了对甲酚与叔丁醇比例为 1:2 的拟合结果。从图中可以看出，当对甲酚比叔丁醇为 1:2 的时候，固液平衡相图拟合与实验点偏差大，拟合不理想。

通过引入叔丁醇，可以将原先在共熔点附近无法分离的 2,6-二甲酚与对甲酚加以分离。文献^[20]报道，对甲酚的回收率可达 45% 到 77%，纯度可达 70% 到 90%。

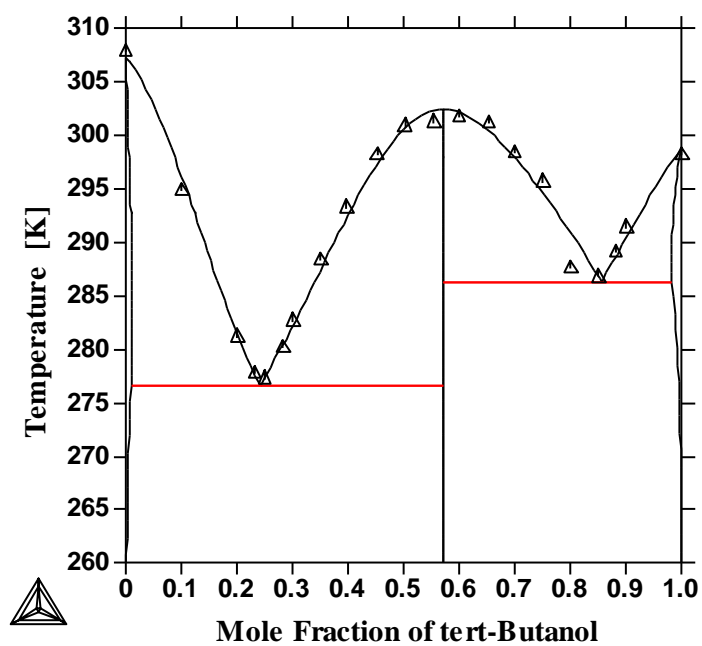


图 3.4 对甲酚与叔丁醇 (1:1) 的固液平衡相图

Fig.3.4 Solid liquid phase diagram of p-cresol and tert-butanol (1:1)

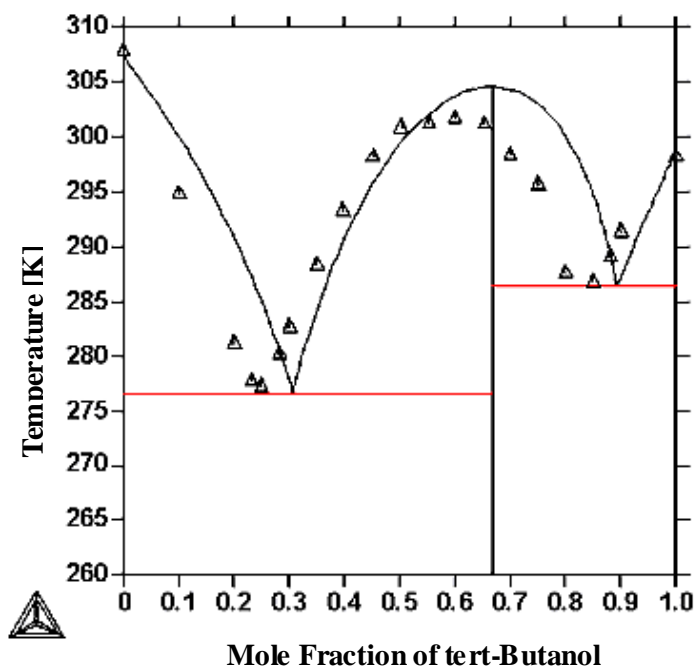


图 3.5 对甲酚与叔丁醇 (1:2) 的固液平衡相图

Fig.3.5 Solid liquid phase diagram of p-cresol and tert-butanol (1:2)

3.7 本章小结

本章分别对 2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇以及对甲酚与叔丁醇的固液平衡相图进行了研究。采用亚正规溶液模型计算体系过剩 Gibbs 能，通过 Thermocalc 软件拟合得到了 2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇、对甲酚与叔丁醇三个二元体系的固-液热力学相图、热力学相平衡模型及模型参数。2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇均为简单二元共熔体系，对甲酚与叔丁醇一个带有混溶间隙的二元体系，其中共晶体比例为 1:1。

第4章 微通道及乳液制备

乳液结晶工艺是一种特殊的结晶工艺。该结晶法通过对分散相、连续相以及表面活性剂的选择对结晶过程中某一或多组分的浓度进行调节，从而得到特殊结晶条件。但是通常条件下得到的乳液具有很宽的粒径分布，极大地限制了结晶机理研究的准确性，因此均一粒径乳液方法的研究就显得尤为重要。本章主要研究得到均一粒径乳液的制备方法。

在结晶过程中，晶体成核分为初级成核和二次成核。初级成核是指溶液在不存在外来物质的情况下新核自发形成的过程。二次成核是指同液中含有被结晶物质的晶体条件下出现的成核现象^[72]。工业结晶过程中，通常控制二次成核为晶体主要来源。Gibbs-Thomson 效应^[73]指出二次成核时晶体间通过摩擦形成的新碎片会使晶体增加新的界面，增加晶体的化学势从而改变晶体的溶解度。所以二次成核过饱和度 ΔC 如下式：

$$\Delta C = C - C_{real}^* \quad (4.1)$$

$$C_{real}^* = C^* \exp\left(\frac{\Gamma_s}{R \cdot T \cdot L}\right) \quad (4.2)$$

其中， C_{real}^* 是真实溶液的溶解度， Γ_s 是与能量相关的表面张力。

光刻是微电子核心器件制作的关键工艺。其过程是将光刻胶涂覆在半导体、导体和绝缘体上，经曝光显影后留下的部分对底层起保护作用，然后采用超净高纯试剂进行蚀刻，从而完成了将掩膜版图形转移到底层上的图形转移过程。其中光刻胶及蚀刻技术是关键。光刻胶^[26]又称光致抗蚀剂，由感光树脂、增感剂（见光谱增感染料）和溶剂三种主要成分组成的对光敏感的混合液体，广泛用于印刷电路和集成电路的制造以及印刷制版等过程。根据其化学反应机理和显影原理，可分负性胶和正性胶两类。对于某些溶剂不可溶但是光照后形成可溶性物质的为正性胶，反之形成不可溶物质的为负性胶。

湿法刻蚀技术是采用液态腐蚀剂的湿法刻蚀工艺，适用于硅、玻璃、石英等等可被化学试剂腐蚀的基片。根据其腐蚀速率和硅单晶面关系，硅的湿法刻蚀技术分为各向同性蚀刻和各向异性蚀刻。各向同性蚀刻是指各晶面腐蚀速率相同，常用的刻蚀剂是由硝酸、氢氟酸在水或醋酸中稀释的混合液体。各向异性蚀刻是指在各晶面上腐蚀速率不同，常用的刻蚀剂为无机碱性蚀刻剂：四甲基氢氧化铵（TMAH）、氢氧化钾，有机酸性蚀刻剂如由乙二胺、邻苯二酚和

水组成的 EPW 系统等。

Hoar^[74]等于 1943 年首次报道了一种不同于普通乳状液和胶团溶液的多组分分散体系, Schulman^[75]等于 1959 年将其命名为“微乳液”。微乳液是由油、水、表面活性剂和助表面活性剂混合而自发形成透明或者半透明体系。经过高速离心分离不发生分层, 属于热力学稳定体系。由于微乳液能形成超低界面张力, 具有增容量大、稳定性高、粒径小等特点, 广泛应用于石油化工业、食品业、日用品化学工业和农药等领域^[76]。

粒度计算是信息处理的一种新的概念和计算范式, 覆盖了所有有关粒度的理论、方法、技术和工具的研究^[77]。粒度计算的基本问题包括两个主要的方面, 一个是如何构建信息粒度, 另一个是如何利用粒度去计算。前者处理粒度的形成、粗细、表示和语义解释, 而后者处理怎样利用粒度去求解问题。MATLAB 被称作第四代计算机语言, 与 BASIC、FORTRAN、C 等计算机语言相比较, 其编程效率高 10 倍^[78]。本研究中运用 MATLAB 软件进行图像处理及粒度计算。

4.1 实验部分

4.1.1 仪器和试剂

本章实验运用到的实验仪器及试剂如表 4.1 和表 4.2 所示:

表 4.1 实验仪器及规格

Table 4.1 Experimental equipment and specifications

仪器名称	规格	产地
水浴恒温搅拌器	SHJ-A1型	江苏金坛市宏华仪器厂
显微共聚焦拉曼光谱仪	Invia	英国Renishaw公司
水浴恒温搅拌器	SHJ-A ₁ 型	江苏金坛市宏华仪器厂
超声振荡仪	B3200S-T 型	必能信超声(上海)有限公司
照相机	IXUS70	Canon
毛细管粘度计	内径 0.8, 1.0, 2.5mm	上海申谊玻璃制品有限公司
砖石刻划笔	圆锥型	上海豪速金刚石工具有限公司
加热器	WQM165-E	中山榄菊日化实业有限公司
紫色激光光源	50mw, 450nm	瑞兰激光

