

加盐萃取精馏分离邻二甲苯-间二甲苯的研究

杨玉敏*, 胡洁, 郝丛, 张少丹

(邢台学院化学工程与生物技术学院, 河北邢台 054001)

摘要:研究了萃取剂的种类、用量和盐的种类及用量对萃取精馏的影响。研究表明,当采用二甲基亚砜作为萃取剂时,其用量与体系溶液体积比为0.5:1时,盐为醋酸钾时,质量分数为4%时,相对挥发度可以达到1.502。用Aspen软件模拟,通过模拟计算及优化,模拟结果表明,当1号塔塔板数为53块,回流比为8;2号塔塔板数为10,回流比为9,分离得到的邻二甲苯和间二甲苯质量分数可以达到0.95。

关键词:间二甲苯;相对挥发度;萃取

中图分类号:TQ24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0173-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.043

Separation of *o*-xylene and *m*-xylene by extractive distillation with salt

YANG Yu-min*, HU Jie, HAO Cong, ZHANG Shao-dan

(School of Chemical Engineering and Biotechnology, Xingtai University, Xingtai 054001, China)

Abstract: The effects of the type and amount of the solvent and salt on extractive distillation are studied. The results show that the relative volatility can reach 1.502 under the following conditions: DMSO as the extraction agent, 0.5:1 of the ratio of DMSO and the system solution, and 4% mass fraction of potassium acetate as the salt. The simulations for the process are performed by Aspen Plus. The simulation results show that the mass fraction of *m*-xylene and *o*-xylene can reach up to 0.95 under the operating conditions: 53 of the theoretical plates for No. 1 column with a reflux ratio of 8, and 10 of theoretical plates for No. 2 column with a reflux ratio of 9.

Key words: *m*-xylene; relative volatility; extraction

全球混合二甲苯的生产能力很大,工业上主要用作溶剂和汽油的掺和组分,资源利用率低^[1]。混合二甲苯是重要的化工原料^[2],工业上间二甲苯的来源有4种,催化重整油、蒸汽裂解汽油、甲苯歧化和煤焦油^[3]。在混合二甲苯中,间二甲苯的质量分数最高,一般可以达到40%~50%。间二甲苯可用于生产间苯二甲酸、间甲基苯甲酸、间苯二甲腈等重要化学品。邻二甲苯的沸点为144.41℃,间二甲苯的沸点为139.12℃,沸点相差5.29℃,国外采用联产法,该工艺为两塔操作,第二塔分离得到质量分数为95.0%~96.0%的邻二甲苯^[4]。需要回流比为5~8,理论塔板数为150~200块,工业化生产成本较高。单秀杰等^[5]采用Φ30 mm×2 mm×2 000 mm,理论塔板数为70块小型玻璃间歇精馏塔,邻二甲苯总收率为78.0%~91.0%。加盐萃取精馏是指在萃取精馏的基础上,利用盐效应提高欲分离组分之间相对挥发度,克服传统精馏塔板数多和效率低的缺点;同时减少萃取剂的用量。目前,加盐萃取精馏分离邻二甲苯-间二甲苯体系的研究尚未见报道。本文中研究测定了不同萃取剂和盐对邻二甲苯-间

二甲苯物系相对挥发度的影响,为进一步探索加盐萃取精馏分离邻二甲苯-间二甲苯物系提供一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 实验试剂

邻二甲苯、间二甲苯、二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、环丁砜、苯胺、乙酸钾、氯化镁、硫氰酸钠、氯化钠、氯化钙和硝酸钠,以上药品皆为分析纯。

1.2 气液平衡实验

采用FDY双液系沸点测定仪作为气液相平衡实验装置,测定邻二甲苯和间二甲苯的相对挥发度,并考察加入萃取剂和盐对邻二甲苯-间二甲苯物系相对挥发度的影响,通过气相色谱测定在萃取剂存在下邻二甲苯-间二甲苯物系的气液相组成,并计算物系的相对挥发度。

实验步骤:将一定量原料(间二甲苯:邻二甲苯质量比为5:1)和萃取剂加入三口烧瓶中并连接好实验装置;为防止暴沸现象的发生,在实验前往三口

烧瓶中加入沸石。调节加热的电压,进行加热。待气液二相传质达到平衡,取样分析气相和釜液浓度,测定萃取剂与原料液的气液平衡数据,并计算体系相对挥发度。

1.3 产品分析

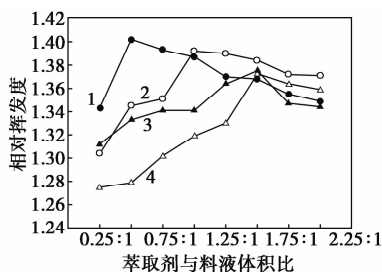
样品分析仪器为 agilent 7890A 气相色谱, hp-innowax 色谱柱, 规格 30 mm × 0.32 mm × 0.25 mm, FID 检测器。

色谱分析方法: 在初始温度为 50℃ 下, 保持 1 min, 以升温速率为 0.5℃/min 的速率将温度升至 70℃ 时, 保持 5 min, 然后将升温速率变为 1℃/min 升至 100℃, 保持 5 min。检测温度 200℃, 载气流量 30 mL/min, 空气流量 200 mL/min, 尾气流量 20 mL/min, 分流比: 225:1。

