

NMP-乙二醇混合溶剂用于萃取精馏的研究

林军, 顾正桂, 司玲

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 提出了萃取精馏分离正己烷-甲基环戊烷体系的混合溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)-乙二醇, 通过色谱筛选和汽液平衡测量两种不同方法对该混合溶剂与几种常用单一溶剂的分离效果进行了分析比较. 结果表明, 混合溶剂具有一定的优越性, 这为萃取精馏分离正己烷-甲基环戊烷体系的溶剂选择提供了新的思路.

[关键词] 萃取精馏, 混合溶剂, 正己烷

[中图分类号]TQ028.1⁺3, [文献标识码]B, [文章编号]1672-1292-(2003)02-0019-03

0 概述

萃取精馏是一个重要的工业过程, 其通常含义是向被分离物系中加入比分离组分(通常为沸点接近的均相液态混合物)挥发度低的物质(溶剂), 以改变体系的相对挥发度. 选择合适的溶剂可以增大被分离组分之间的相对挥发度, 从而可以使难分离物系转化为容易分离的物系, 使分离成本降低. 因此, 萃取精馏在近沸点物系和共沸物的分离方面是很有潜力的操作过程. 随着近年来石油化工的迅速发展, 要求充分利用各种物料, 对原料和产品纯度的要求也不断提高, 萃取精馏受到了越来越多的关注. 而萃取精馏过程的实现, 经济效益如何, 与溶剂的选择密切相关.

工业生产中适宜溶剂的选择主要应考虑以下因素^[1]:

(1) 溶剂选择性: 选择性可以用相对挥发度表示. 溶剂的加入能够使原有组分的相对挥发度按照分离要求的方向改变. 要求溶剂具有较高的选择性, 以提高溶剂的利用率.

(2) 溶剂溶解性: 要求溶剂与原有组分间有较大的相互溶解度, 以防止液体在塔内产生分层现象.

(3) 沸点: 溶剂的沸点应高于原进料混合物的沸点, 以防止形成溶剂-非溶剂共沸物; 但也不能过高, 以免造成溶剂回收塔釜温度过高.

(4) 其它: 溶剂的粘度、密度、表面张力、比热和蒸发潜热等的大小都直接影响到塔板效率和热量消耗, 对过程的经济指标产生影响; 此外, 溶剂使用安全、无毒性、不腐蚀、热稳定性好、价格便宜及来源丰富等也都是选择溶剂时要考虑的因素.

萃取精馏传统上一般采用单一溶剂作为萃取剂, 但具有高选择性的溶剂往往伴有不互溶性或较低的溶解性^[2], 因此需要通过权衡选取合适的溶剂, 使其既具有较好的选择性, 又具有较高的溶解性, 这两者往往难以完美地兼顾, 这一点也直接限制了萃取精馏在更多领域的应用. 近年来一些学者开始研究采用混合溶剂作为萃取剂, 并取得了良好的效果. 美国 Lee 和 Brown 开发了应用混合溶剂的萃取精馏法, 并申请了一系列专利^[3-5]; 国内也有一些学者进行了相关的研究^[6,7]. 这为萃取精馏溶剂的选择提供了许多新的思路.

本文所做的工作是分别采用色谱法和汽液平衡釜实验, 对萃取精馏分离正己烷-甲基环戊烷体系的若干种单一溶剂和混合溶剂进行分析比较, 对其综合性能作出一个初步的评价.

收稿日期: 2003-01-14.

基金项目: 江苏省应用基础课题(BJ97313)资助.

作者简介: 林军, 1971-, 南京师范大学化学与环境科学学院讲师, 南京工业大学博士研究生, 主要从事化工分离的研究.

1 研究体系

炼油装置重整抽余油中含正己烷约 12%, 甲基环戊烷 1%~ 2%, 以抽余油为原料分离易于得到工业己烷. 工业己烷中, 正己烷约占 88%~ 89%, 甲基环戊烷及其异构物约占 11%, 为进一步提高正己烷的纯度, 同时回收甲基环戊烷, 萃取精馏是可行的操作手段^[8].

