

萃取精馏技术在资源综合利用过程中的应用

顾正桂

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210042)

摘要: 围绕资源综合利用、节能减排及环境保护等发展方向, 强调化工单元应用的重要性, 介绍了萃取精馏技术在工业过程中的应用及对节能、减排的影响; 列举萃取精馏技术对乙醛酯的制备及混合二氯苯分离过程的影响, 设计萃取精馏分离工艺方案, 采用三对角矩阵法模拟萃取分离结果, 考察物料进料位置、进料量、回流比及塔板数对分离过程的影响, 优化分离过程的工艺条件, 实验和模拟计算结果为工业生产提供指导意见。

关键词: 萃取精馏; 工业过程; 模拟计算; 实验研究

中图分类号: TQ028.1

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2008)09-0012-06

Application of extractive distillation in process of industrial production

GU Zheng-gui

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: The stress is laid on the importance of chemical unit used for the comprehensive utilization of resources, energy saving, pollutant discharge reduction, and environment protection. The application of extractive distillation in the industrial process is introduced with the impact on the energy saving and pollutant discharge reduction pointed out. The effects of extraction distillation are enumerated to DEM preparation and separation of dichlorobenzene. The technological process is designed and the result of extractive separation is simulated by the triangle matrix method and the effects of material position, feed quantity, reflux ratio and theoretical plate number, etc., on the separation process are inspected. The technological conditions of separation process are optimized. The results made by the experimental and simulative calculation will provide a guideline for the industrial production.

Key words: extractive distillation; industry process; simulation calculation; experiment research.

1 萃取精馏在工业生产过程中的应用

随着经济的发展, 我国资源结构发生了根本性的变化, 20 世纪 60~70 年代是以煤炭资源为主要原材料, 80 年代转变为以石油为主要原材料, 随着资源需求量的增加, 现有石油、煤炭供应量远满足不了需求, 近年国家发展和改革委员会、财政部发出生物质能综合利用通知, 加速农、林废弃生物质能的综合利用。资源综合利用的有效途径有多种多样, 按照过程控制和实现目标产物, 围绕提高产品品质和减排方面工作, 应将资源利用分为 2 种类型, 一是针对原材料, 对处理的方法和工艺进行优化, 二是对过程典型设备结构进行设计和优化, 达到最大限度地利用原材料, 实现过程中能源的循环利用, 减少生产过程中残余物的排放量。

1.1 煤炭综合利用及其前景^[1]

目前煤化工加工体系如图 1 所示, 到 21 世纪中叶, 煤炭在一次能源中所占比例有可能降到 50% 左右, 但是由于国民经济发展的需要, 煤炭消费的绝对量仍很大。与此同时, 由于石油供给骤减, 煤化工将

取代石油化工。大力发展煤气化、液化及热解技术, 无论液化过程还是热解过程, 分离技术的应用将起到重要的作用, 尤其是萃取分离技术对产品的品质提升和原材料充分利用均会获得明显的效果。

1.2 石油综合利用及开发前景

目前我国石油加工体系如图 2 所示, 石化化工加工体系已基本形成, 但产品的品质、过程能源的综合利用及深加工还有待进一步开发。如石油炼制中生产大量的 90#、120#、200# 溶剂油及裂解和重整中形成的重芳油深加工领域需要加强开发, 实现资源的最大化利用。在这些领域国外许多技术有待消化、吸收和提高, 更需要创新性的方法、工艺及先进的设备。

1.3 天然气综合利用及发展前景

目前天然气加工情况如图 3 所示, 从天然气到材料的合成已形成较为完整的体系, 但裂解及分离过程所形成馏分的加工过程还有待改进, 产品品质有待进一步提高, 需要引进和采用新的分离和加工技术, 实现现有资源的最大化利用, 如合成气的利用、二烯烃的提取及碳五的开发均有待提高。

收稿日期: 2008-07-10

作者简介: 顾正桂 (1962-), 博士, 教授, 副院长, 江苏省“333 工程”高层次科学技术带头人, 从事化工过程与分离技术的研究, guzhengui@njnu.edu.cn。

