

从120号溶剂油中提取正庚烷 并回收甲基环己烷的研究

苏 复, 顾正桂

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 总结了国内外正庚烷的生产状况和市场行情, 分析了中小型石化企业生产正庚烷的可行性, 提出采用萃取精馏分离正庚烷的方法. 在间歇精馏塔塔顶温度为91~101℃、塔釜为103~110℃的条件下, 可以得到58%以上正庚烷和甲基环己烷的混合液. 根据物质相关性质, 初步确定有关萃取溶剂, 利用单级循环汽液平衡釜对初选的萃取剂进行实验研究, 选定乙二醇作为萃取剂, 为进一步实验研究提供依据.

[关键词] 120号溶剂油, 正庚烷, 甲基环己烷, 萃取精馏

[中图分类号] TQ028.1.3 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2006)02-0057-04

Study on the Refining of n-Heptane and the Recovery of Methylcyclohexane from the 120 Solvent Oil

SU Fu, GU Zhenggui

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

Abstract: In this paper, the production and the market (domestic and foreign) quotation of n-heptane was summarized, the feasibility of n-heptane production is analyzed for the middle and small petrochemistry enterprises. When the top temperature of batch fractionating tower is 91~101℃ and the bottom temperature is 103~110℃, a mixture containing 58% of n-heptane and methylcyclohexane can be obtained with batch distillation. The selection of extraction solvents is studied using the single stage circulation equilibrium cell. The extractive distillation method is proposed for the selective separation of n-heptane. The extractive solvents are selected tentatively. Ethylene glycol is found to be the desired solvent. Fundamental thermodynamic data is provided for further experimental study.

Key words: 120solvent oil, n-heptane, methylcyclohexane, extractive distillation

由于正庚烷无极性, 使得其作为溶剂有着特殊的用途. 国外的许多知名企业都有这种产品, 但多数企业是利用合成的方法得到高纯度的正庚烷, 这种方法成本很高. 近几年, 日本已有企业开始从溶剂油中提取正庚烷, 但未见报道. 中国某些中小型的石化企业具备发展溶剂油生产的优势, 可以从各企业的实际情况出发, 其发展战略应是产品特色化、特种化、精细化、生产经营多样化. 可以利用公司生产装置规模小、易切换的优势, 把目光瞄向批量小、品种需求多、大厂不愿生产、小厂难以生产、利润空间大的特种产品, 例如特种溶剂油. 根据市场需求, 适时开发高沸点芳香烃溶剂油、低芳烃溶剂油、脂肪族溶剂油等可广泛应用于气雾剂、农药、清洗、原皮毛脱脂、精细金属加工、氯化石蜡等行业的溶剂油产品, 可提高市场占有率, 提高企业经济效益. 尤其是正构烷烃类及高纯正构烷烃等特种溶剂油(正己烷、正庚烷), 因为它们是经加氢精制等技术处理后制得的环保型产品, 其粘度低, 芳烃含量及硫、氮含量低, 在超高纯度和高化学稳定性油品的各个领域潜在需求大, 对企业来说, 该溶剂油附加值更高, 是未来发展方向. 近年来, 溶剂油产品表观需求量较大, 有较好的市场前景.

正庚烷可以作动植物油脂的萃取溶剂、增溶剂、溶胀剂, 荧光分析试剂, 还可用于臭氧、三甘油酯的测

收稿日期: 2005-08-10.

基金项目: 江苏省应用基础研究资助项目(DJ95129).

作者简介: 苏 复(1977-), 硕士研究生, 主要从事化工工艺及分离工程的学习与研究. E-mail: sulongsheng@163.com

通讯联系人: 顾正桂(1962-), 博士, 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

定、农药残毒的分析、色谱分析参比物、快干性橡胶胶合剂、橡胶工业用溶剂,也用于油漆、涂料、清漆、快干性油墨及印刷工业中作清洗溶剂以及用于有机合成、实验试剂的制备等。纯品用作测定汽油辛烷值的标准燃料。甲基环己烷是重要有机溶剂及萃取剂,广泛用于橡胶涂料、清漆、油脂等行业,还可作校正温度计的标准物^[1]。在溶液聚合中,正庚烷也可以用于那些对水和氧敏感的定向聚合催化剂。在120号溶剂油中含正庚烷和甲基环己烷的量高达40%以上,因此从120号溶剂油中提取正庚烷和甲基环己烷,不仅可以提高产品附加值,同时也可以提高溶剂油的质量。

