

错流萃取分离 1,1,2-三氯乙烷—DMF 体系的实验研究

苏 复, 杨广玉, 何佳艺, 崔庆帅, 李 星, 林 军

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 在常温、常压下采用错流液液萃取装置,研究了以水为萃取剂,多级错流萃取分离 1,1,2-三氯乙烷—DMF 体系的工艺条件,综合考察了溶剂比和萃取级数对错流萃取结果的影响,结果表明在溶剂比 $S:F=1:1$ 的比例下,采用四级萃取可使萃余相中 1,1,2-三氯乙烷的含量达到 99.5% 以上,且 DMF 的回收率同时达到 99.5% 以上。

[关键词] 1,1,2-三氯乙烷, DMF, 错流液液萃取

[中图分类号] TQ028.3+2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2014)03-0089-04

Experiment of Cross-Flow Extraction for Separating 1,1,2-Trichloroethane—DMF System

Su Fu, Yang Guangyu, He Jiayi, Cui Qingshuai, Li Xing, Lin Jun

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The multilevel cross-flow extraction is used to separate 1,1,2-Trichloroethane-DMF System with water as extraction agent. The experimental results show that the content of 1,1,2-trichloroethane could be refined to 99.5% from raffinate and that the recovery rate of DMF could be refined to 99.5% through four times cross-flow extraction with controlling the solvent ratio as 1:1.

Key words: 1,1,2-trichloroethane, DMF, cross-flow liquid-liquid extraction

三氯蔗糖是非常重要的甜味剂,在其生产过程中会产生大量的 1,1,2-三氯乙烷和 DMF (N,N 二甲基间酰胺)混合溶液^[1-5],必须找到合适的分离该混合体系的方法,以实现 1,1,2-三氯乙烷和 DMF 的回收利用,否则不仅影响三氯蔗糖的生产成本,而且后续环保处理压力巨大。研究表明^[6],以水为萃取剂,采用液液萃取的工艺分离 1,1,2-三氯乙烷—DMF 混合体系是完全可行的。

错流液液萃取是工业上常用的萃取过程^[7,8],本文在常温、常压下,研究了以水为萃取剂,多级错流萃取分离 1,1,2-三氯乙烷—DMF 体系的工艺条件,综合考察了溶剂比和萃取级数对错流萃取结果的影响,为工业装置的设计提供依据。

1 实验

1.1 实验试剂

所用试剂 1,1,2-三氯乙烷、DMF 均为外购,经实验室精密精馏处理,色谱分析无杂峰,实验用水为自制蒸馏水。

1.2 实验流程分析方法

错流萃取工艺流程图如图 1 所示。将原料液(含 1,1,2-三氯乙烷 90.03%, DMF 9.97%, wt%)与萃取

收稿日期:2014-05-28。

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2013001-04)。

通讯联系人:林军,博士,教授,研究方向:化工分离、资源综合利用。E-mail:linjun@njjnu.edu.cn

剂(水)按一定比例加入萃取器^[9]中充分搅拌. 原料液在第 1 级萃取器中与萃取剂充分接触搅拌 30 min, 静置 30 min 分层后, 萃余相 R_1 进入第 2 级萃取器中继续被新鲜的萃取剂所萃取, 从而使第 2 级萃余相中 DMF 的浓度进一步降低. 依此, 直至第 N 级萃余相 R_n 中 DMF 的浓度低于指定值, 得到高纯度的 1,1,2-三氯乙烷. 各个萃取级得到的萃取相 E_1 、 E_2 、 E_3 、 \cdots 、 E_n , 汇总后进一步分离精制, 萃取剂 S 可以循环使用, 同时也可以回收高浓度的 DMF.

