

# 萃取与精馏耦合分离苯-甲醇的研究

濮仁华\*, 黄前程, 朱志亮  
(上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

**摘要:**研究了萃取与精馏耦合法用于苯-甲醇共沸物中的甲醇回收。通过实验手段从萃取剂选择、萃取比及萃取温度变化3个角度对萃取效果进行考察。实验结果表明,水的萃取效果最好,在操作温度35℃下,萃取比1:1时,甲醇萃取分配系数为40.0,选择性系数4 260.8。在此实验数据上,提出以水为萃取剂的萃取与精馏耦合分离工艺流程,并运用流程模拟软件进行3塔连续模拟计算,得到了优化的工艺条件。模拟结果表明,当甲醇塔(T1)理论塔板数为15块、回流比为2,萃取塔(T2)理论塔板数为4块,回收塔(T3)理论塔板数为20块、回流比为2时,可得质量分数在99.5%以上的苯和甲醇成品。

**关键词:** 甲醇; 苯; 萃取; 精馏; 分配系数; 模拟计算

**中图分类号:** TQ028

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)10-0217-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.048

## Study on separation of benzene and methanol by coupled extraction with distillation

PU Ren-hua\*, HUANG Qian-cheng, ZHU Zhi-liang

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

**Abstract:** The extraction and rectification coupling method is used to recover methanol from benzene-methanol azeotrope. The extraction effect is investigated through experimental means from three aspects including extractant selection, extraction ratio and extraction temperature change. The experimental results show that the extraction effect by using water as extractant is the best. Distribution coefficient of methanol extraction is 40.0 and the selectivity coefficient is 4 260.8 when the extraction ratio is 1:1 and the operating temperature maintains at 35℃. Based on these experimental data, the extraction and rectification coupling process with water as extractant is proposed, and the optimized process conditions are obtained by performing three-tower continuous simulation calculation through using the process simulation software. The simulation results show that benzene and methanol respectively with a mass fraction of 99.5% or more can be gained when the theoretical plate number and the reflux ratio of the methanol tower (T1) is 15 and 2 respectively; the number of theoretical plates of the extraction tower (T2) is 4; the theoretical plate number and the reflux ratio of the recovery tower (T3) is 20 and 2, respectively.

**Key words:** methanol; benzene; extraction; distillation; partition coefficient; simulated calculation

甲醇和苯是重要的有机溶剂,在精细化工、医药等领域有着广泛的使用。在一种 BCK 母液生产过程中形成苯-甲醇混合物废液,直接排放不仅造成经济损失,而且会对环境和生态造成一定的影响和破坏,回收甲醇就变得尤为重要。常压下,甲醇和苯形成共沸物,共沸温度为 57.5℃(共沸组成为甲醇 0.391,苯 0.609,质量分数)<sup>[1]</sup>。普通的精馏方法无法分离,通常采用的破共沸的方法为离子液体法<sup>[2]</sup>、膜分离法<sup>[3]</sup>和萃取精馏法<sup>[4]</sup>等,其中萃取精馏是效果最好的一种方法。本文中研究了大量文献资料后,筛选出乙二醇、丙三醇和水作为预选溶剂<sup>[5]</sup>,用实验与分析的方法确定了萃取剂、萃取比和萃取温度,然后运用模拟软件,设计出一套适合分离苯-甲醇共沸体系的工艺路线。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

甲醇(AR)、苯(AR)、乙二醇(AR)、丙三醇(AR)、水。

### 1.2 实验方法

按共沸组成配置好苯和甲醇的混合物(甲醇 39.1%,苯 60.9%,质量分数),在配置好的混合物中分别加入一定量的3种溶剂,在一定温度下搅拌混合后,静置分层一段时间后得到萃余相(富含苯)和萃取相(富含甲醇),用气相色谱分析萃取相和萃余相中的甲醇、苯质量分数。定义甲醇和苯的分配系数  $K_1$  和  $K_2$  如下:

$$K_1 = W_{1w}/W_{1o}$$

收稿日期:2019-07-11;修回日期:2019-08-23

作者简介:濮仁华(1985-),男,本科,工程师,研究方向为规整填料塔精馏技术应用,通讯联系人,021-52811792,joeyprh@163.com。

$$K_2 = W_{2w}/W_{2o}$$

式中,  $W$  为质量分数; 下标中 1 和 2 分别表示甲醇和苯,  $w$  表示萃取相,  $o$  表示萃余相。

### 1.3 实验结果与分析

#### 1.3.1 萃取剂的选择

在经过查询文献资料后, 选取了乙二醇、丙三醇和水作为萃取剂, 按萃取比(萃取剂与苯-甲醇混合液的体积比)为 1:1 进行萃取实验。首先选定实验温度为 35℃, 加入萃取剂的同时缓慢搅拌, 待混合物彻底混合后静置分层, 然后利用气相色谱仪分别分析萃取相和萃余相中甲醇和苯的质量分数, 计算出甲醇和苯的分配系数  $K_1$  和  $K_2$ , 结果见表 1。可见, 对于甲醇, 水的萃取效果要好于乙二醇和丙三醇。而对于苯, 水与苯在低温时相互溶解度非常低, 所以分配系数很小。而且水的成本较为低廉。

表 1 苯和甲醇在不同萃取剂中的分配系数

萃取剂	$W_{1w}$	$W_{2w}$	$W_{1o}$	$W_{2o}$	$K_1$	$K_2$
乙二醇	0.013	0.954	0.181	0.225	13.8	0.236
丙三醇	0.018	0.964	0.180	0.131	9.8	0.136
水	0.006	0.993	0.250	0.009	40.0	0.009

#### 1.3.2 萃取比对分配系数的影响

选取水作萃取剂, 实验温度 35℃, 萃取时间为 20 min, 萃取比初始设定为 0.5:1, 然后以每次增大 0.25 的递进顺序, 做 5 组实验数据, 得到了甲醇( $K_1$ ) 的 5 组分配系数, 变化趋势见图 1。可见, 甲醇的分配系数  $K_1$  随萃取比的增大而同步上升, 效果变好, 但同时温度的升高也会使能耗增大, 提高了投资成本, 因此综合考虑后确定萃取比为 1:1 时较宜。

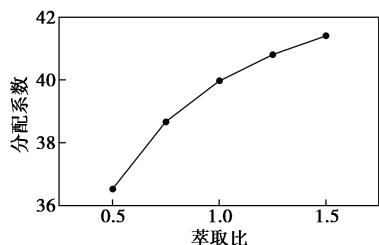


图 1 萃取比与甲醇分配系数的关系

#### 1.3.3 萃取温度对萃取效果的影响

在萃取时间为 20 min, 萃取比为 1:1, 以温度 30℃ 为起始, 每次提高 5℃, 做 5 组实验数据, 得到了 5 组该混合物的选择性系数  $\beta$ , 选择性系数  $\beta$  是

反映萃取效果最直接的因素, 结果见图 2。

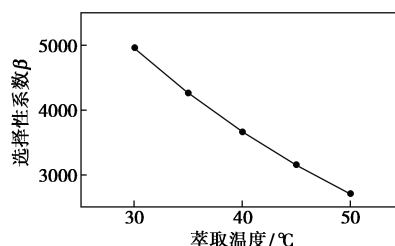


图 2 选择性系数随萃取温度的变化情况

由图 2 可以看出, 随着萃取温度每次以 5℃ 的幅度升高, 选择性系数  $\beta$  反而降低, 说明萃取效果在变差。这是因为随着温度的升高, 苯-水的相互溶解度也增大<sup>[1]</sup>, 结果见表 2。但如果选择过低的温度则会增加设备和能耗, 得不偿失, 因此综合考虑后, 选择 35℃ 为较合适的萃取温度。

表 2 苯-水的相互溶解度

温度/℃	水的溶解度/%	苯的溶解度/%
0		0.0275
5.4	0.0335	
10	0.041	0.036
20	0.057	0.050
30	0.082	0.072
40	0.114	0.102
50	0.155	0.147
60	0.205	0.255
70	0.270	0.279

