

超临界乙醇抽提粗酚的工艺研究

何选明,张杜*,陈诚,易霜,郑辉,林红涛
(武汉科技大学化学工程与技术学院,湖北武汉430081)

摘要:通过超临界乙醇萃取苯酚、邻甲酚、间/对甲酚四元组分,探究温度和压力对超临界萃取效果的影响。对萃取产物进行气相色谱检测分析,通过测定各组分的超临界质量浓度和萃取率,探究粗酚各组分在超临界乙醇中的溶解规律。结果表明,在模拟粗酚实验中,各组分的抽提规律较为接近,均在温度为275℃、压力为14 MPa时,超临界抽提效果最佳,此时,苯酚、邻甲酚和间/对甲酚的萃取率分别为63.72%、63.37%、64.42%。实际粗酚与模拟粗酚各组分萃取率相近,误差均控制在7%以下。所以通过萃取模拟粗酚四元组分以探究实际粗酚的抽提规律的方法是有效可行的。

关键词:煤焦油;粗酚;苯酚;超临界萃取;乙醇

中图分类号:TQ522

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0053-04

Extraction of naphthalene oil constituents by supercritical ethanol

HE Xuan-ming, ZHANG Du*, CHEN Cheng, YI Shuang, ZHENG Hui, LIN Hong-tao

(College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Phenol, *m*-cresol, *o*-cresol and *p*-cresol are extracted by supercritical ethanol. The effect of temperature and pressure on the supercritical extraction effect is studied. The properties of products are analyzed by gas chromatography (GC). The dissolution pattern of crude carboic acid in supercritical ethanol is investigated by measuring the supercritical components concentration and extraction rate. The results show that simulated extraction of crude carboic acid demonstrates the similar extraction rules. The best extraction rate of phenol, *o*-cresol, *m*-cresol and *p*-cresol are 63.72%, 63.37%, 64.42%, respectively, when the temperature is 270℃ and the pressure is 14 MPa. Meanwhile, the errors of the actual and simulated experiment are both less than 7%. It indicates that the simulated extraction rule of practical crude carboic acid through the supercritical fluid extraction is practicable.

Key words: coal tar; crude carboic acid; phenol; supercritical extraction; ethanol

酚类化合物是煤焦油中主要酸性组分,其高附加值组分苯酚、甲酚等在有机合成、医药、农药等行业均有着广泛的应用^[1-2]。苯酚化学性质活泼,是一种非常重要化工有机合成原料,广泛应用于合成纤维、医药、染料等方面。甲酚有邻甲酚、间甲酚、对甲酚3种异构体。从煤焦油中提取粗酚的方法主要有碱洗法、溶剂萃取法、沉淀法、精馏法^[3],而粗酚的精制主要是采用减压连续精馏或减压间歇精馏,但均存在着污染大,能耗高,工艺复杂等缺点。

超临界流体萃取技术作为一种高效、环保、节能的新型分离技术,具有工艺简单,选择性好,产品纯度高等优点^[4]。目前,科研工作者们对超临界抽提固体物质的研究较多^[5-6]。而乙醇作为一种极性物质,对极性物质具有较好的溶解度。笔者以乙醇为溶剂,利用超临界萃取技术对苯酚、邻甲酚、间/对甲酚四元组分进行抽提实验,探究温度和压力对超临界萃取效果的影响,并对萃取产物进行紫外-可见分光光度和气相色谱检测分析。

1 实验部分

1.1 试剂及主要设备仪器

试剂:苯酚(AR,纯度为99%);邻甲酚(CP,纯度为98%);间/对甲酚(CP,纯度为98%);无水乙醇(AR)。

实验设备:CQF型反应釜(容积为0.1 L,设计温度为350℃,最高工作温度为300℃,设计压力为21.5 MPa,最高工作压力为20 MPa,电加热功率为0.6 kW,搅拌扭矩为0.6 N·m,搅拌速度为50~1 000 r/min);FDK-高压釜控制器,大连精艺反应釜有限公司生产;AL204型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司生产;HP 6890 Plus型气相色谱分析仪,美国安捷伦公司生产。

