

水溶液中糠醛的抽提方法<sup>\*</sup>

顾正桂, 严海琳, 林军

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 测定了糠醛水溶液与醋酸丁酯的液液平衡数据, 以 UNIQUAC 方程为模型关联糠醛-水-醋酸丁酯体系的液液平衡数据; 以 UNIQUAC 方程为模型, 采用液液萃取法模拟糠醛和水的错流分离结果.

[关键词] 糠醛; 水; 液液平衡; 萃取

[中图分类号] TQ028.3<sup>+</sup>2; [文献标识码] B; [文章编号] 1672- 1292(2002)01- 0048- 04

糠醛是重要的化工溶剂和原料中间体, 以糠醛为原料的化工产品达一百多种, 但传统的生产过程不仅流程比较复杂, 而且能耗高<sup>[1]</sup>. 近十多年, 已提出用不同溶剂萃取分离糠醛和水<sup>[2]</sup>, 本文作者通过对各种溶剂进行分析比较, 认为选择卤代烃和酯类溶剂为萃取剂及选择合理的流程是分离糠醛和水的有效途径<sup>[3]</sup>, 文献[4]报导了卤代烃研究结果, 为了进一步比较卤代烃与酯类之间的分离效果, 本文选择醋酸丁酯为萃取剂, 测定糠醛-水-醋酸丁酯体系的液液平衡数据(简称: LLE), 由二组二元体系液液平衡数据和三元体系液液平衡数据确定 UNIQUAC 模型中 3 对模型参数, 并采用 UNIQUAC 模型模拟计算糠醛和水的液液萃取分离结果.

1 实验

1.1 实验仪器

采用液液平衡釜<sup>[5]</sup>测定不同温度下二元及三元体系的液液平衡数据, 平衡釜采用 CS501 型超级恒温水浴控温, 平衡结果由 GC102 型色谱仪分析, 并由 SSG-962 型色谱处理机处理, 实验所用试剂的物性数据见表 1 所示.

表 1 试剂的物性参数

| 溶剂   | 摩尔质量/(kg/kmol) | 沸点/℃    | 在水中溶解度/g | 水在溶剂中溶释度/g | 密度/(kg/L)   |
|------|----------------|---------|----------|------------|-------------|
| 糠醛   | 96.086         | 161.7   | 8.3(20℃) | 4.80(20℃)  | 1.1598(20℃) |
| 水    | 18.015         | 100     |          |            | 0.9982(20℃) |
| 醋酸丁酯 | 116.16         | 126.114 | 0.3(25℃) | 0.2(25℃)   | 0.8807(20℃) |

1.2 数据处理

当二元体系的两液相达平衡时, 两相组成服从关系式(1)和(2), 其中<sup>\*</sup>表示第二相, 式中活度系数采用 UNIQUAC 模型计算. 活度相等的方程式

$$r_1 \bullet x_1 = r_1^* \bullet x_1^* \tag{1}$$

$$r_2 \bullet x_2 = r_2^* \bullet x_2^* \tag{2}$$

(1)和(2)可简单地推广到多组分体系.

表 2 UNIQUAC 模型参数<sup>[7]</sup>

| 溶剂   | $R_i$   | $Q_i$ |
|------|---------|-------|
| 糠醛   | 3.168 0 | 2.484 |
| 水    | 0.920 0 | 1.400 |
| 醋酸丁酯 | 4.827 4 | 4.196 |

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2001- 11- 08.  
基金项目: 江苏省应用基础课题(DJ95129).  
作者简介: 顾正桂, 1962-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 香港远程教育学院终身教授, 主要从事化工工艺及分离技术的研究.

$$r_i \cdot x_i = r_i^* \cdot x_i^*$$

(3)

UNIQUAC 模型中体积参数  $R_i$  和表面积参数  $Q_i$  值列于表 2.

1.3 LLE 数据测定

测定了不同情况下二元体系的 LLE 数据, 测定结果见表 3.

298.2 K 情况下, 糠醛-水、水-醋酸丁酯的测定结果与文献[ 8、9] 值绝对误差分别为 0. 002 6 和 0. 000 3, 误差结果说明测定值和文献值是一致的.

1.4 符号说明

$r_i$ 、 $r_i^*$  ( $i = 1, 2, 3$ ) 表示各组分在两相中的活度系数;  $X_i$ 、 $X_i^*$  ( $i = 1, 2, 3$ ) 表示各组分在两相中的摩尔含量;  $B$  ——原料中难溶溶剂(水)的流量, kg/min;  $S$  ——纯萃取剂流量, kg/min;  $X_N$  ——萃取塔分离后, 萃取液中含糠醛的质量比, kg/kg(水);  $X_f$  ——原料中糠醛的质量比, kg/kg(水);  $X$ 、 $X^*$  ——模拟计算过程中, 萃余相和萃取相中糠醛的质量比, kg/kg(水);  $N_1$  ——萃取塔塔板数;  $N$  ——液液平衡实验数组.