2 溶剂的选择

2.1 色谱筛选

表 1 所列几种萃取精馏常规溶剂, 根据文献^[9]报导, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)与多元醇类组成的混合溶剂对于分离烷烃-环烷烃体系效果较好. 所以, 将 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)与乙二醇根据不同配比组成的 3 种混合溶剂(表 1 中, 混合溶剂 1 表示 NMP 与乙二醇质量比为 1: 2; 混合溶剂 2、3 分别表示二者质量比为 1: 1、2: 1)同时作为研究对象.

表 1 试剂物性数据

试剂序号	试剂名称	沸点/℃	密度/(g/mL)	粘度/(mPa·s)	纯度
1	<i>N</i> -甲基吡咯烷酮	202	1.026 2	1.65	A. R.
2	乙二醇	198	1.127 4	22.1	A. R.
3	环丁砜	285	1.260 6	10.34	A. R.
4	己内酰胺	328	1.027 0	12.3	A. R.
5	邻苯二甲酸二丁酯	335	1.046 0	21.0	A. R.
6	混合溶剂 1		1.092 5		
7	混合溶剂 2		1.075 4		
8	混合溶剂 3		1.057 8		
9	正己烷	68.74	0.659 4	0.306	A. R.
10	甲基环戊烷	71.81	0.750 3	0.492	A. R.

注: 图 1、图 2 中数据点对应表 1 中试剂序号

作者采用色谱法^[10]对几种溶剂进行了筛选比较. 色谱法作为溶剂筛选的一种重要方法, 其特点是准确、快速、样品用量少, 但要严格控制柱温、固定液流失等问题.

用 SP6800 型色谱仪测定被分离组分 40℃时在不同溶剂中的保留时间, 进而计算其在不同溶剂状态下的无限稀释活度系数 γ_∞ 、选择性 S 与溶解能力 K_1 、 K_2 . 色谱检测器为热导池, 载气为氢气, 溶剂为固定液, 含量 10%~ 20%. 载气流速: 50~ 80 mL/min, 桥电流: 160 mA, 汽化室温度: 130℃. 测试过程中温差控制< 0.1℃. 每次测定前后, 均对色谱柱进行精密称量, 以考察固定液是否流失, 实验过程中, 未发现固定液流失. 重复试验, γ_∞ 偏差小于 0.5%, 实验数据采用 SSc962 型数据处理机处理. 实验结果如图 1、图 2 所示, 图中选择性 S 与溶解度 K_1 、 K_2 由常规公式^[1]计算得到.

由图 1、图 2 可知, 选择性以环丁砜为最好, 混合溶剂次之, 但环丁砜的溶解能力远不及混合溶剂. 邻苯二甲酸二丁酯选择性与溶解能力均不错, 也是可以考虑的溶剂, 缺点是其沸点太高, 在实际生产时会造成溶剂回收塔釜温度过高, 甚至需要减压操作, 造成能量消耗. 综合比较, 混合溶剂性能最好. 而通过几种不同配比的混合溶剂之间的比较, 可以看出, NMP 的增加可以使混合溶剂溶解性有所提高, 但当乙二醇量增加时, 对选择性的提高更为有利. 可见, 二者 1: 1 的质量比是比较合适的选择. 为了进一步验证混合溶剂的效果, 本研究又进行了汽液平衡釜实验.

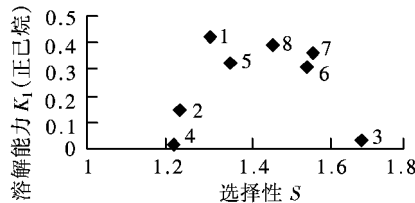


图 1 色谱筛选结果(1)

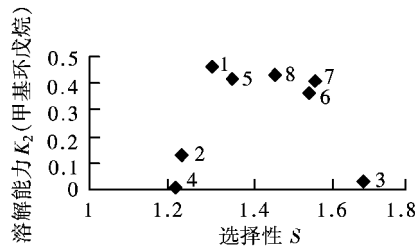


图 2 色谱筛选结果(2)