表 4.2 实验试剂及规格

Table 4.2 Reagents and specifications

试剂名称	规格	产地
六甲基二硅胺烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇 (ETOH, Ethanol)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸 (HNO ₃ , Nitric Acid)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氟酸 (HF)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
负性光刻胶	型号: RFJ-220	苏州瑞红有限公司
负胶显影液	型号: RFX-2277	苏州瑞红有限公司
负胶漂洗液	型号: RFH-2200	苏州瑞红有限公司
正硅酸四乙酯 (TEOS, Ethyl Silicate)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠 (NaOH, Sodium Hydroxide)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, Cetyltrimethyl Ammonium Bromide)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
去离子水 (DI Water)	18.MΩ /cm	Millipore, 型号: sas67120

4.1.2 基片前处理

(1) 硅片的刻蚀

本实验中硅片的刻蚀采用的是湿法腐蚀^[79], 即用化学反应方法选择性的对硅片进行腐蚀。实验中用硝酸、氢氟酸和蒸馏水配制刻蚀液, 其中硝酸对硅片进行氧化, 氢氟酸与硅反应生成可溶性的化合物 H_2SiF_6 , 蒸馏水起到稀释作用。不同配比的腐蚀液, 腐蚀速率是不一样的, 本实验采用的配比氢氟酸占 30%。

用环氧树脂涂于单晶硅片正反两面, 起到保护作用, 将其放于光下曝光并烘干。用钻石刀在硅片较粗糙一面刻出直径 1mm 左右的圆点, 使得此点处直接露出硅片。将硅片放入刻蚀液中加热 10 分钟。取出, 用大量清水冲洗, 此时可以得到有孔硅片。

为了去除硅片表面残留的环氧树脂以及有机物, 将刻好孔的硅片放于干锅中焙烧到 773K, 并停留 24 小时。冷却后, 将硅片取出放于培养皿中保存。

(2) 硅片的洗涤

RCA 标准清洗法是 1965 年由 Kern 和 Puotinen 等人在 N.J.Princeton 的 RCA 实验室首创的^[80]，是一种典型的、最普遍使用的湿式化学清洗法。

本研究实验中，采用 RCA 洗涤去除硅片表面存在的有机残留物、离子和重金属污染物，从而得到高性能和高可靠性的单晶硅片。实验中采用的 RCA-1 和 RCA-2 洗涤硅片，它们都是基于连续的氧化解吸作用，RCA-1 洗涤是除去硅片上的有机残留物和薄膜的一个过程，RCA-2 洗涤可以进一步洗涤硅片表面，以除去硅片表面的离子和重金属污染物。

RCA-1 洗涤步骤如下：配制 $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2=2:1:1$ 溶液，将硅片放入其中，浸煮 30 分钟。用蒸馏水清洗。RCA-2 洗涤步骤如下：配制 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2=2:1:1$ 溶液，将带孔单晶硅片放入其中，浸煮 30 分钟。用蒸馏水清洗。RCA 洗涤后的带孔单晶硅片放于酒精中存放，为后续镀二氧化硅膜及负性光刻胶光固化实验做准备。

(3) 石英片的洗涤

石英片的洗涤方法如下：配制 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ 溶液，将石英片放入其中，泡 30 分钟。洗涤后的石英片放于酒精中存放，为后续镀二氧化硅膜及负性光刻胶光固化实验做准备。

(4) 硅膜涂布

在进行光刻实验前，需要在硅片及石英片上镀一层二氧化硅膜。采用的是溶胶-凝胶法^[81]，即用含高化学活性组分的化合物作前驱体，在液相下将这些原料均匀混合，进行水解及缩合的化学反应，在溶液中形成稳定透明溶胶体系，溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合形成三维空间网络结构凝胶，凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂，从而形成凝胶。

本实验以正硅酸乙酯作为前驱体，此为 SiO_2 的来源，用无水乙醇作为溶剂，稀硝酸作为催化剂，去离子水作为原料，配制的摩尔比为 $1:4:0.83:5.67 \times 10^{-5}$ 。配制的步骤如下：将正硅酸乙酯放于三口瓶中水浴加热，水浴温度在 330K 左右波动，搅拌回流水解 2 小时，得到二氧化硅前驱溶胶液。待二氧化硅前驱溶胶液充分冷却后，取出 20ml 溶胶液于量筒中，加入十六烷基三甲基溴化铵 3.4g，稀硝酸溶液 1.5ml，搅拌使得十六烷基三甲基溴化铵全部溶解。调节使得前驱溶胶液 PH 值在 4 到 5 之间，在 235K 条件下的水浴槽中恒温陈化 50 小时，当进行到 40 小时后需要测定溶胶液粘度，直到得到流动性明显减弱二氧化硅溶胶原液为止。将配置好的二氧化硅缓冲液放于低温下保存。

在对硅片与石英片镀二氧化硅膜之前，需要对二氧化硅溶胶原液的粘度进行测定。本实验采用落球法来进行溶胶液粘度的测量。毛秋娟^[82]探索出时间间

隔为 0.3~0.4s, $m(\text{溶胶原液}): m(\text{EtOH})$ 为 1:5~1:6 时, 涂覆在硅片及石英片上能得到连续致密的纳米二氧化硅膜。

将镀好硅膜的硅片(或石英片)自然晾干。并进行程序升温焙烤, 去除其中的模板剂, 初始温度为室温, 在 735K 温度下停留 2 小时, 自然冷却至室温, 冷却后放入酒精中保存。

4.1.3 负性光刻胶的光固化实验

首先将负性光刻胶均匀的旋涂于单晶硅片(或石英片)上。旋涂步骤如下: 将洗涤后的带孔单晶硅片(或石英片)放于热平板上烘 5 分钟, 去处多余溶剂。将硅片固定于磁力搅拌器的小风轮上, 首先旋涂一层胶黏剂六甲基二硅胺烷(HMDS), 以 500 转/min 的转速旋转 20s, 再以 4000 转/min 的转速旋转至 1min。然后旋涂 8 层负性光刻胶, 第一层先以 500 转/min 的转速旋转 20s, 再以 4000 转/min 的转速旋转至 1min。为了得到较高的涂层厚度, 第二层到第七层采用较低的转速, 保持在 500 转/min, 旋涂时间分别为 1min。第八层旋涂时, 先以 500 转/min 的转速旋涂 20s, 再以 3000 转/min 的转速旋涂至 1min。旋涂完毕后, 小心将硅片(石英片)取下放在热平板上 110 烘烤 1 分钟, 除去硅片(或石英片)上大部分溶剂, 冷却至室温后避光保存以备下一步光固化实验。

将涂有负性光刻胶的硅片(或石英片)固定于自制微动平台上, 如图 4.1 所示, 再将其放置在显微镜平台上。

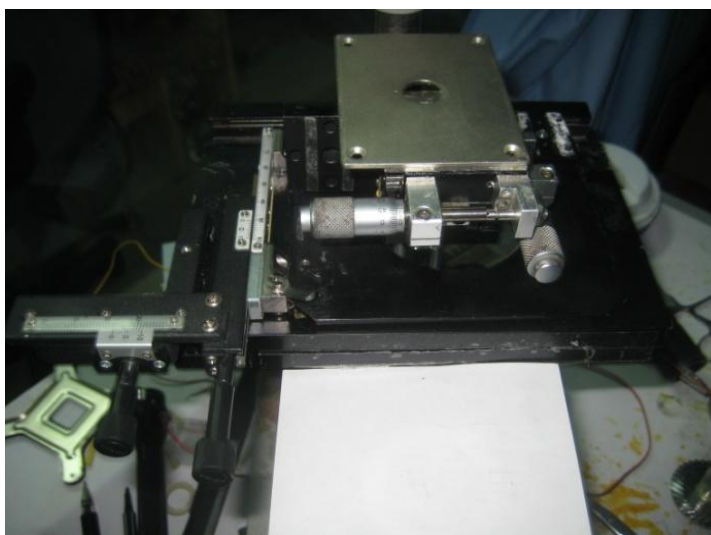


图 4.1 自制微动平台

Fig.4.1 Picture of micrometer

自制有激光光源的显微镜平台如图 4.2 所示。用 40 倍焦距物镜调好焦后，将硅片（或者是石英片）调至适当的位置，用 50mw 功率的激光光源进行光固化实验。



图 4.2 自制激光光源的显微镜平台

Fig.4.2 Picture of microscope platform with laser diode

曝光后，将光固化后的硅片（石英片）放于显影液浸泡 4min，再用漂洗液浸泡 4min，洗掉残余在硅片（石英片）上的显影液。取出硅片并放在热平板上 110℃烘烤 5min，最后放于培养皿中保存。

