

乙酸乙酯和水萃取精馏分离溶剂的研究

顾正桂, 林 军

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 从简化生产工艺、降低分离过程能耗及一次性将乙酸乙酯浓度提高到 99.5% 以上出发, 提出采用复合萃取法分离乙酸乙酯和水, 从乙酸乙酯、水与溶剂分子之间存在的诱导力、静电力、色散力及氢键出发, 对 12 类溶剂进行分析和对比, 提出可选用多元醇、水、羧酸、胺类、酮作为萃取溶剂; 采用单级汽液平衡釜研究各种溶剂对乙酸乙酯和水相对挥发度的影响, 经测定以甘油为溶剂, 乙酸乙酯与水的相对挥发度达 8.9 以上; 研究在不同温度、溶液比的条件下, 相对挥发度的变化情况, 为进一步实验研究提供依据。

[关键词] 萃取精馏溶剂, 乙酸乙酯, 乙醇, 水, 相对挥发度

[中图分类号] TQ 028.1⁺3 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2005)02-0068-03

Selection of Composite Extractive Distillation Solvent for Ethyl Acetate-Ethanol-Water

GU Zhenggui, LIN Jun

(School of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

Abstract The composite extractive separation (different extractive agents at different positions) of ethyl acetate and water is proposed for the aims of simplifying production technology, reducing energy consumption agents and once raising the concentration of ethyl acetate to over 99.5%. All kinds of agents composed of single, binary, ternary components are summarized. Upon the shortages of systematic researches and comparisons of extractive agents in the paper, extractive agents are classified into twelve types from the interactions between molecules: electrostatic force, dispersion force, hydrogen bond, *et al*. The effects of all kinds of extractive agents on separation of ethyl acetate and water system are analyzed, and polybasic alcohol, water, carboxylic acid, amides and ketone are chosen as separation agents for ethyl acetate and water system. Affecton of temperature and solvent ratio on relative volatility is studied with measured data from the checked pot, combined with other influencing factors, glycerol is selected as extractive solvent for ethyl acetate/water system.

Key words extractive distillation solvent, ethyl acetate, ethanol, water, relative volatility

由于膜分离、液液萃取、共沸蒸馏、加盐萃取及萃取精馏等方法, 在研究及应用过程中存在能耗高、工艺复杂等问题, 真正要实现工业化还存在一定困难。从简化生产工艺, 降低分离过程能耗及一次性将乙酸乙酯浓度提高到 99.5% 以上出发, 本课题组首次提出采用萃取精馏法分离乙酸乙酯和水^[1]。萃取分离的关键是溶剂的选择。近 10 多年来国内外对溶剂筛选进行了大量研究, 所报导的溶剂有 3 大类^[2,3]: 三组分溶剂、两组分溶剂、单组分溶剂。尽管溶剂不同, 但使用萃取精馏的方法工艺

大致相同, 都是使用萃取精馏塔, 塔顶加入萃取剂, 塔底加入原料, 然后回收利用萃取剂。

1 萃取精馏溶剂的选择

萃取精馏中的萃取溶剂应具备如下一些条件: 选择性强, 使原组分间的相对挥发度能显著增大; 溶解度大, 能与任何浓度下的原溶液互溶; 沸点适当, 应比任一组分高的多; 除以上条件外, 还应满足其它一些条件, 如热稳定、不腐蚀、无毒、不易燃易爆、来源方便、价格低廉等。在满足所有条件的情况

收稿日期: 2005-01-26

作者简介: 顾正桂(1962-), 博士, 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工程的教学与研究。

E-mail: guzhenggui@njnu.edu.cn

下, 关键是如何提高组分间的相对挥发度. 从乙酸乙酯和水分子极性来看, 分子均具有极性, 水分子易与质子授体和受体物质形成氢键, 乙酸乙酯易与质子授体形成氢键. 乙酸乙酯和水的极性及第一电离能如表 1 所示. 由于乙酸乙酯和水的偶极矩、第一电离能基本相同, 分子间由极性引起的诱导力、静电力及色散力见式 (1) ~ (3)^[4], 诱导作用贡献一般都很小. 从表 1 及式 (1) ~ (3) 来看, 分子之间产生静电力及色散力基本相等, 故静电力及色散力影响比较小.

$$\epsilon_p = - (\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2) / r^6 \tag{1}$$

$$\epsilon_p = - 2\mu_i^2 \mu_j^2 / (3r^6 KT) \tag{2}$$

$$\epsilon_p = - 3\alpha_i \alpha_j (I_i \cdot I_j) / 2r^6 (I_i + I_j) \tag{3}$$

式中, α 为极化率; μ 为玻尔茨曼因子; I 为电离能.

表 1 乙酸乙酯和水的偶极矩及第一电离能^[5]

溶剂	偶极矩 (Debye)	第一电离能 (eV)
乙酸乙酯	1.7	11.2
水	1.6	12.6

从乙酸乙酯和水分子结构来看, 水既是质子授体, 又是质子受体, 而乙酸乙酯无质子授体, 因此从分子间形成氢键的角度考虑选择具有质子受体的溶剂, 更能有效分离乙酸乙酯和水. 作为溶剂总体上可分为 12 类^[5]: 烃类、卤代烃、醇类、酚类、醚和缩醛类、酮类、酸和酸酐类、酯类、含氢类、含硫类、多功能团 (如醇醚、胺醇、卤代多元醇等) 及无机溶剂. 各种典型溶剂形成氢键能力如表 2 所示.

