

## 技术进展

# 正己烷生产纯化工艺的理论及设备研究进展

赵利霞<sup>1</sup>, 马永<sup>1</sup>, 孙利<sup>2</sup>, 储晓刚<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;

2. 中国检验检疫科学研究院食品安全研究所, 北京 100025)

**摘要:** 正己烷是当前广泛使用的重要有机溶剂和化工原料。基于国内目前无法生产大量高纯度的正己烷满足需求, 本文中就近年来精馏、萃取精馏、共沸精馏、分子筛吸附等国内外正己烷生产纯化工艺的实验室及工业研究进展、萃取精馏回收正己烷的工艺特点以及可行性分析和改进进行了概述。

**关键词:** 正己烷; 纯化; 精馏; 萃取精馏; 共沸精馏; 分子筛吸附

中图分类号: TQ221.16

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)09-0015-06

## Research progress in theory and equipment for hexane production and purification

ZHAO Li-xia<sup>1</sup>, MA Yong<sup>1</sup>, SUN Li<sup>2</sup>, CHU Xiao-gang<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Institute of Food Safety, Chinese Academy of Inspection and

Quarantine, Beijing 100025, China)

**Abstract:** Hexane is one of important organic solvents and chemical materials widely used in production and scientific research fields. The research progress is made in the production, purification technology and equipment for hexane including rectification, extractive distillation, azeotropic distillation, molecular sieve adsorption *etc.* at home and abroad in recent years. And the characteristics, feasibility and improvement in the extractive distillation process for hexane purification are also analyzed.

**Key words:** hexane; purification; rectification; extractive distillation; azeotropic distillation; molecular sieve adsorption

正己烷是工业上用途最广的烃类溶剂之一, 是最具有代表性的非极性溶剂<sup>[1]</sup>。正己烷作为重要的化工原料和溶剂, 已经被广泛用于医药、化工、高分子材料、橡胶工业以及食品分析等行业, 可用作油类的稀释剂<sup>[2]</sup>、己内酰胺生产中冷却剂以及食品生产中的植物油萃取剂等。目前, 正己烷主要用于生产己内酰胺工艺过程中的亚硝化工序中的冷却剂。我国目前尚无法获得如此高纯度的正己烷, 所用的高纯度正己烷基本都是以高价从国外购进<sup>[3]</sup>。此外, 高纯度的正己烷也是分析实验室进行科学研究、分析测试的重要有机溶剂之一, 国内有机溶剂市场销售的高纯度正己烷主要依靠进口, 而这些进口的高纯试剂价格非常昂贵, 而国产的试剂大多为工业级或者是化学纯, 很难达到分析实验室需要高纯试剂的要求。基于以上原因, 笔者对在实验室以及工业过程中对正己烷试制工作的研究概况进行了综述和探讨。

## 1 常见的生产方法

目前, 工业生产正己烷的主要方法是: 首先从直馏或抽余油中用精馏的方法或者铂重整抽余油加氢浓缩的方法获得粗正己烷, 然后再经过精密精馏、间歇共沸精馏、萃取精馏或者分子筛吸附等方法制得高纯度的正己烷。

### 1.1 普通精馏法

#### 1.1.1 基本原理及工艺

利用油田轻烃中其他组分与环己烷的相对挥发度(或沸点)不同, 在精馏塔内进行分离。精馏和加氢相结合的工艺是制备正己烷的主要方法之一。通常精馏加氢回收正己烷的方案有 2 种: 一是先精馏再加氢, 二是先加氢后精馏。

#### 1.1.2 技术关键和工艺特点

(1) 技术关键。在使用精馏法对多组分物系分离过程中, 关键要利用有序的直观推测法作为分离

收稿日期: 2009-06-26

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2006BAF07B03-1-1)

作者简介: 赵利霞(1976-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为环境分析化学, 010-62849338, zlx@rcees.ac.cn。

问题的依据,对不同的分离次序和分离条件的精馏塔设备参数、加热蒸汽、冷凝水的消耗等进行模拟计算,确定出经济、合理的方案。

(2)工艺特点。该工艺的最大特点是工艺流程简单,常压操作,无腐蚀性流体,温度也不高(一般低于 200℃),并且精馏法分离正己烷对原料油没有特殊要求,只要它含有足够量的正己烷(一般质量分数 > 2%)即可。缺点是由于油田轻烃中不但存在与正己烷沸点相近的甲基环戊烷和其他的 C<sub>6</sub> 异构烷烃,而且还存在与正己烷构成二元或三元共沸物的组分(如水、苯等)。因此,单纯采用精馏方法不能从油田轻烃中生产出纯度较高的正己烷产品。

