

萃取精馏制取高纯度正己烷的生产工艺

梁铭浩 广州赫尔普化工有限公司

【摘要】对萃取精馏生产工艺在抽余油分离装置（正己烷含量约为60%）中分离高纯度正己烷生产工艺进行分析。在测定气液相平衡的基础上，回归热力学方程的二元交互作用参数，通过工程模拟软件进行了模拟计算，最后以抽提溶剂油（正己烷含量约为60%）作为原料，进行了萃取精馏过程的工艺模拟计算，根据工艺计算结果，进行了精馏塔的水力学试验和核算，设计出生产高纯度正己烷的工业化装置，并确保了精馏塔的分离效果达到要求。该设计采用了高效规整填料与新型塔内件，使整塔压降控制在合理范围内，并且保证了液体分布的均匀程度，使装置产出纯度 $\geq 97\%$ 以上的高纯度正己烷产品。

【关键词】正己烷；甲基环戊烷；萃取剂；萃取精馏

【DOI】10.12316/j.issn.1674-0831.2022.18.025

正己烷是一种有机化合物，分子式为 C_6H_{14} ，在常温常压下为无色透明，微带异味的液体，能溶解各种烃、卤代烃化合物，通常用作溶剂和添加剂。高纯度正己烷（ $\geq 97\%$ ）大量用于医药合成反应的稀释剂和高级溶剂，如：用作制备甾族类、激素类和头孢类等无菌药物的助反应溶剂。

正己烷存在于直馏汽油、铂重整抽余油或湿性天然气中，其含量为1%~15%左右。在炼油工业中，重整装置抽余油中含有12%左右的正己烷和1%~2%的甲基环戊烷，由于正己烷的沸点和它的同分异构体甲基环戊烷沸点十分接近，相对挥发度较少，用普通精馏法较难得到高纯度的正己烷。

本文用萃取精馏工艺，以普通己烷溶剂为原料，进行精馏与萃取精馏相结合提取97%正己烷产品。通过选择高沸点芳烃脂N-甲基吡咯烷酮作为萃取溶剂，利用萃取溶剂对原料中甲基环戊烷组分有较强选择性特点，通过精馏和萃取精馏工艺相结合使正己烷与甲基环戊烷彻底分离，从而实现提纯得到高纯度正己烷（ $\geq 97\%$ ）的目的。

萃取精馏是向混合液中加入第三组分（称为萃取剂或溶剂）以改变原组分的挥发度而得以分离。要求萃取剂的沸点较组分的沸点高得多，且不与组分形成恒沸液。萃取精馏常用于分离各组分沸点（挥发度）差别很小的溶液。对于萃取精馏来说，萃取剂常常可以选择出许多种。一般说来，选择萃取剂的主要依据如下：

（1）萃取剂的选择性要大。被分离组分在萃取剂中相对挥发度的大小称为萃取剂的选择性。被分离组分在萃取剂中相对挥发度增大得多，分离就容易，也就是所选择的萃取剂的选择性大。选择性是选择萃取剂的主要依据。因为选择性的大小也就决定了被分离组分中轻重

关键组分分离的难易程度。因此塔板数的多少、回流比的大小（它影响到塔径）也与它有密切的关系。

（2）萃取剂对被分离组分的溶解度要大，这样塔板上的液体才能形成均相，不会分层。

（3）萃取剂的沸点应比被分离组分的沸点高得多，否则萃取剂易从塔顶挥发损失掉。

（4）热稳定性、化学稳定性要好，无毒性，不腐蚀设备。

（5）回收容易，价廉易得。

一、生产工艺说明

生产原料以普通己烷溶剂正己烷（含量60%以上）为原料，正己烷原料中的异己烷组分在脱异己烷塔（T-101）中带压分馏操作，塔顶切除异己烷，塔底得到正己烷和甲基环戊烷等主要组分油料。萃取溶剂与正己烷、甲基环戊烷在萃取精馏塔（T-102）中接触，由于萃取溶剂与甲基环戊烷的作用力更强，在减压分馏工况条件下，正己烷组分富集于气相，从塔顶分馏切出得到98%以上纯度的高纯度正己烷，甲基环戊烷等组分富集于塔底。塔底溶液再进入到萃取溶剂回收塔（T-103）中进行甲基环戊烷与（萃取）溶剂的分离操作，通过减压蒸馏，塔顶分馏得到甲基环戊烷，塔底回收得到高浓度溶剂并循环使用。