表 2 分子按形成氢键的能力分类

类型	特征	实例
	有一个或多个质子授体;	卤仿, 多卤化物, 炔;
	无质子受体, 无质子授体;	酮, 醚, 酯, 烯, 芳炔;
	有一个或多个质子受体;	叔胺, 腈, 异腈;
	质子授体与受体均有;	醇, 水, 酚, 羧酸;
	质子授体与受体均无饱和烃, 四氯化碳, 二硫化碳;	无机酸, 伯胺, 仲胺

从表 2 可知, Ⅰ、Ⅱ 类不具备上述条件, 不宜作为该体系的分离溶剂; Ⅲ 类具有一个或多个质子受体, 无质子授体, 但醚、酯、烯、芳炔、腈、异腈与水部分互溶或不溶, 故不适宜作为萃取溶剂; Ⅳ 类中, 酚、无机酸较少使用, 故乙酸乙酯和水分离的萃取溶液, 可选择醇、水、羧酸、胺类、酮. 通过查阅溶剂手册和文献, 符合上述条件且工业化生产的溶剂如表 4、5 所示.

2 实验仪器及实验

萃取精馏溶剂的筛选可以通过实验方法、经验

值方法、数据库查询、计算机辅助分子设计 (CAMD) 等方法. 其中实验方法有直接法、色谱法、沸点仪法、气提法等. 汽液平衡釜直接法进行萃取剂的筛选具有操作简单、现象直观、既可定性亦可定量等优点. 本文采用如图 1^[8] 所示单级汽液平衡釜进行实验, 根据乙醇对乙酸乙酯的相对挥发度大小来判断萃取剂的效果, 溶剂的相对挥发度采用下式计算:

$$\alpha = (y_i / y_j) * (x_i / x_j) \quad (i, j = 1, 2, 3) \tag{4}$$

式中, x_i, y_i 分别表示液相和汽相质量含量. 试剂物性见文献 [9]. 所采用的实验仪器见表 3

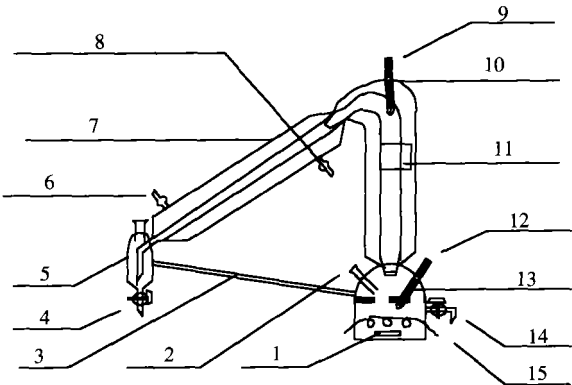
表 3 主要实验仪器

仪器名称	仪器型号	用途
气相色谱仪	SP6800	样品分析
色谱工作站	N200	数据处理
分析天平	JY01	样品称量
简易汽液平衡装置	测定汽液平衡数据	分析组成

采用气相色谱仪分析组成, 采用热导检测器, 使用固定液填充柱, 载气为氢气, 载气流速为 50~80 mL/min. 操作条件如下: 桥电流 120 mA, 汽化室温度 150℃, 柱温 80℃, 热导温度 110℃.

3 实验结果与讨论

实验采用单循环玻璃汽液平衡仪测定汽液组成, 平衡装置如图 1 所示, 采用精密水银温度计测量温度, 其精度为 0.1℃.



1. 转子; 2. 加料口; 3. 回流管; 4. 气相冷凝液取样; 5. 气相冷凝液缓冲管; 6. 冷凝液进口; 7. 冷凝管; 8. 冷凝液出口; 9、12. 温度计; 10、13. 温度计套管; 11. 气相提升管; 14. 液相取样口; 15. 电热丝

图 1 单级汽液平衡釜

为了检验单循环玻璃汽液平衡仪测定汽液组成的可靠性, 首先测定了常压下乙醇与乙酸乙酯在 3 种溶剂中的相对挥发度, 并与文献进行比较, 如表 4 所示. 测定值和文献值相对误差均小于 4.3%, 故该平衡釜测定相对挥发度值可靠. 在上述条件下, 首先测定乙酸乙酯和水在各种溶剂中的相

对挥发度. 分别取相同体积的原料和溶剂 (不同种溶剂) 加入平衡釜中, 待汽相、液相温度稳定且温度差不超过 0.2℃, 分别测定汽、液相样品分析研究, 计算相对挥发度. 测定结果如表 5 所示. 从表 5 测定结果看, 多元醇中甘油能够有效分离乙酸乙酯和水. 由于甘油沸点较高, 热稳定好, 来源方便, 故选择甘油作为乙酸乙酯和水分离的溶剂较为合适.