### 1.1.3 技术发展概况

当前,从直馏或抽余油中用精馏方法或者铂重整抽余油加氢浓缩的双塔分离获得粗正己烷的方法已经相当成熟<sup>[4-5]</sup>,其纯度都在 60% ~ 90%。然而国内当前正己烷的生产工艺和产量都无法满足工业市场的需求,高纯度正己烷基本依靠进口。因此改进正己烷生产工艺,生产高纯度的正己烷意义重大。

## 1.2 萃取精馏法

### 1.2.1 基本原理及工艺

对油田轻烃(直馏石脑油)采用萃取精馏法分离回收正己烷,一般都包含原料的制备、萃取精馏和溶剂回收 3 部分。

(1)原料制备。对原料的要求主要有 2 点:一是要有足够高的正己烷含量(一般质量分数在 70% 以上);二是苯的含量(或其他芳烃含量)应低。如果原料中正己烷含量高,就可以相对减少溶剂的循环量,减小萃取精馏塔的尺寸,提高过程的经济效益。要求原料苯含量低是由于过程的分离对象和使用的溶剂性质决定的,对环己烷有良好选择性的溶剂对苯也有较高的选择性。通常采用传统的精馏方法将油田轻烃(天然汽油)切割出富含正己烷的馏分,然后送入下一步的萃取精馏塔。

(2)萃取精馏。萃取精馏塔可以是填料塔或板式塔,前者一般用于处理量较小的场合,后者用于处理量较大的场合。正己烷的纯度在优化的萃取精馏

条件下都可达到 99%。

(3)溶剂回收。正己烷产品是在溶剂回收时得到的。溶剂回收一般采用氮气汽提塔,因为溶剂与正己烷沸点差都较大。

### 1.2.2 技术关键及工艺特点

(1)技术关键。该过程的技术关键在于高选择性的萃取溶剂的选择和复配,以及与之配套的最佳萃取精馏操作条件的确定。

(2)工艺特点。该工艺的最大特点是流程简单,采用的都是石油化工中常用设备,工艺过程常压操作,无腐蚀性流体,温度也不高(一般低于 200℃),对设备材质无特殊要求。但该工艺的剂油比一般都比比较大。因此,溶剂循环能耗大,这是它的主要不足之处。

### 1.2.3 技术发展概况

采用精馏方法切取一定沸点范围馏分,然后脱硫脱芳烃等精制而得到正己烷。由于正己烷沸点(68.7℃)和甲基环戊烷沸点(71.8℃)接近,采用萃取精馏方法获得高纯度正己烷的关键是寻找针对正己烷和甲基环戊烷合适的萃取剂<sup>[6]</sup>。国内尤以南京师范大学化学与工程学院顾正桂教授课题组的研究成果显著<sup>[7-13]</sup>,他们首先利用色谱仪(G102 色谱仪)分析测定了正己烷和甲基环戊烷在邻苯二甲酸二丁酯等 7 种溶剂中的无限稀释活度系数  $\gamma^\infty$ ,并且依据常用公式(1):

$$\alpha = \gamma^\infty \cdot P_1^0 / (\gamma_2^\infty \cdot P_2^0) = t_2 / t_1 \quad (1)$$

其中,  $\alpha$  为相对挥发度,  $P_1^0$ 、 $P_2^0$  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保留时间。

$$K = 1 / \gamma^\infty \quad (2)$$

$$S = \gamma_1^\infty / \gamma_2^\infty \quad (3)$$

其中,  $K$  为溶解能力,  $S$  为选择性。依据上述公式,计算出了正己烷和甲基环戊烷在各种溶剂中的相对挥发度、溶解能力及选择性,其结果如表 1<sup>[7]</sup>。

相对挥发度  $\alpha$  的大小是衡量溶质分离难易的标志,  $\alpha$  越偏离 1, 分离能力越强。依据表 1, 7 种溶剂中以环丁酮各性能指标最好, 邻苯二甲酸二丁酯

(上接第 14 页)

- [9] Patrick Heffer (IFA). Medium-term Outlook for World Agriculture and Fertilizer Demand 2007/08—2012/13 [C]//76<sup>th</sup> IFA Annual Conference. Vienna, Austria, 2008.
- [10] 张福锁, 张卫峰, 马文奇, 等. 中国化肥产业技术与发展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [11] 张卫峰, 李亮科, 陈新平, 等. 我国复合肥发展现状及存在问题

[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(2): 14 - 16.

