

分类号:

学号: 20222007089

密级:

单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 金属盐在异丙醇中的汽液相平衡基础数据测定 与预测性分子热力学

学位申请人

张高苗

指导教师

雷志刚教授

申请学位类别

工学硕士

专业名称

化学工程与技术

研究领域

过程强化

所在学院

化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年6月

分类号:

学号: 20222007089

密级:

单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 金属盐在异丙醇中的汽液相平衡基础数据测定 与预测性分子热力学

学位申请人	张高苗
指导教师	雷志刚教授
申请学位类别	工学硕士
专业名称	化学工程与技术
研究领域	过程强化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年6月

**Determination of basic data and predictive molecular  
thermodynamics for vapor-liquid phase equilibria of metal salts in  
isopropanol**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Engineering**

By

**Gaomiao Zhang**

**(Chemical Engineering and Technology)**

Dissertation Supervisor: **Prof. Lei Zhigang**

June, 2025

# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：张育苗

时间：2025年5月20日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：张育苗

时间：2025年5月20日

导师签名：雷若刚

时间：2025年5月20日

## 摘要

半导体产业的迭代升级使电子级化学品的需求急剧增长，其中痕量杂质的检测与提纯技术成为行业焦点。目前，在工业化生产中，高纯度电子级化学品的量产仍以精馏分离体系为主。随着现代分析技术的发展进步，研究证实即使经过精馏处理后的电子级化学品中，仍然可以检测到 ppt 至 ppm 级别的金属杂质残留。因此，本研究对金属盐在异丙醇溶液中的相行为进行探究，为精馏获得电子级化学品提供基础理论。本论文选用具有典型工业应用价值的电子清洗剂异丙醇作为研究对象，探究六种不同的金属盐（LiCl、LiI、LiBr、CaCl<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>）在异丙醇中的相行为。通过对这些金属盐-异丙醇溶液系统的汽液相平衡（VLE）数据进行实验测定，结合量子计算化学及分子动力学模拟方法探索各盐溶液的微观结构，分析各离子与异丙醇分子之间的相互作用。此外，还利用预测型热力学模型预测盐溶液的 VLE 行为。具体工作内容如下：

（1）通过对五个浓度的 LiCl、LiI、LiBr、CaCl<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub> 异丙醇溶液进行汽液相平衡实验，探究金属盐异丙醇溶液的相行为。将实验样品分别在 VLE 釜中进行汽液相平衡实验，使用电感耦合等离子发射光谱仪（ICP-OES）对收集的汽相冷凝液中进行金属离子含量的检测。结果显示汽相中金属离子含量随着原溶液浓度增加而增加，说明在相变过程中有痕量金属离子进入汽相。

（2）通过量化计算，分析盐溶液的微观结构，优化了不同金属离子与不同数量的异丙醇分子相互作用结构，得到了它们的分子间相互作用能。确定了形成阴离子-n 个异丙醇分子-阳离子团簇结构所需的异丙醇分子数目。在此基础上，进一步优化并定义了这种新物质。结合波函数、超额焓和能量分解，分析离子与异丙醇分子间的相互作用，对含盐团簇结构进行了深入的分子间微观机理分析。得到 LiCl-IPA 溶液的氢键作用和静电作用最强，其次是 LiBr-IPA，最后是 LiI-IPA；CaCl<sub>2</sub>-IPA 溶液的氢键作用和静电作用最强，其次是 CaBr<sub>2</sub>-IPA，最后是 CaI<sub>2</sub>-IPA，与 IGMH 所得结果一致。

（3）通过分子动力学模拟，探究了不同浓度盐溶液的特性，详细分析了不同浓度和温度下，溶液中金属离子的径向分布函数（Radial Distribution Function, RDF）、配位数（Coordination Number）、均方位移（Mean Square Displacement, MSD）以及离子自扩散系数的变化。此外，基于 COSMO-SAC 模型，对多种含盐溶液的 VLE 行为进行了预测，实现对含盐溶液的定量微观分析。RDFs 峰位顺序差异源于阴阳离子特性以及溶剂化作用的协同竞争，温度升高显著降低 IPA 的粘度，减少溶剂分子对离子的摩擦阻力，促进所有离子的扩散（MSD 增加）。