1.2 实验方法

利用乙醇易气化的特性,采用恒容升温法对粗酚的主要组分(苯酚、邻甲酚及间/对甲酚)进行超临界乙醇抽提。通过调节乙醇的体积来控制压力,

收稿日期:2015-01-05

作者简介:何选明(1954-),男,硕士,教授、博士生导师,研究方向为煤的清洁高效转化、化工过程优化与设计、绿色化工,xmingh999@126.com;张杜(1990-),男,硕士生,主要研究方向为煤炭综合利用与绿色煤化工,通讯联系人,466051720@qq.com。

调节温度使乙醇达到超临界条件。实验中设定的乙醇加入量为 60、65、70、75 mL, 设定的萃取温度为 265、270℃ 和 275℃, 设定反应物比例为苯酚 0.009 638 g/(mL 乙醇), 邻甲酚 0.002 650 g/(mL 乙醇), 间/对甲酚 0.007 712 g/(mL 乙醇) (其中间/对甲酚质量比为 6:4)。每组实验结束后, 待设备自然冷却至室温, 对萃取后的产物进行气相色谱 (GC) 检测与分析, 利用 GC 标准曲线计算得到不同条件下超临界抽提产物的浓度及萃取率, 以反映超临界萃取分离的效果, 具体流程如图 1 所示。

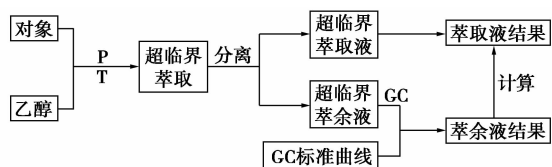


图 1 实验流程

1.3 实验结果表征

采用美国安捷伦公司生产的 HP 6890 Plus 型气相色谱仪, 分析柱: Agilent 19091S-433 HP-5MS 型毛细管柱, 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm; 柱温: 300℃; 进样口温度: 180℃; FID 检测器温度: 300℃; 进样量: 1 μL; 载气 N₂ 流速: 1.2 mL/min。升温程序: 初始温度设定为 160℃, 停留时间 1 min; 由 160℃ 加热到 180℃, 升温速率为 10℃/min, 停留时间 1 min; 由 180℃ 加热到 230℃, 升温速率仍为 2℃/min, 停留时间变为 1 min。每组样品检测用时 30 min。

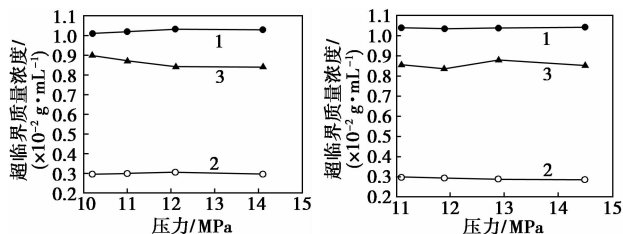
2 结果与讨论

2.1 各组分的超临界质量浓度分析

超临界乙醇中各组分质量浓度随压力的变化如图 2 所示。由图 2 可看出, 各组分的超临界质量浓度变化不大, 质量浓度变化曲线趋于平行于水平轴, 且各组分的质量浓度均在一个非常小的浓度范围内变化。故在这一条件范围内, 温度和压力对各组分的超临界质量浓度基本无影响。在不同温度和压力下, 苯酚的超临界质量浓度均维持在 0.010 2 g/mL 左右, 超过苯酚初始质量浓度的 105%; 邻甲酚的超临界质量浓度均维持在 0.002 9 g/mL 左右, 超过邻甲酚初始质量浓度的 109%; 间/对甲酚的超临界质量浓度均维持在 0.008 5 g/mL 左右, 超过初始质量浓度的 110%。

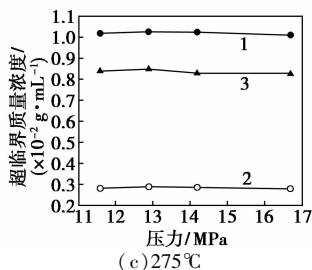
影响各组分在超临界乙醇中的质量浓度主要有以下几个方面: 从压力方面分析, 当温度 (265 ~ 275℃) 一定时, 压力增大, 超临界乙醇密度增大, 有

