

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

顾正桂, 林军, 苏复, 王琼

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

摘要: 设计了 DEM 和乙醇水溶液萃取分离工艺, 以多元醇和水为萃取溶剂, 采用对三角矩阵法对该过程进行了模拟计算及萃取实验. 实验结果表明, 在板数 $N=35$ 、原料与两种溶剂进料比为 1:1:1 时, 萃取分离后, 塔顶 DEM 含量达 99.6% 以上, 收率达 99.0% 以上. 塔底所含溶剂和乙醇水溶液经再生塔处理后, 可得到 95% 乙醇, 其他馏分可循环使用. 本研究为进一步中试提供了依据.

关键词: 复合萃取; 二乙氧基甲烷; 乙醇; 水; 模拟及实验

中图分类号: TQ028.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)03-0392-04

1 前言

二乙氧基甲烷(Diethonmethane, DEM)在工业中应用广泛, 不仅可作为有机合成中的溶剂^[1], 还可作为有机反应的试剂^[2,3]. DEM 的合成方法主要有二氯甲烷法、二甲亚砷法、氯化钙法、酸催化法、一氧化碳异相催化及氯霉素副产品法等^[4]. 在上述方法中, 二氯甲烷法、二甲亚砷法及一氧化碳异相催化均因催化剂对酸和一氧化碳不稳定或得率低而受到限制; 氯化钙法因反应时间长, 后处理困难, 亦不利于工业化生产. 目前普遍采用氯霉素副产品法和酸催化法. 氯霉素副产品法因产量有限, 不利于规模化发展; 酸催化法操作简单, 反应时间短, 是制备 DEM 的较理想方法. 但采用苯磺酸作催化剂, 生产的 DEM 和乙醇水溶液分离较难. 目前 DEM 与乙醇水溶液的分离均采用精密精馏法, 由于 DEM 的沸点与乙醇水溶液的共沸点接近, 很难得到 99% 以上的 DEM. 顾正桂等^[5,6]曾采用液液萃取法进行研究, 得到 99% 以上的 DEM, 但分离过程较复杂, 所采用溶剂(甘油)粘度大, 给工业化带来困难. 本工作以乙二醇和水为萃取剂, 采用复合萃取精馏法进行分离, 不仅可将 DEM 纯度提高到 99.5% 以上, 而且工艺比较简单, 溶剂的粘度小, 便于工业化. 采用复合萃取法分离 DEM、乙醇和水体系未见报道. 以 Wilson 方程为模型, 对萃取分离过程进行了模拟计算, 并与实验结果进行了对比, 研究结果为进一步实验提供了依据.

2 模拟设计及萃取实验

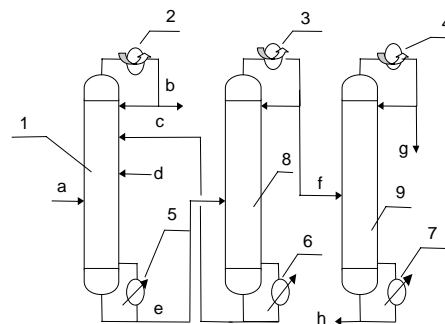
2.1 设计萃取模拟过程

DEM-乙醇-水体系的萃取精馏分离计算的目的是在不同的设计参数下分析从 45% DEM 的乙醇水溶液中

提取 99.6% 以上 DEM 的操作条件, 考察各种因素对分离过程的影响, 为进一步小塔实验提供必要的数据. 设计了图 1 所示的萃取分离工艺, 萃取塔计算框图详见文献[7], 在计算过程中需作如下假设: (1) 在计算中, 气液两相假设为恒分子流, 原料为饱和蒸汽进料; (2) 本程序计入逐级压力变化, 每层实际压降近似值取 400 N/m^2 ; (3) 子程序 TRIDA 用于求解各级的液相组成 x_{ij} 时, 求出的 x_{ij} 为负值时均置为 0.

2.2 萃取条件

如图 1 所示, 连续反应精馏后馏分 a(45% DEM, 50% 乙醇, 5% 水)进入复合萃取塔, 控制塔顶温度, 塔顶得到 99.6% 以上的 DEM, 萃取剂 S1(水)和 S2(乙二醇)分别在原料上方 $Ns1, Ns2$ 位置进料. 复合萃取塔釜混合液经再生塔处理, 再生塔顶馏出液经回收塔处理可得馏分 g, 馏分 h 送至馏分 d, 再生塔底处理后溶剂送至馏分 c 循环使用.