本研究结果表明在相变过程中微量金属离子会进入汽相，且汽相中检测值随着溶液中金属盐浓度的增加而增多。利用 COSMO-SAC 模型对含盐溶液 VLE 进行预测，并与实验数据对比，锂盐在摩尔分数小于等于 0.004 时，预测值与实验值偏差在 1.3827% -6.4025%；钙盐在摩尔分数小于等于 0.004 时，预测值与实验值偏差在 0.6355% -14.8062%。结果表明在低浓度（ $x_s \leq 0.004$ ）时，预测

值与实验数据吻合较为良好，浓度高时阴阳离子易形成接触离子对，导致误差变大。

**关键词：**无机金属盐；汽液相平衡；分子动力学模拟；分子热力学模型

## Abstract

The iterative upgrading of the semiconductor industry has led to a sharp increase in the demand for electronic-grade chemicals, and the detection and purification technology of trace impurities has become the focus of the industry. In industrialized production, the mass production of high-purity electronic grade chemicals is still dominated by a distillation separation system. With the development and advancement of modern analytical techniques, studies have confirmed that metal impurity residues at the ppt to ppm level can still be detected in electronic grade chemicals even after distillation treatment. Therefore, this study investigates the phase behavior of metal salts in isopropanol solution to provide a basic theory for obtaining electronic-grade chemicals by distillation. In this thesis, isopropanol, an electronic cleaner with typical industrial applications, was chosen as the research object to investigate the phase behavior of six different metal salts (LiCl, LiI, LiBr, CaCl<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>) in isopropanol. The vapor-liquid phase equilibrium (VLE) data of these metal salt-isopropanol solution systems are experimentally determined, and the microstructures of each salt solution are explored in conjunction with quantum computational chemistry and molecular dynamics simulation methods to analyze the interactions between the ions and isopropanol molecules. In addition, a predictive thermodynamic model was used to predict the VLE behavior of the salt solutions. The specific work is described below:

(1) The phase behavior of isopropanol solutions of metal salts was investigated by conducting vapor-liquid phase equilibrium experiments on five isopropanol solutions of LiCl, LiI, LiBr, CaCl<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, and CaBr<sub>2</sub> at five concentrations. The vapor-liquid phase equilibrium experiments were carried out in a VLE kettle for the experimental samples, and the metal ions content in the collected vapor-phase condensate was detected using inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES). The results showed that the metal ion content in the vapor phase increased with the concentration of the original solution, indicating that trace metal ions entered the vapor phase during the phase transition.

(2) Their intermolecular interaction energies were obtained by quantitative calculations to analyze the microstructure of the salt solution and optimize the interaction structure of different metal ions with different numbers of isopropanol molecules. The number of isopropanol molecules required to form the anion-n isopropanol molecule-cation cluster structure was determined. On this basis, this new substance was further optimized and defined. The interactions between ions and isopropanol molecules are analyzed by combining wave functions, excess enthalpies, and energy decomposition, and the salt-containing cluster structure is analyzed by an in-depth intermolecular microscopic mechanism. The strongest hydrogen bonding and electrostatic interactions were obtained for LiCl-IPA solution, followed by LiBr-IPA and finally LiI-IPA; and the strongest hydrogen bonding and electrostatic interactions were obtained for CaCl<sub>2</sub>-

IPA solution, followed by CaBr<sub>2</sub>-IPA and finally CaI<sub>2</sub>-IPA, which is in agreement with the results obtained by IGMH.

(3) Through molecular dynamics simulations, the properties of salt solutions with different concentrations were investigated, and the radial distribution function (RDF), coordination number, mean square displacement (MSD), and self-diffusion coefficient of metal ions in solution were analyzed in detail at different concentrations and temperatures. Displacement (MSD) and ion self-diffusion coefficient in the solution. In addition, based on the COSMO-SAC model, the VLE behaviors of various salt-containing solutions were predicted to achieve quantitative microanalysis of salt-containing solutions. The differences in the peak order of the RDFs originated from the synergistic competition between anion and cation properties as well as solvation, and the increase in temperature significantly decreased the viscosity of IPA, reduced the frictional resistance of solvent molecules to ions, and promoted the diffusion of all ions (increase in MSD).