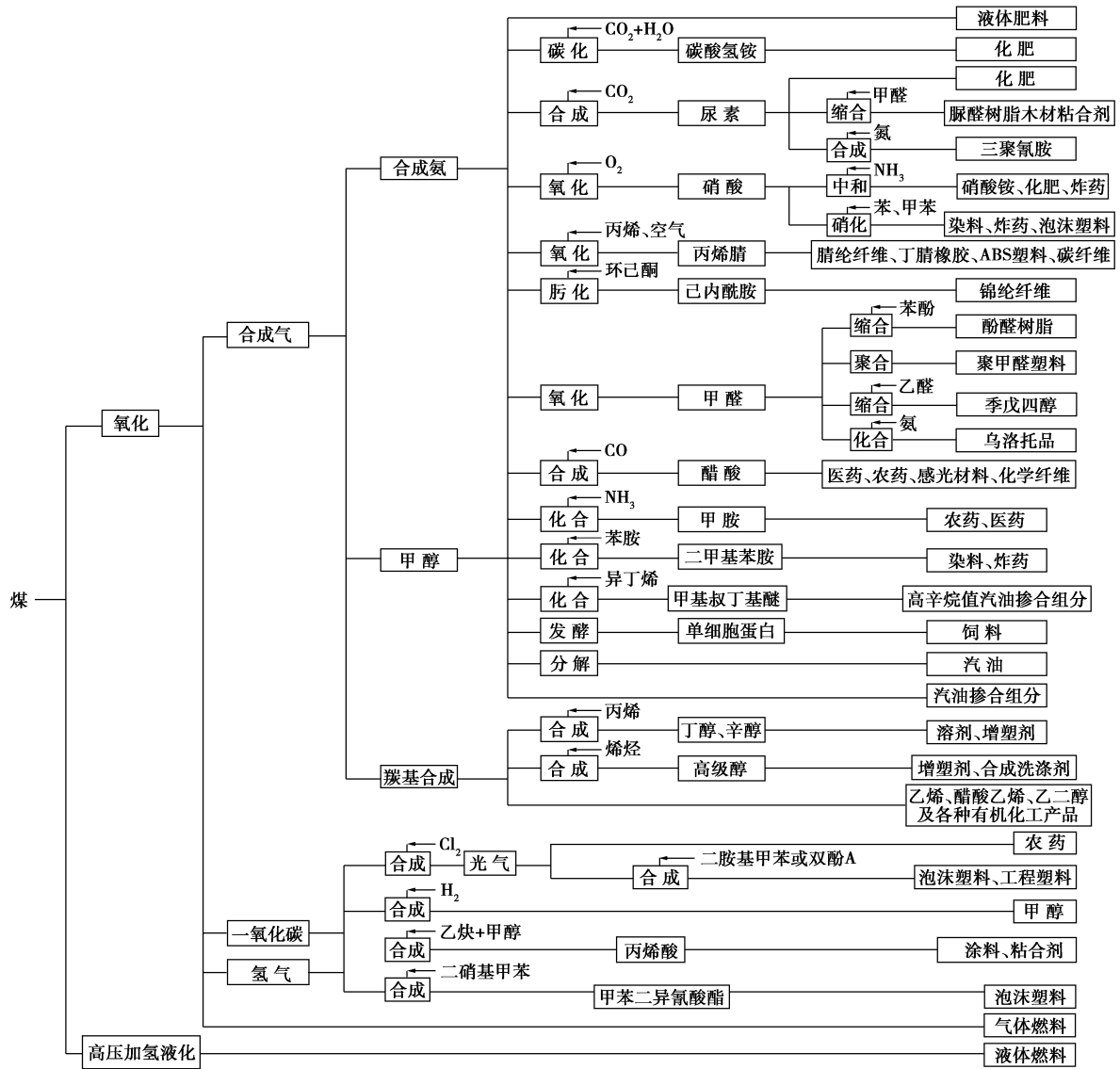


图1 煤化工加工体系

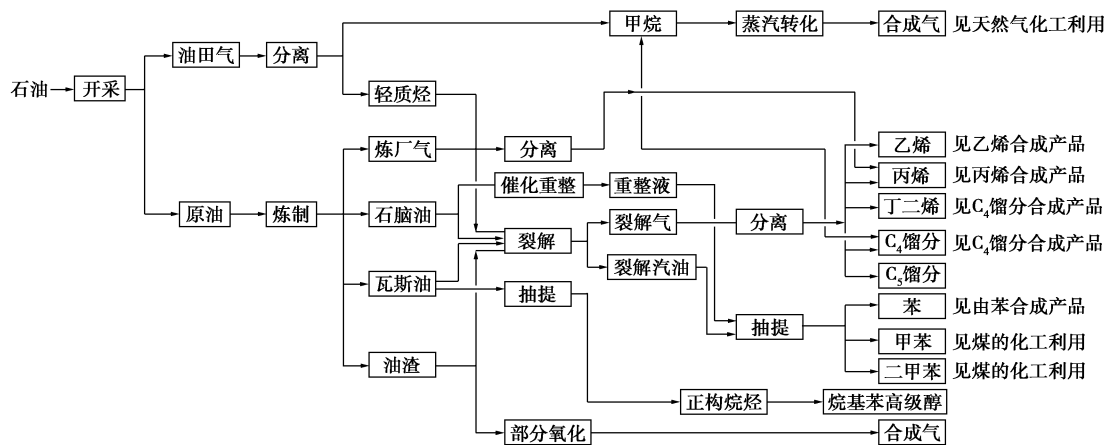


图2 石油加工体系

节能型的生产工艺和环保型的设备。对于该领域的开发,先进的分离技术需要大胆采用。

1.5 萃取精馏技术对资源综合利用的影响

近年来,特种分离过程在资源综合利用领域中越来越多受到欢迎,如萃取精馏、液液萃取及膜分离技术受到生产的重视,按照分离介质,分离过程大致可分为图4所示的若干方向。在炼油、精细化学品、医药及环保应用领域中,常遇到难分离的共沸物、小沸点差的混合溶液,对于这类介质采取萃取分离技术是行之有效的。

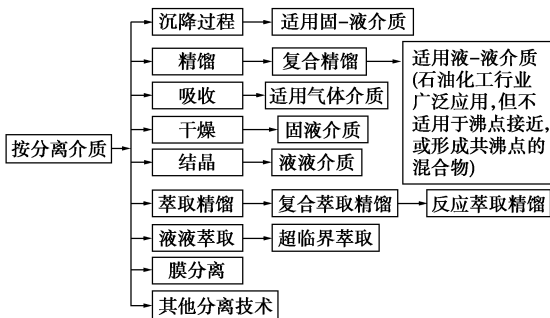


图4 化工分离方法种类

决定萃取分离效果的主要因素是溶剂,除此以外,还与溶剂与进料的比例、回流比及进料位置等因素有关。采用有效的溶剂与进料的比例、回流比及进料位置等能取得较好的结果。