- [12] 谢建昌, 周建民. 我国土壤钾素研究和钾肥使用的进展 [J]. 土壤, 1995(5): 244 - 254.
- [13] 程琳琳. 中国农田生态系统钾素平衡与钾肥需求 [D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- [14] 许秀成. 应谨慎预测未来化肥需求量 [J]. 磷肥与复肥, 2004, 19(2): 7 - 10. ■

表1 40℃下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<sup>[7]</sup>

溶剂	$\gamma_1^\infty$ (正己烷)	$\gamma_2^\infty$ (甲基 环戊烷)	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℃)	6.21 (40℃)	1.34	0.12	0.16	1.48
环丁砜	56.93 (39℃)	33.77 (39℃)	1.68	0.02	0.03	1.85
邻苯二甲酸 二丁酯	2.89 (41℃)	2.11 (41℃)	1.37	0.35	0.47	1.51
正十六烷	1.06 (40.6℃)	0.95 (40.5℃)	1.12	0.94	1.05	1.22
二甲亚砜	36.35 (40℃)	30.01 (40℃)	1.21	0.03	0.03	1.33
己内酰胺	134.8 (40℃)	111.2 (40℃)	1.21	0.01	0.01	1.33
癸二酸二 乙丁酯	1.53 (39.2℃)	1.17 (39.2℃)	1.31	0.65	0.85	1.40

次之,但考虑到溶解度的影响以及温度对邻苯二甲酸二丁酯的选择性影响较小,选择邻苯二甲酸二丁酯作为溶剂分离正己烷和甲基环戊烷较合适<sup>[8]</sup>。然后以 Wilson 方程作为气液平衡模型,模拟不同温度下正己烷净化和甲基环戊烷回收的分离结果,不同条件下的模拟结果为进一步小塔试验条件的选择、优化等提供了理论依据和指导<sup>[9]</sup>。随后,他们又自行设计了萃取精馏所用的玻璃塔<sup>[10]</sup>,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的平衡数据<sup>[11-12]</sup>,以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原料,进行萃取精馏小塔试验,得到纯度为 97.6% 的正己烷,甲基环戊烷的质量分数 < 1%,采用减压蒸馏塔回收溶剂效果也良好,最终回收邻苯二甲酸二丁酯的质量分数 > 99.5%,回收塔顶液甲基环戊烷质量分数 > 77.6%,回收利用可增加一定的经济效益<sup>[14]</sup>。

### 1.3 共沸精馏法

目前,在医药等很多领域内均使用大量的正己烷和乙酸乙酯作为有机溶剂,在最终产品中这些溶剂必须完全脱除,因而形成了大量的有机溶剂废液,如果不加以回收,不仅造成生产成本增加和环境污染,还可能造成生产事故<sup>[15-16]</sup>。因此,采取合适的方法分离正己烷和乙酸乙酯至关重要。由于正己烷和乙酸乙酯形成最低共沸物,一般的精馏分离方法很难将二者分开。笔者就间歇共沸精馏方法分离正己烷和乙酸乙酯混合物的研究概况做一下阐述。

#### 1.3.1 基本原理及工艺

共沸精馏是通过加入适当的分离媒质(称为夹带剂)以改善待分离组分间的气液平衡关系,从而使分离由难变易<sup>[17-18]</sup>。

间歇共沸精馏是一种实现正己烷和乙酸乙酯有效分离的好方法<sup>[19]</sup>。其过程主要包括 3 个步骤:①共沸剂的选择。共沸剂的选择关系到共沸精馏能否顺利进行以及是否经济合理<sup>[20-21]</sup>。②提出可能的共沸精馏塔序列。③设计和优化塔序列。在设计和优化中,提出和使用了剩余曲线图进行流程简化,它可以通过简单蒸馏试验获得。

剩余曲线的数学表达式由 Doherty 和 Perkins 给出,剩余方程式见式(4):

$$dX_i/d\epsilon = X_i - Y_i, i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

其中, $\epsilon$  为相对时间, $X_i$ 、 $Y_i$  分别是组分的平均液相和气相组成<sup>[22]</sup>。绘制剩余曲线可以快捷地完成前 2 个步骤,从而简化共沸精馏过程的设计<sup>[23]</sup>。

#### 1.3.2 技术关键及工艺特点

(1)技术关键。该过程的技术关键在于高选择性的共沸剂的选择和复配,以及与之配套的最佳共沸精馏操作条件的确定。

(2)工艺特点。该工艺的最大特点是工艺流程简单,采用的是石油化工中的常用设备,既可连续操作也可间歇操作。同等压力下,相对于其他精馏,共沸精馏可操作温度低,过程无腐蚀性流体,对设备材质无特殊要求。不足之处就是共沸剂的选择范围比较窄,针对具体的体系,能选择的共沸剂有限,而且共沸剂多数从塔顶产出,消耗热能较大。