In summary, trace metal ions enter the vapor phase during the phase transition, and the detection value in the vapor phase increases with the concentration of metal salt in the solution. The COSMO-SAC model was utilized to predict the VLE of salt-containing solutions and compared with the experimental data, the predicted values of lithium salts were in the range of 1.3827%- 6.4025% deviation from the experimental values at molar fractions less than or equal to 0.004, and the predicted values of calcium salts were in the range of 0.6355%-14.8062% deviation from the experimental values at molar fractions less than or equal to 0.004. The results show that at low concentrations ( $x_s \leq 0.004$ ), the predicted values are in good agreement with the experimental data, and the anions and cations are prone to form contact ion pairs when the concentration is high, resulting in a larger error.

**Key words:** Inorganic metal salts; Vapor-liquid phase equilibria; Molecular dynamics simulations; Molecular thermodynamics modeling

# 目录

摘要 .....	I
Abstract .....	IV
第 1 章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 电子级化学品 .....	1
1.2.1 电子级化学品的应用及其等级标准 .....	1
1.2.2 电子级化学品的检测技术 .....	2
1.2.3 电子级化学品的市场需求 .....	3
1.2.4 电子级化学品的除杂工艺 .....	3
1.3 汽液平衡的盐效应研究 .....	5
1.3.1 汽液平衡的盐效应定义及模型 .....	5
1.3.2 汽液平衡的盐效应研究现状 .....	6
1.4 溶剂化效应 .....	7
1.4.1 溶剂化效应的定义及原理 .....	7
1.4.2 溶剂化效应的研究现状 .....	8
1.5 量子化学计算 .....	8
1.5.1 量子化学简介及软件 .....	8
1.5.2 量子化学计算应用 .....	9
1.6 盐溶液分子动力学模拟 .....	9
1.7 预测型分子热力学模型 .....	10
1.7.1 COSMO-RS 模型 .....	11
1.7.2 COSMO-SAC 模型 .....	12
1.8 本文研究内容及意义 .....	13
1.8.1 研究内容 .....	13
1.8.2 研究意义 .....	13
第 2 章 盐溶液的相平衡基础数据测定 .....	15
2.1 实验设备与试剂 .....	15
2.2 实验步骤 .....	16
2.3 锂盐溶液实验研究 .....	16

2.3.1 锂盐溶液的制备 .....	16
2.3.2 锂盐溶液的检测与分析 .....	17
2.4 钙盐溶液实验研究 .....	20
2.4.1 钙盐溶液的制备 .....	20
2.4.2 钙盐溶液的检测与分析 .....	21
2.5 本章小结 .....	23
第 3 章 盐溶液微观结构分析 .....	24
3.1 基于量子化学计算进行结构优化 .....	24
3.2 离子与不同数量异丙醇分子的构型及相互作用能 .....	24
3.3 不同金属盐离子及 IPA 分子的 ESP 分析 .....	30
3.4 离子与异丙醇分子间的能量分解及电荷转移分析 .....	31
3.5 金属盐与异丙醇间的 IGMH 及 AIM 分析 .....	33
3.6 金属盐与异丙醇间的超额焓分析 .....	36
3.7 本章小结 .....	39
第 4 章 盐溶液分子动力学及热力学模拟 .....	41
4.1 金属盐溶液模型构建 .....	41
4.2 径向分布函数分析 .....	43
4.2.1 不同离子与异丙醇分子反应的 RDF 分析 .....	44
4.2.2 同温度不同浓度溶液体系中的 RDF 分析 .....	47
4.2.3 不同温度相同浓度溶液体系中的 RDF 分析 .....	51
4.3 配位数分析 .....	55
4.4 扩散性质分析 .....	58
4.5 基于 COSMO-based 对盐溶液汽液平衡进行热力学模拟 .....	62
4.6 本章小结 .....	65
第 5 章 结论与展望 .....	67
5.1 结论 .....	67
5.2 展望 .....	68
参考文献 .....	69
致谢 .....	77
作者简介 .....	78