二、工艺原理

1. 脱异己烷塔工艺原理

分馏（精馏）是根据被分离的混合物中各组分的相对挥发度不同，使汽液两相经过汽化和冷凝、进行传质、传热最终达到分离目的，分馏（精馏）的过程实际是传质和传热两个过程都同时进行的综合物理过程。

进入脱异己烷塔内进行分馏操作的己烷原料，其

组成主要为2, 2-二甲基丁烷与2, 3-二甲基丁烷（约占0.70%~0.75%）、异己烷（2-甲基戊烷、3-甲基戊烷，约占24%~27%）、正己烷（约占60%~65%）、甲基环戊烷（约占8%~10%）及2, 2-二甲基戊烷等组分（约占0.98%~2.3%）。

脱异己烷塔采用带压分馏工况，塔顶切除原料中主要为2, 2-二甲基丁烷、2, 3-二甲基丁烷、异己烷等馏分，其中异己烷馏分占绝大部分。

2. 抽提蒸馏塔工艺原理

抽提蒸馏塔采用（分馏）蒸馏与萃取精馏相结合的生产工艺。脱异己烷塔底来的油料，主要组分为正己烷、甲基环戊烷及2, 2-二甲基戊烷等。由于正己烷的沸点（68.7℃）和它的同分异构体甲基环戊烷（71.8℃）沸点十分接近，因此选用N-甲基吡咯烷酮作为萃取溶剂，结合精馏工艺法，根据N-甲基吡咯烷酮对甲基环戊烷有较高的选择性，在蒸馏、萃取相结合的工艺条件中将正己烷从溶剂中分离、提纯，在塔顶得到97%以上高纯度正己烷。

抽提蒸馏塔底的富溶剂（即富含甲基环戊烷馏分溶剂）则进入溶剂回收塔中。抽提蒸馏塔采用减压萃取蒸馏工况。

3. 溶剂回收塔工艺原理

溶剂回收塔通过减压蒸馏，将抽提蒸馏塔底送来的富溶剂进行分馏（精馏），塔顶分馏出甲基环戊烷、2, 2-二甲基戊烷等馏分送回环保轻质烷烃产品罐，塔底回收得到的贫溶剂（即高纯度的N-甲基吡咯烷酮萃取溶剂）继续送至抽提蒸馏塔不断循环使用。

三、工艺技术路线图

以普通己烷溶剂为原料，通过精馏与萃取精馏相结合工艺，产出97%纯度的高纯正己烷，工艺技术路线见图1

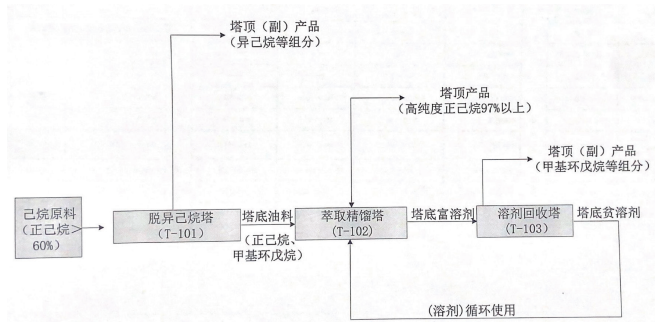


图1 工艺技术路线图

四、原料性质

原料以普通己烷溶剂正己烷（含量60%以上）为原料，主要组分为异己烷、正己烷和甲基环戊烷等，原料

组分见表1。

表1 原料主要组分的组成

分析项目		分析结果
组成	异己烷含量, %	26.15
	正己烷含量, %	62.37
	甲基环戊烷 (C ₆ 后组分) 含量, %	11.48

五、产品质量

在实际生产中通过工艺控制优化调整，调整各塔底温、回流比、压力以及溶剂比等参数，使装置成功产出符合设计要求的产品质量，表2为通过精馏与萃取精馏结合成功产出的纯度≥97%高纯正己烷的产品组成。