利于各组分的溶解; 然而, 恒容状态下扩散空间没有增大, 导致扩散系数随溶剂密度及黏度的增大而降低, 从而阻碍了各组分的溶解。从温度方面分析, 当压力一定时, 温度升高引起扩散系数的不断增加, 有利于各组分的溶解。另外, 乙醇是一种缔合型的极性溶剂, 分子间存在着较强的氢键作用, 而溶质苯酚也存在着氢键作用, 这致使溶剂与溶剂、溶质与溶剂之间均存在着较强的氢键作用。而温度增大时, 氢键的稳定性不断减弱^[7], 一方面, 增大溶剂的扩散系数, 有利于苯酚的溶解; 另一方面, 减弱了溶质与溶剂间的作用力, 阻碍了苯酚的溶解。而相比于温度的作用, 压力升高使分子间的氢键作用增强, 其对苯酚质量浓度的影响与温度的升高表现的刚好相反。综合以上几个因素, 在温度为 265 ~ 270℃, 乙醇加入量为 60 ~ 75 mL 时, 压力和温度对各组分的超临界质量浓度的影响不大。



(a) 265℃

(b) 270℃



(c) 275℃

1—苯酚在萃取液中的浓度; 2—邻甲酚在萃取液中的浓度;
3—间/对甲酚在萃取液中的浓度

图 2 不同温度下的压力对各组分超临界质量浓度的影响

2.2 各组分萃取率变化规律分析

在溶剂一定的情况下, 温度和压力是影响超临界萃取效果的 2 个关键因素。通过对粗酚 4 种主要成分的超临界萃取结果分析, 得出各组分的超临界萃取规律, 探究实际粗酚超临界萃取的实验条件。

2.2.1 压力对各组分萃取率的影响

由图 3(a) 可知, 在萃取温度为 265℃ 时, 苯酚、邻甲酚、间/对甲酚 4 种物质的萃取率均随压力的增大逐渐增大, 且当压力超过 12 MPa 后, 萃取率变化出现趋于平缓的趋势, 在 14 MPa 左右时萃取率达到

最大,苯酚的萃取率为60.55%,邻甲酚的萃取率为62.26%,间/对甲酚的萃取率为61.52%。

由图3(b)可知,在温度为270℃时,随压力的增大,各组分的萃取率呈增大趋势,且在11~13 MPa时,萃取率增幅较大。当压力大于13 MPa时,萃取率随压力的变化趋于平缓,且在14 MPa左右达到一个较高的值。

由图3(c)可知,在温度为275℃时,随着压力的增大,各组分的萃取率逐渐增大,当压力超过14 MPa后压力呈减小的趋势。压力在14 MPa附近,萃取率达到最大值,苯酚的萃取率为63.72%,邻甲酚的萃取率为63.37%,间/对甲酚的萃取率为64.42%。

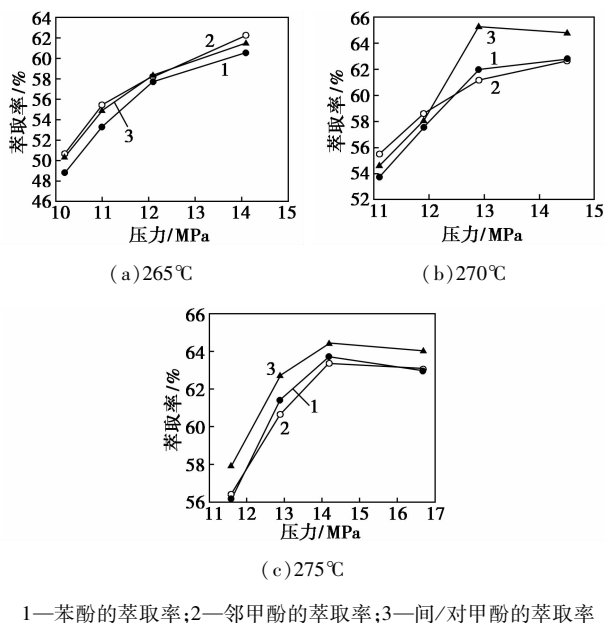


图3 不同萃取温度下压力对各组分萃取率的影响

出现上述变化的原因可从分子角度进行分析:一方面,因为超临界流体的萃取能力与其密度成正比,因此加压升高,超临界乙醇的密度必然会增大,能促进超临界流体对溶质的萃取,各组分的萃取率就会随着压力的升高而急剧增大;另一方面,在一定温度下,超临界流体的扩散系数与其所受的压力成反比关系,加压后流体的扩散系数自然会减小,这在一定程度上降低了超临界流体的萃取能力,所以在压力升高到一定程度后,各组分的萃取率增幅反而会减缓。所以,当压力超过14 MPa后,扩散系数减小起主导作用,继续加压反而会使各组分萃取率出现减小的趋势,同时会增加设备负担,因此,选择14 MPa为超临界乙醇萃取各组分的最佳萃取压力。