2.2 汽液平衡釜实验

采用作者自行设计的改进型 Gillispie 平衡釜(如图 3 所示)研究了正己烷-甲基环戊烷-溶剂体系的汽液平衡. 每次测量时, 用移液管取一定量溶剂(溶剂分别为 NMP、乙二醇、邻苯二甲酸二丁酯以及 NMP 与乙二醇质量比为 1: 1 的混合溶剂)从测温口加入釜内. 加正己烷与甲基环戊烷的混合物至一定刻度(为与工业己烷的真实情况相符, 将原料中正己烷与甲基环戊烷的物质的量比调为 9: 1), 打开恒温水槽及搅拌器, 待釜温及汽液两相组成稳定后(正常回流 3~ 4 h), 分别取汽相冷凝液和釜液, 测定正己烷与甲基环戊烷在汽液两相的物质的量分率 y_1 、 x_1 与 y_2 、 x_2 . 根据公式 $\alpha = (y_1/x_1)/(y_2/x_2)$, 计算不同溶剂存在状况下的正己烷与甲基环戊烷的相对挥发度 α 值, 结果如表 2 所示.

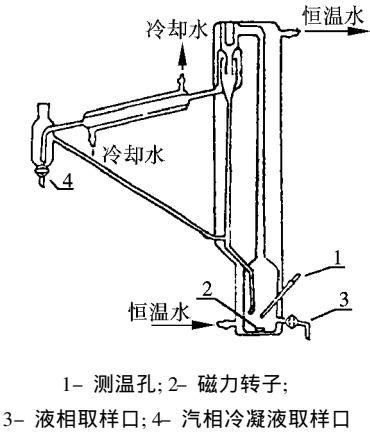


表 2 相对挥发度测量结果

溶剂与物料质量比	溶剂种类	平衡温度/℃	x_1	x_2	y_1	y_2	相对挥发度 α
3 1	NMP	78 30	0.241 8	0.030 4	0.913 1	0.086 9	1.32
3 1	乙二醇	78 70	0.170 5	0.020 4	0.905 0	0.095 0	1.14
3 1	邻苯二甲酸二丁酯	77.50	0.465 8	0.057 6	0.915 1	0.084 9	1.33
3 1	混合溶剂	78 50	0.208 5	0.025 0	0.918 8	0.081 2	1.36
4 1	NMP	79 50	0.200 2	0.025 5	0.913 0	0.087 0	1.34
4 1	乙二醇	79 90	0.134 1	0.016 2	0.906 3	0.093 7	1.17
4 1	邻苯二甲酸二丁酯	79 20	0.394 7	0.047 2	0.918 4	0.081 6	1.35
4 1	混合溶剂	79 80	0.170 9	0.020 5	0.921 1	0.078 9	1.40
5 1	NMP	80 60	0.158 1	0.019 1	0.918 5	0.081 5	1.36
5 1	乙二醇	80 80	0.103 3	0.012 5	0.907 7	0.092 3	1.19
5 1	邻苯二甲酸二丁酯	80 40	0.340 1	0.040 9	0.919 1	0.080 9	1.37
5 1	混合溶剂	80 70	0.140 2	0.016 8	0.924 2	0.075 8	1.46

相对挥发度 α 值是衡量一个体系分离难易程度的标志, α 值越大, 则越易分离. 据表 2, 在相同溶剂比条件下, 与单一溶剂相比, NMP 与乙二醇混合溶剂可更有效地增加被分离组分之间的相对挥发度.

3 结论

通过色谱筛选与汽液平衡数据的测定, 本文所做的工作表明, 针对正己烷-甲基环戊烷体系的分离, 与几种常用单一溶剂相比, 综合考虑选择性、溶解性、回收难易程度等因素, NMP 与乙二醇组成的混合溶剂具有一定的优越性. 这也为通过萃取精馏的方法净化回收工业己烷中的正己烷与甲基环戊烷提供了一条重要途径, 具有良好的应用价值和市场前景.