2 萃取精馏在综合利用过程的应用

2.1 在混合氯化苯分离过程中的应用

2.1.1 混合二氯苯分离现状

二氯苯生产方法主要有定向合成法和氯化苯副产品加工法,目前国外在定向连续合成生产领域取得了一些进展。连续法生产工艺又分为两步连续氯化工艺和一步连续氯化工艺。无论是联产法,还是苯的定向催化氯化法,在苯或氯苯的氯化过程中,由于第2个氯取代基占据的位置不同形成了邻、间、对3种二氯苯异构体,它们的沸点很接近,邻二氯苯和对二氯苯的相对挥发度仅为1.059,用常规的精馏方法很难对它们进行有效分离,间二氯苯和对二氯苯的分离难度更大,虽然它们的熔点相差较大,但由于存在二元和三元晶相共熔,单纯用结晶法也难以将它们彻底分离。

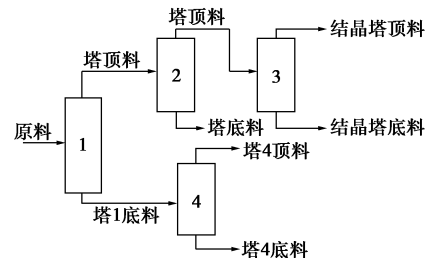
目前国外提出各种方法分离二氯苯混合物,归纳有如下分离方法:①萃取蒸馏法;②分子筛吸附法;③冷冻结晶与共熔结晶分离法;④氯化分离法;⑤采用前4种方法相结合分离二氯苯混合物的方