## 第 1 章 绪论

### 1.1 引言

异丙醇（2-Propanol, IPA）作为半导体制造中应用最广泛的有机溶液，被广泛应用于多个关键环节。例如用于清洗硅片或晶圆表面，清除颗粒、有机物、金属离子等污染物，确保后续工艺（如光刻、沉积）的可靠性<sup>[1]</sup>。在光刻工艺中，IPA 用于显影后去除残留的光刻胶或显影液，以及刻蚀后的清洁步骤。在 CMP（Chemical Mechanical Polishing）抛光工艺期间，IPA 除去残余的颗粒及化学物质。与其他电子元件清洗剂相比，IPA 有着更优异的溶解性、环保性和安全性，是一类极具发展潜力的电子化学品。而异丙醇中残留的杂质可能会对元器件的可靠性及阈值电压产生影响，进而引发低击穿与缺陷问题，其电子级纯度与芯片良率息息相关<sup>[2-5]</sup>。因此，随着半导体节点微小化，对 IPA 的金属离子含量要求也愈发严格。

异丙醇的分离提纯过程是生产的关键，通常采用多效精馏、分子筛吸附耦合精馏、膜分离耦合等复合纯化工艺<sup>[6-10]</sup>。精馏以其高分离效率、高纯度、大容量、高可控性，应用广泛、易于工程化等显著优势，成为纯化工艺的核心。朱斌<sup>[11]</sup>等人提出通过两塔串联，将间歇精馏和亚沸精馏相结合的方式提纯工业级 IPA。张凯<sup>[12]</sup>等提出通过离子交换树脂去除异丙醇中的金属离子。梁凯<sup>[13]</sup>等提出采用金属离子络合剂进行预处理，纳滤膜结合多级精馏来制备电子级异丙醇。刘耀鹏<sup>[14]</sup>通过对工业级异丙醇进行精馏、重整、纳滤、离子交换等多种工艺耦合提纯，制备出半导体级别异丙醇。

汽液相平衡（VLE）数据作为精馏分离的基础数据，对分离工艺的优化具有指导意义。传统理论普遍将盐类溶质视为非挥发性成分处理，然而随着现代分析技术的发展进步，研究证实即使经过精馏处理后的电子级化学品中，仍然可以检测 ppt 至 ppm 级别的金属杂质残留。因此，本文推测在相变过程中可能有痕量金属进入了汽相。

### 1.2 电子级化学品

#### 1.2.1 电子级化学品的应用及其等级标准

电子级化学品是应用于半导体、集成电路、平板显示、光伏电池及电子元器件制造领域的专用精细化工材料。其核心特性在于超高的纯度（杂质含量低至 ppt 级，即万亿分之一）、严格的洁净度（颗粒尺寸与数量受控）以及特殊功能性（如光敏性、导电

性、抗蚀性等) [15,16]。这类化学品贯穿芯片制造的全流程,包括光刻、蚀刻、清洗、抛光等核心工艺,其性能直接影响器件的良率、功耗和可靠性。电子级化学品包括湿法化学品、光刻胶、硅片、电子特气等。表 1-1 列举了常见电子级化学品及其应用场景。

表 1-1 常见电子级化学品及其应用场景<sup>[1-4]</sup>Table 1-1 Common electronic grade chemicals and their application scenarios<sup>[1-4]</sup>

类别	主要产品	应用
光刻胶	紫外光刻胶、深紫外光刻胶	在光刻工艺过程中
	X-射线胶、电子束胶	用作抗腐蚀涂层材料
高纯湿电子化学品	氢氟酸	用于硅蚀刻
	异丙醇	清洗剂
	氢氧化钾	用于硅各向异性蚀刻
	N-甲基吡咯烷酮	用于剥离光刻胶
电子特种气体	硅烷	用于薄膜沉积
	四氟化碳	用于截止蚀刻