1. Composite extraction tower 2, 3, 4. Condenser 5, 6, 7. Reboiler
8. Regenerative tower 9. Recovery tower a-h. Cut fractions

图 1 复合萃取工艺流程

Fig.1 Technological chart of composite extraction for DEM-ethanol-water system

收稿日期: 2005-07-04, 修回日期: 2005-09-09

基金项目: 南京市重点科技基金资助项目(编号: 200405017)

作者简介: 顾正桂(1962-), 男, 江苏省滨海县人, 博士, 教授, 从事合成及分离研究, Tel: 025-83598233, E-mail: guzhenggui@njnu.edu.cn.

2.2.1 仪器与方法

实验在常压下进行^[8], 塔内径为 22 mm, 塔内填料高度为 1000 mm, 内装 $\phi 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ θ 型不锈钢填料, 经用标准体系测定^[7], 该填料等板高度 HETP=27 mm, 塔效率为 53%。塔釜用电热套加热, 塔顶产品出料及原料、溶剂、进料均用玻璃转子流量计计量, 塔顶回流用电磁棒调节, 塔釜用真空泵抽出, 塔底流出液返至溶剂再生塔, 溶剂经脱 DEM、脱醇、脱水后循环使用, 再生塔处理后循环使用。

2.2.2 实验分析条件

所用仪器有 SP6800 型气相色谱仪、色谱工作站、恒流泵等, 其中气相色谱仪使用热导池检测器, 采用固定液填充柱, 载气采用氢气。操作条件如下: 桥电流 120 mA, 汽化温度 210 °C, 检测温度 130 °C, 柱温 120 °C。实

验所用试剂物性数据见文献[9]。

3 实验及模拟结果

分别采用不同溶剂比(均为容量比)、回流比复合萃取精馏分离 DEM-乙醇-水体系, 探讨了溶剂比、回流比及理论板数对塔顶 DEM 纯度的影响。

3.1 回流比对分离效果的影响

控制原料、萃取剂 S1 和 S2 三种物料流量比(即溶剂比)为 1:1:1, 当回流比 R 为 3~7 时, DEM 含量变化趋势如图 2 所示。由图可知, 溶剂比为 1:1:1 时, 随着回流比的增大, 塔顶 DEM 含量逐渐增加。当回流比为 4 时, DEM 含量达到 99.61%, 塔底 DEM 含量基本保持不变。实验和计算值最大相对误差仅为 1.1%。

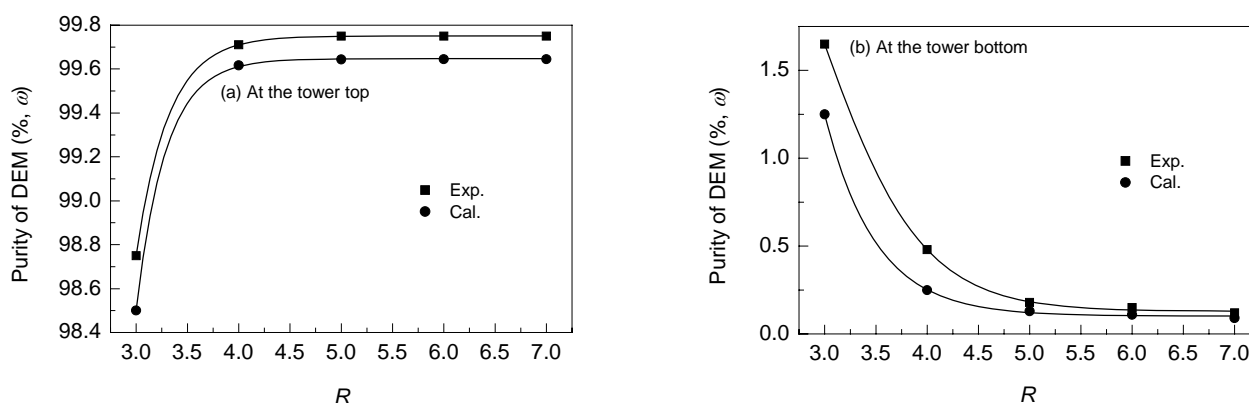


图 2 溶剂比为 1:1:1 时塔顶和塔底 DEM 含量随回流比的变化

Fig.2 Variation curves of DEM purity with reflux ratio R at the tower top and bottom

3.2 溶剂 S1 和溶剂 S2 进料量对分离效果的影响

保持原料流速不变, 在回流比 $R=4$ 时, 改变萃取剂 S1 加入量, 加入量对塔顶、塔底 DEM 含量的影响如图 3 所示。由图可以看出, 随着萃取剂 S1 比例的增大, 塔顶 DEM 含量增加, 当溶剂比为 1:1:1 时, 塔顶 DEM 含量达到 99.61% 以上, 塔底 DEM 含量亦基本不变, 故选择溶剂比为 1:1:1 已达到分离的效果。保持原料流速不变, 在回流比 $R=4$ 时, 随着萃取剂 S2 量的增加, 塔顶、塔底 DEM 含量的变化趋势与溶剂 S1 类似, 当溶剂比为 1:1:1 时, 塔顶 DEM 含量达到 99.61% 以上, 塔底 DEM 含量基本不变, 故溶剂比为 1:1:1 已达到分离的效果。