表 3 常温下糠醛-水、水-醋酸丁酯的 LLE 数据

| $T/K$ | 糠醛(1) — 水(2) |         | 水(1) — 醋酸丁酯(2) |         |
|-------|--------------|---------|----------------|---------|
|       | $x_1$        | $x_1^*$ | $x_1$          | $x_1^*$ |
| 298.2 | 0.0170       | 0.7795  | 0.9967         | 0.0023  |
| 304.5 | 0.0175       | 0.7727  | 0.9944         | 0.0032  |
| 308.7 | 0.0180       | 0.7683  | 0.9930         | 0.0041  |
| 312.8 | 0.0185       | 0.7642  | 0.9923         | 0.0053  |
| 316.6 | 0.0188       | 0.7583  | 0.9910         | 0.0072  |

2 数据关联与讨论

2.1 LLE 数据关联

用 New-Riphsn 法关联糠醛-水、水-醋酸丁酯 2 对模型参数, 三元体系的 LLE 数据见表 4, 将二元 2 对模型参数和三元体系 LLE 数据结合, 采用非线性回归法确定三元体系第 3 对模型参数, 目标函数为式(4), 模型参数计算过程见框图 1, 框图中  $A_i$ 、 $B_i$ 、 $C_i$ 、 $H$ 、 $J$ 、 $K$ 、 $H_1$ 、 $J_1$ 、 $K_1$ 、 $S$  及  $SS$  分别按(5)~ (15)式计算 UNIQUAC 模型参数.

表 4 常温下糠醛(1)-水(2)-醋酸丁酯(3)的 LLE 数据

| $T = 298.2\text{K}$ |        |         |         | $T = 308.2\text{K}$ |        |         |         |
|---------------------|--------|---------|---------|---------------------|--------|---------|---------|
| $x_1$               | $x_2$  | $x_1^*$ | $x_2^*$ | $x_1$               | $x_2$  | $x_1^*$ | $x_2^*$ |
| 0.0131              | 0.0014 | 0.0022  | 0.9943  | 0.0129              | 0.0020 | 0.0024  | 0.9931  |
| 0.0173              | 0.0032 | 0.0034  | 0.993   | 0.0178              | 0.0033 | 0.0038  | 0.9923  |
| 0.0234              | 0.0037 | 0.0041  | 0.9920  | 0.0204              | 0.0042 | 0.0046  | 0.9911  |
| 0.0350              | 0.0043 | 0.0053  | 0.9908  | 0.0372              | 0.0056 | 0.0065  | 0.9902  |
| 0.0470              | 0.0067 | 0.0077  | 0.988   | 0.0517              | 0.0078 | 0.0092  | 0.9804  |

$$F = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^3 (r_i X_i - r_i^* \cdot X_i^*)^2$$

(4)

$$A_i = X_i \cdot \frac{r_i}{A_{13}} - X_i^* \frac{r_i^*}{A_{13}}$$

(5)

$$B_i = X_i \cdot \frac{r_i}{A_{31}} - X_i^* \frac{r_i^*}{A_{31}}$$

(6)

$$C_i = X_i \cdot r_i - X_i^* \cdot r_i^*$$

(7)

$$H = \sum_{i=1}^3 A_i^2$$

(8)

$$J = \sum_{i=1}^3 A_i \cdot B_i$$

(9)

$$K = \sum_{i=1}^3 A_i \cdot C_i$$

(10)

$$H_1 = \sum_{i=1}^3 A_i \cdot B_i$$

(11)

$$J_1 = \sum_{i=1}^3 B_i^2$$

(12)

$$K_1 = \sum_{i=1}^3 B_i \cdot C_i$$

(13)

$$S = (K \cdot J_1 - K_1 \cdot J) / (H_1 \cdot J - H \cdot J)$$

(14)

$$SS = (K + S \cdot H) / J$$

(15)

计算结果见表 5, 由 3 对模型参数, 根据文献[ 10] 提供的计算方法关联糠醛-水-醋酸丁酯三元体系的 LLE 数据, 关联偏差见表 5. 可见采用 UNIQUAC 模型关联糠醛-水-醋酸丁酯体系的液液平衡数据时, 关联绝对偏差均小 5%.