电子级化学品中残留的金属离子可造成元器件漏电导致低击穿,固体颗粒的存在容易造成光刻缺陷影响制版质量。而随着半导体制程的微小化,对电子级化学品的纯度愈发严格。国际半导体产业协会(SEMI)依据杂质含量与颗粒控制要求提出目前公认的 SEMI 标准,将电子级化学品分为 5 个等级,如表 1-2 所示,金属杂质含量要求从 ppm 到 ppb 级别,不同等级所应用场景也不同。

表 1-2 SEMI 等级标准及应用

Table 1-2 SEMI Rating Criteria and Applications

SEMI 等级	金属杂质/ppb	控制粒径/ $\mu\text{m}$	颗粒/(个/ml)	应用
G1	$\leq 1000$	$\leq 1.0$	$\leq 25$	分立器件、6 英寸晶圆制造
G2	$\leq 100$	$\leq 0.5$	$\leq 25$	8 英寸晶圆、液晶面板制造
G3	$\leq 10$	$\leq 0.5$	$\leq 5$	12 英寸晶圆、90-28 nm 制程
G4	$\leq 1$	$\leq 0.2$	TBD	14-7 nm 先进芯片制造
G5	$\leq 0.1$	TBD	TBD	5 nm 以下节点、EUV 光刻工艺

## 1.2.2 电子级化学品的检测技术

对电子级化学品中的金属杂质常用检测技术有电感耦合等离子质谱(ICP-MS) [17-23]、辉光放电质谱(GD-MS) [24]与加速器质谱(AMS)。ICP-MS 可对多种元素同时检测,灵敏度高,其中常规 ICP-MS 可检测 ppb 至 ppt 级别,高分辨 ICP-MS (HR-ICP-MS) 通过碰撞反应池(CRC)消除干扰,检测限可低至 0.1 ppt。GD-MS 针对固体样

品直接分析，金属杂质检测限可达 0.01-0.1 ppt，AMS 针对部分元素（U、Th）的检测限可达到 0.001 ppt。随着 3 nm 及以下制程的发展，对金属杂质要求 $\leq 0.01$  ppb（ppt 级）。目前前沿超痕量检测技术有三重四极杆电感耦合等离子质谱（ICP-QQQ）<sup>[25]</sup>、单颗粒电感耦合等离子质谱（SP-ICP-MS）。其中 ICP-QQQ 通过质量筛选器消除多原子离子干扰，检测限可达到 ppt，SP-ICP-MS 能够快速准确地测定同一样品中含有多种元素的纳米颗粒。杨卫凤<sup>[26]</sup>探究射频辉光放电质谱的环形磁场增强装置，增强基体元素与痕量元素的信号，最低检测限可低至 0.0023  $\mu\text{g/g}$ 。

除此检测技术的突破之外，辅助技术的创新也可降低检测限，如超净实验室的要求、样品前处理革新。Yi<sup>[27]</sup>等通过阳离子电渗透膜耦合 ICP-MS，痕量 Cu, Mn, Zn, Co, Ni, Cd 检测限范围为 $\mu\text{g/L}$ 至亚 $\mu\text{g/L}$ 。Kyaing 等<sup>[28]</sup>研究用于 ppb 级别重金属离子的过滤富集检测膜。叶松芳<sup>[19]</sup>结合 HR-ICP-MS，采用冷等离子体方法最低可检测 1ppt 的  $\text{Na}^+$ 。赵淑兰<sup>[29]</sup>等以膜去溶进样系统联用 ICP-MS 热焰模式分析电子级甲醇中的金属离子，避免了雾化器进样熄火问题，基体干扰减小，灵敏度提高。

### 1.2.3 电子级化学品的市场需求

伴随着全球半导体产业与新能源产业的爆发，带动配套化学品市场规模增加，对电子级化学品需求激增<sup>[5]</sup>。中国“十四五”规划将电子级化学品列入战略性新兴产业，2025 年国产化率目标提升至 70%，出台了一系列支持电子级化学品发展的政策。目前亚太区域市场占全球产能 75%以上，中国成为最大消费市场。但高端市场仍被日美企业垄断，国内电子级化学品仍面对关键技术挑战，如电子级化学品工艺与芯片制程迭代强关联，28 nm 至 3 nm 技术节点需同步开发新配方；REACH 法规限制全氟化合物使用，推动水性清洗剂等环保替代品研发；电子级化学品需控制在 ppt 级。