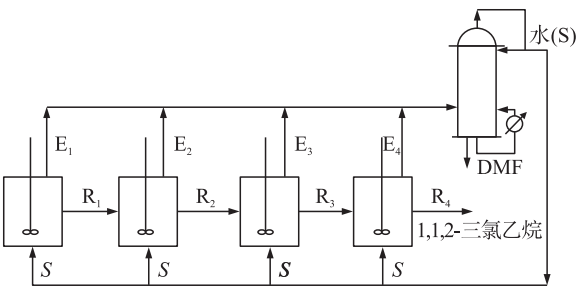


图 1 错流萃取流程示意图

Fig. 1 Chart of cross-current extraction

1.3 分析方法

样品分析的条件如表 1, 热导检测器主要用来分析萃取相, 氢火焰离子化检测器主要用来分析萃余相.

表 1 气相色谱条件

Table 1 Operational condition of GC

检测器	进样口温度/℃	柱温/℃	检测器温度/℃	载气	载气流量/(mL/min)
热导池	200	200	180	H ₂	30
氢火焰	200	80	200	N ₂	20

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

在错流液液萃取实验中, 最重要的工艺参数有萃取溶剂比($S:F$)和萃取级数. 溶剂比与萃取级数的影响是交互的, 若分开考察两因素则不能全面地考察出其对萃取效果的影响. 且当溶剂比 $S:F$ 越大时, 溶剂的消耗量越大, 相对而言溶剂回收时能耗也就越大; 一定溶剂比下, 萃取级数越多, 萃取效果越好, 但操作繁琐, 生产周期长, 同时还需要考虑对产品得率的影响, 因此应综合两因素的影响.

在溶剂比(体积比 $S:F$)为 0.5:1、0.8:1、1:1、1.5:1 及 2:1 条件下分别进行四级错流萃取实验, 所得实验结果如表 2~表 6 所示. 表中, X_1 为萃余相中 1,1,2-三氯乙烷质量含量, X_2 为萃余相中 DMF 质量含量, X_3 为萃余相中水的质量含量, X_{1*} 为萃取相中 1,1,2-三氯乙烷质量含量, X_{2*} 为萃取相中 DMF 质量含量, X_{3*} 为萃取相中水的质量含量.

实验过程中, 还比较了不同条件下 DMF 的回收率, 结果如表 7 所示.

表 2 溶剂比 $S:F=0.5:1$ 条件下的错流萃取实验

Table 2 Experimental data of cross-current extraction at solvent ratio $S:F=0.5:1$

萃取级数	萃余相(R)			萃取相(E)		
	X_1	X_2	X_3	X_{1*}	X_{2*}	X_{3*}
1	93.557 5	3.156 7	3.285 8	1.315 5	4.712 9	93.971 6
2	95.974 7	2.498 6	1.526 7	0.858 6	4.321 6	94.819 8
3	98.129 2	0.694 5	1.176 3	0.660 2	1.549 5	97.790 3
4	99.344 7	0.144 2	0.511 1	0.126 2	0.418 9	99.454 9

表 3 溶剂比 $S:F=0.8:1$ 条件下的错流萃取实验

Table 3 Experimental data of cross-current extraction at solvent ratio $S:F=0.8:1$

萃取级数	萃余相(R)			萃取相(E)		
	X_1	X_2	X_3	X_{1*}	X_{2*}	X_{3*}
1	94.646 9	1.879 3	3.473 8	1.519 0	4.126 3	94.421 5
2	97.340 6	0.958 3	1.701 1	0.223 9	4.051 6	95.724 5
3	98.997 6	0.540 7	0.461 7	0.724 3	1.076 7	98.199 0
4	99.454 9	0.093 6	0.451 5	0.083 9	0.261 8	99.655 3

表 4 溶剂比 $S:F=1:1$ 条件下的错流萃取实验Table 4 Experimental data of cross-current extraction at solvent ratio $S:F=1:1$