2.2.2 温度的影响

温度是影响超临界萃取效果的另一重要因素。不同体容比下温度对各组分萃取率的影响如图4所示。

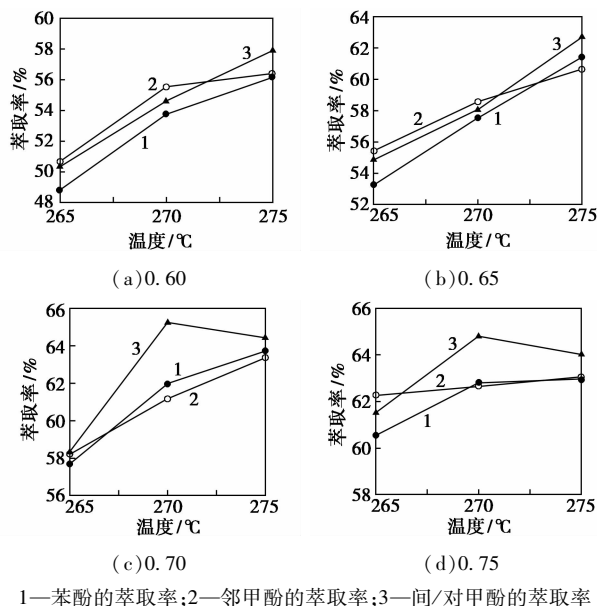


图4 不同体容比下的温度对各组分萃取率的影响

由图4可知,当容积比为0.60~0.65时,萃取率随温度增大而升高;容积比为0.70~0.75时,各组分的萃取率随温度的升高先急剧增大,当温度超过270℃后,各组分的萃取率变化逐渐趋于平缓,有的甚至出现减小的趋势。萃取温度由265℃升至270℃时,各组分萃取率增大幅度分别为1.24%、0.39%、3.27%;而温度由270℃升至275℃时,各组分萃取率增幅分别为0.18%、0.39%、-0.77%。出现这一变化的原因主要在于压力和温度的影响。首先,容积比一定时,温度的升高使压力也随之升高,压力在一定程度上对各组分的萃取效果造成了一定的影响;其次,温度的升高改变了超临界乙醇的密度、扩散系数等性质,从而影响超临界乙醇对各组分的萃取。

综合压力和温度对各组分萃取率的影响,超临界乙醇萃取模拟粗酚的最佳萃取条件范围为:萃取温度为270~275℃,萃取压力为14 MPa。而根据高压釜的体容比和压力的关系可知,温度为275℃,压力为14 MPa时,此时乙醇加入量为70 mL;而温度为270℃,压力为14 MPa时,乙醇的加入量在70~75 mL之间。比较这2个条件下萃取率的大小可知,当温度为275℃,乙醇加入量为70 mL时,各组分的萃取率最大。因此,超临界乙醇萃取模拟粗酚

最佳条件为:温度为 275℃,乙醇加入量为 70 mL。

2.3 超临界乙醇萃取商品粗酚的效果分析

根据模拟粗酚四元组分的超临界萃取规律,以实际粗酚为研究对象,对其进行超临界萃取实验,实验中取 2~3 组样进行对比实验,以减小实验误差。超临界乙醇萃取实际粗酚的实验条件根据模拟粗酚的实验结果确定为:萃取温度为 275℃,萃取压力为 14 MPa。由于萃取压力根据乙醇加入量来确定,通过多次预实验可知,粗酚加入量为 5 mL 时,当乙醇的加入量为 65 mL 时,萃取压力刚好达到 14 MPa。

实验过程中萃取液难以收集,故实验只对萃余液进行气相色谱检测分析,根据检测数据,并结合四元组分的气相色谱标准曲线方程,计算得出实际粗酚中各组分的超临界质量浓度和萃取率。通过比较初始质量浓度和超临界质量浓度、粗酚的萃取率,分析实验的萃取效果和验证实验的准确性,各组分的初始质量浓度和超临界质量浓度的对比如表 1 所示。

