

# 减压间歇精馏回收实验室废液中甲苯的研究

周龙坤<sup>1\*</sup>, 沈舒苏<sup>1</sup>, 李妍<sup>1</sup>, 聂士超<sup>1</sup>, 白仁碧<sup>1,2</sup>

(1. 苏州科技学院分离净化材料与技术研发中心, 江苏 苏州 215009;  
2. 江苏省环境科学与工程重点实验室, 江苏 苏州 215011)

**摘要:**采用减压间歇精馏技术从组成为甲苯/乙醇/水三元共沸体系的实验室废液中回收甲苯,考察了操作压力、精馏时间、回流比和乙醇/水质量比等参数对减压间歇精馏过程的影响,得出了较佳的回收条件:操作压力为30.4 kPa,前馏分段回流比为5,产品段回流比为7,产品中甲苯质量分数大于99.5%,单程甲苯回收率大于70%。

**关键词:**减压间歇精馏;实验室废液;甲苯;回流比

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0143-04

## Recovery of toluene from laboratory waste liquid by batch vacuum distillation

ZHOU Long-kun<sup>1\*</sup>, SHEN Shu-su<sup>1</sup>, LI Yan<sup>1</sup>, NIE Shi-chao<sup>1</sup>, Bai Ren-bi<sup>1,2</sup>

(1. Center for Separation and Purification Materials & Technologies, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Toluene is recovered from toluene/ethanol/water mixture by vacuum batch distillation. The effects of operation parameters including operation pressure, operation time, reflux ratio and the mass ratio of ethanol and water on the vacuum batch distillation process are examined. The optimal conditions are obtained as follows: 30.4 kPa of operation pressure, 5 and 7 of reflux ratio of former fraction and product segment, respectively. The mass fraction of toluene in the product is more than 99.5% and the yield of toluene is above 70%.

**Key words:** vacuum batch distillation; laboratory waste liquid; toluene; reflux ratio

甲苯是重要的有机溶剂,在化工、涂料、印染和电子等行业中均有广泛的应用<sup>[1]</sup>。本实验室在研究过程中使用甲苯溶剂进行了高分子羧酸酯的酸性水解,并且最终形成了少量的对实验室人员和环境均有严重危害的高浓度甲苯废液。目前,国内外处理甲苯废液的方法主要有萃取吸附法<sup>[2]</sup>、渗透汽化法<sup>[3]</sup>、高级氧化法<sup>[4]</sup>、生物法<sup>[5]</sup>和蒸馏法<sup>[6]</sup>等。其中蒸馏法中的减压间歇精馏法以其设备简单、投资少、操作灵活等优点,特别适用于实验室小批量、多批次共沸体系的分离<sup>[7-8]</sup>。

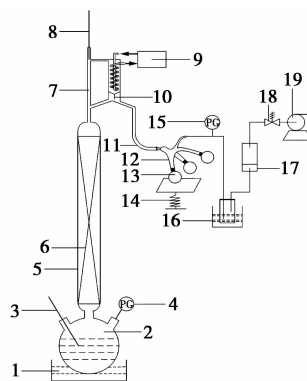
目前,实验室自主回收甲苯废液的文献报道较少,采用减压间歇精馏技术回收甲苯废液的报道则更少。本实验从废液组成和组成特点分析出发,重点考察了压力、时间、回流比和乙醇/水质量比等参数对产品中甲苯质量分数和甲苯回收率的影响,为实验室高浓度甲苯废液的回收提供了操作条件,为减压间歇精馏的发展提供了实验研究数据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置及试剂

实验装置如图1所示。

实验装置主要由加热系统、填料精馏塔、冷凝系



1—油浴加热;2—塔釜;3,8—塔釜、塔顶温度计;4,15—塔前、塔后压力表;5—精馏塔;6—玻璃弹簧填料;7—具磁铁精馏头;9—低温冷却液循环泵;10—回流比控制器;11—90°弯管;12—燕尾管;13—收集瓶;14—升降台;16—冷阱;17—干燥塔;18—真空度调节阀;19—隔膜泵