表 4 乙醇和乙酸乙酯在 3 种溶剂中相对挥发度的测定值和文献值比较

单一试剂	比例	测定结果	文献值 ^[6,7]	温度/℃
乙二醇	1	2.762 6	2.76	77.1~78.5
丙二醇	1	2.405 2	2.30	77.2~78.7
1,4-丁二醇	2	3.398 7	3.43	77.2~78.3

表 5 乙酸乙酯和水在各种溶剂中的相对挥发度

溶剂	相对挥发度	平衡温度/℃
乙二醇	6.446 4	92.9~93.2
1,2-丙二醇	7.067 2	84.1~89.5
1,4-丁二醇	8.011 7	84.0~84.4
甘油	8.953 1	83.9~89.6
一缩二乙二醇	6.096 2	89.6~89.9
丁酸	3.400 0	84.3~89.7
二乙醇胺	5.239 8	88.6~89.0
N-N-二甲基甲酰胺	4.187 2	88.8~90.2
N-N-二甲基乙酰胺	4.795 9	85.8~90.2
N-甲基吡咯烷酮	5.094 9	87.2~89.3
二甲基亚砷	5.890 2	86.7~89.8

在溶剂比不变的情况下, 测定温度对乙酸乙酯和水的相对挥发度影响, 测定结果如图 2 所示. 从图 2 测定结果看, 温度对相对挥发度有一定影响, 当温度升高时, 相对挥发度明显降低, 故萃取过程中尽可能降低温度. 当温度为 85.1℃ 时, 溶剂比的影响如图 3 所示. 溶剂比为 0.5~2 时, 相对挥发度明显提高, 当溶剂比大于 2 时, 相对挥发度变化较小. 因此分离过程中溶剂比应选择适宜的值, 溶剂比选择过大, 溶剂回收利用成本会增加, 故溶剂比选择 1.5 较合适.

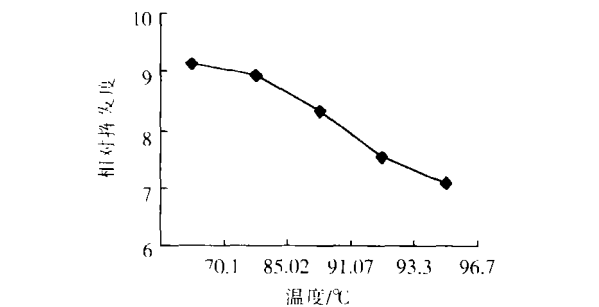


图 2 温度对相对挥发度的影响

4 结论

根据萃取剂所应满足的条件, 对国内外提出的

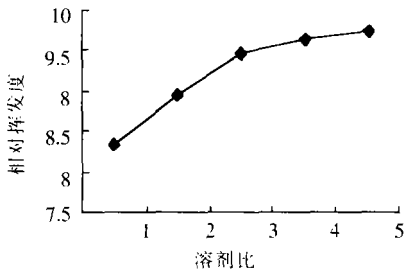


图 3 溶剂比对相对挥发度的影响

三组分溶剂、两组分溶剂、单组分溶剂进行了概括总结; 针对文献缺少系统地对萃取溶剂进行理论研究和比较, 本文将萃取剂分为 12 大类, 从分子之间存在的静电力、诱导力、色散力及氢键出发, 分析各种溶剂对乙酸乙酯和水分离的影响, 提出采用多元醇、水、羧酸、胺类及酮作为乙酸乙酯和水分离的萃取剂较为合适; 建立了单级汽液平衡釜, 采用单级循环汽液釜测定乙酸乙酯和乙醇在各种溶剂中的汽液平衡组成, 对平衡釜的可靠性进行检验; 测定乙酸乙酯和水在各种的相对挥发度; 以甘油为溶剂, 乙酸乙酯与水的相对挥发度最高达 8.9 以上, 并结合其它影响因素, 最终选择甘油作为乙酸乙酯和水分离的萃取剂.

[参考文献]

[1] 顾正桂, 职慧珍. 乙酸乙酯的复合萃取精馏分离方法 [P]. 中国专利: 1526692A, 2004-10

[2] Nieuwoudt I, Van D B. Separation of ethanol and ethyl acetate from mixtures containing them by extractive distillation using extractive distillation solvents [P]. US Patent 2000044696A1, 2000

[3] Nieuwoudt I, Van D B. Separation of ethanol mixtures by extractive distillation [P]. US Patent 6375807, 2000

[4] 胡英. 流体的分子热力学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1983. 83-96

[5] 程能林. 溶剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994

[6] Lbyd B, Ratanapuech P. Separation of ethyl acetate from ethanol and water by extractive distillation [P]. US Patent 4379028, 1983

[7] Lbyd B, Ratanapuech P. Separation of ethyl acetate from ethanol and water by extractive distillation [P]. US Patent 4569726A11, 1986

[8] 顾正桂. 复合萃取精馏分离乙酸乙酯-乙醇水 [D]. 南京工业大学, 2005. 1

[9] 卢焕章. 石油化工基础数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 985-1081

[责任编辑: 严海琳]