4.1.4 乳液制备

本实验利用微通道乳化法制备均一粒径乳液，将刻好微通道的硅片背面连接上毛细管。将单晶硅片或石英片固定，硅片置于其上，用海绵压在硅片上，在海绵上施加压力，通过此压力把硅片平整牢固的紧贴在单晶硅片或石英片上。此处的海绵起到暂时固定硅片和缓冲的作用，以防在施加压力的时候硅片破碎。整个装置的示意图如图 4.3 所示。

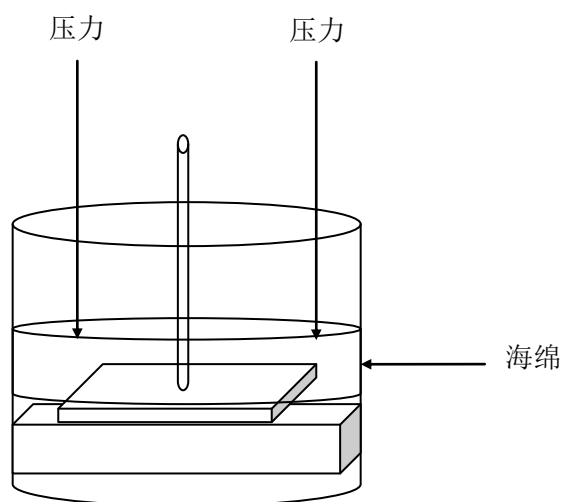


图 4.3 整个微通道乳液装置示意图

Fig.4.3 Schemetic diagram of microchannel emulsion device

利用微通道制备乳液时，将分散相从毛细管中注入，通过硅片上的微孔流入石英片的方形固化图案中，通过压力使得液体从预设的微通道中出来，形成乳液。硅片与石英片结合装置示意图如图 4.4 所示。

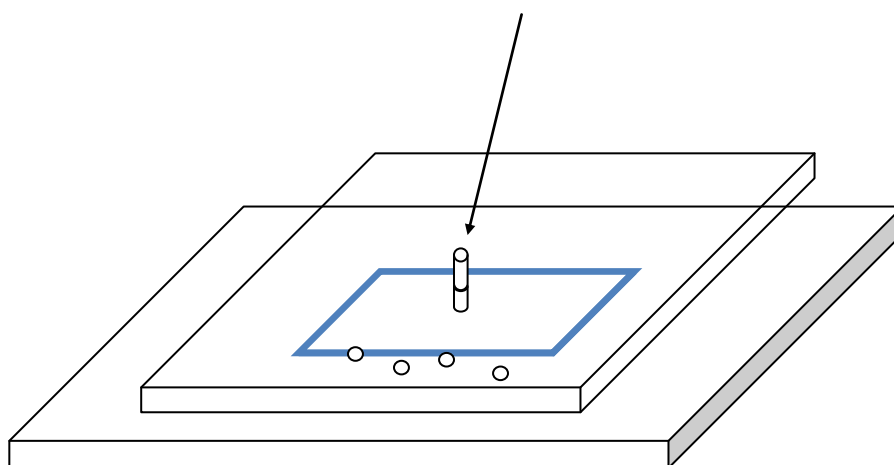


图 4.4 硅片与石英片结合装置示意图

Fig.4.4 Schemetic diagram of microchannel emulsion device detail

4.2 结果与讨论

4.2.1 硅片刻蚀

硅片湿法刻蚀是利用含有腐蚀剂的溶液对硅进行腐蚀，其方法简单、操作容易。硅片在电解质水溶液中的腐蚀是一个电化学过程。硅片在电解质水溶液中的腐蚀是一个电化学过程。硅片表面由于存在微区杂质浓度的差异或局部微小缺陷及损伤，因此在电解质溶液中各个区域出现电位差。杂质浓度高的微区或缺陷损伤处电位较低,而相邻区域电位较高，这样在硅片表面形成许多微电池，依靠微电池反应使硅表面不断被腐蚀。

在酸性和碱性溶液中硅的电化学反应不同。在 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 混合液中 HF 的作用是与反应中间产物 SiO_2 反应生成络合物 H_2SiF_6 以促进反应进行，整个反应为^[83]：



而在碱性溶液中的反应为^[84]：



由于碱性溶液中 H^+ 浓度极为微量，阴极反应十分微弱，所以硅在碱性溶液中腐蚀速度比在 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 溶液中慢得多。硅片刻蚀出小孔如图 4.5 所示：

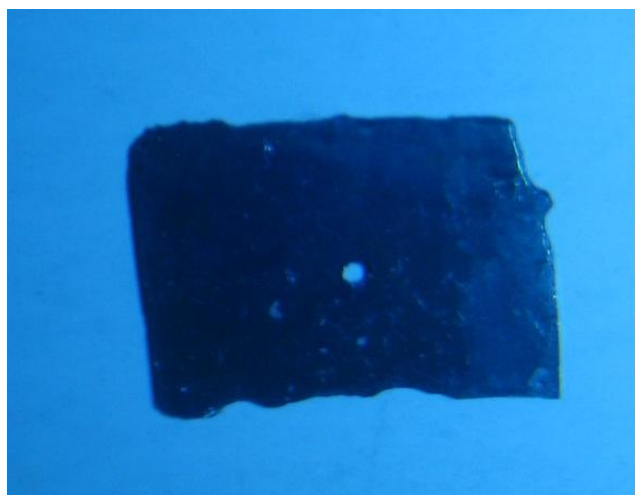


图 4.5 刻蚀出孔的硅片

Fig.4.5 Silicon with a pin hole by wet etching

如果腐蚀液中 HNO_3 过多，易造成化学抛光效果^[85]，不利于形成腐蚀坑。如果 HF 过多，则反应速度太快，不易得到大面积的微腐蚀坑。因此，蚀刻液浓度是控制硅片腐蚀速率的关键因素。本实验中曾采用过四丙基氢氧化铵（TPA）

对单晶硅片进行蚀刻，但是用了两个周的时间硅片上成功出现小孔，所需时间较长。

4.2.2 光固化条件

毛秋娟^[81]已对光固化的条件对固化图案的影响进行了研究，即相同的光照时间条件下，光强度越高，形成的微通道的宽度越大；激光光源的光束能精确地聚焦在焦点上，而 LED 光源芯片发出的光源发散性很强，因此激光光源能得到很高的功率密度，从而使得固化图案的宽度变窄；运用激光光源固化负性光刻胶可以精确地控制功率、及光斑大小，从而使得固化出的通道图案分辨率很高。

本实验运用激光光源固化负性光刻胶，精确控制激光功率为 50mw，50 倍焦距物镜，激光照射时间 8s，得到所需的固化图案，如图 4.6 所示：

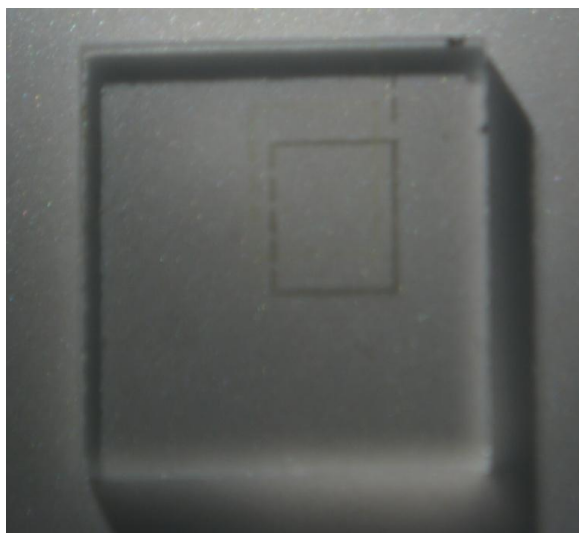


图 4.6 石英片上固化得到的微通道图案

Fig.4.6 Micro-channel pattern on the quartz chip

此实验微通道图案切实可行，操作简单，并且光刻成功后可以直接用于微乳的制取，不需要进行微通道成型的后续实验，即重新旋涂纳米二氧化硅膜，再干燥、焙烧，剥离液剥离 5 分钟，超声清洗，最后去离子水冲洗。

实验中，将硅片粘在能精确控制前后左右移动的精密微动平台上，并将此装置固定在显微镜的载物台上，通过移动此精密微动平台上的千分尺使得硅片左右前后移动，从而得到的实验所需的固化图案。具体移动千分尺时，先移动 0.06mm，停止移动让激光照射 5s，重复此操作步骤，当激光光源照射到到硅片孔附近时，关闭激光光源 6s，移动千分尺，再重新开启激光光源，为了得到所

需的微通道空隙。图 4.7 为硅片上光固化部分图案。固化图案的大小与激光强度、光照时间、物镜倍数等都有关系。图 4.8 为硅片上预设图案中空隙部分即实验中所需的微通道，微通道的宽度可以用千分尺精确制得。

