

# 萃取精馏法分离乙酸乙酯-正庚烷的研究

康伟,李明雪,武艳艳,陈静,高瑞昶\*

(天津大学化工学院,天津 300072)

**摘要:**通过萃取精馏法,以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为萃取剂分离乙酸乙酯-正庚烷的共沸物系。利用溶剂选择原理和 UNIFAC 基团贡献法筛选 *N*-甲基吡咯烷酮作为萃取精馏的萃取剂,同时通过常压下乙酸乙酯-正庚烷体系和加入萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮后的气液平衡实验,证明 *N*-甲基吡咯烷酮能够打破共沸。并进行间歇萃取精馏实验,填料塔理论塔板数为 35,回流比 1.0,可以得到质量分数为 98.3%的正庚烷,回收率为 73.4%。最后在 Aspen Plus 软件帮助下研究 *N*-甲基吡咯烷酮连续萃取精馏分离乙酸乙酯-正庚烷物系的工艺流程,萃取精馏塔塔顶正庚烷的质量分数可达 99.5%,溶剂回收塔塔底回收纯 *N*-甲基吡咯烷酮套用,为进一步的工业应用提供依据。

**关键词:**萃取精馏;乙酸乙酯;正庚烷;*N*-甲基吡咯烷酮;模拟

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0167-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.040

## Separation of ethyl acetate and *n*-heptane by Extractive Distillation

KANG Wei, LI Ming-xue, WU Yan-yan, CHENG Jing, GAO Rui-chang\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** *N*-methyl pyrrolidone was chosen as the solvent for separation of ethyl acetate and *n*-heptane system in extractive distillation by the UNIFAC group contribution method. The vapor-liquid equilibrium for ethyl acetate and *n*-heptane system with *N*-methyl pyrrolidone under atmospheric pressure was performed. It indicated *N*-methyl pyrrolidone can effectively break the azeotrope system. With the reflux ratio of 1.0, the mass fraction of *n*-heptane reaches 98.3% in a packed column of 35 theoretical plates, and the recovery was about 73.4%. Finally, Aspen Plus was used to simulate the separation of ethyl acetate and *n*-heptane system in continuous extractive distillation process. The *n*-heptane was obtained with mass fraction of 99.5% at the top of the extractive distillation column and *N*-methyl pyrrolidone was recycled at the bottom of solvent recovery tower. The study can provide reference for further industrial application.

**Key words:** extractive distillation; ethyl acetate; *n*-heptane; *N*-methyl pyrrolidone; simulation

乙酸乙酯(ethyl acetate, EA)和正庚烷(*n*-heptane)是化工常见的溶剂及有机原料,具有很好的溶解性。乙酸乙酯广泛应用于化工、纺织、油漆、新能源和制药等领域<sup>[1-2]</sup>。正庚烷可用作测定辛烷值的标准物,合成乙酸乙酯,在化工原料、工业溶剂、麻醉剂和能源等方面有重要价值<sup>[3-4]</sup>。同时乙酸乙酯和正庚烷作为溶剂常混合使用,例如生产六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)等化学中间体<sup>[5-6]</sup>。目前还没有乙酸乙酯和正庚烷混合液处理的相关文献报道,为减少环境污染,降低生产成本,考虑相关工艺和分离效果,本文中主要研究乙酸乙酯与正庚烷质量比为 3:7 的混合溶剂的分离。

常压下,乙酸乙酯和正庚烷易形成最低共沸物,很难用常规精馏的方法进行分离,采用特殊精馏才能有效分离。萃取精馏具有技术成熟、节能环保、操作费用少等优点,如果可以找到合适的萃取剂,可以大批量分离乙酸乙酯-正庚烷混合液,具有很高的应用价值<sup>[7-8]</sup>。

## 1 乙酸乙酯-正庚烷气液平衡实验

### 1.1 实验装置

实验装置采用多层玻璃气液相单平衡釜。该装置由加热棒、温度计、液相进/取料口、平衡釜、冷凝器、混合室和气相取样口组成。

### 1.2 分析方法

实验通过浙江福立 GC9750 型气相色谱仪分析样品,数据分析软件使用浙江大学 N2000 色谱工作站,相关数据已通过相对因子校正法校正。表 1 为实验操作过程中的色谱条件。