图1 减压间歇精馏实验装置图

统、采出收集系统和减压系统等组成。实验采用IKA RCT基本型加热磁力搅拌器油浴加热。塔釜为1 000 mL三颈圆底玻璃烧瓶,塔体为 $\phi 50$  mm  $\times$  800 mm玻璃精馏柱,柱身镀银保温且留有观察缝,填料选为 $\phi 4$  mm  $\times$  30 mm玻璃弹簧,填料装填高度为700 mm,塔理论板数11块。塔顶精馏头主体为蛇形冷凝管,其内部冷却采用无水乙醇,由低温冷却

液循环泵循环,外部冷却接自来水,配有电磁阀、回流比控制器。采出收集系统通过燕尾管的转向,控制塔顶采出的流向,从而分开收集前馏分和产品。少量抽出的蒸气采用冰盐浴冷却冷凝,无水氯化钙和无水氯化镁气体干燥塔干燥,以保护实验人员和隔膜泵。塔釜和塔顶均设置具塞温度计,塔前和塔后均设置压力表。

无水氯化钠、无水氯化钙、无水氯化镁、甲苯和乙醇均采用市售分析纯产品,超纯水采用 Millipore-Q 超纯水机制备。

## 1.2 实验步骤

(1) 准备阶段。气密性检查,将塔抽真空至 20 kPa 的绝压下,停泵,观察压强上升的情况,直至达到要求为止;将废液倒入塔釜,确认实验装置各连接处密封完好。

(2) 开始阶段。调节操作压力,开启加热,设置搅拌速度为 1 000 r/min,设置冷却液温度为  $-10^{\circ}\text{C}$ ,开启回流比控制器,设置超高回流比,如  $3.6 \times 10^3$ 。

(3) 全回流阶段。从塔顶开始有液体回流时起,进行全回流 30 min。

(4) 采出阶段。全回流阶段结束后,快速重新设定回流比。每隔 15 min 观察并记录操作压力、塔顶温度和塔釜温度,并分别在塔顶和塔釜取样,进行色谱-质谱(GC-MS)分析。

(5) 结束阶段。塔顶采出液组成稳定后,控制采出液流向产品收集装置。至塔釜残液难以蒸出时,停止实验,关闭实验装置,记录产品总质量并取样进行 GC-MS 分析。

## 1.3 分析计算方法

采用 AgilentGC/MS (7890A/5973Network) 进行 GC-MS 分析测试,色谱柱为 HP-5 ms 熔融毛细柱 ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ),柱温为  $60^{\circ}\text{C}$ ,载气为  $\text{N}_2$ ,汽化室温度为  $230^{\circ}\text{C}$ ,分流比为 50:1,检测器温度为  $230^{\circ}\text{C}$ ,进样体积为  $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

甲苯回收率  $\eta$  的计算公式为:

$$\eta = [(m_1 \times \omega_1) / (m_0 \times \omega_0)] \times 100\%$$

式中,  $m_0$ 、 $m_1$  分别为废液、产品质量, g;  $\omega_0$ 、 $\omega_1$  分别为废液、产品中甲苯质量分数, %。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 废液组成和组成分析

实验对象为实验室生产废液。废液呈黄色,油状,较黏稠,含悬浮物且分层。废液经抽滤和分液处

理后,取样进行 GC-MS 测试,其典型组成如表 1 所示。

表 1 废液典型组成

组成	甲苯	乙醇	水	其他
质量分数	89.83	8.18	1.07	0.92

从表 1 中可以看出,废液典型组成中甲苯的质量分数接近 90%,甲苯、乙醇和水三者质量分数之和超过 99%。

实验运用 ChemCAD 软件,采用 Wilson 模型,在常压下拟合了甲苯/乙醇/水三元体系的共沸温度和共沸组成,如表 2 所示。

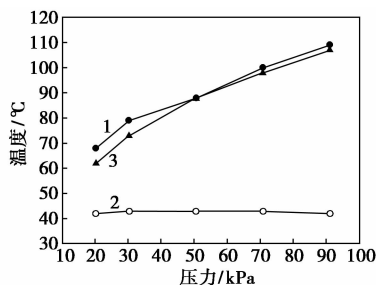
表 2 常压下甲苯/乙醇/水三元共沸体系

共沸组分	共沸温度 $t/^{\circ}\text{C}$	共沸组成(质量分数)/%
乙醇/水	78.1	95.5/4.5
甲苯/水	84.4	80.3/19.7
甲苯/乙醇	76.7	33.6/66.4
甲苯/乙醇/水	75.8	41.7/51.3/6.9