法。由于各种原因,目前工业生产中采用多次精馏和结晶结合的方法分离混合二氯苯。

2.1.2 多次精馏工艺存在的问题

目前工业生产中,普遍采用先精馏(分离氯化苯和混合二氯苯),然后采用多次精馏方法先将间、对二氯苯与邻二氯苯分开,再采用结晶方法将间二氯苯与对二氯苯分开,最后采用精馏法提取邻二氯苯,分离工艺如图5所示。其工艺流程主要由3个塔(T-1、T-2、T-3)和结晶装置(T-4)构成,该过程的物料及组成情况见表1,从表1可知每生产1t对二氯苯,所消耗总能量为 8.12×10^6 kJ,生产1t邻二氯苯需要能量为 18.91×10^6 kJ。

$$Q = W \times (\lambda + C \times \Delta t) \quad (1)$$



1—精馏塔 T-1;2—精馏塔 T-2;3—结晶塔 T-3;4—精馏塔 T-4

图5 精馏和结晶结合分离间二氯苯、对二氯苯和邻二氯苯的工艺流程

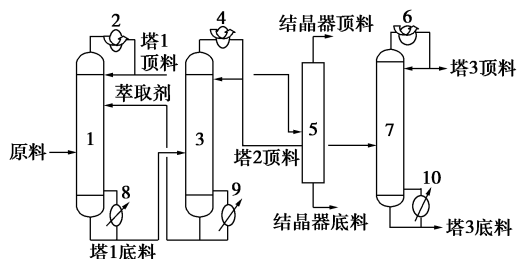
表1 混合二氯苯多次精馏的物料衡算表

	组成质量分数/%			流量/ kg·h ⁻¹
	间二氯苯	对二氯苯	邻二氯苯	
原料	0.0300	0.5500	0.4200	29.40
塔1顶料	0.0345	0.6831	0.2824	21.43
塔2顶料	0.0495	0.8978	0.0526	11.57
塔2底料	0.0168	0.4311	0.5521	9.86
结晶塔3顶料	0.2424	0.5048	0.2527	2.30
结晶塔3底料	0.0016	0.9953	0.0031	9.27
塔1底料	0.0173	0.1921	0.7900	7.97
塔4顶料	0.0344	0.3808	0.5848	3.98
塔4底料	0.0034	0.0015	0.9951	3.98

2.1.3 萃取精馏和结晶结合分离混合二氯苯^[3]

萃取精馏和结晶结合工艺如图6所示,萃取精馏塔(T-1)、溶剂回收塔(T-2)、结晶装置(T-3)及精馏塔(T-4)所需条件见表2所示,分离结果见表3所示。萃取精馏结果表明,以二苯胺为萃取剂,采用萃取精馏法分离间二氯苯、对二氯苯和邻二氯苯溶液,当溶剂比为1:1,回流比 $R=4$ 时,原料液经萃取后,

一次萃取可得到 96.8% 以上的邻二氯苯,再经精馏邻二氯苯质量分数可达到 99.5% 以上,得率可达 72% 以上,同时得到质量分数 99.8% 以上的对二氯苯,对二氯苯得率达 83.5%,上述条件适宜工业化操作。



1—萃取精馏塔;2,4,6—冷凝器;3—溶剂回收塔;
5—结晶装置;7—精馏塔;8,9,10—再沸器

图 6 萃取精馏和结晶结合工艺流程

表 2 萃取精馏和结晶结合分离过程工艺条件

工艺参数	萃取装置(T-1)	再生塔(T-2)	精馏塔(T-4)
塔顶温度/°C	173.3 ~ 173.8	179.0 ~ 179.5	178.3 ~ 178.6
塔底温度/°C	203.1 ~ 205.6	226.2 ~ 207.9	180.6 ~ 181.2
回流比 R	4	1 ~ 2	3
塔板数 N	115	36	42
原料进料位置 N_f	103	17	21
萃取剂进料位置 N_s	5	—	—

表 3 萃取过程分离结果

流股	流速/ $g \cdot h^{-1}$	质量分数/%			
		对二氯苯	间二氯苯	邻二氯苯	二苯胺
原料	29.1	0.5500	0.0300	0.4200	—
塔 1 顶料	18.2	0.8672	0.0411	0.0916	—
塔 1 底料	40.0	0.0056	0.0031	0.2638	0.7275
萃取剂	28.7	0.0010	0.0003	0.0014	0.9973
塔 2 顶料	10.8	0.0205	0.0114	0.9681	—
结晶器顶料	4.8	0.5017	0.1529	0.3453	—
结晶器底料	13.4	0.9980	0.0013	0.0007	—
塔 3 顶料	2.1	0.0946	0.0532	0.8521	—
塔 3 底料	8.7	0.0023	0.0013	0.9961	—