#### 1.3.3 技术发展概况

Rodriguez-Donis 等<sup>[24]</sup>采用夹带剂三元混合物异相共沸蒸馏技术进行正己烷-乙酸乙酯的提纯。韩长福等<sup>[25]</sup>采用共沸精馏的方法提纯含苯的粗己烷,分别尝试了乙醇等十几种共沸剂,研究发现,以四氢呋喃、乙腈、乙醇及丙酮等作为共沸剂进行共沸精馏,可以将其中苯含量降至 < 100  $\mu\text{g/g}$ 。天津大学白鹏等<sup>[19]</sup>长期致力于正己烷和乙酸乙酯的共沸精馏研究,取得了较好的结果。他们首先考察了甲醇和乙醇、异丁醇、丙酮、四氯甲烷与正己烷或乙酸乙酯的共沸物,结果表明只有丙酮与正己烷共沸物的沸点与正己烷-乙酸乙酯共沸物的沸点相差较大,有利于正己烷和乙酸乙酯的分离。确定了丙酮作为正己烷-乙酸乙酯共沸物系间歇共沸精馏法分离的共沸剂,然后针对不同的共沸剂与原料配比,经过简单的模拟计算确定了当丙酮和正己烷的质量比为

1:15 时,正己烷和乙酸乙酯的收率最高,分别达 75.15% 和 73.89%。并且通过实验绘制了正己烷-乙酸乙酯-丙酮三元物系的剩余曲线,确定了正己烷-乙酸乙酯共沸物系分离步骤<sup>[26]</sup>,最后他们依据实验条件,在工业塔上实现了正己烷和乙酸乙酯的成功分离,并对工业规模共沸精馏塔的操作规律进行了探讨<sup>[27]</sup>。

#### 1.4 分子筛吸附法

分子筛是化学化工上常用的干燥剂、催化剂及吸附剂之一<sup>[28-30]</sup>。由于分子筛特定的尺寸和微观结构,分子筛吸附法也是用于生产正己烷的重要方法之一,这种方法可以获得较高纯度的正己烷(纯度 > 98%)。

##### 1.4.1 基本原理及工艺

工业正己烷纯度只有 85% 左右,主要含有少量的甲基环戊烷,由于正己烷和甲基环戊烷不仅是同分异构体,而且他们的沸点十分相近,分离相当困难。经微观结构分析发现,正己烷分子的有效直径在 0.49 nm 左右,正己烷异构体的分子有效直径都在 0.52 nm 以上,而 5Å 分子筛属于钙 A 型分子筛,其有效孔径为 0.52 nm,因此,当 C<sub>6</sub> 烃混合物通过 5Å 分子筛时,5Å 分子筛可以有效地吸附正己烷,而正己烷异构体则不能进入分子筛内部,从而达到分离目的。分子筛吸附通常用双柱吸附塔,互相切换,使吸附、脱附操作连续进行。其具体的工艺流程如图 1。

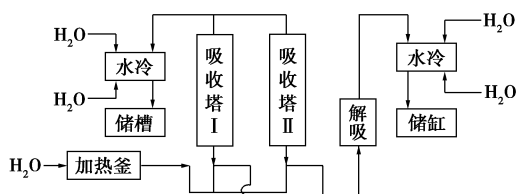


图 1 分子筛吸附分离正己烷工艺流程图

##### 1.4.2 技术关键及工艺特点

(1) 技术关键。该过程的技术关键在于高活性和高选择性、尺度均一的分子筛材料的选择,以及与之配套的最佳吸附操作条件确定。

(2) 工艺特点。该工艺几乎是在等温条件下进行操作的,而且设备简单,操作迅速,脱附阶段就是吸附床的自动净化阶段。不足之处是各个厂家生产的分子筛性能、活性以及均一性存在很大差异,导致吸附条件相差较大,分离效果参差不齐。此外,该法的生产规模较小,吸附剂易饱和,再生比较频繁,真正能够用于工业化生产吸附分离的分子筛要求较高,价格比较昂贵。

##### 1.4.3 技术发展概况

国外多采用分子筛、沸石以及二氧化硅凝胶等吸附法分离生产高纯度正己烷,如美国 Richfield oil 公司 Watson 厂采用气相变压吸附法对正己烷进行分离,以重整抽余油为原料,通过循环使用 2 个或 2 个以上床层吸附、降压脱附,生产出了纯度高达 98% 的正己烷<sup>[30]</sup>。国内辽阳石油化工高等专科学校以及辽阳石油化纤质量检测监督处的研究人员曾尝试利用 5Å 分子筛对 C<sub>6</sub> 烃异构体(正己烷质量分数为 86%)的分离进行了初步探讨,得到了纯度为 99% 的正己烷<sup>[31]</sup>。近来, Krishna 等<sup>[32]</sup>综述了采用沸石作为吸附剂分离正己烷异构体的 Monte Carlo (MC) 仿真技术的发展及其优缺点。