2 结果与讨论

2.1 不同萃取剂对体系相对挥发度的影响

石油工业上分离芳烃和非芳烃就采用萃取精馏, 常用的萃取剂为环丁砜。Berg^[6] 选取了 2,3,4,6-四氯苯酚、对二氯苯、2,4,5-三氯苯酚、1,2,4,5-四氯苯和邻二氯甲苯等作为萃取剂, 有研究人员在邻、间、对二甲苯中加入醇、酯或氯仿, 可以明显地改变它们的相对挥发度^[7]。由于 DMSO 和 DMF 比邻二甲苯和间二甲苯的沸点高, 且不形成共沸物, 又综合了萃取剂成本的问题, 所以选取了二甲基亚砜和 N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜和苯胺作为萃取剂, 萃取时间为 2 h、萃取剂和料液体积比分别为 0.25:1、0.50:1、0.75:1、1:1、1.25:1、1.50:1、1.75:1、2:1 的条件下, 得到了萃取剂的用量对邻、间二甲苯的相对挥发度影响曲线, 实验结果如图 1 所示。



1—二甲基亚砜; 2—N,N-二甲基甲酰胺; 3—苯胺; 4—环丁砜

图 1 萃取剂的用量对邻、间二甲苯体系相对挥发度的影响

由图 1 可见, 萃取剂可以增加邻、间二甲苯的相对挥发度, 随萃取剂和料液比的增大呈现了一个先增大后下降的趋势, 萃取剂和料液比增大, 也会使萃取剂对原料组分的稀释作用增强, 反而降低分离效

果。同时, 增加了萃取剂的用量, 使得操作不经济。4 种萃取剂中 DMSO 的效果最好, 因此, 以 DMSO 作为萃取剂, 萃取精馏实现邻二甲苯和间二甲苯的分离。

分离体系的相对挥发度越大, 分离所需的理论塔板数越少, 加入萃取剂之后有利于减少分离塔的塔板, 从而降低生产成本。

表 1 萃取剂对邻、间二甲苯体系相对挥发度的影响

萃取剂	无	DMSO	DMF	苯胺	环丁砜
相对挥发度	1.160	1.402	1.392	1.375	1.372
最佳体积比	—	0.5:1	1:1	1.5:1	1.5:1

通过表 1 可以看出, 加入不同萃取剂后, 邻、间二甲苯的相对挥发度都有不同程度的增加, 最佳体积比也各不相同。当萃取剂为 DMSO, 萃取剂和料液体积比为 0.5:1 时邻、间二甲苯相对挥发度能提高到 1.402。

2.2 邻、间二甲苯体系相对挥发度的再现性

选择 DMSO 作为萃取剂, 萃取剂与料液体积比为 0.5:1, 萃取时间为 2 h, 做了 4 组平行性实验, 见表 2, 平均值为 1.402, 相对误差小于 0.5%, 说明实验具有良好的重现性。

表 2 邻、间二甲苯体系相对挥发度的再现性

	1	2	3	4	平均值
相对挥发度	1.402	1.404	1.400	1.402	1.402

2.3 盐对邻、间二甲苯体系相对挥发度的影响

利用盐效应提高欲分离组分之间相对挥发度, 克服传统精馏溶剂用量大、效率低、塔板数多的缺点^[8]; 并且使分离组分的恒沸点移动或消失, 最终将二甲苯异构体成功地分离。

早在 20 世纪 80 年代, 段占庭等^[9] 就利用盐效应从乙醇-水体系中成功地分离出乙醇, 并实现了工业化。李风云等^[10] 选取了 6 种盐类, 研究了盐效应对分离邻、间、对二甲苯异构体的影响。本文中研究了氯化钠、氯化钙、氯化镁和醋酸钾和硫酸钾等盐对邻、间二甲苯的相对挥发度的影响, 如表 3 所示。

表 3 不同盐类条件下邻、间二甲苯的相对挥发度的影响

盐类	乙酸钾	氯化镁	硫酸钠	氯化钠	氯化钙	硝酸钠
相对挥发度	1.502	1.413	1.345	1.269	1.408	1.378

从表 3 可以看出, 几种盐对邻二甲苯和间二甲苯的相对挥发度的影响, 加入不同的盐后, 有的升高, 有的降低。加入乙酸钾之后, 邻、间二甲苯体系

的相对挥发度变为 1.502,比其他的盐类效果要好。由于盐效应随离子半径的增大而减小,所以加入 $MgCl_2$ 的效果要比加入 $CaCl_2$ 的好,基本符合盐效应的德拜静电理论。

2.4 盐的用量对体系相对挥发度的影响

以 DMSO 作为萃取剂,萃取剂和料液体积比为 0.5:1,以乙酸钾的质量分数作为影响因素,萃取时间为 2 h,得到了邻、间二甲苯的相对挥发度的曲线,结果如图 2 所示。