萃取级数	萃余相(R)			萃取相(E)		
	X_1	X_2	X_3	X_{1*}	X_{2*}	X_{3*}
1	95.922 7	1.543 6	2.533 7	1.603 9	3.633 4	95.327 6
2	98.447 0	0.832 5	0.720 5	0.113 6	3.954 6	95.931 8
3	98.843 5	0.460 8	0.695 7	0.524 5	0.931 8	98.543 7
4	99.518 4	0.048 2	0.433 4	0.159 7	0.237 3	99.603 0

表 5 溶剂比 $S:F=1.5:1$ 条件下的错流萃取实验Table 5 Experimental data of cross-current extraction at solvent ratio $S:F=1.5:1$

萃取级数	萃余相(R)			萃取相(E)		
	X_1	X_2	X_3	X_{1*}	X_{2*}	X_{3*}
1	96.202 4	1.342 5	2.455 1	1.780 7	2.956 3	95.263 0
2	98.602 5	0.609 4	0.788 1	0.780 5	1.869 8	97.349 7
3	98.938 6	0.454 2	0.670 1	0.498 1	0.765 8	98.736 1
4	99.589 7	0.043 2	0.367 1	0.095 8	0.197 3	99.706 9

表 6 溶剂比 $S:F=2:1$ 条件下的错流萃取实验Table 6 Experimental data of cross-current extraction at solvent ratio $S:F=2:1$

萃取级数	萃余相(R)			萃取相(E)		
	X_1	X_2	X_3	X_{1*}	X_{2*}	X_{3*}
1	96.773 9	1.235 8	1.990 3	1.856 1	2.567 3	95.576 6
2	98.803 0	0.544 0	0.653 0	1.027 3	1.641 3	97.331 4
3	99.168 2	0.418 5	0.413 3	0.344 9	0.617 2	99.037 9
4	99.638 1	0.039 6	0.322 3	0.293 8	0.141 8	99.564 4

表 7 不同溶剂比和萃取级数下 DMF 的回收率

Table 7 Recovery of DEM at different solvent ratio and extraction level

萃取级数	溶剂比($S:F$)				
	0.5:1	0.8:1	1:1	1.5:1	2:1
1	70.45	81.14	84.54	86.53	87.60
2	74.93	90.38	91.65	93.89	94.54
3	93.03	94.57	95.38	95.44	95.80
4	98.55	99.06	99.52	99.57	99.60

2.2 结果讨论

表 2~表 6 的错流液液萃取实验结果表明,萃取级数增加,萃取效果更好.但是综合考虑到回收能耗、操作的繁简及生产周期等多方面因素,可选择适宜的操作参数为溶剂比 $S:F=1:1$ 、四级错流萃取,此时 1,1,2-三氯乙烷的产品含量已超过 99.5%.表 7 表明在此条件下,DMF 的回收率也超过了 99.5%,说明在溶剂比 $S:F=1:1$ 条件下,通过四级错流萃取,可以有效分离 1,1,2-三氯乙烷—DMF 混合体系.

3 结论

本文通过多组实验,探索了以水为萃取剂,多级错流萃取分离 1,1,2-三氯乙烷—DMF 体系的工艺条件,最终确定溶剂比为 $S:F=1:1(V)$,萃取级数为四级,此时 1,1,2-三氯乙烷产品的含量超过 99.5%,同时 DMF 的回收率达到 99.5% 以上,为该工艺的工业设计提供了依据.

[参考文献](References)

- [1] 朱岩.单基团保护法制备三氯蔗糖的研究[J].河北化工,2010(6):25-26.
Zhu Yan. Research on the monogroup-protected synthesis of sucralose[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2010(6): 25-26. (in Chinese)
- [2] 吴海深,石淑先.新甜味剂三氯蔗糖的合成工艺进展[J].精细与专用化学品,2010,18(5):51-56.