## 2 各种方法的比较

回收正己烷的各种方法综合分析和比较结果见表 2。从表 2 可见,萃取精馏是获得高纯度正己烷比较有效的方法,而共沸精馏是回收正己烷的有效方法。

表 2 高纯正己烷各种方法的比较

方法	精馏法	萃取精馏法	共沸精馏法	分子筛吸附法
工艺流程	工艺简单,流程短	工艺较简单,流程短	工艺简单,流程短	工艺很简单,流程短
工艺技术	成熟,工业应用多年	较成熟,已工业应用	较成熟,刚工业应用	成熟,国外已工业应用
设备	设备台数少,对材质要求低	设备台数少,对材质要求低	设备台数少,对材质要求低	设备台数少,对分子筛要求高
操作压力	常压	常压	常压	高压吸附,低压解析
温度/°C	< 200	< 200	< 200	< 200
操作费用	低	较高	较高	较高
能耗	低	高	高	低
原料要求	正己烷质量分数 > 2%	正己烷质量分数高,约 85%	正己烷含量不限	正己烷质量分数高, > 85%
回收率	中	高	高	中
产品纯度	60% ~ 90%	> 95%, 可达 99% 以上	> 80%	> 95%, 也可达 98% 以上

### 3 工艺可行性分析及改进

虽然当前从油田轻油萃取精馏获得正己烷(图2)是目前生产高纯度正己烷的重要方法之一,但是它仍然存在理论塔板数多、效率低、热能消耗大、成本较高、环己烷纯度难以达到99%以上等问题,有待进一步改进和提高。下面将从以下几个方面分析萃取精馏生产正己烷的关键问题并提出可行性改进。

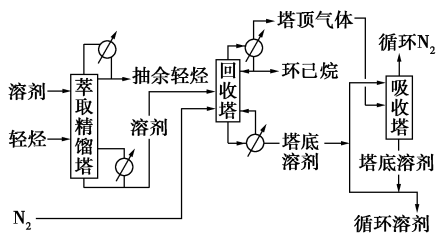


图2 油田轻油分离回收正己烷的常用工艺流程图<sup>[33]</sup>

#### 3.1 萃取剂的筛选和热力学模型的建立

##### 3.1.1 萃取剂的筛选

表3给出了油田轻烃中常见C<sub>6</sub>组分及其沸点。显然,为使萃取精馏能够将正己烷与它们分离,就要求萃取剂提高C<sub>6</sub>烷烃沸点。按照“相似相溶”原理,所选萃取剂在结构上应当与被分离组分正己烷的结构相似,与之形成一种近似理想的混合物,与其他组分即C<sub>6</sub>异构烷烃形成一种高度非理想混合物,从而提高C<sub>6</sub>异构烷烃的液相活度系数和被分离组分的相对挥发度。因此,选择的萃取剂分子结构应该是直链状结构,而且应是一种非极性或者极性很小的分子,以提高对正己烷的选择性,增大其他C<sub>6</sub>异构烷烃的挥发度。

表3 油田轻油中典型的C<sub>6-7</sub>组分及其沸点

组分	2-甲基戊烷	3-甲基戊烷	正己烷	甲基环戊烷	2,2-二甲基戊烷
沸点/℃	60.3	63.3	68.70	71.80	79.2
组分	2,4-二甲基戊烷	苯	环己烷	2-甲基己烷	3-甲基己烷
沸点/℃	80.35	80.10	80.74	89.85	91.85

##### 3.1.2 热力学模型的建立

由于描述精馏模型的MESH方程组庞大和高度非线性,很难获得解析,需用迭代计算逐步逼近求解。另外,由于求解过程通常还包括各种气液平衡数据的计算,涉及到多种矩阵运算和数值算法,因此

必须借助专业的计算机软件系统才能实现精馏系统的严格计算<sup>[34-35]</sup>。目前国外已开发了一些有关精馏计算的商业软件,比较著名的有ASPEN、Pro II等系列软件,但引进价格十分昂贵<sup>[13,36]</sup>。要保证相平衡模拟计算准确,确保萃取剂筛选和后续的工艺设计优化有一个正确的计算基础,选择一个合适的热力学模型至关重要<sup>[37]</sup>。近年来研究发现,以Matlab为平台开发出的面向多组分复杂精馏塔和吸收塔系统的精馏稳态模拟计算软件包XD-SOD,能够对不同的分离物系采用不同的模拟算法进行仿真验证(步骤如图3所示)。仿真结果表明,软件包能够有效地应用于精馏(包括正己烷的精馏分离)、吸收等分离过程以及复杂的催化裂化分馏塔系统的稳态模拟,并具有数值稳定性好、收敛快、适用面广、易于改进等特点<sup>[38]</sup>。