### 1.2.4 电子级化学品的除杂工艺

电子级化学品的制备方法需要满足超高纯度、低颗粒度和稳定性等严苛要求。目前针对电子级化学品的除杂方法主要有：吸附、离心、过滤、多级蒸馏、亚沸蒸馏、离子交换、超滤、膜分离等<sup>[15,16,30]</sup>。电子级化学品中杂质种类丰富，单一除杂技术难以应对复杂体系，需要多种工艺耦合协同提升杂质脱除效率。如电子级异丙醇生产中吸附-精馏耦合；电子级氨气生产中使用膜分离-精馏耦合；高纯硅烷使用低温精馏-吸附耦合工艺制备。不同的电子级化学品所使用的纯化工艺也不同。

电子级硫酸常用于晶圆清洗、蚀刻工艺与化学机械抛光（CMP），其纯度和洁净度直接影响电子元件的成品率。目前，对于电子级硫酸的制备，主要是通过减压蒸馏和气体吸收两种方法进行。减压精馏在较低温度下进行，减少硫酸分解实现硫酸高效纯

化<sup>[31,32]</sup>。气体吸收法主要包括 SO<sub>3</sub> 净化, SO<sub>3</sub> 吸收, 硫酸过滤, 废气处理等 4 道工艺, 以脱除 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等有害气体及有机物。赵怡等<sup>[33]</sup>人对精馏工艺进行改进, 以精馏除杂技术, 超纯水吸收, 精馏脱轻, 精馏脱重, 过滤等多种优化方法的结合, 提出了可用于生产 G1-G5 的新型制备方法。杜军等<sup>[34]</sup>对三氧化硫原料进行异质流提纯, 所制得电子级硫酸各项阳离子杂质小于 10 ppt, 阳离子杂质小于 50 ppb。李祥庆<sup>[35]</sup>等通过吸附过滤、蒸发、精馏脱重多种工艺流程, 制备出产量高、质量稳定、纯度高的电子级硫酸。

电子级四氯化硅作为电子特种气体及前驱体材料, 可作为沉积高纯度二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 的前驱体材料, 适用于化学气相沉积 (CVD) 工艺, 该工艺对纯度要求极高, 需严格把控。目前工业上对电子级四氯化硅的制备方法主要是精馏法、吸附法和反应法<sup>[36]</sup>。精馏法利用四氯化硅与杂质之间的相对挥发度差异, 通过脱轻塔脱轻与脱重塔脱重进行提纯。吸附法通常采用活性炭、分子筛等吸附剂来吸附杂质。反应法则是通过化学反应将难以去除的杂质转化为易于分离的组分, 随后通过精馏操作进行提纯。李曼曼<sup>[37]</sup>提出热泵精馏节能工艺, 节省能耗 94.53%。Zhao 等<sup>[38]</sup>人提出光催化反应精馏工艺提纯电子级四氯化硅的工艺方法, 该方法与原精馏工艺相较, 具有能耗低成本低的特点。Wan 等<sup>[39]</sup>将紫外光微反应器与精馏工艺相结合, 制造出优越规格的电子级四氯化硅。

电子级 N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl pyrrolidone, NMP)具有溶解性强、稳定性好的优点, 常用于光刻胶剥离工艺、晶圆清洗工艺、化学机械抛光 (CMP) 及涂层与沉积, 其纯化技术主要有超滤、离子交换和精馏<sup>[40]</sup>。吴凡<sup>[41]</sup>通过离子交换和间歇精馏耦合工艺, 离子树脂吸附杂质离子, 间歇精馏降低水含量。Chang 等<sup>[42]</sup>人研究了一种用于去除金属离子 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup> 的新型配位材料 St-DVB-g-ACE, 能够在固定床色谱柱内将工业级 NMP 中的所有痕量金属离子还原至 1 ppb 以下, 从而达到 G3 级电子级 NMP 的严格要求。Zeng 等<sup>[43]</sup>研究 NaA 沸石膜, 用于从锂电池生产线回收的 NMP 溶液中, 结合蒸发工艺可将其纯化至电子级 NMP 标准。