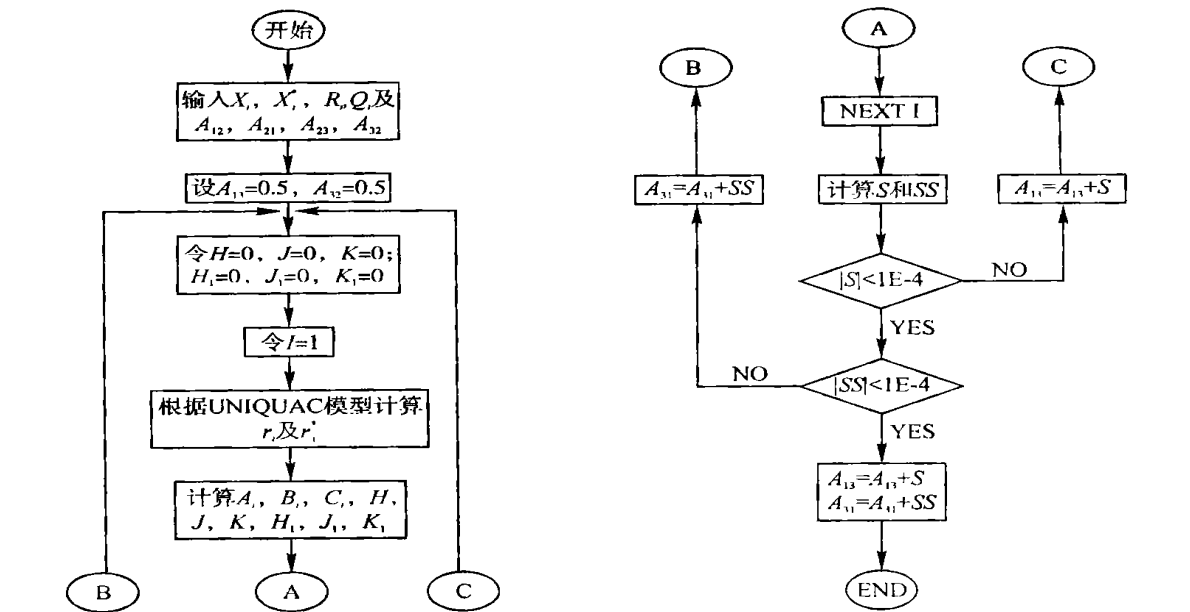


图 1 模拟参数计算框图

表 5 UNIQAC 模型参数及关联偏差

| $T$ (K) | $A_{12}$ | $A_{21}$ | $A_{13}$ | $A_{31}$ | $A_{23}$ | $A_{32}$ | 绝对误差   |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| 298.2   | 0.5453   | 0.7122   | 0.5715   | 1.2767   | 0.2247   | 0.0258   | 0.0015 |
| 308.2   | 0.5524   | 0.7174   | 0.8646   | 0.8507   | 0.4207   | 0.0435   | 0.0017 |

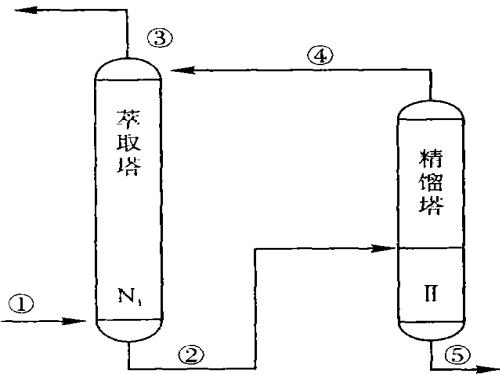


图 2 液液萃取工艺流程图

表 6 糠醛和水液液萃取分离结果

| $T$ /K | 塔板数/<br>$N_1$ | 萃取液中糠醛含量/<br>$w_i\%$ | 糠醛回收率/<br>( $\eta\%$ ) |
|--------|---------------|----------------------|------------------------|
| 298.2  | 4             | 0.44                 | 90.47                  |
|        | 9             | 0.16                 | 97.56                  |
|        | 15            | 0.10                 | 98.34                  |
| 308.3  | 4             | 0.47                 | 90.86                  |
|        | 10            | 0.13                 | 97.53                  |
|        | 4             | 0.10                 | 98.29                  |