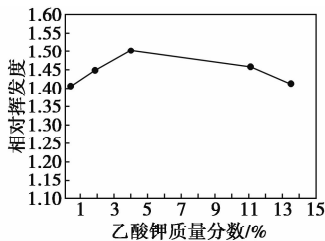


图2 乙酸钾的用量对邻、间二甲苯相对挥发度的影响

从图 2 可以看出,在其他条件不变的情况下,随着溶剂含盐量的增加,邻、间二甲苯相对挥发度也随之增加,当溶剂中盐的质量分数大于 4% 时,随着溶剂中盐的质量分数增加,离子和溶质之间的作用小于离子和 DMSO 之间的相互作用,加盐对邻二甲苯和间二甲苯产生盐析作用,使得邻、间二甲苯相对挥发度反而有所降低,因此,乙酸钾的质量分数为 4% 时,邻二甲苯和间二甲苯的相对挥发度最大,为 1.502。

2.5 流程设计与模拟

陈强等^[11]运用 Aspen Plus 流程模拟软件,通过模拟计算及优化,得出最佳的分离流程及操作条件,项目的各项技术经济指标较好,表明 C_8 芳烃分离工艺采用超精馏技术在技术经济上是可行的。

本文中加盐萃取精馏分离邻二甲苯-间二甲苯的模拟流程图如图 3 所示。

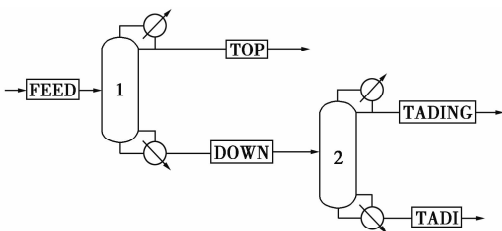


图3 Aspen Plus 模拟流程图

邻二甲苯-间二甲苯物系组成 16.7% (邻二甲苯,质量分数) ~ 83.3% (间二甲苯,质量分数),乙酸钾的质量分数为 0.4, DMSO 作为萃取剂,萃取剂

和料液体积比为 0.5:1,进入 1 号塔,从 1 号塔顶分离出邻二甲苯,从 1 号塔底部流出的物料再进入 2 号塔,从 2 号塔顶分离出间二甲苯。进料温度为 25℃,塔内均为常压操作,回流比 (mass) 1.5;利用软件中的精馏塔设计模块 (DSTWU) 来确定理论板数,由于理论板数和回流比均影响分离效果,因此保持计算得到的理论塔板数不变,通过优化计算以确定最合适的操作回流比和进料位置。模拟结果见表 4,得到的塔顶产品邻二甲苯质量分数为 0.95。

表4 加盐萃取精馏分离工艺模拟计算结果

	塔板理论数	实际回流比	进料位置	塔顶物料质量分数
1号塔	53	8	29	邻二甲苯 0.95
2号塔	10	9	6	间二甲苯 0.95

3 结论

(1)加入萃取剂和盐,分离邻二甲苯-间二甲苯体系具有一定的效果,其中,萃取剂和料液体积比为 0.5:1,当盐为乙酸钾,质量分数为 4%,萃取效果最佳。

(2)通过 Aspen Plus 软件对加盐萃取精馏过程进行模拟,分离得到的邻二甲苯和间二甲苯的质量分数均可达到 0.95。

(3)加盐萃取精馏分离邻二甲苯-间二甲苯体系是一条可行的工艺路线。

参考文献

- [1] 陈艳华. 浅谈混合二甲苯的分离方法[J]. 辽宁师专学报, 2003,5(3):21-25.
- [2] 罗祎青,孙长江. C_8 芳烃中二甲苯和乙苯的分离技术进展[J]. 现代化工,2005,25(8):23-26.
- [3] 赵虹. 间二甲苯的生产技术[J]. 化工生产与技术,1997,(4):35-39.
- [4] 林军,顾正桂. 重整 C_6 芳烃中甲乙苯的分离及应用[J]. 科技进步,2001,(2):25-26.
- [5] 单秀杰,管浩,郭兰芬,等. 混合二甲苯中邻二甲苯的分离提纯[J]. 甘肃石油和化工,2011,(3):19-29.
- [6] Berg Lloyd. Separation of *m*-xylene from *o*-xylene by extractive distillation with alcohols; US,5094723[P]. 1992-05-10.
- [7] 周小娟,李国栋,李杨,等. 沸点相近物质的萃取精馏分离[J]. 南京师大学报:自然科学版,1999,22(4):57-59.
- [8] 李凤云,岳坤霞. 二甲苯异构体分离[J]. 石油化工高等学院学报,1997,10(1):14-16.
- [9] 段占庭,雷良恒,周荣琪,等. 加盐萃取精馏的研究(I)——用乙二醇加醋酸钾制取无水乙醇[J]. 石油化工,1980,9(6):350-353.
- [10] 李凤云,秦永航. 利用盐效应分离二甲苯异构体可行性研究[J]. 抚顺石油学院学报,1995,15(3):16-19.
- [11] 陈强,孟爱民,梁志荣. Aspen Plus 软件在 C_8 芳烃分离工艺设计中的应用[J]. 炼油设计,2001,31(10):42-45. ■