从表 2 中可以看出,甲苯/乙醇/水三元体系是一个典型的三元非理想体系。乙醇/水、甲苯/水、甲苯/乙醇分别形成 3 个二元最低共沸物,甲苯/乙醇/水还形成 1 个三元最低共沸物,该体系在精馏分离中具有重要的意义<sup>[9]</sup>。拟合的共沸温度和共沸组成与已经报道的实验或模拟数据<sup>[10]</sup>吻合得较好。

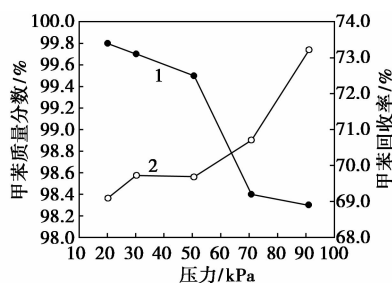
### 2.2 压力对废液减压间歇精馏过程的影响

实验在整个采出阶段回流比  $R$  均为 5 的条件下,考察了真空表值为  $-0.08$  (20.3 kPa)、 $-0.07$  (30.4 kPa)、 $-0.05$  (50.7 kPa)、 $-0.03$  (70.9 kPa) 和  $-0.01$  (91.2 kPa) 等不同操作压力对典型废液减压间歇精馏过程的影响。对塔釜、塔顶温度的影响如图 2 所示;对产品中甲苯质量分数、甲苯回收率的影响如图 3 所示。



1—塔釜温度;2—塔顶温度;3—甲苯沸点

图 2 压力对塔釜、塔顶温度的影响



1—甲苯质量分数;2—甲苯回收率

图3 压力对甲苯质量分数、回收率的影响

从图2可以看出,随着压力的降低,塔顶温度没有明显的变化,这表明冷凝系统工作正常,回流液能够有效降低上升蒸气的温度;塔釜温度有明显的降低,且与各自压力下甲苯的沸点相近,这表明减压间歇精馏虽然增加了减压系统设备能源的投入,但同时也减少了加热系统能源的投入,因而需要综合比较选择合适的操作压力。

从图3可以看出,在回流比 $R$ 恒定为5的条件下,随着压力的降低,产品中甲苯质量分数逐渐增加,其中20.3、30.4、50.7 kPa压力下产品中甲苯质量分数分别为99.7%、99.5%、99.4%;甲苯回收率呈现出总体下降的趋势,这主要是因为,随着压力的降低,最低共沸物的组成向摩尔潜热小的组分移动,即甲苯和乙醇二元最低共沸物组成中甲苯的质量分数不断增加。这意味着相等质量的乙醇(质量分数8.18%)将夹带更多质量的甲苯进入前馏分段,导致前馏分质量不断增大,产品质量 $m_1$ 不断减小,回收率呈现出快速下降的趋势。而后,随着产品中甲苯质量分数 $\omega_1$ 的快速增大,部分抵消了产品质量 $m_1$ 减小的影响,回收率开始缓慢上升,并在压力为30.4 kPa时出现峰值69.4%。最后,产品中甲苯质量分数难以继续提高而产品体积仍然在减小,回收率重新开始下降。

在产品中甲苯质量分数满足或接近回收目标的前提下,甲苯回收率在30.4 kPa时取得最大值,故在本回收实验中的操作压力宜选为30.4 kPa。

实验拟合了30.4 kPa下甲苯/乙醇/水三元体系共沸温度和共沸组成,如表3所示。

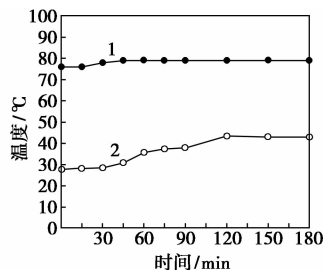
表3 30.4 kPa下甲苯/乙醇/水三元共沸体系

共沸组分	共沸温度 $t/^\circ\text{C}$	共沸组成(质量分数)/%
乙醇/水	50.7	93.8/6.2
甲苯/水	54.6	83.1/16.9
甲苯/乙醇	48.3	41.2/58.8
甲苯/乙醇/水	47.3	48.2/45.0/6.8