电子化学品纯度提升的核心是除杂, 其技术突破需兼顾物理极限、成本与环保。未来趋势将聚焦于高选择性材料 (如 MOFs、螯合树脂)、智能化纯化系统以及绿色工艺替代 (如超临界 CO<sub>2</sub>), 而国产化进程需加速突破高端树脂、膜材料的“卡脖子”环节。

电子产业作为现代科技核心驱动力, 其制程微缩逼近物理极限, 台积电与三星将在 2025 年量产 2 nm 工艺 (GAAFET 晶体管结构), 刻蚀机 (中微 CCP) 精度达 3 nm。随着制程节点的不断微小化, 对配套使用的电子级化学品有着更严格的纯度要求, 同时也将拥有更广阔的市场需求。精馏工艺作为工业上大规模生产电子级化学品的主要

选择，在提纯电子级化学品时离子杂质的有效去除仍是主要难题。然而离子杂质进入汽相的具体原因及其汽液两相的分布规律尚未可知，缺乏基础热力学理论。

### 1.3 汽液平衡的盐效应研究

#### 1.3.1 汽液平衡的盐效应定义及模型

盐效应是指在溶液中加入不含相同离子的盐，溶液中离子总浓度增加，通过离子间相互牵制作用增强，从而影响溶液溶解度或解离度等，其核心机制是离子强度的变化导致活度系数改变。对于汽液平衡盐效应的基础模型是在 Furter 方程的基础上建立起来的，用无盐/有盐前后相对挥发度直观表述：

$$\ln(\alpha_s / \alpha) = Kx_s \quad (1-1)$$

公式 (1-1) 中  $x_s$  为盐的摩尔分数， $K$  为盐效应常数，该方程仅考虑了整体溶液盐浓度。考虑盐与不同组分的作用 Furter 提出拟二元模型，将构成溶液的两种溶剂的饱和蒸汽压用各自饱和盐浓度时溶液的饱和蒸汽代替。Wu 等<sup>[44]</sup>提出可用于全盐浓度范围的盐效应双参数修正方程：

$$\ln(\alpha_s / \alpha) = k_1c + k_2c^2 \quad (1-2)$$

根据李玉美等<sup>[45]</sup>人对汽液平衡盐效应模型的综述，汽液平衡盐效应模型除此之外还有优先溶剂化模型、GE 模型等。Ohe<sup>[46]</sup>提出了基于纯溶剂和盐之间溶剂化的模型，该模型通过每种纯溶剂和盐之间的溶剂化数从热力学上预测盐效应，溶剂化数由蒸汽压降低数据确定，并假设由溶剂化引起的蒸汽压降低。Takamatsu 等<sup>[47]</sup>考虑混合溶剂中蒸汽压降低，对汽液平衡盐效应提出修正溶剂化模型。孙仁义等<sup>[48]</sup>在热力学及 Debye Hückel 离子互吸理论基础上，提出在盐溶液浓度低时检测汽液平衡盐效应数据的方法。潘晓梅等<sup>[49]</sup>结合 Furter 方程和拟二元模型，提出了新的汽液平衡盐效应模型：

$$\ln(\alpha_s / \alpha) = \frac{k_{s1}s_1 - k_{s2}s_2}{x_1s_1 + x_2s_2} x_3 \quad (1-3)$$

公式 (1-3) 中  $s_1$ ,  $s_2$  为盐在纯组分 1, 2 中的溶解度。2004 年，潘晓梅等<sup>[50]</sup>人再次结合拟二元模型对含盐溶液 T-Wilson 模型进行了改进。孙茜等<sup>[51]</sup>人运用 Pierotti 现代溶液理论对苯-甲醇-碘化钠体系的汽液平衡盐效应参数进行了预测。Senol<sup>[52]</sup>研究了二次溶剂化模型 (QSM)，并将该模型应用于二元（溶剂+盐）和三元（溶剂 1+溶剂 2+盐 3）汽液平衡系统的蒸汽压数值模拟。Wang 等<sup>[53]</sup>基于汽液平衡的盐效对无机盐对 TOX+FA+水共沸体系的影响进行研究，并 UNIFAC 模型进行拟合和关联。研究趋势表明，汽液平衡盐效应的研究正从理论模型向工业运用转变。

