

萃取抽提甲基环戊烷并净化正己烷的研究

司玲, 林军, 顾正桂, 周同戈

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 以色谱仪器进行分析测定正己烷和甲基环戊烷在 7 种溶剂中的无限稀释活度系数  $\gamma^\infty$ , 确定邻苯二甲酸二丁酯为萃取溶剂; 采用重整抽余油中 90<sup>#</sup> 溶剂油在常压下蒸馏、切取 67~ 72 ℃ 的馏分为原料, 用萃取和精馏相结合新工艺进行分离实验, 得到含量  $\geq 97.6\%$  的正己烷。  
[关键词] 正己烷, 甲基环戊烷, 萃取精馏  
[中图分类号] TQ028.1, [文献标识码] B, [文章编号] 1672- 1292(2003) 03- 0051- 04

正己烷是重要的化工原料和溶剂, 广泛应用于医药、化工分析和化工生产行业. 由于正己烷的沸点 (68.7 ℃) 和它的同分异构体甲基环戊烷 (71.8 ℃) 沸点十分接近, 所以用普通精馏法较难得到高纯度的正己烷. 为了满足工业生产上对高纯度正己烷的需求, 化工工作者们作了一系列努力, 例如 Riddick<sup>[1]</sup> 等采用精密精馏法, 但都存在一定缺陷<sup>[2]</sup>. 作者采用萃取和精馏相结合的工艺, 净化正己烷效果较为理想.

1 实验部分

1.1 萃取剂的选择

用 G102 型色谱仪测定正己烷和甲基环戊烷在 7 种溶剂中的无限稀释活度系数  $\gamma^\infty$ , 实验所用试剂物性数据见表 1. 测定结果见表 2. 测试过程中使用热导池检测器, 氢气为载气, *N*- 甲基吡咯烷酮等溶剂分别作为填充柱的固定液, 含量 10% ~ 20%. 数据均采用 CDMG-1D 型数据处理机处理. 采用常见公式计算正己烷和甲基环戊烷在各种溶剂中相对挥发度、溶解能力及选择性.

$$\alpha = \gamma_1^\infty p_1^0 / (\gamma_2^\infty p_2^0) = t_2 / t_1 \tag{1}$$

$p_1^0, p_2^0$  分别为正己烷和甲基环戊烷在该温度下的饱和蒸汽压,  $t_1, t_2$  分别为正己烷和甲基环戊烷在以上测定条件下的停留时间.

$$S = \gamma_1^\infty / \gamma_2^\infty \tag{2}$$

$$K = 1 / \gamma^\infty \tag{3}$$

表 1 试剂物性数据

物性数据试剂名称	分子式	沸点/ ℃	折光率/ $n_D^{20}$	密度/ $D_4^{20}$	纯度
<i>N</i> - 甲基吡咯烷酮	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	202	1.468 8	1.026 2	A. R.
环丁砜	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	285	1.481 0	1.260 6	A. R.
己内酰胺	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	328	1.496 3( $n_D^{31}$ )	1.048	A. R.
正十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	287	1.436	0.775	色谱纯
二甲基亚砜	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	189	1.479 5	1.101 4	A. R.
癸二酸二异辛酯	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	248	1.447( $n_D^{25}$ )	0.91( $D_4^{25}$ )	A. R.
邻苯二甲酸二丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	335	1.492 6	1.046	A. R.

收稿日期: 2003- 01- 05.  
基金项目: 江苏省应用基础课题(BJ97313)资助项目.  
作者简介: 司玲, 女, 1966- , 南京师范大学化学与环境科学学院工程师, 主要从事化学实验的教学与研究.

续表

物性数据试剂名称	分子式	沸点/℃	折光率/ $n_D^{20}$	密度/ $D_4^{20}$	纯度
正己烷	$C_6H_{14}$	68.74	1.3749	0.6594	A. R.
甲基环戊烷	$C_6H_{12}$	71.81	1.4097	0.7503	A. R.

表 2 正己烷及甲基环戊烷在各种溶剂中的  $\gamma^\infty$ 、选择性, 溶解能力及相对挥发度

参数溶剂	正己烷 ( $\gamma_1^\infty$ )	甲基环戊烷 ( $\gamma_2^\infty$ )	选择性 ( $S$ )	溶解能力		相对挥发度( $\alpha$ )
				( $K_1$ )	( $K_2$ )	
N-甲基吡咯烷酮	8.36(40.0℃)	6.21(40.0℃)	1.34	0.12	0.16	1.48
环丁矾	56.93(39.0℃)	33.77(39.0℃)	1.68	0.02	0.03	1.85
己内酰胺	134.75(40.0℃)	111.24(40.0℃)	1.21	0.01	0.01	1.33
正十六烷	1.06(40.58℃)	0.95(40.5℃)	1.12	0.94	1.05	1.22
二甲基亚砜	36.35(39.8℃)	30.01(39.8℃)	1.21	0.03	0.03	1.33
癸二酸二异辛酯	1.53(39.2℃)	1.17(39.2℃)	1.31	0.65	0.85	1.40
邻苯二甲酸二丁酯	2.89(41.0℃)	2.11(41.0℃)	1.37	0.35	0.47	1.51