表 1 实际粗酚中各组分的初始浓度和超临界质量浓度

	初始质量浓度/ ($10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	超临界质量浓度/ ($10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	提高比例/ %
苯酚	3.5913	3.8212	6.40
邻甲酚	2.3481	2.5820	9.96
间/对甲酚	2.4829	2.8466	14.65

由表 1 可知,超临界乙醇萃取实际粗酚后,萃取液中各组分的质量浓度均大于其初始质量浓度。其中,苯酚的超临界质量浓度提高了 6.4%;邻甲酚的超临界质量浓度提高了 9.96%;间/对甲酚的超临界质量浓度提高的比例最大,为 14.65%。因此,苯酚、邻甲酚、间/对甲酚在萃取液中得到了富集,这充分说明了超临界乙醇萃取粗酚四元组分的效果较好,也反映了超临界萃取技术的优越性。

模拟粗酚与实际粗酚的超临界乙醇抽提效果的比较如表 2 所示。

表 2 模拟粗酚与实际粗酚的超临界乙醇萃取结果的对比

	萃取率/%		误差/%
	模拟粗酚	实际粗酚	
苯酚	63.72	63.84	0.19
邻甲酚	63.37	65.98	4.12
间/对甲酚	64.42	68.79	6.78

由表 2 可知,超临界乙醇对实际粗酚同样有明显的萃取效果,且实际粗酚中各组分的超临界萃取率的误差均控制在 7% 以下。而前人所做实验中,

吡啶的误差为 17.71%,芴的萃取误差达 23.63%。相比较而言,本实验中粗酚中各组分实际萃取率误差较小,这说明了运用定比的方法模拟实际粗酚以替代实际粗酚进行超临界萃取实验是可行的。同时,可以为超临界乙醇萃取实际粗酚的溶剂、萃取温度和压力等条件的选择提供理论支持。然而,想要提纯粗酚中的某一化合物,通过单一的超临界乙醇萃取方法很难实现,还需要结合其他分离方法。

3 结语

(1)在萃取温度为 275℃,萃取压力为 14 MPa 时,相比于初始质量浓度,粗酚中各组分的超临界质量浓度均有所提高。其中,苯酚的超临界质量浓度提高了 6.4%;邻甲酚的超临界质量浓度提高了 9.96%;间/对甲酚的超临界质量浓度提高的比例最大,为 14.65%。

(2)在萃取温度为 275℃,萃取压力为 14 MPa 时,实际粗酚中各组分的萃取率达到一个较高值,苯酚、邻甲酚和间/对甲酚的萃取率分别为 63.84%、65.98%、68.79%。且实际粗酚中各组分的萃取率与模拟粗酚相比,误差都较小,均低于 7%,这充分说明了通过研究模拟粗酚来探究实际粗酚的萃取规律是可行的。

(3)超临界流体萃取技术在环保、能耗、经济等方面较传统的加工方法更具有优势。同时,此技术在一定程度上为粗酚的绿色加工分离提供指导作用。

参考文献

- [1] Marjorie R Rover, Robert C Brown. Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin-Ciocalteu method [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 366-371.
- [2] Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater A V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 8 (12): 2092-2116.
- [3] 孙琪娟, 马晓迅, 孙长顺, 等. 陕北中低温煤焦油中酚类化合物的提取与分离研究 [J]. 应用化工, 2013, 42 (4): 713-716.
- [4] 丁一慧, 陈航, 王东飞. 高温煤焦油的超临界萃取分离研究 [J]. 燃料化学学报, 2010, 38 (2): 140-143.
- [5] Perez E, Cabanas A. Cosolvent effect of methanol and acetic acid on dibenzofuran solubility in supercritical carbon dioxide [J]. J of Chem Eng Data, 2008, 53: 2649-2653.
- [6] 何选明, 张连斌, 彭宏杰, 等. 超临界乙醇抽提洗油组分的工艺研究 [J]. 煤炭转化, 2012, 35 (1): 57-60.
- [7] 楚彩云. 高压和超临界乙醇中无限稀释扩散系数的测定与关联 [D]. 天津: 天津大学, 2004. ■