对照表2、表3可以发现,随着压力的降低,甲苯/乙醇二元共沸物中甲苯的质量分数由33.6%上升到41.2%,体现了共沸组成随压力的变化规律。

### 2.3 时间对废液减压间歇精馏过程的影响

实验在最优操作压力30.4 kPa,采出段回流比 $R$ 为5的条件下,首先考察了精馏塔塔顶、塔釜温度随时间的变化规律,结果如图4所示。

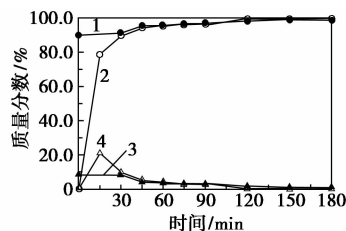


1—塔釜温度;2—塔顶温度

图4 塔顶、塔釜温度随时间变化规律

从图4可以看出,塔釜温度随时间变化平缓,15 min前维持在76°C,30 min之后保持在79°C;塔顶温度在30 min前变化同样平缓,在30~120 min缓慢地由28°C上升到43°C,在120 min后变化趋于平缓。

然后考察了精馏塔塔顶、塔釜组成随时间的变化规律,结果如图5所示。



1—塔釜甲苯;2—塔顶甲苯;3—塔釜乙醇;4—塔顶乙醇

图5 塔顶、塔釜组成随时间变化规律

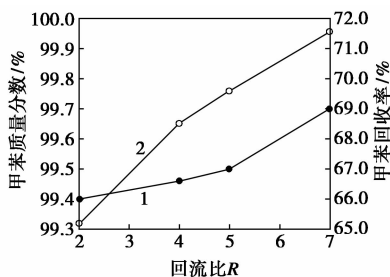
从图5可以看出,塔釜、塔顶采出液组成在120 min之前变化剧烈。其中,塔顶采出液中乙醇质量分数在整个过程中呈现出先上升后下降的趋势,并在15 min时出现峰值21.17%,远高于典型废液组成中的8.18%,这是因为(如表3所示),甲苯/乙醇/水三元共沸物或甲苯/乙醇二元共沸物组成中乙醇的质量分数均高于8.18%,从而表明此阶段塔顶采出液为甲苯/乙醇/水三元共沸物或甲苯/乙醇二元共沸物。塔釜、塔顶采出液组成在120 min之后趋于稳定且主要为甲苯。150 min后塔顶馏出物中甲苯的质量分数超过99.5%,高于塔釜的98.9%,这是因为是塔釜中存在着约1%的高沸点杂质。

对照图 4、图 5 还可以看出,塔顶温度的变化和塔顶馏出物组成的变化存在时间上的相关性,这是因为上升蒸气组成(馏出物组成)的不同导致其露点温度(塔顶温度)的不同。因此,可以通过观察塔顶温度的变化,间接判断塔顶组成的变化,便于实际的操作控制。

综合时间对塔顶、塔釜温度和组成的影响,本实验中 120 min 之前可视为前馏分段,120 min 之后可视为产品段。

## 2.4 回流比对废液减压间歇精馏过程的影响

回流比是影响精馏塔分离效果的主要因素。通常,随着回流比的增加,分离效率提高,但同时蒸发量与冷凝量增加,能量消耗也相应增大。实验采用 ChemCAD 软件,运用简捷精馏模型模拟了精馏过程,简捷精馏模拟结果中最佳回流比  $R_1 = 4.26$ 。为此,本实验将  $R = 2$  作为低回流比, $R = 4$  和  $R = 5$  作为  $R_1$  的近似回流比, $R = 7$  作为高回流比,即在操作压力为 30.4 kPa 的条件下,考察  $R = 2$ 、 $R = 4$ 、 $R = 5$  和  $R = 7$  等不同回流比对典型废液减压间歇精馏过程的影响,实验结果如图 6 所示。



1—甲苯质量分数;2—甲苯回收率

图 6 回流比  $R$  对甲苯质量分数、回收率的影响

从图 6 中可以看出,随着回流比的增大,产品中甲苯的质量分数和甲苯回收率均呈现出增大的趋势。在回流比  $R = 5$  和  $R = 7$  的条件下,产品中甲苯的质量分数分别为 99.5%、99.7%,均满足产品甲苯质量分数大于 99.5% 的预期回收目标。其中, $R = 7$  条件下甲苯回收率较  $R = 5$  条件下高出 2%,但是如上所述,更大的回流比意味着更大的能量消耗。因此,本回收实验在兼顾产品质量和能耗的前提下,将前馏分段回流比设定为  $R = 5$ ,产品采出段回流比设定为  $R = 7$ ,最终在操作压力为 30.4 kPa 条件下,典型组成的回收产品中甲苯质量分数为 99.7%,单程甲苯回收率为 70.4%。