从表 2 可以看出, 相对挥发度  $\gamma_1^\infty$ 、 $\gamma_2^\infty$  最大也就是分离能力最强的溶剂是环丁矾, 邻苯二甲酸二丁酯次之, 但是考虑到溶解能力  $K_1$ 、 $K_2$  这一因素, 选择邻苯二甲酸二丁酯作为萃取溶剂较为合适.

作者进一步考察了温度对分离能力的影响, 以邻苯二甲酸二丁酯为溶剂, 测定了不同温度下的  $\gamma_1^\infty$ 、 $\alpha$ 、 $s$  和  $K$  4 组数据, 结果见图 1. 温度升高近 30℃, 相对挥发度  $\alpha$  及选择  $S$  仅仅下降 1.7% 和 2.2%, 说明温度变化对邻苯二甲酸二丁酯的选择性影响不大.

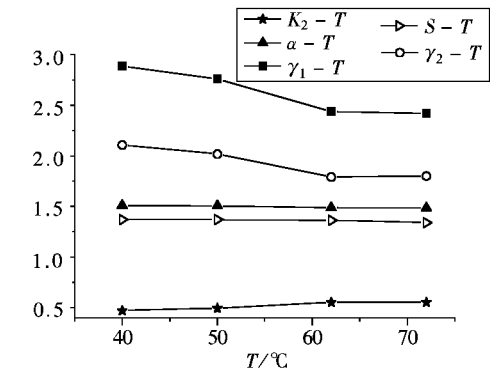


图 1 温度对活度系数等值的影响

1.2 萃取精馏试验

萃取精馏实验在玻璃塔中进行, 装置如图 2 所示, 由南京大学玻璃仪器厂吹制. 塔内径 22 mm, 内装  $\theta$  型不锈钢填料, 玻璃塔高 1 700 mm, 填料总高度为 1 500 mm. 使用标准体系测定该填料等板高度 HETP= 37.7 mm.

1.2.1 原料来源

实验原料采用南京炼油厂重整抽余油中的 90# 溶剂油, 经普通精馏塔在常压下蒸馏并切取 67~ 72℃ 的馏分作为萃取精馏的原料, 该原料组成由南京大学分析测试中心分析, 结果见表 3, 邻苯二甲酸二丁酯的来源与前面实验相同.

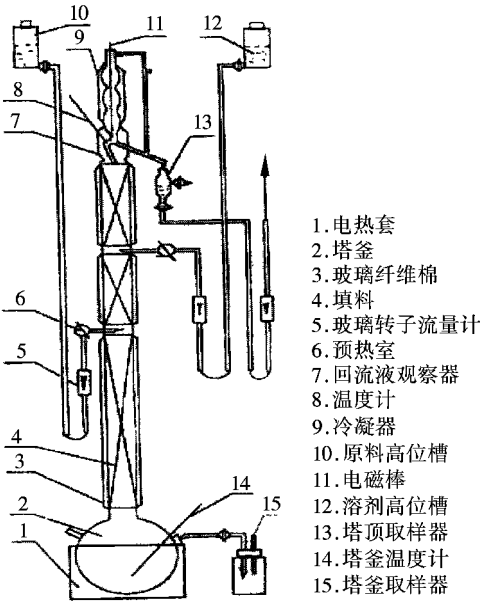


图 2 萃取精馏装置

表3 萃取精馏的原料组成(物质的量分数/%)

组成	2-甲基戊烷	3-甲基戊烷	正己烷	甲基环戊烷	环己烷
含量	0.594 4	0.567 7	89.210 8	9.432 9	0.160 3

1.2.2 试验过程

作者首先采用 Gillespie 平衡釜测定了正己烷- 甲基环戊烷- 邻苯二甲酸二丁酯三元体系平衡数据<sup>[3]</sup>, 并在常压、理论板数为 100 的条件下对萃取精馏过程进行了模拟计算<sup>[4]</sup>, 模拟计算结果见表 4. 参照模拟计算结果确定了萃取精馏小塔实验中的各项参数, 如表 5 所示.