## 2 流程设计与模拟计算

### 2.1 萃取与精馏耦合分离流程

图 3 为萃取与精馏耦合分离苯-甲醇共沸物的工艺流程。

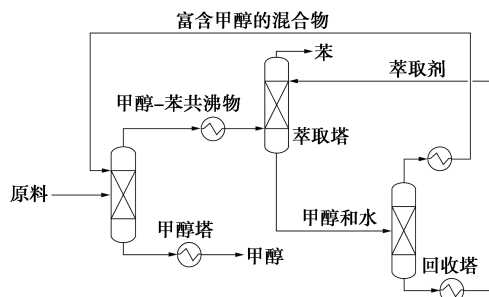


图 3 萃取与精馏耦合分离工艺流程

进料(苯-甲醇混合物, 甲醇 80%, 苯 20%, 质量分数)先进入甲醇塔(T1), 从塔顶蒸出苯-甲醇共沸

物经过冷凝后进入萃取塔(T2),塔底出甲醇产品,在萃取塔(T2)上部加入萃取剂水,萃取塔底出萃取相(甲醇和水)进入回收塔(T3),萃取塔顶出苯产品,回收塔顶出富含甲醇并夹带少量苯回流到甲醇塔,塔底出水作萃取剂回流到萃取塔上部。这样设计流程的好处在于任何组成的苯-甲醇混合物都可以先精馏得到共沸组成后再分离,适用性范围较广。

## 2.2 流程模拟

### 2.2.1 热力学计算模型的选择

因3座塔器功能设置不同,通过介质性质各异,需分别选择适用的热力学方法和模型。甲醇塔为有机体系,具有高度理想性,故选用NRTL,计算模型采用RadFrac;萃取塔为液液传质,选用UNIF-LL法;回收塔分离介质为水体系,具有非理想性,需选用NRTL-HOC算法,RadFrac模型。

### 2.2.2 模拟计算结果

流程采用连续工艺过程,3座塔设计设定为常压。甲醇塔理论塔板数设定为15块,设定规定为塔底甲醇质量分数99.5%,变量为塔底采出率;回流比根据优化设定为2。萃取塔的计算关键是萃取理论级的确定,根据油相中甲醇的含量调整萃取理论级,确定其数值为4。回收塔设置目的为脱除萃取相中的甲醇以及少量苯,再生萃取剂。设计关键点为再生水中甲醇的含量,根据优化计算,设计结果见表3。

表3 萃取与精馏耦合分离工艺模拟计算结果

项目	数值
T1塔理论板数/块	15
T1塔进料位置/块	4
T1塔回流比	2
T1塔顶/塔底温度/℃	58.8/64.6
T1塔顶物料组成(质量分数)	甲醇0.464,苯0.535,水0.001
T1塔底物料组成(质量分数)	甲醇0.995,苯0.001,水0.004

T2塔理论板数/块	4
T2塔顶出料温度/℃	35
T2塔底出料温度/℃	35
T2塔顶物料组成(质量分数)	甲醇0.004,苯0.995,水0.001
T2塔底物料组成(质量分数)	甲醇0.161,苯0.005,水0.834
T3塔理论板数/块	20
T3塔进料位置/块	8
T3塔回流比	2
T3塔顶/塔底温度/℃	64.6/99.9
T3塔顶物料组成(质量分数)	甲醇0.948,苯0.032,水0.02
T3塔底物料组成(质量分数)	甲醇0.001,苯0,水0.999

## 3 结论

(1)在3种预选溶剂中,确定了水的萃取效果最佳。

(2)选定了以水作萃取剂,萃取比为1:1,萃取温度为35℃时,甲醇的分配系数为40.0,选择性系数达到4260.8。

(3)通过萃取与精馏耦合精馏工艺得到的甲醇和苯的质量分数均达到99.5%。

(4)针对苯-甲醇共沸体系,采用水作萃取剂的萃取与精馏耦合工艺路线是可行的。

## 参考文献

- [1]程能林.溶剂手册[M].4版.北京:化学工业出版社,2007.
- [2]韩建治.离子液体用于共沸体系分离研究[D].杭州:浙江工业大学,2007.
- [3]Ying K, Wu Y, Jiping A X. Separation of formic acid-water azeotropic mixtures by membrane distillation [J]. Chinese Chemical Letters, 1992, (6):477-478.
- [4]杨文东.萃取精馏分离二元共沸物研究[D].杭州:浙江大学,2013.
- [5]宋海华,孙伟,王秀丽,等.萃取精馏溶剂选择研究进展[J].化学工业与工程,2002,19(1):83-88. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号82—67。