表 1 色谱条件

名称	参数	名称	参数
气相色谱柱类型	OV-1701	柱箱的温度/℃	160
气相色谱柱规格	30 m×0.32 mm×0.25 μm	气化室的温度/℃	200
检测器的类型	FID	载气类别	N <sub>2</sub>
检测器的温度/℃	200	载气压力/MPa	0.25

### 1.3 实验方案

(1)在气液相平衡釜中装入适量的乙酸乙酯-正庚烷的混合溶液,保持操作条件稳定,一段时间后,从气相取样口采出气相,液相取样口采出液相,使用气相色谱仪测定组成。

(2)在气液相平衡釜中装入适量的乙酸乙酯-正庚烷的混合溶液,加入萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮,保持操作条件稳定,一段时间后,从气相取样口采出气相,液相取样口采出液相,使用气相色谱仪测定组成<sup>[9]</sup>。

### 1.4 实验结果与讨论

#### 1.4.1 乙酸乙酯-正庚烷的气液平衡关系

利用气液平衡实验装置测定大气压下的乙酸乙酯-正庚烷二元共沸物系的气液平衡数据,图 1 为未加入萃取剂时乙酸乙酯-正庚烷气液平衡相图。 $x$ 、 $y$  分别为乙酸乙酯在液相、气相中的摩尔分数。

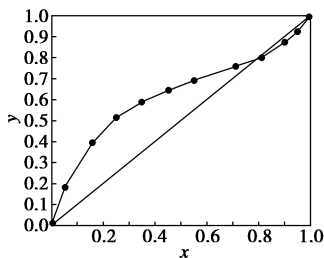


图 1 乙酸乙酯-正庚烷气液平衡相图

#### 1.4.2 加入萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮后乙酸乙酯-正庚烷的气液平衡关系

按照物质的量之比为 1.0 加入萃取剂 *N*-甲基

(上接第 166 页)

的塑料等杂质含水率低,带走的有机质很少;处理前的塑料袋、各种塑料瓶、一定尺寸的木板等,经过破碎后形成了较小尺寸的片削;骨头、贝壳及易拉罐等特殊杂质经筛分后,骨头被打碎成粒径在 1.0~1.5 cm 的骨渣,易拉罐敲击变形后成球块,在双螺旋锤片的推动作用下从筛上物出口排出。出料后的轻重杂质如图 8 和图 9 所示。有效验证了该设备对软质塑料及硬质的大块物料的处理能力可以达到预期效果。

### 5 结语

餐厨垃圾预处理系统的设计直接影响到后续主体工艺的设计和运行效果。分选破碎制浆一体机可以最大限度地除去不利于反应进行的物料杂质,满足后续主体工艺对物料性能、性状的要求。其独特

吡咯烷,利用气液平衡釜测定大气压下的乙酸乙酯-正庚烷二元共沸物系的气液平衡数据,图 2 为加入萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮后乙酸乙酯-正庚烷气液平衡相图。 $x$ 、 $y$  分别为正庚烷在液相、气相中的摩尔分数。

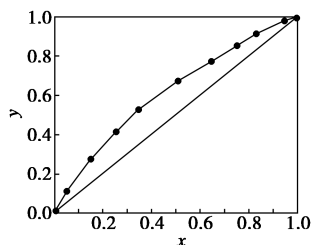


图 2 加入萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮的乙酸乙酯-正庚烷气液平衡相图

由图 1 与图 2 的对比可知,萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮可以有效打破乙酸乙酯-正庚烷二元体系共沸,显著增大了两者的相对挥发度。乙酸乙酯-正庚烷气液平衡实验结果提示,使用 *N*-甲基吡咯烷酮作为乙酸乙酯-正庚烷二元共沸体系萃取剂是有效的。