1 实验仪器及条件

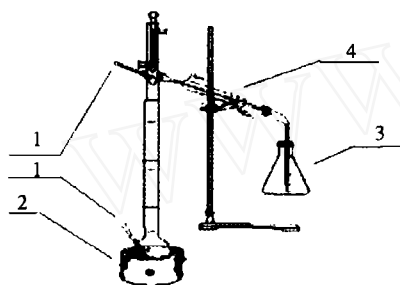
1.1 实验仪器

本文采用如图1所示的间歇精馏塔对120号溶剂油进行馏分切割研究。萃取精馏溶剂的筛选可以通过实验、经验值、数据库查询、计算机辅助分子设计(CAMD)等方法确定,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^[2,3]。本文采用如图2所示单级汽液平衡釜进行实验,根据正庚烷和甲基环己烷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式(1)进行计算:

$$\alpha = (y_i/y_j)/(x_i/x_j) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1)$$

式中, x_i , y_i 分别表示液相和汽相质量含量。

所采用的实验仪器如表1所示。



1.精密温度计;2.加热套;3.接受器;4.冷凝管

图1 间歇精馏装置

表1 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	N2000	数据处理
分析天平	JY01	样品称量
汽液平衡装置	测定汽液平衡数据	分析组成
间歇精馏塔	自行设计	样品处理

1.2 萃取剂的物性

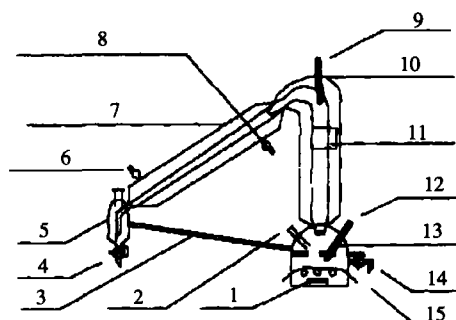
本文所使用萃取剂的物性^[4]如表2所示。采用气相色谱仪分析组成,采用中性毛细管柱检测器,载气流速为50~80 mL/min。操作条件如下:柱温-60℃,氢火焰-150℃,汽化室-140℃,衰减-2,灵敏度-3。

表2 萃取剂的物性

萃取剂	密度/(kg/m ³)	沸点/℃	熔点/℃	折光率(25℃)
正庚烷	0.684 0	98.40	-90.70	1.385 5
甲基环己烷	0.769 4	100.90	-126.59	1.423 1
乙二醇	1.113 5	197.85	-12.60	1.431 8
甘油	1.263 3	290.90	18.18	1.473 0
N,N-二甲基甲酰胺	0.9440	153.00	-60.43	1.428 2
N-甲基吡咯烷酮	1.0279	204.00	-24.40	1.468 0

1.3 汽液平衡釜

测定汽液平衡数据的平衡釜可分为单级和多级两大类。目前主要应用单级类,单级类中又可进一步分为静态、循环和流动3种。本文采用图2所示平衡釜^[5],采用磁力搅拌仪搅拌,保证液相混合均匀。平衡釜采用抽真空保温的方法,确保所测平衡数据的准确性。采用图2所示汽液平衡装置,测定常压条件下正庚烷-甲基环己烷-其他组成体系三元体系和正庚烷-甲基环己烷-其他组成-溶剂的体系的汽液平衡数据,其中



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.转子;10、12.温度计;11.温度计套管;13.气相提升管;14.液相取样口;15.电热丝

图2 单级气液平衡釜

待测溶剂包括乙二醇、甘油、二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮。当汽液两相温度差 $\leq 0.5^{\circ}\text{C}$ 时取样,汽相、液相的组成采用 SP6800 型色谱仪分析。

2 实验及讨论

2.1 从 120 号溶剂油中提取馏分

间歇式精馏塔如图 1 所示。在间歇式精馏塔中,由加热套控制塔釜加热速度,缓慢升温,升温过程持续约 3~4 h;调整回流比,使出料速度适中。每隔 30 min 取样进行分析,整个实验过程持续约 9 h,正庚烷及甲基环己烷的含量见表 3。

表 3 不同沸程馏分中正庚烷和甲基环己烷的含量

馏分	塔顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	塔釜温度/ $^{\circ}\text{C}$	正庚烷含量/%	甲基环己烷含量/%
1	<90	<97	10.52	11.52
2	<90	<97	13.80	12.24
3	<90	97~98	17.91	33.15
4	≤ 90	98~100	23.71	30.11
5	90~92	100	24.88	31.15
6	92~94	100~102	25.88	32.82
7	95~98	103	25.58	31.13
8	97	103~104	26.43	31.91
9	97	105~106	28.85	29.41
10	98~99	107~109	29.68	29.22
11	99~101	109~110	28.90	26.62

由表 3 数据得知:馏分 6~11 中正庚烷和甲基环己烷的总含量达 58% 以上,可作为汽液平衡实验的主要原料。

2.2 汽液平衡数据测定

采用单级循环式汽液平衡釜测定了常压、86~89 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,正庚烷-甲基环己烷-其它组成、正庚烷-甲基环己烷-其它组成-溶剂(溶剂分别为乙二醇、甘油、二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮)5 种体系的平衡数据,由关系式(1)计算相对挥发度,结果见表 4 所示。相对挥发度 α 的大小是衡量溶剂选择性的标志, α 越偏离 1,分离能力越强,表明该溶剂的选择性越好。