表4 不同回流比、不同萃取剂用量下的萃取精馏实验模拟计算结果

实验参数	1	2	3	4	5	6	7	8
溶剂流量/(L/h)	106.3	106.3	106.3	106.3	106.3	79.73	90.01	132.8
原料流量/(L/h)	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84
塔顶出料流量/(L/h)	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61	11.61
回流比( <i>R</i> )	2	3	4	5	6	4	4	4
塔顶温度/K	342.2	342.1	324.0	324.0	324.0	324.0	324.0	324.0
塔釜温度/K	505.1	507.9	510.1	511.0	511.2	490.4	510.2	525.1
塔顶组成(正己烷) (物质的量分数/%)	0.962 4	0.979 1	0.991 5	0.996 4	0.997 5	0.988 4	0.990 1	0.993 4
塔底组成(甲基环戊烷) (物质的量分数/%)	0.652 9	0.805 2	0.921 0	0.966 4	0.977 7	0.892 0	0.907 9	0.939 2

实验过程中, 原料与溶剂的进料量、塔顶正己烷的出料量用玻璃转子流量计进行计量, 塔顶的回流比用电磁棒进行调节. 结果分析使用 G102 型气相色谱仪, 其中原料及塔顶产品组成的分析结果由南京大学分析测试中心进行了验证.

1.2.3 试验结果讨论

采用以上条件测得的实验结果见表 6. 表 6 结果表明, 塔顶萃取回流比为 4 时, 以溶剂油中 67~ 72 ℃的馏分作为原料进行萃取精馏实验, 可以得到 97.6% 的正己烷, 甲基环戊烷的含量降至 1% 以下, 分离效果良好.

表5 小塔萃取精馏实验参数

参数	第一组	第二组
原料流量/(L/h)	0.50	0.50
溶剂流量/(L/h)	5.00	5.00
塔顶出料流量/(L/h)	0.45	0.45
原料入口温度/K	338.1	339.4
溶剂入口温度/K	353.1	354.2
塔釜温度/K	468.2	477.3
塔顶温度/K	341.2	341.9
回流比( <i>R</i> )	4	4

表6 萃取精馏塔顶产品组成(物质的量分数/%)

组成	2-甲基戊烷	3-甲基戊烷	正己烷	甲基环戊烷	环己烷
第一组	0.619 9	0.587 9	97.600 5	0.995 2	0.181 1
第二组	0.622 1	0.591 5	97.785 1	0.819 7	0.166 0

与表 4 的模拟结果相比较, 实验结果与其存在着一点差异. 这主要是因为实验所用的萃取精馏塔理论塔板数比模拟塔板数少. 模拟计算 45 块理论板时, 塔顶组成中正己烷物质的量百分含量为 98.87, 与实验结果基本一致.

溶剂邻苯二甲酸二丁酯的沸点与正己烷、甲基环戊烷相差很大, 采用减压蒸馏塔回收溶剂效果好, 最终回收邻苯二甲酸二丁酯的含量 ≥99.5%, 回收塔顶液甲基环戊烷含量 ≥77.6%, 回收利用可增

加一定的经济效益.

## 2 结论

测定了正己无限稀释活度系数烷和甲基环戊烷在7种溶剂中的无限稀释活度系数, 计算选择性、溶解能力及相对挥发度的数值并进行比较, 确定了邻苯二甲酸二丁酯是萃取分离较合适的溶剂, 并在此基础上, 进行了萃取精馏小塔实验. 实验结果表明, 当原料与溶剂的进料流量比为1:10, 塔顶回流比 $R=4$ 时, 萃取精馏效果良好.

### [参考文献]

- [1] Riddick J A. Techniques of Chemistry[M] 3rd ed. Organic Solvent, , 1970.
- [2] 顾正桂. 正己烷的净化及甲基环戊烷的回收[J]. 南京动力高等专科学校学报, 1995, 8(1): 25~ 27.
- [3] 顾正桂, 林军, 司玲. 正己烷-甲基环戊烷-邻苯二甲酸二丁酯汽液平衡数据测定及关联[J]. 化学工业与工程, 1999, 16(1): 39~ 42.
- [4] 顾正桂, 司玲, 林军. 甲基环戊烷及正己烷的抽提分离[J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(Sup): 74~ 77.

## Study of Rectifying Methyl-cyclohexane and Refining Alkane

Si Ling, Lin Jun, Gu Zhenggui, Zhou Tongge

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

**Abstract:** Seven coefficients ( $\gamma^\infty$ ) of methyl-cyclohexane and alkane at infinite dilutions were analysed with the chromatograph. Alkane refining using dibutyl- $\phi$ -phthalate as solvent was studied. Raw material of 67 °C to 72 °C oil distilled from 90<sup>#</sup> solvent oil which was refined from the reforming lash at normal pressure. Extractive distillation experiments have been performed and alkane ( $\geq 97.6\%$ ) has been obtained.

**Key words:** alkane, methyl-cyclohexane, extractive distillation

[责任编辑: 严海琳]