## 2 乙酸乙酯-正庚烷间歇萃取精馏实验

### 2.1 实验装置

实验采用常规的间歇萃取精馏装置。

### 2.2 实验方案

(1)在塔釜中加入调配好的乙酸乙酯-正庚烷溶液,检查各个阀门,确保循环冷凝水一直处于流动状态。

结构的分选、破碎、制浆的特点,非常适合我国餐厨垃圾的预处理,杂质去除率高,不易引起管路堵塞,同时集搅拌、混合、粉碎、分选、制浆、除杂等工艺于一体,占地面积小,是未来餐厨垃圾预处理工艺的理想选择。

### 参考文献

[1] 中华人民共和国住房和城乡建设部.CJJ 184—2012.餐厨垃圾处理技术规范[S].  
 [2] 陈必鸣.餐厨垃圾预处理技术综述[J].环境卫生工程,2015,23(5):10-12.  
 [3] 王丹阳,弓爱君,张振兴,等.北京市餐厨垃圾的处理现状及发展趋势[J].环境卫生工程,2010,18(2):24-26.  
 [4] 魏小凤,孙伟伟,王冠平,等.我国餐厨垃圾处理市场现状分析[J].环境卫生工程,2016,24(2):28-30.  
 [5] 宋立杰,毕珠洁,邵俊,等.我国餐厨垃圾处理现状及对策[J].环境卫生工程,2014,22(2):29-32.  
 [6] 吴修文,魏奎,沙莎,等.国内外餐厨垃圾处理现状及发展趋势[J].农业装备与车辆工程,2011,(12):49-52,62. ■

(2)先不加入 *N*-甲基吡咯烷酮,关闭回流比控制器,使精馏塔处于全回流状态,并保持适宜的回流速度;全回流一段时间后,在塔顶取样,用气相色谱仪分析塔顶组分。

(3)若几个样品中塔顶组成基本不变,塔中状态稳定,开始加入 *N*-甲基吡咯烷酮。待塔顶馏分中的正庚烷质量分数达到 98.5% 以上,以回流比  $R=1.0$  采出塔顶馏分,用气相色谱仪分析塔顶组分。

(4)保持对塔顶馏分监测,待塔顶正庚烷质量分数降到 98.5% 以下时,停止加入萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮,塔顶馏分不再进入产品罐,继续精馏以回收塔釜萃取剂。

### 2.3 实验结果与讨论

采用有 34 块理论板的填料塔,萃取剂进料位置为第 9 块板,溶剂比为 2.0,回流比为 1.0,得到质量分数为 98.3% 的正庚烷产品,回收率为 73.4%。通过乙酸乙酯-正庚烷间歇萃取精馏实验证明,采用 *N*-甲基吡咯烷酮作为乙酸乙酯-正庚烷二元物系的萃取剂是有效的,为工业应用提供了依据。

## 3 连续萃取精馏模拟

在 Aspen Plus 的帮助下对 *N*-甲基吡咯烷酮萃取精馏分离乙酸乙酯-正庚烷共沸物系的连续工艺进行研究,选择 NRTL 模型作为物性方法<sup>[10]</sup>,并采用萃取精馏塔 B1 和溶剂回收塔 B2 联用的双塔工艺,降低成本,减少萃取剂的使用,图 3 为连续萃取精馏工艺流程。乙酸乙酯和正庚烷混合溶液作为原料,在萃取精馏塔塔顶得到高纯度正庚烷,塔釜釜液进入溶剂回收塔,在塔顶得到乙酸乙酯产品,在塔底富集 *N*-甲基吡咯烷酮。*N*-甲基吡咯烷酮作为萃取剂,除补充少量损耗外,均套用溶剂回收塔回收的旧萃取剂。