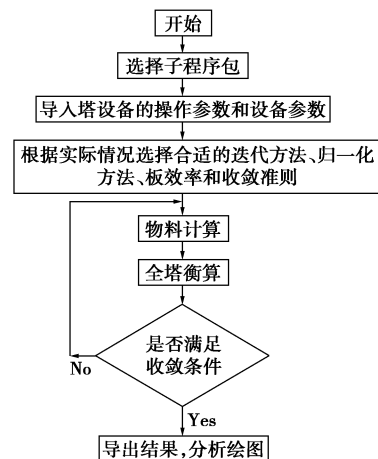


图3 稳态精馏仿真步骤<sup>[38]</sup>

#### 3.2 工艺的设计和优化

##### 3.2.1 萃取精馏塔的设计和优化

首先设计如图2中左边部分所示的萃取精馏塔的模拟流程图:将分离得到的富含环己烷的原料送入萃取精馏塔中部,在靠近塔顶处加入所选的萃取剂,其入口上方按经验应留有2~4块塔板,以防止溶剂被夹带至塔顶。萃取精馏塔塔顶气相全部被冷凝后,部分冷凝液回流返回至塔内,从萃取精馏塔塔底流出的含有抽出液和溶剂的塔底产物被送至萃取剂回收塔。其次,模仿成熟工艺,设定初始值,模拟计算,给出萃取塔正己烷的纯度和回收率。然后,由于塔的参数直接影响分离效果,以提高正己烷的纯度和回收率为目标,将选择具有灵敏分析功能的软件对塔板数、进料温度、进料位置、剂油比、回流比等参数进行优化,选择最优的工艺条件,得到最高纯度和最高回收率的正己烷。

### 3.2.2 萃取剂回收塔的设计和優化

萃取精馏塔的任务是用溶剂将正己烷从塔底抽出,塔底馏出物含有大量萃取剂,需再将萃取剂与产品分离。在萃取剂回收的同时,得到高纯度环己烷产品。因为溶剂与环己烷的沸点差比较大,工业上萃取剂回收多采用  $N_2$  汽提。塔顶设有部分冷凝器。气相主要为  $N_2$ ,液相部分回流,其余作为产品输出。

### 3.3 小塔试验

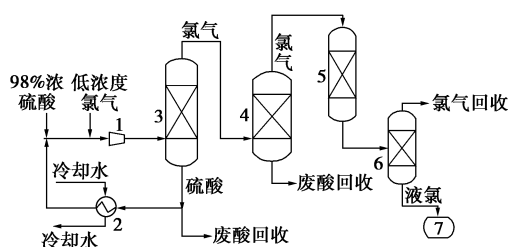
依据模拟结果,在优化条件下进行小塔试验,考察实际与理论的吻合度,为进一步工业化提供理论依据和实践经验。

## 4 结语与展望

对近年来国内外工业上及实验室内高纯度正己烷回收利用的研究、萃取精馏回收正己烷的工艺特点以及可行性分析和改进等部分进行了概述。笔者认为只要在现有的萃取精馏回收正己烷的工业基础上,进行有效的、针对性的改进,相信很快在国内就能设计出更加有效的低成本工艺流程,生产出大量的高纯度正己烷。改进措施如下:①改进塔填料,选择高效填料,降低有效理论塔板数;②尝试选择出结构类似、沸点相差较大的、易于回收的萃取剂;③寻求低成本有效的计算机模拟软件和热力学模型;④在整个工艺中尽量减少甚至避免低温制冷工艺,降低成本。