- Wu Haishen, Shi Shuxian. Review in development on synthesis of sucralose as a new sweetener[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2010, 18(5): 51–56. (in Chinese)
- [3] Loney G C, Torregrossa A M, Carballo C. Preference for sucralose predicts behavioral responses to sweet and bittersweet tastants[J]. Chemical Senses, 2012, 5(37): 445–453.
- [4] 吴好萱, 陆涛. 三氯蔗糖工业生产中氯代反应后处理的工艺改进[J]. 山西化工, 2010, 30(3): 10–12.
Wu Yuxuan, Lu Tao. A process improvement on after treatment of chlorination in sucralose industrialization[J]. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(3): 10–12. (in Chinese)
- [5] 孟慧琴, 晏日安, 杨伟, 等. 三氯蔗糖及其合成中间体的制备分离与结构表征[J]. 食品科技, 2008, 33(7): 145–147.
Meng Huiqin, Yan Rian, Yang Wei, et al. Synthesis, isolation and characterization of sucralose and the intermediate[J]. Food Science and Technology, 2008, 33(7): 145–147. (in Chinese)
- [6] 朱晶晶, 沈燕波, 崔庆帅, 等. 1,1,2-三氯乙烷-DMF-水三元体系液液平衡数据的测定与关联[J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2013(1): 74–77.
Zhu Jingjing, Shen Yanbo, Cui Qingshuai, et al. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data for 1,1,2-trichloroethane-DMF-water ternary system[J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2013(1): 74–77. (in Chinese)
- [7] 林军, 王延儒, 顾正桂. DEM-乙醇-丙三醇体系错流萃取模拟计算[J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(6): 574–576.
Lin Jun, Wang Yanru, Gu Zhenggui. Simulation of extraction process for DEM-Ethanol-Glycerin system[J]. Computers and Applied Chemistry, 2006, 23(6): 574–576. (in Chinese)
- [8] 顾美娟, 顾正桂, 刘玲. 多级错流萃取法从粗品茄尼醇皂化液中提取茄尼醇的研究[J]. 现代化工, 2008(S2): 282–284.
Gu Meijuan, Gu Zhenggui, Liu Ling. Study on multilevel cross extraction of crude solanesol saponification liquid[J]. Modern Chemical Industry, 2008(S2): 282–284. (in Chinese)
- [9] 顾正桂, 林军. 多功能夹套式液液平衡釜: 中国, 2626572[P]. 2004–07–21.
Gu Zhenggui, Lin Jun. Multifunction sandwiching liquid-liquid equilibrium: China, 2626572[P]. 2004–07–21. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]

(上接第78页)

- [3] Wang S, Lee H. Detection and recognition of license plate characters with different appearances[C]//Proc Conf Intell Transp Syst, Chicago: IEEE, 2003: 979–984.
- [4] 李士进, 王万国, 谢萍, 等. 面向遥感图像分割的自适应特征选择水平集模型[J]. 南京大学学报: 自然科学版, 2012, 48(4): 482–490.
Li S J, Wang W G, Xie P, et al. An adaptive level set model with feature selection for remote sensing image segmentation[J]. Journal of Nanjing University: Nature Sciences Edition, 2012, 48(4): 482–490. (in Chinese)
- [5] Anagnostopoulos C N E, Anagnostopoulos I E, Psoroulas I D, et al. License plate recognition from still images and video sequences: a survey[J]. IEEE Transactions on Intelligent and Transportation Systems, 2008, 9(3): 377–391.
- [6] Li C, Kao C, Gore J, et al. Implicit active contours driven by local binary fitting energy[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition(CVPR), Minneapolis: IEEE, 2007: 1–7.
- [7] Frederick T, Alexander W, David A C. Enabling scalable spectral clustering for image segmentation[J]. Pattern Recognition, 2010, 43(12): 4 069–4 076.
- [8] Wang Xiaofeng, Huang Deshuang, Xu Huan. An efficient local Chan-Vese model for image segmentation[J]. Pattern Recognition, 2010, 43(3): 603–618.

[责任编辑: 顾晓天]