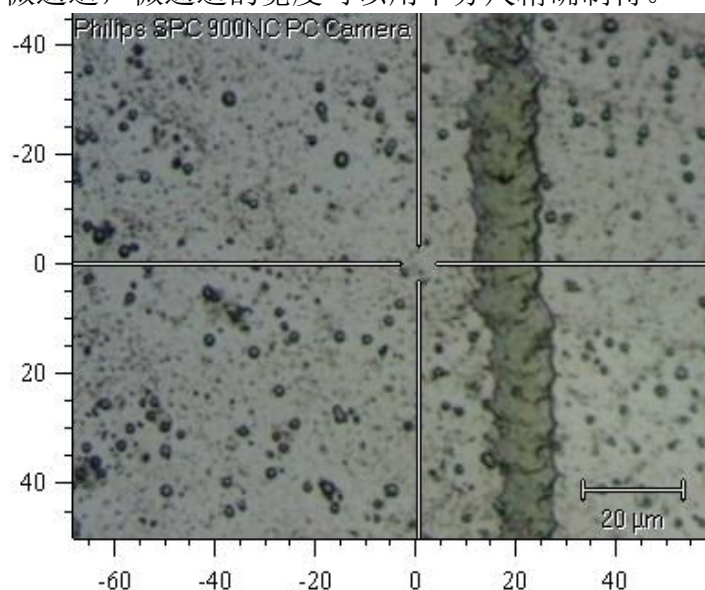


图 4.7 硅片上光固化部分图案

Fig.4.7 Part of the pattern by Light-curing on the silicon chip

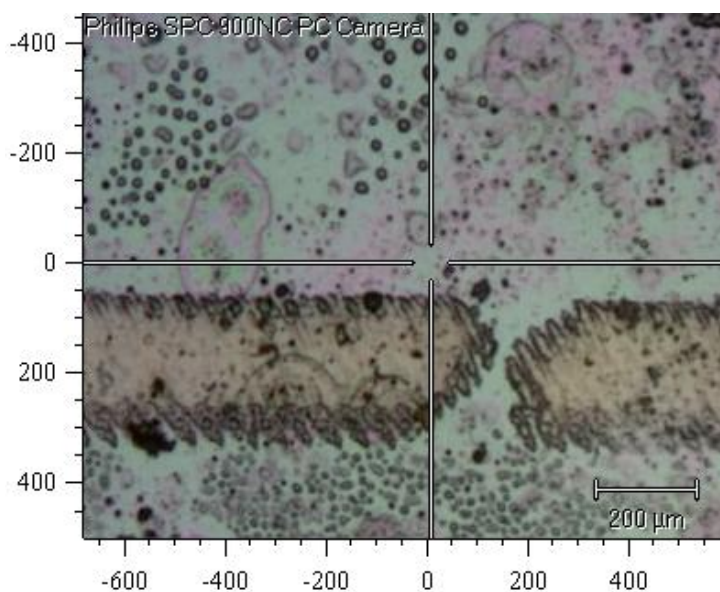


图 4.8 为硅片上预设图案中空隙部分即实验中所需的微通道

Fig.4.8 The microchannel on the silicon chip

在石英片上进行光固化实验时，光照时间与硅片的不同，经过实验得到当光照时间为 8s 时，固化所得的图案分辨率最高。图 4.9 是石英片上进行光固化实验后得到的光固化的部分图案。图 4.10 石英片上预设图案中空隙部分即实验

中所需的微通道，总共固化出 4 条微通道。

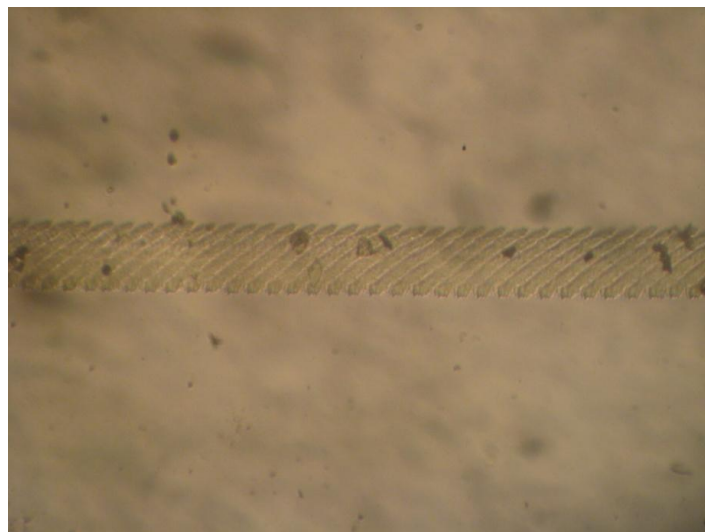


图 4.9 石英片上光固化部分图案

Fig.4.9 Part of the pattern by Light-curing on the quartz chip

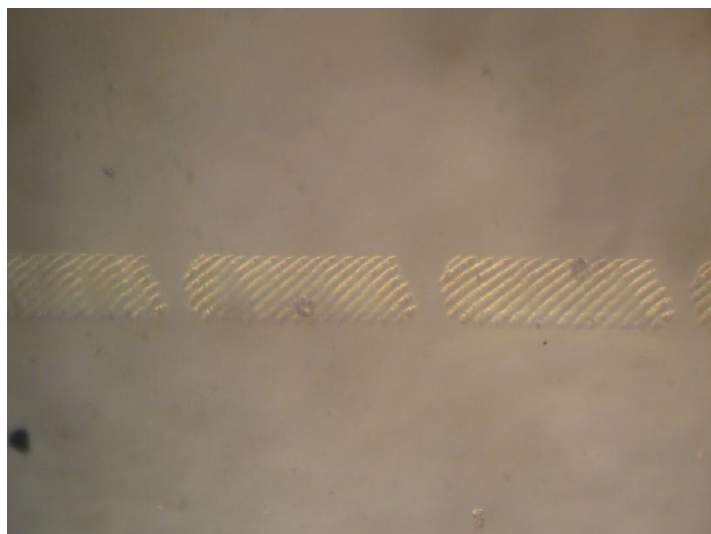


图 4.10 为石英片上预设图案中空隙部分即实验中所需的微通道

Fig.4.10 The microchannel on the quartz chip

4.2.3 乳液及其粒度计算

为了检测利用 MATLAB 软件对乳液粒径分布计算的准备性，以水作为连续相，环己烷作为分散相，十二烷基磺酸钠（SDS）作为乳化剂，在水中搅拌来制得乳液，得到乳液如图 4.11 所示，

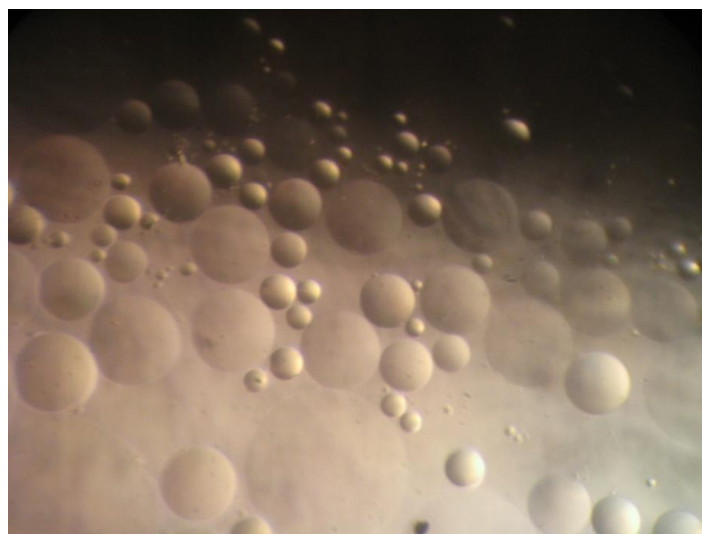


图 4.11 普通方法制备的乳液的光学显微镜成像

Fig.4.11 Optical microscope image of emulsion prepared using regular method

得到乳液后，利用 MATLAB 软件对其进行了粒度计算，其程序见附录 D。计算结果如图 4.12 所示。计算结果表明图 4.11 中的乳液中粒径较小的占多数。将图中的小粒径的乳液去掉，同样的方法进行了粒度计算，计算结果如图 4.13 所示。图 4.13 中去除了小粒径乳液的粒径分布，较大颗粒粒径的分布与图 4.12 基本一致，所以此软件粒度计算方法正确。