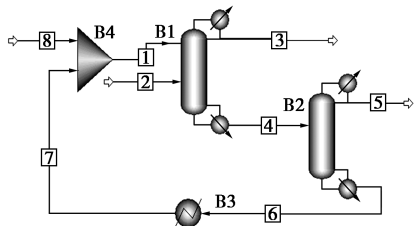


图 3 连续萃取精馏工艺流程

### 3.1 回流比对分离过程的影响

在普通精馏塔连续萃取精馏工艺中,为保证分离效果,一般选择较大的回流比。但在萃取精馏中,为保证塔板上萃取剂的高浓度,维持相对稳定而较

大的相对挥发度,回流比不宜过大,应控制在合理范围内。采用理论板数为 34 的填料塔,分别从第 9 和第 31 理论塔板进萃取剂和原料。由图 4 可知回流比对正庚烷质量分数的影响,回流比在 0.6~0.8 可以维持塔顶正庚烷产品的质量分数最大。

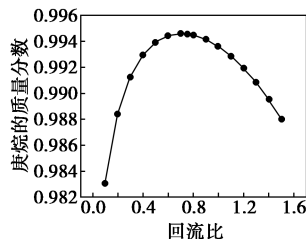


图 4 回流比对正庚烷质量分数的影响

### 3.2 溶剂比对分离过程的影响

为保证各个塔板上维持较大的萃取剂浓度,同时不造成浪费,使用 Aspen Plus 软件敏感度分析对溶剂比进行研究。采用理论板数为 34 的填料塔,分别从第 9 和第 31 理论塔板进萃取剂和原料,回流比为 0.75。由图 5 可知溶剂比超过 2.0 后对正庚烷质量分数的影响不大,考虑到分离效果和经济学,萃取剂与原料的溶剂比在 2.0 最适宜。

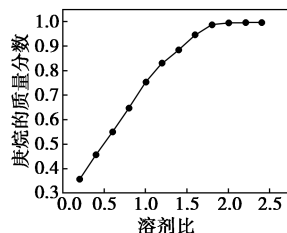


图 5 溶剂比对正庚烷质量分数的影响

### 3.3 原料进料位置对分离过程的影响

一般而言,在原料进料理论板上,原料中各组分的含量应该与塔中实际含量相近。采用萃取剂进料位置为第 9 块理论板,回流比为 0.75,全塔理论板数为 34。图 6 为原料进料位置对塔顶产品质量分数的影响。可知,原料进料位置在 30~31 塔顶质量分数达到最高,考虑到设备费用,采用第 31 块理论板进料最适宜。

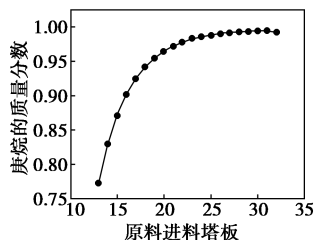


图 6 原料进料位置对正庚烷质量分数的影响

### 3.4 萃取剂进料位置对分离过程的影响

萃取剂进料位置对于连续萃取精馏工艺很重要。在考虑塔顶回流对萃取剂浓度稀释和塔顶蒸气夹带萃取剂问题的同时,又需要保证萃取剂在各个塔板有足够的停留时间。采用原料进料位置为第 31 块理论板,回流比为 0.75,全塔理论板数为 34,使用 Aspen Plus 软件敏感度分析对萃取剂进料位置进行研究。图 7 为萃取剂进料位置对正庚烷质量分数的影响。可知,萃取剂进料位置在 8~10 块理论液塔顶质量分数最高,综合考虑,采用第 9 块理论板进料最适宜。

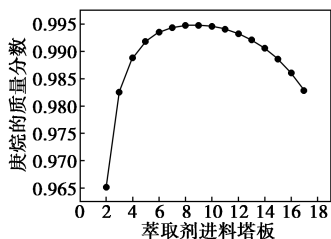


图 7 萃取剂进料位置对正庚烷质量分数的影响

### 3.5 全塔理论板数对分离过程的影响

在精馏操作中,全塔理论板数直接影响设备费用。理论板数少,则达不到分离的要求;如理论板数过多,则造成设备费用升高,增加不必要的成本。采用理论板数为 34 的填料塔,分别从第 9 和第 31 理论塔板进萃取剂和原料,回流比为 0.75。由图 8 可知全塔理论板数对塔顶产品质量分数的影响。考虑到设备费用,当全塔理论板数大于 34 时,塔顶中正庚烷质量分数达到 99.5%,再增加全塔理论板数,对塔顶产品中正庚烷质量分数的影响不显著,因此选择全塔理论板数 34 块较为合适。