2.1.1.4 两种方法对比

采用 2 种工艺分离二氯苯,分离过程能耗及得率见表 4。结果表明采用萃取精馏和结晶结合的方法与精馏和结晶结合方法相比,纯度较高,对二氯苯质量分数达到 99.8% 以上,对二氯苯和邻二氯苯的得率分别达到 86% 和 80% 以上。采用萃取精馏和结晶结合方法生产 1 t 邻二氯苯的能耗低于精馏和结晶结合方法的 71.3%。

表 4 萃取精馏和结晶结合的方法与精馏和结晶结合方法对比

	萃取精馏和结晶结合		精馏和结晶结合	
	对二氯苯	邻二氯苯	对二氯苯	邻二氯苯
纯度/%	99.80	99.81	99.51	99.50
得率/%	86.8	80.6	57.07	32.12
能耗/ $10^6 \text{ kJ} \cdot \text{t}^{-1}$	7.67	5.44	8.12	18.91

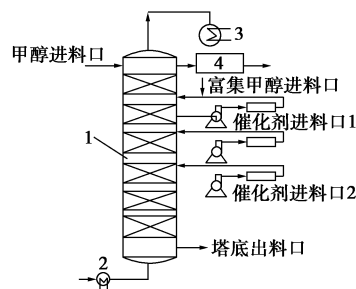
2.2 在甲缩醛和乙醛酯合成与分离过程中的应用

2.2.1 生产现状^[4-5]

目前,国产的二甲氧基甲烷的质量分数一般在 85% 左右,少数几个厂家具备生产高纯度的二甲氧基甲烷(99% 以上)。国内的二甲氧基甲烷生产厂家较少(有供应者,多为转销),由于技术限制,生产的规模也较小(最大年产量为 6 万 t)。可以说国内市场上的二甲氧基甲烷产量远远达不到化工市场的需求量,高浓度的二甲氧基甲烷还依赖于进口。

2.2.2 连续反应精馏与精馏结合制备甲缩醛^[6-10]

该工艺是将 2 个或多个且每个都充填固态酸性催化剂的反应器连接到单个蒸馏塔上,含有甲醇、甲醛和水的溶液在反应器中与固态酸性催化剂进行固-液接触,催化产生二甲氧基甲烷(DMM)。采用连续反应精馏法,DMM 的转化率明显提高,固体酸催化剂可循环使用,但生产的混合物含 DMM 仅为 45% ~ 49%,需要采用其他方法进一步提纯。见图 7。



1—蒸馏塔;2—蒸发器;3—冷凝器;4—贮槽

图 7 连续反应制备 DMM 流程图

2.2.3 反应萃取精馏制备甲缩醛^[11]

原料(甲醇和甲醛溶液)经过计量泵经进料口进入萃取反应精馏塔,原料的进料口设在精馏塔的第 27 块塔板处;精馏塔经控温加热套加热控温,萃取剂和催化剂从精馏段以上加入,其进料口设在精馏塔的第 5 块塔板处。精馏塔中低沸点的甲醇和甲醛汽化成气体,在压力作用下向塔顶运动,与催化剂逆流充分接触生成产物 DMM。产物 DMM 和过量的

集起来,表面活性剂分子在水溶液中缔合成为胶团,即为其自水介质中逃离而聚集的行为表现^[14]。胶团强化超滤技术正是基于表面活性剂分子的这一性质,根据相似相溶原理,若水中有机污染物的化学结构和性质与表面活性剂分子的疏水基团相似,那么这类污染物就可以被增溶至胶团的疏水性内核中,然后通过超滤将携带污染物质的、尺寸较大的胶团进行截留去除。

在工艺上,要实现胶团强化超滤工艺对染料废水中小分子有机污染物的高效去除,有赖于表面活性剂分子在水溶液中能否形成足够大的胶团。胶团是一个动态的概念,也就是说胶团是分子以微秒级时间单位在聚集相和溶液相中不断高速交换的结果^[15],因此,如何控制表面活性剂分子胶团化过程时的环境条件以形成尺寸较大的胶团,是保证该工艺取得理想效果的首要条件。目前,在分析表面活性剂分子胶团化机理时所采用的热力学模型中,质量作用模型和相分离模型被认为是非常有效的^[16]。