表 4 正庚烷-甲基环己烷汽液平衡数据

溶剂	液相组成			汽相组成			相对挥发度
	正庚烷(x_1)	甲基环己烷(x_2)	其它组成	正庚烷(y_1)	甲基环己烷(y_2)	其它组成	
无	0.187 1	0.287 1	0.525 8	0.222 5	0.386 0	0.391 5	0.885
乙二醇	0.194 7	0.198 6	0.606 7	0.249 8	0.459 2	0.291 0	0.555
甘油	0.198 9	0.226 1	0.575 0	0.227 0	0.479 3	0.293 7	0.539
二甲基甲酰胺	0.195 3	0.215 8	0.588 9	0.251 9	0.392 8	0.355 3	0.709

表 4 结果表明:以乙二醇为萃取溶剂,正庚烷和甲基环己烷的相对挥发度为 0.555;以甘油为萃取溶剂,正庚烷和甲基环己烷的相对挥发度为 0.539。由于甘油的粘度较大,使用不便,因此选择乙二醇作为萃取剂。

2.3 间歇萃取精馏实验

以乙二醇为溶剂,以 120 号溶剂油中所得 92~94 $^{\circ}\text{C}$ 馏分为原料,采用图 1 所示的装置进行间歇萃取实验。萃取剂在塔中上部进料,精馏段实际板数为 12,萃取段实际板数为 19,控制溶剂与物料的质量比为 1:1 左右,取样 3 次分离,结果见表 5 所示。

表 5 间歇精馏塔分离结果

取样	塔顶组成				塔釜组成			
	正庚烷	甲基环己烷	乙二醇	其他组成	正庚烷	甲基环己烷	乙二醇	其他组成
1	0.010 4	0.570 6	0.000 0	0.410 0	0.465 0	0.031 0	0.501 0	0.003 0
2	0.034 1	0.568 7	0.000 0	0.397 2	0.421 2	0.047 4	0.502 7	0.015 8
3	0.055 8	0.559 9	0.000 0	0.384 3	0.394 0	0.073 0	0.504 3	0.028 7

由表 5 可以看出,随着塔顶甲基环己烷含量的降低,塔釜正庚烷的含量也在下降,取样 1 说明采用连

续萃取精馏有利于正庚烷含量的稳定。

3 结论

概述了正庚烷的用途、国内外生产情况;采用间歇精馏方法对120号溶剂油进行研究,在塔顶温度为91~101℃、塔釜为103~110℃的条件下,可以得到58%以上正庚烷和甲基环己烷的混合液;采用循环式汽液平衡釜测定正庚烷-甲基环己烷-组成体系和正庚烷-甲基环己烷-组成-溶剂体系的平衡数据,分别计算出在4种溶剂存在的条件下,正庚烷对甲基环己烷相对挥发度,以乙二醇为溶剂,采用间歇萃取分离实验,萃取塔釜含正庚烷达98%以上(不计溶剂)。结果表明:甘油作为萃取剂对正庚烷和甲基环己烷的分离效果最佳,乙二醇次之,由于甘油的黏度较大,因此选择乙二醇作为萃取剂。本文结果为连续萃取精馏分离提供可靠依据。

[参考文献] (References)

- [1] 李庶峰, 沐宝权. 实验用正庚烷的回收利用方法[J]. 实验室研究与探索, 2001, 20(4): 59-60.
LI Shufeng, MU Baoquan. Retrieving and utilization of normal heptance in a laboratory[J]. Laboratory Research and Exploration, 2001, 20(4): 59-60. (in Chinese)
- [2] 顾正桂, 林军. 乙酸乙酯和水萃取精馏分离溶剂的研究[J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2005, 5(2): 68-70.
GU Zhenggui, LIN Jun. Selection of composite extractive distillation solvent for ethyl acetate-ethanol-water[J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition, 2005, 5(2): 68-70. (in Chinese)
- [3] SEO JUNGHA, LEE SANGHAK, KIM HWAYONG. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibrium for the ethanol + n-heptane system near the critical region[J]. Chem Eng Data, 2000, 47: 974-977.
- [4] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
CHENG Nenglin. Solvent Handbook[M]. Beijing: Industrial Chemistry Press, 1994.
- [5] 顾正桂, 林军. 单级循环式汽液平衡釜: 中国, 200520069455.5[P]. 2005-03-04.
GU Zhenggui, LIN Jun. Single Stage Gas-liquid Equilibrium Pot: CN, 200520069455.5[P]. 2005-03-04. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]