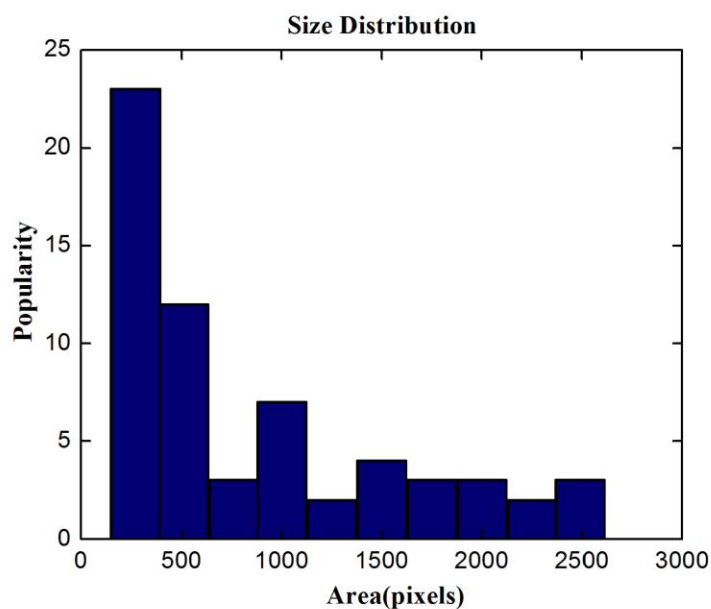


图 4.12 普通方法制备的乳液的粒径分布图

Fig.4.12 Size distribution of emulsion prepared using regular method

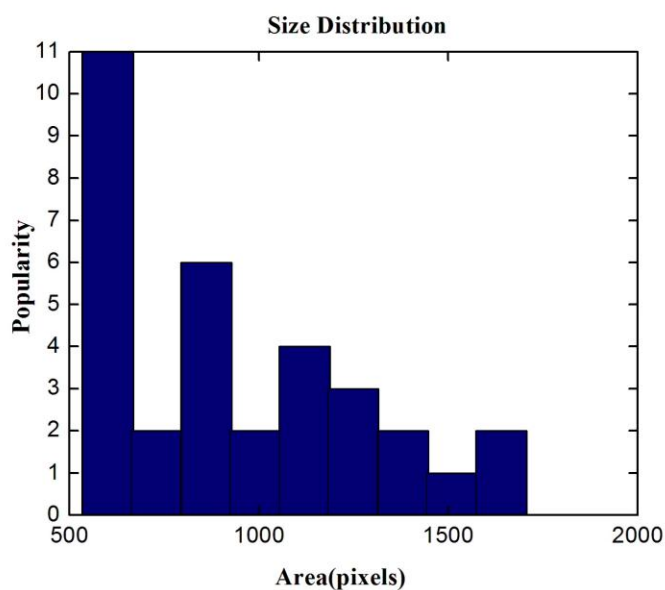


图 4.13 去除最小粒径乳液的粒径分布图

Fig.4.13 Size distribution of emulsion prepared using regular method without the smallest
用微通道乳化法制备均一粒径乳液时，以水作为连续相，环己烷作为分散相，十二烷基硫酸钠（SDS）作为乳化剂。实验中用 20ml 的注射器供给压力给分散相，使得分散相液体通过微通道达到 MC 出口。用 50 倍镜聚焦后，可以看出乳液粒径在 5~10 μm 之间，如图 4.14 所示。换用 5 倍镜拍摄微通道制备的均一粒径乳液如图 4.15 所示，图中约有 14 颗乳液，对其进行粒径分布计算。

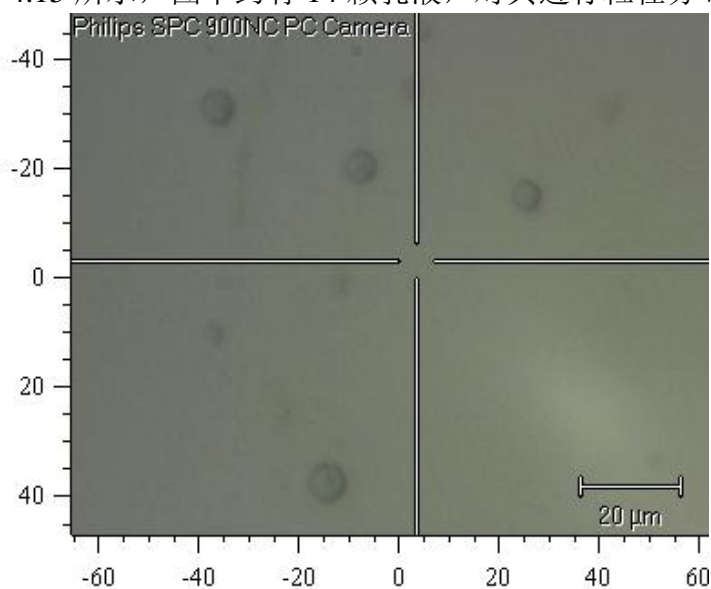


图 4.14 均一粒径乳液的光学显微镜成像（50 倍长焦物镜）

Fig.4.14 Optical microscope image of uniform particle size emulsion
(50X long focal length object lens)

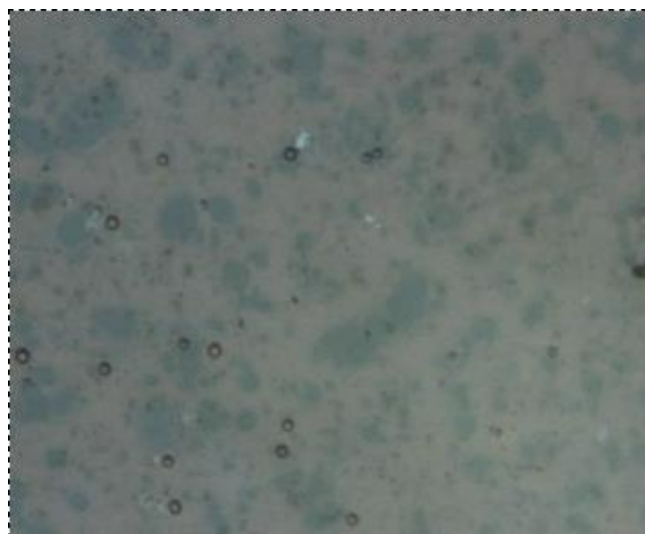


图 4.15 均一粒径乳液的光学显微镜成像（5 倍物镜）

Fig.4.15 Optical microscope image of uniform particle size emulsion (5X object lens)

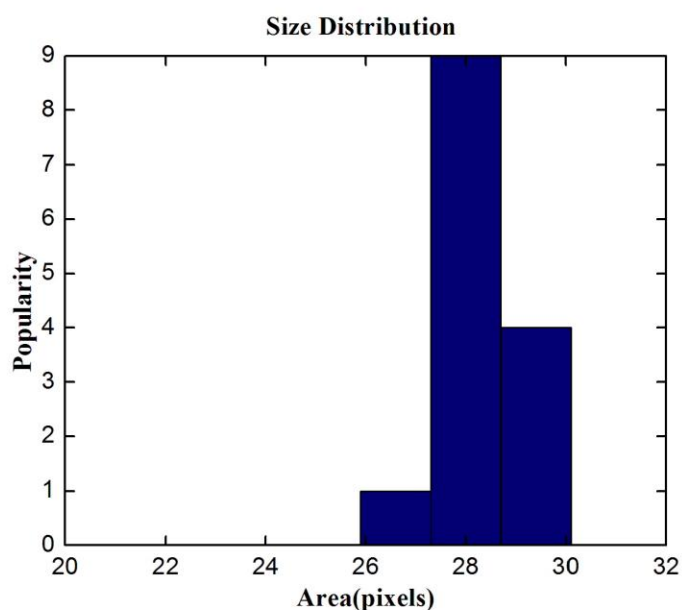


图 4.16 均一粒径乳液粒度分布

Fig.4.16 Size distribution of uniform particle size emulsion

从乳液粒径分布图中可以看出，乳液的粒径分布集中在 26~31 像素，由于乳液的形状是球形，显微镜聚焦时不能保证一定是聚焦在球形中间，这就导致了图片中球形的直径大小存在差异，同时在对图片进行处理时背景的灰点也会影响计算结果，所以图中乳液即使粒径相同也很难达到全部都是同一种像素。

在实验中压力对乳液粒径存在很大的影响。同一批次做出的乳液的过程中，压力不同也会导致乳液的粒径不够均一，如图 4.17 所示。为了避免压力的影响，建议后继实验采用恒压泵，在压力恒定的条件下才能制得大量均一粒径的乳液。此外由于微通道的制备是有人工制备，无法达到 4 条通道宽度精确一致，这也会导致乳液粒径不完全均一。但是通过微通道乳化法制备的均一粒径乳液比图 4.11 中的乳液粒径已经大大减小，粒径均一度上也有了很大的提高。