2 影响因素

2.1 表面活性剂类型

不同类型表面活性剂的应用,将会直接影响到 MEUF 对污染物的去除效果,因此选择合适的表面活性剂是保证 MEUF 对染料废水处理效果的一个关

键。目前应用于染料废水处理研究中的表面活性剂种类较多,主要有十二烷基硫酸钠(SDS)^[17-18]、十六烷基氯化吡啶(CPC)^[19-20]、溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)^[21]、聚氧乙烯基-聚环氧丙烷-聚氧乙烯基(PEO-PPO-PEO)^[22]、氧乙基化甲基十二烷基酯(OMD-100)^[23]等。

一般而言,根据静电作用原理,当染料废水中含有离子型染料时,可以采用对应的离子型表面活性剂;而当去除废水中有机物时,离子型和非离子型表面活性剂理论上均可选用。非离子表面活性剂在水溶液中具有较好的溶解性和稳定性,并且临界胶团浓度(CMC)低,所形成的胶团尺寸较之离子型表面活性剂要大,但其增溶性能往往不如离子型表面活性剂。因此,在确定合适的表面活性剂时,需要根据处理对象的不同而进行选择,但无论选用何种表面活性剂,都应首先考虑采用具有较小 CMC 的表面活性剂,这样不仅可以减少表面活性剂的用量,而且还可以使超滤透过液中表面活性剂的浓度得到降低。

混合表面活性剂的使用被认为是一种可以降低 CMC 的有效方法,在阴离子表面活性剂中加入少量非离子型表面活性剂就可以大幅度降低溶液的 CMC,这是因为非离子表面活性剂分子的插入隔开了离子型表面活性剂胶团中带有电荷的亲水基团,减弱了 Stern 层中的静电排斥效应,从而降低了溶液

(上接第 17 页)

结果最大相对误差 $\leq 1.1\%$ 。工艺过程简单,适宜进一步放大试验研究。

3 结论

笔者系统阐明资源综合利用的途径,强调萃取精馏技术对工业生产及节能、减排的影响;列举萃取精馏技术在 DEM 的制备及混合二氯苯分离过程的应用,设计萃取精馏分离工艺方案,采用三对角矩阵法模拟萃取分离结果,考察物料进料位置、进料量、回流比及塔板数对分离过程的影响,优化分离过程的工艺条件,实验和模拟计算结果为工业生产提供指导意见。

参考文献

[1] 李光斌. 浅述煤炭综合利用的应用前景[J]. 陕西煤炭, 2008(1): 76-77.
 [2] 官巧燕, 廖福霖, 罗栋. 国内外生物质能发展综述[J]. 农机化研究, 2007, 11: 20-24.

[3] 顾正桂, 王琼. 混合二氯苯的萃取结晶分离方法: 中国, 200410065090.9[P]. 2006-05-31.
 [4] 赵鸣玉. 甲缩醛和缩醛法[J]. 中国化工, 1998(7): 45-48.
 [5] 顾正桂, 管小伟, 李伟敏. 反应精馏和液液萃取结合制备高纯度二甲氧基甲烷[J]. 化学工程, 2008, 36(6): 5-7.
 [6] 王淑娟, 陶克毅. 合成甲缩醛催化剂和工艺现状[J]. 辽宁工学院学报, 2002, 22(10): 57-60.
 [7] 顾正桂, 等. 连续反应精馏合成二乙氧基甲烷工艺: 中国, 1537839[P]. 2004-10-20.
 [8] 顾正桂, 毛梅芳, 等. 对甲苯磺酸催化合成二乙氧基甲烷[J]. 应用化学, 2005, 22(12): 1366-1368.
 [9] Muller, Wolfgang H E, Kaufhold, et al. Process for the recovery of pure methylal from methanol-methylal mixtures: US, 4385965[P]. 1983-05-31.
 [10] 管小伟, 顾正桂. 从中部连续加料间歇反应萃取精馏的装置: 中国, 200620074279.9[P]. 2007-10-03.
 [11] 顾正桂, 管小伟. 反应萃取制备二甲氧基甲烷的方法: 中国, 101092337[P]. 2007-12-26.
 [12] 顾正桂, 姚虎卿, 林军. 加盐复合萃取精馏分离二乙氧基甲烷-乙醇-水混合液的方法: 中国, 10040233.5[P]. 2005-05-20.
 [13] 顾正桂, 林军, 等. 复合萃取精馏浓缩二乙氧基甲烷并回收乙醇的模拟及实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 392-395. ■