## 2.5 乙醇/水质量比对减压间歇精馏过程的影响

实验在操作压力为 30.4 kPa,前馏分段回流比

为 5,产品段回流比为 7,模拟废液中甲苯质量分数恒为 90%,乙醇和水质量分数之和恒为 10% 的条件下,考察了 1:9、8:2、3:7、5:5、7:3、8:2 和 9:1 等不同乙醇、水质量分数比对甲苯回收率的影响,实验结果如图 7 所示。

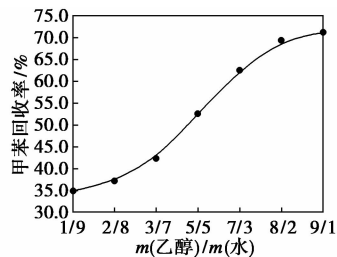


图 7 乙醇/水质量比对甲苯回收率的影响

从图 7 中可以看出,随着  $m(\text{乙醇}):m(\text{水})$  的增加,甲苯回收率总体上呈现出上升的趋势,这主要是因为,如表 3 所示,甲苯与乙醇二元共沸物中甲苯的质量分数(41.2%)远低于甲苯与水二元共沸物中甲苯的质量分数(83.1%)。这意味着相同质量的乙醇和水,乙醇将带走更少质量的甲苯进入前馏分,从而产品的质量更大,甲苯的回收率更高。但  $m(\text{乙醇}):m(\text{水})$  从 8:2 上升到 9:1 时,回收率从 69.3% 增加到 71.2%,仅增加了约 2%。因此,在精馏实际废液前需要采取措施降低废液中水的含量,以增大乙醇/水质量比,提高甲苯回收率,但无需完全除尽水分。

## 3 结论

针对实验室高浓度甲苯废液,采用了减压间歇精馏技术,从甲苯/乙醇/水三元共沸体系中分离回收了甲苯,考察了压力、时间、回流比和废液组成等参数对减压间歇精馏过程的影响。其中,产品中甲苯质量分数随压力的减小而增大,甲苯回收率随压力的减小总体呈下降趋势;塔顶温度的变化能间接反映塔顶组成的变化;随着回流比的增大,产品甲苯质量分数和回收率均增大;甲苯回收率随废液组成中水质量分数的上升而下降,甲苯废液在精馏前需进行分液、干燥等操作,以降低待馏液中水的质量分数,增大甲苯回收率。实验得出了典型组成的甲苯废液的操作条件和回收效果,即操作压力为 30.4 kPa,采出阶段的前 120 min 为前馏分段,回流比  $R$  为 5,120 min 后为产品段,回流比  $R$  为 7,回收产品中甲苯质量分数为 99.7%,单程甲苯回收率为 70.4%,为实验室高浓度甲苯废液的回收提供了切

(下转第 148 页)

反应器中流速约为 1 cm/s。氧化剂为氧气,由高压隔膜压缩机泵入。反应器净化水出管道设置背压阀,控制净化系统内的压力,保证系统的废水预热、反应净化、净化后排水、排盐连续运行。

### 1.2 连续型运行方式中的盐结晶

实验处理某六硝基萘(HNS)废水,含 NaClO 质量分数约 30%。实验开始关闭一切排水口,系统注入清水,升温升压达到设定工作条件(压力 23 MPa, 预热器温度 400℃, 反应器温度 500℃),进水由清水切换为污水,同时开启背压阀排出反应器净化出水。在废水进入反应器运行 10 几分钟后反应器压降明显增加,系统压力波动剧烈,关停系统。检查反应器和预热器:预热器中壁面上未见明显积盐层;反应器中在进水口附近壁面出现盐结晶沉积、结块蓬起,位置示意图 2。经实验分析沉积结块的盐为 NaCl。根据 NaClO 水解反应机理,200~300℃ 之间 NaClO 在净化系统中反应生成 NaCl。