[参考文献]

[1] 时钧, 汪家鼎, 余国琮, 等. 化学工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
[2] Lee F M, Gentry J C. Don't over look extractive distillation[J]. Chem Eng Prog, 1997, 93(10) : 56~ 64.
[3] Lee F M, Brown R E. Extractive distillation of hydrocarbons employing solvent mixture[P]. US: 4921581, 1990- 05- 01.
[4] Brown R E, Lee F M. Extractive distillation of hydrocarbon feeds employing mixed solvent[P]. US: 4954224, 1990- 09- 04.
[5] Lee F M, Brown R E. Extractive distillation of hydrocarbons mixtures employing mixed solvent[P]. US: 4948472, 1990- 08- 14.

(下转第 70 页)

系统的功能. 运用面向对象的仿真技术开发出的水电站仿真培训系统, 具有很好的程序模块结构, 易于修改和维护, 与面向过程的方法相比具有更好的可靠性和可移植性. 该仿真系统逼真度较高, 注重表征特点(如设备的位置、操作、图形色彩, 还加上了声、光信号等), 教学功能强, 已经在一些水电站中得到实际应用, 取得了良好的效果.

作者通过对水电站仿真培训系统的研究开发, 建立了水电站计算机仿真的框架模型, 找出了一套以计算机局域网为硬件载体、以纯软件数字仿真为核心的水电站计算机仿真与模拟的方法, 并研究开发了一些专门的仿真模拟技术如保护及自动化回路仿真, 对其它领域的应用具有推广价值.

[参考文献]

- [1] 张雨飞, 王明春. 变电站仿真培训系统[J]. 电力系统自动化设备. 2001, 21(12): 23~ 25.
- [2] 张小平, 王伟. 面向对象的程序设计及其在 EMS 软件中的应用[J]. 电力系统自动化. 1998, 22(5): 72~ 76.
- [3] 王萍, 王利军, 王险峰, 等. 面向对象电网知识库系统的研究与实践[J]. 电力系统自动化. 2002, 26(11): 62~ 65.
- [4] Linder M, Krost G. Advanced visualization for power system operation[J]. Electric Engineering, 2001, 83: 303~ 306.

Hydropower Plant Simulative Training System Based on Object-Oriented Technology

Fang Hongqing¹, Chen Long², Shen Zuyi¹

(1. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, 210098, Nanjing, PRC)

(2. College of Economics and Management, NUST, 210094, Nanjing, PRC)

Abstract: A digital simulative system for hydropower plant and its various equipments was built based on object-oriented technology. Using visualized man-machine interface, high-speed local networks, database and multimedia technology, this simulative system simulates the control devices, auxiliary equipments, energy conversion, power transmission, hydraulic operation and electrical networks conditions, realizes the pure-software real-time numeral simulating of the operating process of hydropower station and achieves the aim of training workers.

Key words: object-oriented, hydropower plant, simulative system

[责任编辑: 严海琳]

(上接第21页)

- [6] 崔现宝. 萃取精馏及进展[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(4): 215.
- [7] 雷志刚. 萃取精馏的研究进展[J]. 化工进展, 2001, (9): 6.
- [8] 林军. 正己烷-甲基环戊烷萃取精馏分离的模拟计算[J]. 化学工业与工程, 2000, 17(2): 103.
- [9] Brown R E. Way to purify cyclohexane[J]. Hydroc Proc, 1991, (5): 83.
- [10] 田树盛. 色谱法筛选 C9 芳烃萃取精馏溶剂[J]. 色谱, 1998, (4): 352.

Extractive Distillation of Hexane-Methylcyclopentane System by Mixed Solvent

Lin Jun, Gu Zhenggui, Si Ling

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

Abstract: A mixed solvent of NMP and ethylene glycol was proposed for separating Hexane-Methylcyclopentane system with extractive distillation. Mixed solvent and some single-component solvents were investigated by chromatography and Vapor-Liquid Equilibrium experiment. Investigation showed that mixed solvent might be better solvent in selectivities and solubilities than single-component solvents.

Key words: extractive distillation, mixed solvent, Hexane

[责任编辑: 严海琳]