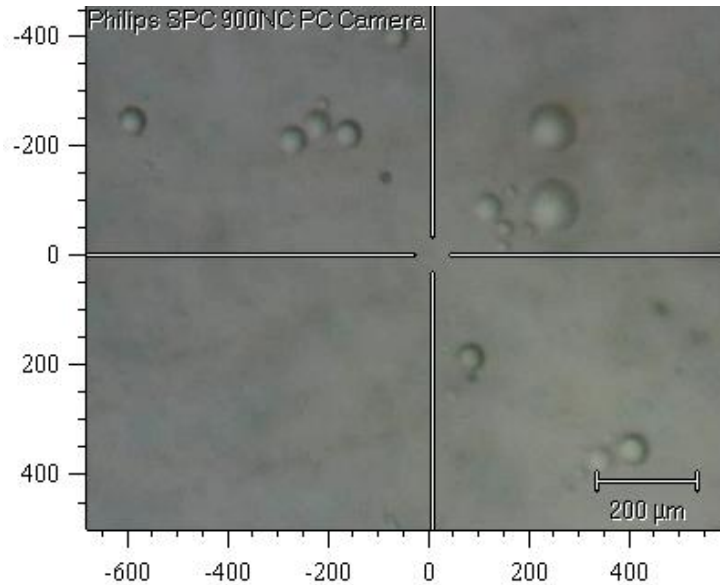


图 4.17 压力波动引起乳液粒径分布变化

Fig.4.17 Emulsion size distribution change caused by pressure variation

4.3 本章小结

本章利用光刻技术在单晶硅片与石英片上光固化得到微通道光刻图案。通过控制实验条件实现了对微通道的宽度、通道图案的宽度及分辨率的控制。将刻有微通道图案的硅片/石英片与通过湿法刻蚀得到的有孔硅片组合成微通道乳化组件，以水作为连续相，环己烷作为分散相，十二烷基磺酸钠（SDS）作为乳化剂，成功得到了粒径均一度较高的乳液。通过 MATLAB 软件对得到的乳液进行了粒度分布计算。

光刻过程包括硅片或石英片进行预处理即 RCA 洗涤、镀二氧化硅膜、焙烧后，旋涂胶黏剂和负性光刻胶。在显微镜上进行光固化实验，硅片光固化实验条件为：电压 3V，激光强度 50mw，光照时间 5s；石英片固化实验条件为：电压 3V，激光强度 50mw，光照时间 8s。固化完成后经显影、漂洗后得到微通道。

同时通过湿法刻蚀得到有孔的硅片。

第 5 章 总结与展望

5.1 总结

本文主要对 2,6-二甲酚结晶分离进行初步探索。运用了拉曼光谱法对混合二甲酚中的 2,6-二甲酚、对甲酚和间甲酚进行了定性定量分析；运用计算相图 (CALPHAD) 法, 借助热力学计算软件, 分别对 2,6-二甲酚与对甲酚二元体系、2,6-二甲酚与叔丁醇的二元体系以及对甲酚与叔丁醇的二元体系进行了固-液相平衡研究；利用光刻技术, 在石英片和硅片上制备微通道, 通过微通道乳化法制备粒径单一的乳液, 为下一步的乳液结晶做好准备。主要结论如下:

(1) 运用了气相色谱法对工业混合酚进行了初步的定性分析, 验证了 2,6-二甲酚与对甲酚和间甲酚难以分离。利用拉曼光谱法分别对模拟混合酚和工业混合酚进行了定性和定量分析。将拉曼谱图中的都是苯环变形振动的 667cm^{-1} 、 732cm^{-1} 和 839cm^{-1} 分别选用为 2,6-二甲酚、间甲酚和对甲酚的特征峰, 得到间甲酚与乙腈、对甲酚与间甲酚和 2,6-二甲酚与对甲酚的背反射显微拉曼相对拉曼截面比分别为 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{732\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{km}^{-1}}}$ 为 1.8416、 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{839\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{km}^{-1}}}$ 为 0.9974 和 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{667\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{225\text{km}^{-1}}}$ 为 0.8557。通过乙腈内标法可以算出工业混合酚中各个物质的含量。计算得出模拟混合酚中 $N_{\text{间甲酚}}$ 为 $2.6331 \times 10^{-3}\text{mol}$, $N_{\text{对甲酚}}$ 为 $1.168 \times 10^{-3}\text{mol}$, $N_{2,6\text{-二甲酚}}$ 为 $1.2115 \times 10^{-3}\text{mol}$, 即间甲酚 0.2847 克, 对甲酚 0.1263 克, 2,6-二甲酚 0.148 克。计算出工业混合酚里间甲酚 0.0272 克, 对甲酚 0.0281 克, 2,6-二甲酚 0.0128 克, 即安徽时联特种溶剂股份有限公司的精馏工业混合酚中间甲酚占 6%, 对甲酚占 6.2%, 2,6-二甲酚占 2.8%, 为以后的分离提纯提供了依据。

(2) 采用 CALPHAD 法, 对 2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇以及对甲酚与叔丁醇二元系进行拟合, 基于平衡时体系的 Gibbs 自由能最小原理, 采用亚正规溶液模型计算体系过量的 Gibbs 能, 借助热力学计算软件 Thermo-calc 软件, 对相关文献中查得的热力学实验数据, 进行拟合回归, 分别得到了 2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇、对甲酚与叔丁醇三个二元体系的固-液热力学相图、热力学相平衡模型及模型参数。2,6-二甲酚与对甲酚、2,6-二甲酚与叔丁醇均为简单二元共熔体系, 对甲酚与叔丁醇一个带有混溶间隙的二元体系, 其中共晶体比例为 1:1。

(3) 通过微通道乳化法制得均一粒径乳液。首先,对单晶硅片或石英片进行预处理即 RCA 洗涤、镀二氧化硅膜、焙烧后,旋涂胶黏剂和负性光刻胶。其次,在显微镜上进行光固化实验,摸索实验条件控制微通道的宽度、通道图案的宽度及分辨率。硅片光固化实验条件为:电压 3V,激光强度 50mw,光照时间 5s;石英片固化实验条件为:电压 3V,激光强度 50mw,光照时间 8s。固化完成后经显影、漂洗后得到微通道。同时通过湿法刻蚀得到有孔的硅片。将刻有微通道图案的硅片/石英片与通过湿法刻蚀得到的有孔硅片组合成微通道乳化组件,以水作为连续相,环己烷作为分散相,十二烷基磺酸钠(SDS)作为乳化剂,成功得到了粒径均一度较高的乳液。通过 MATLAB 软件对得到的乳液进行了粒度分布计算。

5.2 展望

在本课题的研究基础上还可以开展以下研究:

(1) 二甲酚有六种同分异构体,分别是 2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚和 3,5-二甲酚。本课题运用拉曼光谱进行了定量定性分析,对 2,6-二甲酚、间甲酚与对甲酚的拉曼谱图进行处理对比理论计算选择合适的特征峰,得到三者的标准曲线,再由内标法算出对甲酚、间甲酚及 2,6-二甲酚在工业甲酚中的含量。可以运用相同的方法建立二甲酚中其它 5 中物质的标准曲线,运用内标法就容易对工业混合酚中二甲酚各同分异构体进行定量分析。

(2) 本课题已成功的运用光刻技术在单晶硅片及石英片上固化出微通道。利用微通道乳化法得到粒径均一度较高的乳液。运用此方法制备的均一粒径乳液可对结晶机理进行研究。同时可以观察其单一液滴结晶过程,了解在约束空间中成核过程及结晶过程,并进一步分析推导出界面张力对其的影响。均一粒径乳液用于乳液结晶方法为结晶工艺研究开拓了一个全新的领域。

致谢

衷心感谢黄民博士在我研究生学习期间各方面给予我的鼓励和支持。特别指出的是，导师黄民博士在课题的选题立项、研究思路和方法上面，给予了细心的指导，尤其是发现问题的敏锐洞察力、分析问题的系统思维、解决问题的清晰思路，使我受益匪浅。为我提供了一个独立思考，独立解决问题的广阔空间，使我最终能在他的协助下完成了一个跨度很大的课题研究。老师学风严谨且对学生的学习和生活困难都是极为关心，从他身上我学会了不少为人处事的道理，终身受用。值此论文完成之际，谨向我最崇敬的导师致以最诚挚的敬意。

在实验装置搭建和论文写作期间，感谢余慧莺、刘满华、崔贤羨、钱多、贺俊等对我的学业和生活上的鼎力帮忙，让我能够全身心地投入科研学习，成为我克服困难的最坚强后盾。在此一并向他们表示衷心的感谢，真心地祝愿他们在各自的工作领域取得佳绩。

2012年3月

符号说明

E	能量, J
Q	吸收热量, J
W	做的功, J
f	力, N
S	熵, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
H	焓, J
C_p	摩尔定压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	温度, $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
T_{tr}	相变温度, K
p	压强, Pa
f_i	组分 i 逸度
γ_i	组分 i 的活度系数
G^E	过剩 Gibbs 自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH	熔化热, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ΔH_{Tr}	相变焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ΔC	过饱和度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
C	溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C^*	溶解度, $\text{kgKNO}_3/\text{kgH}_2\text{O}$
C_{real}^*	真实溶液的溶解度, $\text{kgKNO}_3/\text{kgH}_2\text{O}$
L	晶体粒度特征尺寸, m
Γ_s	表面张力能, $(\text{kg} \cdot \text{m}^3)/(\text{mol} \cdot \text{s})$