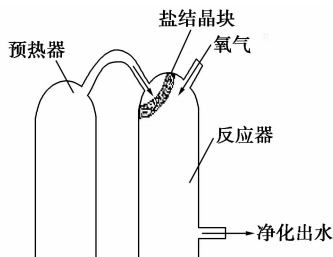


图 2 反应器中盐结块位置示意

### 1.3 间歇式运行方式中的盐结晶

系统改为间歇操作方式运行,即关闭一切排水口,直接注入废水,升温升压到设定工作条件(压力 23 MPa, 预热器温度 400℃, 反应器温度 500℃),满足反应时间后降温,泄压,结束实验。实验数次,未

出现反应器压降增加,系统无堵塞现象。关停设备后检查反应器和预热器:预热器壁面上未见明显积盐层;在反应器进水口附近壁面无盐结块现象,在其上部超临界段壁面上覆有一层较为均匀的 NaCl 结晶盐。

## 2 实验现象机理分析

### 2.1 预热器超临界区无盐沉积分析

NaCl 在超临界水中的溶解度很低<sup>[1-6]</sup>,通常认为在水的亚临界或超临界状态下 NaCl 会因溶解度急剧下降而结晶析出。在本实验中,预热器内温度 400℃,压力 23 MPa,已经处于水的超临界状态,但是预热器壁面上未见明显积盐层,这与通常的认识相矛盾。在亚临界-超临界状态水中未出现 NaCl 结晶现象,国内也有报道,周黎<sup>[5]</sup>发现饱和 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系在 150℃ 之前未发生明显的盐溶解现象,但当温度高于 180℃ 之后,NaCl 晶体开始溶解直至完全消失,进一步升温在 400℃ 附近,无氯化钠晶体析出,流体也未发生临界均一相变现象。周黎认为实验结果表明,氯化钠在超临界水中的溶解度没有发生骤降,与常温比较,其溶解性反有增大的趋势。NaCl 在超临界水中不结晶的现象国外也有报道<sup>[7]</sup>,在 400℃、25 MPa 下质量分数 10% 的 NaCl 水溶液的 Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup> 阴阳离子几乎完全可以从反应器出口流体中回收,反应器没有出现堵塞和压力波动。

有研究者认为是盐水混合改变了盐水体系的临界点<sup>[6]</sup>,因此在水的临界点附近,因未达盐水混合物的临界点,所以盐未结晶析出。

根据经典结晶动力学理论<sup>[8]</sup>,溶液可能存在 3 种状态,稳定态、介稳态和不稳定态。在稳定态浓度等

507-512.

- [4] Wu H J, Wang L D, Zhang J Q, et al. Catalytic oxidation of benzene, toluene and *p*-xylene over colloidal gold supported on zinc oxide catalyst[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(10): 859-865.
- [5] 王文文, 李爱民, 吴伟, 等. 甲苯在两相厌氧系统中降解及其抑制作用[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2755-2758.
- [6] 张锦威. 甲醇-甲苯二元共沸物的分离研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [7] 陈义洋, 冯惠生, 李文秀, 等. 减压间歇萃取精馏分离乙酸酯-乙醇过程模拟[J]. 化工进展, 2009, 2(3): 393-395.
- [8] 张志刚, 贾庆波, 李文秀, 等. 减压间歇萃取精馏分离乙酸酯和乙醇[J]. 化学工程, 2010, 38(12): 5-7.
- [9] 黄洪, 李小莹, 梅慈云. 三元恒沸精馏生产无水乙醇工艺研究及其共轭环的应用[J]. 化学工程, 2006, 34(8): 71-74.
- [10] Gomis V, Font A, Saquete M D. Homogeneity of the water + ethanol + toluene azeotrope at 101.3 kPa[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 266(1): 8-13. ■

(上接第 146 页)

实可行的操作条件,为实验室的绿色生产提供了基础的实践经验,也为减压间歇精馏的工业化提供了有益的参考。

### 参考文献

- [1] 李贞玉. 间歇精馏分离废溶剂中二甲苯和醋酸丁酯及相关理论研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [2] Fabiola V H, Vitor J P, Geerlessen, et al. Benzene, toluene and *o*-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes[J]. Adsorption, 2014, 20(4): 577-590.
- [3] Panek, Konieczny. Preparation and applying the membranes with carbon black to pervaporation of toluene from the diluted aqueous solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(3):