3.3 理论板数及进料位置对 DEM 含量的影响

萃取溶剂是分离过程的关键, 但分离装置的理论板数亦是影响分离过程的重要因素。在溶剂比为 1:1:1、回流比 $R=4$, 原料进料位置 $N_f=29$, $N_{s1}=4$, $N_{s2}=18$ 块的条

件下, 理论板数 N 对分离过程的影响如图 4(a)所示。当 $N=35$ 时, DEM 含量达到 99.6% 以上。保持其他条件不变, 考察原料进料位置 N_f 的影响, 如图 4(b)所示。当 $N_f=29$ 块时, DEM 的含量 x_d 达到 99.6% 以上, 得率 η 达到 99%。采用类似方法考察溶剂进料位置的影响, 结果表明, $N_{s1}=4$, $N_{s2}=18$ 块分离效果较好。根据分离计算得到的 N , N_f , N_{s1} , N_{s2} 数值, 结合塔效率, 塔的实际板数应为 65 以上。图 4(a)中同时表示实际板数对分离过程的影响, 当 $N=65$ 时, DEM 的含量达到 99.6% 以上。

3.4 优化条件下分离结果

通过对回流比、溶剂进料比及进料位置的研究, 当 $R=4$ 、容积比为 1:1:1、进料位置为 $N_f=29$, $N_{s1}=4$, $N_{s2}=18$ 块的条件下, 塔顶 DEM 的含量可达到 99.6% 以上。经正交实验优化, 分离过程中各塔温度、回流比、进料位置及塔板数取表 1 中数值, 可得到表 2 所示结果。

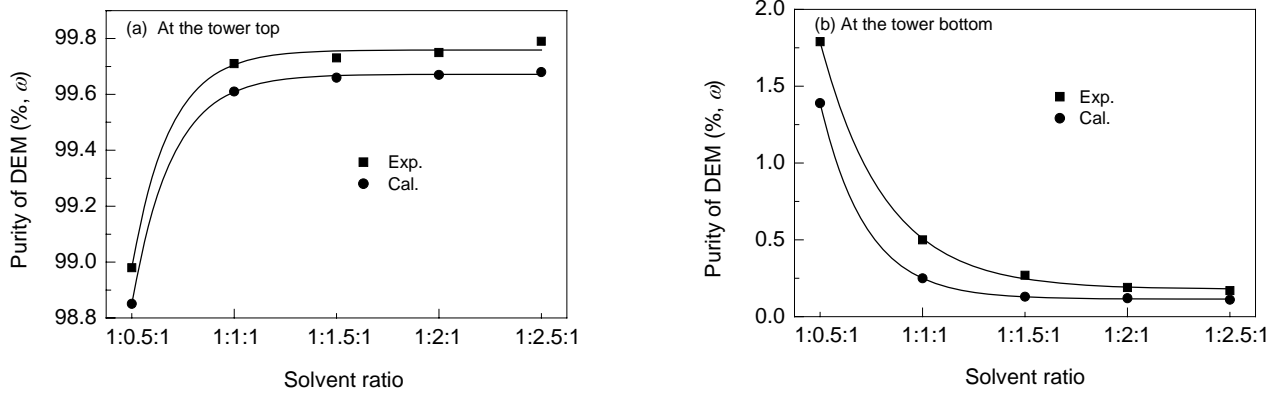


图3 $R=4$ 时塔顶和塔底 DEM 含量随溶剂(1)的变化

Fig.3 Variation curves of DEM purity with water quantity at the tower top and bottom under reflux ratio at 4