参考文献

- [1] 郑旭华. 二酚异构体的制取和用途. 煤化工, 1995(4): 54-56
- [2] 刘建华. 低温焦油中二甲酚的提取. 煤炭技术, 2003, 22(3): 101-102
- [3] 唐诗富, 田庆余, 吴雅荣. 从混合二甲酚中提取 3,5-二甲酚实验研究. 四川冶金, 2002, 24(2): 49-55
- [4] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册. 化学工业出版社, 1999
- [5] Kudryavtseva N. A., Tarasov A. I., Lulova N. I., et al. Analysis of cresols and xylenols by gas-liquid chromatography. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2 (7):507-509
- [6] Finkbeiner H., Hay A.S., Blanchard H.S., et al. Polymerization by oxidative coupling. The Function of copper in the oxidation of 2,6-Dimethylphenol. Journal of organic chemistry, 1996,31(2):549-555
- [7] 阎春平. 分步结晶法精制 3,4-二甲基苯酚. 化工生产与技术, 2010, 17(1):22-24
- [8] Leylang B. Stafford R.. Rubber antioxidant mixtures and their application. GB 785314, 1957
- [9] 王洪记. 维生素 E 开发应用现状及发展前景, 江苏化工, 2000(6): 25-30
- [10] Leach B.E., Starks C.M., Process for purification of 2,6-xyleneol. US 3996297,1976
- [11] 段小婷, 阎春平, 阎炜等. 分步结晶法精制 2,5-二甲基苯酚. 河北化工, 2010, 33(3): 22-24
- [12] 阎春平, 段小婷, 阎炜等. 分步结晶法精制 3,5-二甲基苯酚. 化工技术与开发, 2010, 39(2): 12-14
- [13] 陈昌华, 宫玉秀. 浅谈煤焦油加工发展趋势. 山东冶金, 1997: 117-120
- [14] 汤凤. 3,5-二甲基苯酚的合成与分离: [硕士论文]. 上海: 华南理工大学, 2005
- [15] 姚玉英. 化工原理(下). 天津大学出版社, 1999
- [16] 李健, 张显强, 姚君等. 3,5-二甲酚的研制. 煤化工, 2005, 33(3): 32-35
- [17] 梁斌, 段天平, 傅红梅等. 化学反应工程. 科学出版社, 2003
- [18] 赵雪飞, 胡鑫, 肖瑞华. 从工业二甲酚中分离 3,5-二甲酚的研究. 燃料与化工, 2002, 33(2): 89-91
- [19] 陶兰芬, 闫文, 罗红妍. 从煤焦油中提取 3,5-二甲酚的方法. CN 101062886, 2007
- [20] Vivel K.,J., Madhav R.C. and Narayan S.T., Separation of p-Cresol from its mixture with 2,6-xyleneol by adductive crystallization. Chemical Engineering, 1991, 36:249-251
- [21] Wynn Nicholas N. P., Separate organics by melt crystallization. Chemical Engineering Progress. 1992,vol. 3:52-60
- [22] 王琰, 黄民, 郭艳姿. 混合二甲苯连续悬浮结晶工艺的优化. 石油化工, 2007, 36(3) : 272-275
- [23] 罗婕. 正十二醇连续悬浮结晶工艺的研究: [硕士论文]. 上海: 同济大学, 2010
- [24] van Laar J.J., The melting or freezing curves of binary systems I,II. Zeitschrift fur Physikalische Chemie,1909,63:216-253,64:257-297
- [25] 吴俊徐. 硅微通道结构的制作工艺研究: [硕士论文]. 上海: 华东师范大学, 2006

- [26] 王怡臻. 浅谈光刻胶. 技术论坛. 2010, 5: 40-42
- [27] 杨子仪. 基于激光加工石英微型通道用于光镊操作的研究: [硕士学位论文]. 贵州大学, 2006
- [28] McClements D.J. Food Emulsion: Principle, Practice, and Techniques. CRC Press: BocaRaton. 1999
- [29] 殷丽君, 韩清华, 刘海杰. 基于微通道乳化技术的单分散大豆分离蛋白乳状液制备. 农业机械学报. 2009, 40(5): 96-99
- [30] Vladisavljevic G.T., Williams R.A., Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2005, 113:1-20
- [31] Karbstein H., Schubert H., Development in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions. *Chemical Engineering and Processing*. 1995, Vol.(34):205-211
- [32] 梁治齐, 李金华. 功能性乳化剂与乳状液. 北京: 中国轻工业出版社, 2000
- [33] Sugiura S., Nakajima M., Ushijima H., et al. Preparation Characteristics of Monodispersed Water-in-oil Emulsions Using Microchannel Emulsification. *Chemical Engineering, Japan*, 2001, 34(5):757-765
- [34] Kawakatsu T., Kikuchi Y. and Nakajima M., Regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual microprocessing method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1997, 74(3):317-321
- [35] Kulmyrzaev A.A., Schubert H., Influence of KCl on the physicochemical properties of whey protein stabilized emulsion. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18:13-19
- [36] Kobayashi I., Nakajima M., Chun K., et al. Silicon Array of Elongates through-holes for Monodisperse Emulsion Droplets. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 2002, 48:1639-1644
- [37] 何华, 倪坤仪. 现代色谱分析. 化学工业出版社, 2004
- [38] 陈其清, 蒲祖伦, 范华俊. 气相色谱法测定 2,5-二甲酚. *精细石油化工*, 2005(3): 51-52
- [39] 秦金平, 马珂, 喻红梅等. 自制环糊精衍生物毛细管柱对甲酚二甲酚位置异构体的分离研究. *化学世界*, 2006, 47(9): 530-532
- [40] 赵新春. 毛细管色谱法测定 3,5-二甲酚含量. *燃料与化工*, 2007.38(4): 37-39
- [41] 黄君礼, 鲍治宇. 紫外吸收光谱法及其应用. 中国科学技术出版社, 1992
- [42] 乐清华, 涂林. 双波长紫外分光光度法测定混合甲酚中对甲酚与间甲酚的含量. *分析化学*, 1992.20(2): 190-192
- [42] 何华, 倪坤仪. 现代色谱分析. 化学工业出版社, 2004
- [43] Savitt S. A., Goldberg A. M., and Othmer D. F., Colorimetric Analysis of m- and p-Cresol in Their Mixtures. *Analytical Chemistry*, 1949, 21(4):516-518
- [44] John R F, Kazuo N, Chris W. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2003
- [45] 张延会, 吴良平, 孙真荣. 拉曼光谱技术的应用进展. *化学教学*, 2006, 4: 32-35
- [46] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹等. 拉曼光谱在化学中的应用. 沈阳: 东北大学出版社, 1998
- [47] Kieron B., Perspective on density functional theory. *Journal of Chemical Physics*,

- 2012,136:150901
- [48] Kohn W., Becke A.D., and Parr R.G., Density functional theory of electronic structure. *Journal of Chemical Physics*, 1996,100:12974-12980
- [49] Hess J. r. B.A., Schaad L.J., Density functional theory and the computation of vibrational spectra of reactive organic species. *Molecular Physics*,2010,98:1107-1115
- [50] Mwindace N. S., Richard C. L., Michael C. C., et al. Interpretation of the Doublet at 850 and 830 cm^{-1} in the Raman Spectra of Tyrosyl Residues in Proteins and Certain Model Compounds. *Biochemistry*, 1975, 14(22), 4870-4876
- [51] Huang M., Study of TMGa-NH₃-N₂ system using in situ Raman spectroscopy. [dissertation]. University of Florida, 2003
- [52] Kattner U.R., The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. *Jom Journal of the Minerals, Metals and materials Society*, 1997, 49(12), 14-19
- [53] Monica H.L., Carol K.H. and Monte C., Simulations of complete phase diagrams for binary Lennard-Jones mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 182:37-46
- [54] Huang S G, Vleugels J., Thermodynamic Assessment of the ZrO₂-CeO₂ and ZrO₂-CeO_{1.5} binary system. *Journal of Material Science and Technology*, 2002, 18(4): 325-327
- [55] Chandler D., Introduction to Modern Statistical Mechanics. Oxford University Press, 1987
- [56] Smith J.D., Van Ness H.C. and Abbott M.M., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill Companies, 2005
- [57] 黄民. 化工热力学课件. 同济大学化学系, 2010
- [58] Kattner U.R., The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria. *Journal of Metals*, 1997, 49(12):14-19
- [59] Witusiewicz V.T., Sturz L., Hecht U., et al. Thermodynamic description and unidirectional solidification of eutectic organic alloys: I. Succinonitrile-(D)camphor system. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4561-4571
- [60] Hilderbrand J.H., Solubility. XII. Regular solutions, *Journal of the American Chemical Society*,1929, 51(1): 66-80
- [61] Meijering J.L., Hardy H.K., Closed miscibility gaps in ternary and quaternary regular alloy solutions, *Acta metallurgica*,1953, 4(3): 249-256
- [62] Sundman B., Jansson B. and Andersson J.O., the thermo-calc database system. *Calphad*. 1985,9(2):153-190
- [63] Jibamitra G, Thermodynamic modeling of solid solutions. *EMU Notes in Mineralogy*, 2001,(3):37-69
- [64] 陈国发, 李运刚. 相图原理与冶金相图. 冶金工业出版社, 2002
- [65] Chellappa R., Chandra D., Phase diagram calculations of organic “plastic crystal” binaries:(NH₂)(CH₃)C(CH₂OH)₂-(CH₃)₂C(CH₂OH)₂ system. *Calphad*, 2003, 27(2): 133-140
- [66] Chellappa R., Russell R. and Chandra D., Thermodynamic modeling of the C(CH₂OH)₄-(NH₂)(CH₃)C(CH₂OH)₂ binary system. *Calphad*, 2004, 28(1): 3-8
- [67] 郭艳姿. 二甲苯同分异构体二元系固-液相平衡研究: [硕士学位论文]. 上海: 同