2.2 液液萃取模拟计算

以醋酸丁酯为溶剂,采用图2所示的流程分离糠醛和水,首先通过液液萃取塔,分离糠醛和水,萃取塔塔顶为萃取残液③,塔底富含糖醛的溶液②送精馏塔精馏分离,精馏塔塔顶④溶剂循环使用,塔底可一次性得高纯度糠醛,萃取塔模拟程序见框图3,设原料①流量30mL/min,组成 $X_f=5.5\%$ (糠醛质量分数),萃取剂④流量10mL/min,组成 $X_s=0$ ;精馏塔模拟程序框图见文献[10].在模拟计算中,设原料进料为泡点进料,塔顶回流比 $R$ 为2.5:1,气液平衡模型采用Wilson模型,模型中双参数根据蒸发内能计算.萃取塔在298.2K和308.9K情况下按图2所示流程模拟计算,结果见表6.表6结果表明,图2液液萃取工艺流程采用醋酸丁酯为糠醛和水溶液萃取分离的溶剂,在塔板数 $N_1=15$ 时,糠醛收率达

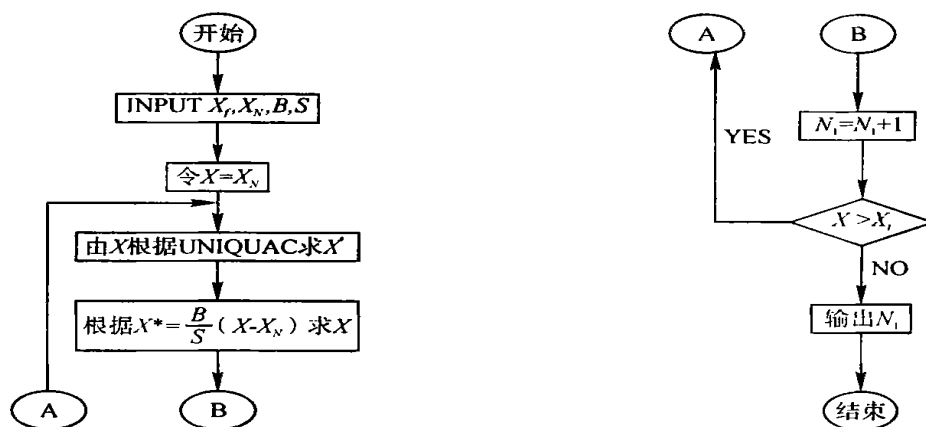


图 3 模拟程序模型框图

98.34% 以上。由于醋酸丁酯在水中溶液解度(25℃时, 0.3%) 较低, 残留在萃余相中量较少, 减少了萃取剂的消耗。

### 3 结论

本文测定了糠醛-水二元和糠醛-醋酸丁酯三元体系的液液平衡数据, 弥补了液液平衡数据的不足; 采用二元平衡数据和三元平衡数据相结合获得较合适的模型参数, 从而提高了三元体系的关联精度; 以 UNIQUAC 方程为模型, 采用微机模拟糠醛和水的液液萃取分离结果, 为萃取塔的设计和糠醛生产工艺流程的改造提供了理论依据。

#### [参考文献]

- [1] 崔玉宽. 糠醛产品萃取分离的研究[J]. 糠醛工业. 1983, 1: 4.
- [2] Maulik S K. Extraction solvents for furfural and wato[J]. India Res ind. 1989, 34(3): 205.
- [3] 顾正桂. 溶剂比对糠醛水溶液分离的影响[J]. 化学工业和工程. 1996, 13(1): 13.
- [4] 顾正桂. 1,1,2-三氯乙烷对糠醛和水分离的影响[J]. 化学时刊. 2000, 8: 25.
- [5] 艾伯特·梅兰. 工业溶剂手册[M]. 孔德昆等译. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [6] 斯坦利 M·瓦拉斯. 化工相平衡[M]. 韩世钧等译. 北京: 中国石油出版社, 1992.
- [7] 顾正桂. 煤焦油中苯和噻吩的分离计算[J]. 化学工程, 1992, 20(1): 25.

## Research on Extracting Furfural from Aqueous Solution

Gu Zhenggui, Yan Hailin, Lin Jun

(College of Chemistry and Environmental Science, NanJing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

**Abstract:** The liquid-liquid equilibrium data on the furfural-water-ethyl acetate system are obtained in an equilibrium still. These data are correlated with UNIQUAC equation. The separation result of furfural-water is got by simulation calculation with a computer.

**Key words:** furfural, water, liquid-liquid equilibrium, extraction

[责任编辑: 刘健]