### 参考文献

- [1] 程能林,胡声闻.溶剂手册(上册)[M].北京:化学工业出版社,1986:84.
- [2] 中国大百科全书总编委员会.中国大百科全书:化工[M].北京:中国大百科全书出版社,1987:587.
- [3] 张凤珍,孟景然.利用 6 号溶剂油生产正己烷[J].河北化工,1997(4):33-35.
- [4] 北京石油化工总厂北京化工研究院.铂重整抽余油连续两塔精馏分流正己烷溶剂[J].石油化工,1976,5(5):463-472.
- [5] 吴林生.6# 溶剂油加氢精制生产正己烷[J].齐鲁石油化工,1992(3):198-199.
- [6] 顾正桂.正己烷的净化及甲基环戊烷的回收[J].南动高专学报,1997,10(4):14-15.
- [7] 司玲,林军,顾正桂,等.萃取抽提环戊烷并净化正己烷的研究[J].南京师范大学学报,2003,3(3):51-54.
- [8] 顾正桂.筛选抽提甲基环戊烷及精制正己烷的溶剂[J].南动高专学报,1997,10(4):16-18.
- [9] 林军,顾正桂,司玲.正己烷-甲基环戊烷萃取精馏分离的模拟计算及小试[J].化学工业与工程,2000,17(2):103-105.
- [10] 顾正桂,司玲.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(A12):74-77.
- [11] 顾正桂,林军.正己烷-甲基环戊烷-邻苯二甲酸二丁酯气液平衡数据测定及关联[J].化学工业与工程,1999,16(1):39-42.
- [12] 林军,顾正桂.正己烷-甲基环戊烷-邻苯二甲酸二丁酯三元体系气液平衡研究[J].计算机与应用化学,2003,20(5):615-617.
- [13] 顾正桂.萃取精馏技术在资源综合利用过程中的应用[J].现代化工,2008,28:12-19.
- [14] 李克,万邦廷.溶剂回收[M].北京:兵器出版社,1991.
- [15] 温国明,丘创逸.慢性职业性正己烷中毒事故的调查[J].中国职业医学,1999,26(6):57.
- [16] 张寿林.正己烷毒害神经[J].劳动安全与健康,2000(1):22.
- [17] 宋华,陈颖.化工分离工程[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003:137.
- [18] 袁惠新.分离工程[M].北京:中国石化出版社,2002:363.
- [19] 白鹏,朱良伟,李晓峰,等.正己烷和乙酸乙酯间歇共沸精馏分离共沸剂的研究[J].石油化工,2006,35(1):37-41.
- [20] 邓修,吴俊生.化工分离过程[M].北京:科学出版社,2000:73.
- [21] 隋振英,邹东霄.共沸精馏中共沸剂的选择[J].化学工程师,1996,54(3):27-29.
- [22] Bauerle G L, Sandall O C. Batch distillation of binary mixture at minimum reflux[J]. AIChE J, 1987, 33(6):1034-1036.
- [23] Ahmad B S, Zhang Y, Barton P I. Fluid mechanics and transport phenomena product sequences in azeotropic batch distillation[J]. AIChE J, 1998, 44(5):1051-1070.
- [24] Rodriguez-Donis I, Acosta-Esquivarosa J, Gerbaud V, et al. Separation of *n*-hexane-ethyl acetate mixtures by azeotropic batch distillation with heterogeneous entrainers [J]. Chemical Engineering and Processing, 2005, 44:131-137.
- [25] 韩长福,刘俏,贾清林,等.用共沸精馏法提纯含苯的粗己烷[J].当代化工,1995(4):14.
- [26] 曾军.间歇共沸蒸馏分离正己烷和乙酸乙酯混合物的研究[D].天津:天津大学,2004.
- [27] 孙志强,徐杰,杜仲田,等.H $\beta$ 分子筛在环己烷过氧化氢分解中的催化活性[J].催化学报,2006,27(4):299-300.
- [28] 于青,王新平,陈静,等.乙炔在 ZSM-5 分子筛上的吸附机制及吸附态性质[J].催化学报,2007,28(2):158-162.
- [29] 申野,李绍民.利用 S-1 型分子筛吸附空气中甲醛性能的研究[DB/OL].中国科学论文在线,2007.
- [30] 魏文德.有机化工原料大全·己烷(第一卷)[M].北京:北京化工出版社,1989.
- [31] 赵雅娟,程远.高纯正己烷的制备[J].化学试剂,1999,21(1):54-55.
- [32] Krishna R, Baten J M. Screening of zeolite adsorbents for separation of hexane isomers: A molecular simulation study[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 55:246-255.
- [33] 张志刚,徐世民,李鑫钢,等.常规间歇萃取精馏分离苯-环己烷的研究[J].化学工程,2006,34(4):5-8.
- [34] 刘芙蓉,金鑫丽,王黎,等.分离过程及系统模拟[J].北京:科学出版社,2001.