- 济大学, 2006
- [68] Oetting F.L., The heat capacity and entropy of 2-methyl-2-propanol from 15 to 330 °K, Journal of Physical Chemistry, 1963, 67:2757-2761
- [69] Perry R.H., PERRY 数据手册. 化学工业出版社, 1992
- [70] Andon R.J.L., Counsell J.F., Lees E.B., et al. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. ,1961,15:125-152
- [71] Meva'a L.M., Lichanot A. PROPALTES THERMODYNAMIQUES EN PHASE CONDENSEE DES ORTHO, META ET PARA FLUROTOLUENE, CRESOL ET TOLUIDINE. Thermochimica Acta,1990,158:335-345
- [72] 时均, 汪家鼎. 化学工程手册. 化学工业出版社, 1996
- [73] Strange J.H., Rahman M. and Smith E.G., Characterization of Porous Solids by NMR. Physical Review Letters, 1993,71:3589-3591
- [74] Hoar T.P., Schulman J.H., Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. Nature,1943,152:102-107
- [75] Schulman J.H., Stoeckenius W. and Prince L M., Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. Journal of Physical Chemistry, 1959,63(10):1677-1680
- [76] 申凯华, 李宗石, 张树彪. 表面活性剂微乳体系的研究与应用. 化工进展, 1999,2:47-79
- [77] Yao Y Y. Granular computing: Basic issues and possible solutions. In : Paul P,ed . Proceedings of the 5th Joint Conference on Information Sciences. USA: Elsevier Publishing Company, 2000.186-189
- [78] 陆宁. MATLAB语言即学即会. 机械工业出版社, 2000
- [79] 康仁科, 郭东明, 霍凤伟. 大尺寸硅片背面磨削技术的应用与发展. 半导体技术, 2003,28(9):33-38
- [80] W. Kern, Ed., Handbook of Semiconductor Cleaning Technology. Noyes Publishing: Park Ridge. NJ, 1993
- [81] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术. 化学工业出版社, 2005
- [82] 毛秋娟. 实时在线拉曼光谱乙烯基酯树脂可见光固化反应的研究: [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 2010
- [83] 胡明, 田斌, 王兴等. 化学刻蚀法制备多孔硅的表面形貌研究. 功能材料, 2004, 35 (2) : 223-224
- [84] 姜岩峰, 黄庆安, 吴文刚等. 硅在KOH中各向异性腐蚀的物理模型. 半导体学报, 2002, 23 (4): 434-439
- [85] Wolf S., Tauber R.N., Silicon processing for the VLSI era, Lattice Press, 1986

附录 A LOG 文件

GO G
E-E C D
A-E-D
C
MONO
108
0
0
1
A-E-D
D
MONO
122
0
0
1
E-PHA
LIQUID
L
1
C
D

NO
NO
E-PHA
MONO
S
1
C
D

NO
NO
AMEND-PHASE MONO COMPOSITION-SETS 2 D
AMEND-PHASE MONO MAJOR 1 C
GO PAR
E-PAR

G(MONO,C)

50

350

N

E-PAR

G(MONO,D)

50

350

N

E-PAR

G(LIQUID,C)300

300

$-232.122 * T * \ln(T) + 1616.931 * T - 0.089 * T * T - 79906.5486$

500

N

E-PAR

G(LIQUID,D)

300

$-47.993 * T * \ln(T) + 359.0806 * T - 0.054 * T * T - 20782.8019$

500

N

E-PAR

G(LIQUID,C,D;0)

300

$V_{11} + V_{12} * T$

500

N

E-PAR

G(LIQUID,C,D;1)

300

$V_{13} + V_{14} * T$

500

N

E-PAR

G(MONO,C,D;0)

300

$V_{15} + V_{16} * T$

350

N
G(MONO,C,D;0)
E-PAR
G(MONO,C,D;0)
50
V15+V16*T

350
N
E-PAR
G(MONO,C,D;1)
50
V17+V18*T

350
N
CREATE
COMPILE
SCREEN
Y
S-O-V 11 0
S-O-V 12 0
S-O-V 15 0
S-O-V 16 0
SAVE
L-A-V
SCREEN
L-R
C
SCREEN
EXIT

附录 B PAR 文件

```
DEF-COMPONENT C D
ENTER-SYMBOL CONSTANT DX=0.02, P0=101325, DT=0.1
$THE SLE AT DIFFERENT T FROM REF 2
TABLE-HEAD 100
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM @@, 1
CHANGE-STATUS PHASE LIQUID, MONO=FIX 1.0
SET-CONDITION P=P0, T=@ 1
SET-REFERENCE-STATE C MONO * 1E5
EXPERIMENT X(LIQUID,C)=@2:DX, X(MONO,C)=@3:DX
LABEL A1
$SET-ALL-START Y
SET_START_VALUE X(LIQUID,C)=@2, X(MONO,C)=@3
TABLE-VALUES
$ T X(LIQUID,C) X(MONO,C)
307.7 1.0 0.9999
299.5 0.8991 0.9999
292.9 0.8006 0.9999
288.1 0.7497 0.9999
283.8 0.6997 0.9999
280.2 0.6477 0.9999
278.6 0.6389 0.9999
278.2 0.6188 0.9999
TABLE-END
$
$THE SLE AT DIFFERENT T FROM REF 2
TABLE-HEAD 200
CREATE-NEW-EQUILIBRIUM @@,1
CHANGE-STATUS PHASE LIQUID, MONO=FIX 1.0
SET-CONDITION P=P0, T=@ 1
SET-REFERENCE-STATE C MONO * 1E5
EXPERIMENT X(LIQUID,C)=@2:DX, X(MONO,C)=@3:DX
LABEL A2
$SET-ALL-START Y
SET_START_VALUE X(LIQUID,C)=@2, X(MONO,C)=@3
TABLE-VALUES
$ T X(LIQUID,C) X(MONO,C)
280.5 0.6023 0.0001
283.2 0.5793 0.0001
285.8 0.5491 0.0001
289.6 0.5008 0.0001
```


296.9 0.3997 0.0001

302.7 0.3092 0.0001

308.6 0.1988 0.0001

314.2 0.0928 0.0001

318.0 0.0001 0.0001

TABLE-END

SAVE-WORKSPACES

附录 C EXP 文件

```
PROLOG 0 PHASE DIAGRAM
XSCALE 0.00000 1.00000
YSCALE 263.000 313.000
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGHT 11.5000
YLENGHT 11.5000
TITLE
XTEXT X
YTEXT Y
$
DATASET 1
ATTRIBUTE CENTER
CLIP OFF
CHARSIZE 0.30
1.1 0.90 NS1'Experimental data points
0.0545 278.5 S1
0.1325 274.1 S1
0.1714 270.5 S1
0.2779 271.4 S1
0.4468 279.2 S1
0.5299 282.3 S1
0.6234 285.8 S1
0.7039 288.6 S1
0.8052 291.7 S1
0.9013 294.3 S1
0.9662 296.1 S1
0.9999 297.2 S1
```

附录 D MATLAB 命令

```
%original image
x = imread('emulsion.JPG');
imshow(x)
title('Raw Image')

%color map
figure
imshow(x)
colormap jet
title('Jet color map')

%background estimation (non uniform illumination)
bg = imopen(x, strel('disk',10));
figure
imshow(bg)
colormap jet
title Background

%background removal (flatten background level)
y = imsubtract(x,bg);
figure
imshow(y)
title Flattened

%segment grains from background
bw = im2bw(y,graythresh(y));
figure
imshow(bw)
title GrayThreshed

%label connected regions
L = bwlabel(bw);
figure
imshow(L,[])
colormap jet
pixmap
title('Connected Regions')

%feature extraction - size distribution (area, pixels)
stats = regionprops(L);
```

```
A = [stats.Area];  
figure  
hist(A)  
xlabel('Area (pixels)')  
ylabel('Popularity')  
title('Size Distribution')
```

个人简历 在读期间发表的学术论文与研究成果

个人简历:

颜萍, 女, 1986 年 12 月生。

2005 年 9 月-2009 年 6 月 西南科技大学 环境与工程专业 获学士学位

2009 年 9 月-2012 年 3 月 同济大学 应用化学专业 获硕士学位

已发表论文:

[1]工业混合酚的拉曼光谱分析.计算机与应用化学, 2012,29 (2): 111-114