### 1.3.2 汽液平衡的盐效应研究现状

汽液平衡的盐效应，通过调节离子强度控制物质的溶解度差异，实现混合物的分离，常用于在分离技术中。Furter 等<sup>[54]</sup>通过对有关汽液平衡和萃取蒸馏中盐效应的文献的综述，认为溶解在混合溶剂中的盐能够通过液相中的优先缔合来改变平衡汽相的组成，盐对汽液平衡关系的影响可以给难以或不可能通过正常精馏分离的系统提供一种潜在的萃取蒸馏技术。陈维苗<sup>[55]</sup>综述了汽液平衡中的盐效应以及加盐精馏的研究现状，搭建了一种对醇水盐体系的汽液平衡进行测定的装置，提出了对含盐三元体系汽液平衡的测定分析方法。刘宝勇等<sup>[56]</sup>讨论了盐效应对醇-水体系汽液相平衡的影响，对加盐精馏的应用进行了论述。Timmermann 等<sup>[57]</sup>对二元液体混合物+盐系统和二元液体混合物+离子液体系统进行 Furter 方程的应用，对盐水提取萃取精馏塔进行模拟探究。Hernández 等<sup>[58]</sup>对无机盐在汽液平衡中的应用进行研究，使用无机盐作为夹带剂对乙醇/水混合体系进行分离。

离子液体 (ILs) 由阴阳离子组成的盐类物质，在室温或接近室温（通常指熔点低于 100 °C）下呈液态。具有极低蒸气压、宽电化学窗口、可设计性的特点，常在分离过程中，用于对些传统方法难以分离的混合物的物质分离和纯化。Zhang 等<sup>[59]</sup>人对离子液体与乙酸根阴离子分离丙酸乙酯和乙醇进行了汽液平衡实验探究和模型预测。Cheng 等<sup>[60]</sup>将离子液体与传统有机萃取剂混合作为分离乙酸乙酯 (EAC) /异丙醇 (IPA) /水共沸物的萃取剂，大幅降低了 TAC 和能耗。Yang 等<sup>[61]</sup>通过将反应与萃取蒸馏 (RED) 技术同基于离子液体的混合溶剂 (ILMS) 相结合，对酯水解制醇工艺进行了强化，旨在提升蒸馏过程的性能。普遍观点认为，离子液体 (ILs) 的一个显著特点是它们不表现出可测量的蒸气压，因此不可蒸馏，并且由于离子液体仅由离子构成，故被视作非挥发性物质。然而，Earle 等<sup>[62]</sup>通过实验证明了 ILs 实际上具有挥发性：一些常用的非质子离子液体系列能够在 200-300 °C 的低温及低压条件下进行蒸馏，并随后在较低温度下重新冷凝。Widegren 等<sup>[63]</sup>对常见离子液体的相对挥发度进行确定，咪唑鎓和吡啶鎓阳离子的离子液体比铵和吡咯烷鎓阳离子的离子液体更易挥发。类似地，阴离子  $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$ ， $[(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)N]^-$  和  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  的离子液体比基于  $[(CF_3SO_2)_3C]^-$  和  $(CF_3SO_3)^-$  的离子液体挥发性强，并且比基于  $[PF_6]^-$  的离子液体挥发性更高。

无机金属盐常被用作加盐萃取精馏的分离剂，以实现混合体系的高效分离与提纯。任洪东<sup>[64]</sup>深入探究了盐效分离理论，并创新性地提出以盐在含水体系中的标准摩尔迁移自由能作为选取分离剂的关键依据。杨金苗等<sup>[65]</sup>对酯水体系提出耦合加盐精馏和萃取精馏的加盐萃取精馏工艺。任海伦<sup>[66]</sup>等提出加盐复合萃取剂精馏萃取高纯均三甲苯，该工艺显著降低了能耗与固定投资。近年来，对精馏技术所获得的电子级化学