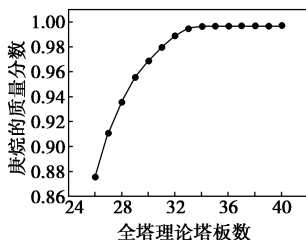


图 8 理论板数对正庚烷质量分数的影响

### 3.6 连续萃取精馏优化条件

连续萃取精馏乙酸乙酯-正庚烷二元共沸体系,以 *N*-甲基吡咯烷酮为萃取剂,溶剂比为 2.0,萃取精馏塔的理论塔板数为 34,采用萃取剂进料位置为第 9 块理论板,原料进料位置为第 31 块理论板,

回流比为 0.75 时,塔顶可以得到质量分数为 99.5% 正庚烷。溶剂回收塔的理论塔板数为 10,萃取精馏塔塔底釜液在第 6 块塔板进入溶剂回收塔,回流比为 1.0,塔底得到纯的萃取剂 *N*-甲基吡咯烷酮。

## 4 结论

(1) 通过乙酸乙酯-正庚烷气液平衡实验以及乙酸乙酯-正庚烷间歇萃取精馏实验证明,以 *N*-甲基吡咯烷酮为萃取剂可以打破乙酸乙酯-正庚烷二元体系共沸,实现两者有效分离。

(2) 乙酸乙酯-正庚烷间歇萃取精馏实验,采用有 34 块理论板的填料塔,萃取剂进料位置为第 9 块板,溶剂比为 2.0,回流比为 1.0,得到质量分数为 98.3% 的正庚烷产品,回收率为 73.4%。

(3) 应用 Aspen Plus 对乙酸乙酯-正庚烷共沸体系的连续萃取精馏工艺进行模拟。在优化的模拟工艺参数条件下,萃取精馏塔塔顶正庚烷的质量分数可达 99.5%,该模拟结果为进一步的工业应用奠定了理论基础。

## 参考文献

- [1] Raju Singha, Jayanta K Ray. Selective acetylation of primary alcohols by ethyl acetate [J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57 (48): 5395-5398.
- [2] Jeongseok Park, Bora Kim, Yong Keun Chang, *et al.* Wet in situ transesterification of microalgae using ethyl acetate as a co-solvent and reactant [J]. *Bioresource Technology*, 2017, (230): 8-14.
- [3] Hu Erjiang, Gao Zhenhua, Liu Yang, *et al.* Experimental and modeling study on ignition delay times of dimethoxy methane/*n*-heptane blends [J]. *Fuel*, 2017, (189): 350-357.
- [4] Rana Danon, Emad Alhseinat, Cornelis Peters, *et al.* Solubility of heptane in aqueous solutions of methyldiethanolamine (MDEA) [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, (415): 18-24.
- [5] 葛清秀, 陈建平, 黄祖新, 等. 碱性脂肪酶在正庚烷中催化合成乙酸乙酯的研究 [J]. *食品工业*, 2006, (2): 156-158.
- [6] 李洪珍, 周小清, 王述存, 等. HNIW 在乙酸乙酯-正庚烷溶剂体系中的结晶机制研究 [J]. *中国稀土学报*, 2012, 20(1): 30-34.
- [7] 唐晓东, 袁娇阳, 李晶晶, 等. 萃取精馏溶剂的研究应用进展 [J]. *现代化工*, 2013, 33(12): 31-35.
- [8] 王震, 高晓冲, 夏庆宁, 等. 萃取精馏分离二氯甲烷-丙酮的工艺模拟 [J]. *精细石油化工*, 2012, 29(4): 54-57.
- [9] 尹琨, 蒋建兰, 白鹏, 等. 以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂萃取精馏制备高纯度甲缩醛 [J]. *化工进展*, 2011, 30(7): 1440-1443.
- [10] 孙兰义, 张骏驰. 过程模拟实训 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2015. ■