1—氯气压缩机;2—硫酸冷却器;3—硫酸分离器;  
4—酸雾捕集器;5—液化器;6—气液分离器;7—液氯储槽

图 1 高压液化氯气工艺流程图

低压液化工艺因其存在能耗高、流程长、冷却剂环保安全性差等弊端,已逐渐被淘汰;常温高压法将氯气输送和液化 2 个工序合二为一,省去了低温制冷装置,大大缩短了氯气液化工艺流程,所用设备仅为低温低压法的 30%,能耗仅为低温低压法的 47%,工艺先进,可靠性高,投资少,因而被普遍采用。

### 1.2 低温精馏法

低温精馏法利用液氯中微量杂质气体与液氯的沸点差,根据精馏原理将液氯富集,相当于将冷凝蒸发多级串联。精馏法的工艺和设备比冷凝法复杂,但得到的产品纯度较高。通过低温精馏技术可以脱除  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ ,甚至连  $\text{CO}_2$  也可以分离,得到高浓度氯气。德国巴斯夫(BASF)股份公司使用该法能得到含量接近纯氯的液氯<sup>[6]</sup>。该法由于需要在低温和一定压力下完成,操作条件较为苛刻,同时由于氯气的毒性,为减少塔顶的排放量,常要求较高塔板数的精馏设备。

### 1.3 吸附法

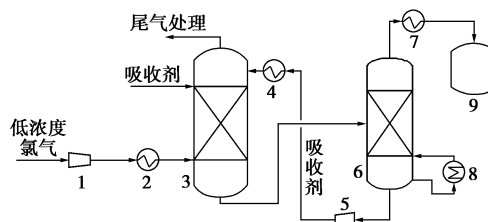
吸附法是利用吸附剂的选择性使含氯气体得以分离从而富集氯气的方法。当需要深度清除氯气中少量的水、 $\text{CO}$ ,及用其他方法难以除去的如沸点重合、相对挥发度很小的杂质时可采用吸附法。该法主要优点是节约能量,但吸附剂选择不好常会使尾气中含氯量较高,或解吸后得到的氯气浓度不够高。其中变压吸附(简称 PSA)作为一种新型气体吸附分离技术发展迅速<sup>[7]</sup>,PSA 氯气富集一般可在室温和不高的压力下进行,床层再生时不用加热,设备

简单、操作维护简便、可连续循环操作。

根据被吸附气体的不同该方法可分为 2 类:一类是利用吸附剂吸附掉氯气中的杂质气体,得到浓度较高的氯气,如孔祥芝<sup>[8]</sup>使用化学法处理沸石后以常温吸附低温冷凝法制得纯度为 99.998% 的高纯氯;另一类是不吸附杂质气体而吸附氯气,吸附剂解吸后得到较纯净的氯气。日本三井东亚化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)将 5% ~ 80% 的氯气用研究开发的吸附剂进行 PSA 变压吸附,在高压下吸附氯气,让杂质气体通过,在低压下吸附的氯气解吸得到较高浓度的氯气,吸附剂主要为沸石、非沸石类多孔质酸性氧化物或活性炭<sup>[9]</sup>。

### 1.4 吸收-解吸法

吸收-解吸法是利用对气体混合物各组分具有不同溶解度的液体吸收剂,如四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )等,选择性地吸收其中一种或几种组分而实现分离和净化气体的目的。这是所有氯气富集方法中最早使用的方法,工艺流程见图 2。低浓度氯气送入吸收塔,在低温加压条件下氯气被吸收剂吸收,未被吸收的少量气体从吸收塔塔顶送去尾气处理,吸收塔中含氯吸收剂被送到解吸塔,在解吸塔中进行加温解吸,将含氯吸收剂中氯气解吸出来,吸收剂循环使用。



1,5—氯气压缩机;2,4,7—冷却器;3—吸收塔;6—解吸塔;  
8—再沸器;9—氯气储罐

图 2 氯气吸收-解吸工艺流程图

早在 20 世纪 60 年代美国已经通过吸收-解吸的方法富集氯气,并将其用于液氯生产<sup>[10]</sup>。传统的氯气富集工艺采用  $\text{CCl}_4$  进行吸收。氯气先经过冷却处理后进入吸收塔,用四氯化碳低温吸收再进行解吸得到高浓度氯气。10% ~ 50% (体积分数) 的氯气经过处理后,尾气中只含 1% 的氯气,用碱吸收

(上接第 20 页)

[35] 何芳儒,徐建民. PROCESS 在多方模拟的应用:从轻石油中分离出正戊烷和正己烷[J]. 化学世界. 1993, 34(1): 35 - 38.  
[36] 彭立培,王少波. ASPEN PLUS 软件在三氟化氮-四氟化碳体系

共沸精馏中的应用[J]. 舰船防化, 2007(4): 17 - 20.  
[37] 李雷,罗金生. 过程模拟中的热力学模型的选择和使用[J]. 新疆大学学报, 2001, 18(4): 481 - 485.  
[38] 吴松涛,江青茵,曹志凯,等. 基于 Matlab 的精馏稳态模拟[J]. 厦门大学学报, 2006, 45(1): 85 - 89. ■