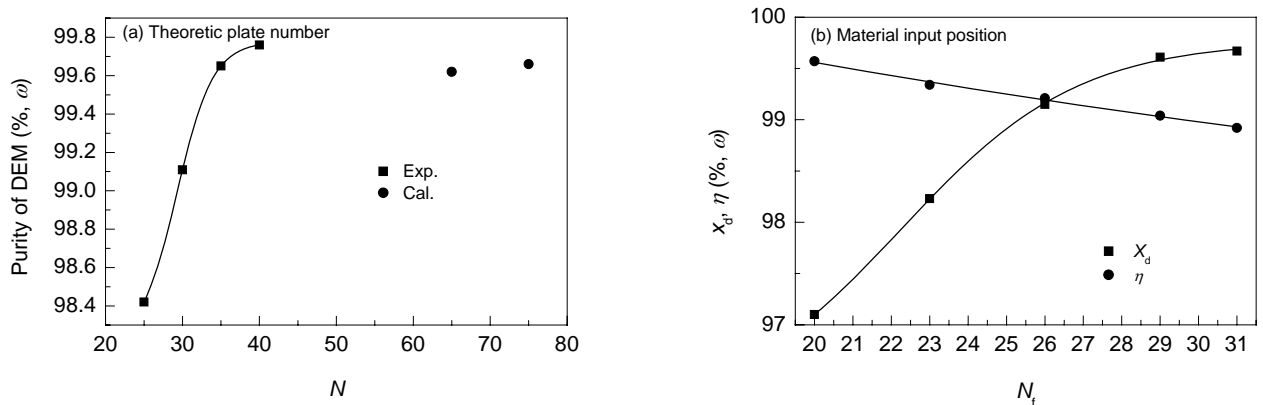


图4 塔板数和原料进料位置对分离过程的影响

Fig.4 Effects of the theoretic plate number N and material input position N_f on the separation process

表1 分离过程工艺条件

Table 1 Technological conditions of separation process

	Composite extraction tower	Regenerative tower	Recovery tower
Top temperature (°C)	88.5~89.5	78~101	78.3~78.6
Bottom temperature (°C)	98~112	~183	99~101
Reflux ratio, R	3~4	1~3	3~4
Plate number, N	35	27	31
Material input position, N_f	29	13	16
Solvent 1 input position, $Ns1$	4	-	-
Solvent 2 input position, $Ns2$	18	-	-

表2 萃取过程分离结果

Table 2 Results of extractive separation process

Cut fraction	Flow rate (kg/h)	Component (% , ω)			
		DEM	Ethanol	Water	Ethylene glycol
a	2.500	45.03	49.83	5.14	0.00
b	1.119	99.61	0.27	0.12	0.00
c	3.000	0.00	0.00	0.00	100.00
d	3.000	0.00	0.00	100.00	0.00
e	7.370	0.15	16.86	42.28	40.71
f	4.370	0.25	28.43	71.32	0.00
g	1.287	0.85	95.05	4.10	0.00

4 结论

以 Wilson 方程为模型能较好地模拟 DEM、乙醇和水复合萃取精馏分离结果；以水和乙二醇为萃取剂，采

用复合萃取法分离 DEM、乙醇和水溶液，当溶剂比为 1:1:1、回流比 $R=4$ 时，原料液经复合萃取后，一次萃取可得到 99.6% 以上的 DEM，得率可达到 99% 以上，同时得到 95% 以上乙醇，模拟和实验结果最大相对误差 \leq

1.1%. 工艺过程简单, 适宜进一步放大实验研究.

参考文献:

- [1] 章思规. 精细有机化学品技术手册(上) [M]. 北京: 科学出版社, 1991. 67-69.
- [2] Mukoyama M, Yorozu K, Takai T, et al. Method for Preparation of Epoxy and Alpha-hydroxy Carbonyl Compounds from Olefins [P]. JP Pat.: 06 166 651, 1994-06-11.
- [3] Jones R V H, Bloomer J M. Process for the Preparation of Aryl and Aralkyl Magnesium Halides [P]. US Pat.: 9 302 086, 1993-02-06.
- [4] Nam S R, Brian D C, Edward E M, et al. Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalytic Flow Reactor [J]. Fuel Process. Technol., 2003, 1: 27-31.
- [5] 顾正桂, 毛梅芳, 林军, 等. 二乙氧基甲烷与乙醇水溶液的液液萃取模拟计算 [J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(1): 40-44.
- [6] 顾正桂, 职慧珍, 毛梅芳, 等. 乙醇水溶液与二乙氧基甲烷的萃取分离 [J]. 化学研究与应用, 2003, 15(4): 550-554.
- [7] 顾正桂, 章高健. 乙醇浓缩和回收的萃取精馏工艺 [J]. 化学工程, 1995, 23(5): 66-69.
- [8] 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 [P]. CN Pat.: 10040233.5, 2005-05-20.
- [9] 卢焕章, 毕兰云, 伍章平, 等. 石油化工基础数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. 490-520.

Simulation and Extraction Experiment Study of DEM Condensation and Ethanol Recovery with Composite Extraction Tower

GU Zheng-gui, LIN Jun, SU Fu, WANG Qiong

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210097, China)

Abstract: In this work the technological process of extractive separation with composite extraction tower was designed for the DEM-ethanol-water system. Ethylene glycol and water were selected as solvents of extraction separation, the separation results of extraction were simulated by triangle matrix, and at the same time tested. The results show that the purity of DEM at the top of extraction tower reaches 99.61%, the conversion rate of DEM reaches 99%, when the tower plate number is 35, and the ratio of water, ethanol and DEM in the solution is 1:1:1, the aqueous solution containing solvent and ethanol is treated by regenerative tower, 95% ethanol is obtained at the tower bottom, other materials can be used by cycling. The results can be provided as basis for further pilot test.

Key words: composite extraction; DEM; ethanol; water; simulation