表2 产品主要组分的组成

分析项目		分析结果
组成	异己烷含量, %	0.10
	正己烷含量, %	99.57
	甲基环戊烷 (C ₆ 后组分) 含量, %	0.33

六、生产工艺指标

表3中的参数取自实际生产中工艺控制稳定的工况时的生产数据，但是实际操作中各个参数（底温、塔顶压力、塔顶温度等）均有一定的波动，通过不断地工艺优化调整，最终稳定各塔的操作，产出了达到设计要求的产品质量，收率也达到预期。

表3 实际生产中各塔运行参数

序号	项目	指标		
		T-101	T-102	T-103
3	塔顶温度, °C	70.0~75.0	50.0~55.0	60.0~65.0
4	塔底温度, °C	80.0~90.0	35.0~50.0	150.0~160.0
7	塔顶压力, MPa	0~0.15	-0.05~-0.06	-0.05~-0.06

七、溶剂性质

萃取剂选择使用的是N-甲基吡咯烷酮，是一种有机物，化学式为C₅H₉NO，为无色至淡黄色透明液体，稍有氨气味，与水以任何比例混溶，溶于乙醚，丙酮及酯、卤代烃、芳烃等各种有机溶剂，几乎与所有溶剂完全混合。N-甲基吡咯烷酮（萃取剂）具有较高的溶解性和良好的选择性，其溶剂比及回流比较低，可降低单元能耗

及操作费用；萃取溶剂不含水，损耗小，对设备无腐蚀性；产出的正己烷产品收率高，质量好。高纯正己烷生产装置采用N-甲基吡咯烷酮作为萃取剂，利用溶剂对原料中甲基环戊烷组分有较强选择性特点，通过萃取、精馏工艺使正己烷与甲基环戊烷彻底分离，从而实现提纯得到高纯度正己烷的目的。

表4 N-甲基吡咯烷酮溶剂质量指标

项目	指标	备注
外观	无色透明液体(25℃以上)	
纯度, %	≥99.8	
水份, %	≤0.05	
色度, HaZen	≤15	
密度, g/cm ³	1.032~1.035	

八、生产过程出现的问题及解决措施

生产期间，工艺运行正常，设备运行正常，各工艺参数符合生产工艺和设计要求。但生产中也存在着一些问题，出现的主要问题如下：

1. 萃取溶剂回收塔中少量萃取溶剂窜入塔顶回流罐中

采取措施：经过认真分析，造成萃取剂窜入塔顶回流罐主要原因为溶剂回收塔塔底温度控制不稳、塔压力波动大、塔底液面波动、塔底温度过高，通过加强操作人员技术培训、优化工艺参数，加大回流量，降低底温等措施，溶剂回收塔的生产工况稳定后没有再次发生携带萃取剂情况，措施效果明显。

2. 产品纯度未能达到要求

采取措施：由于本装置采用了与以往不同的生产工艺，操作人员还没有深刻了解其操作要领，质量要求主要考虑的是三甲基戊烷要小于2%，则要求产品中异己烷含量不可超2%，控制的关键点在于第一精馏塔脱异己烷塔塔底产品中异己烷含量在0.5%左右，这样才能保证产品中异己烷含量<2%，纯度达到≥97%，这样就需要控制好第一精馏塔的底温，保证塔底油料异己烷含量在0.5%左右进入第二萃取精馏塔进行萃取精馏。

3. 萃取精馏塔及溶剂回收塔底温度波动较大

采取措施：由于萃取精馏塔和溶剂回收塔采用内嵌式重沸器，塔底液面操作与外置式重沸器塔系统略有不同。重沸器内置于塔底上方塔釜隔板内，塔内自上而下的液相物先积聚在塔釜隔板内进行加热，当塔釜隔板内的油品液位达到一定高度时则从塔釜隔板流出到塔底。塔釜隔板没有设置液面监控设备和仪表。所以塔釜隔板内要保持高液位操作，保证重沸器有足够的介质进行热

交换，才能保证塔底温度稳定。

4. 产品收率不高，产量低

采取措施：由于本装置采用了减压萃取精馏的生产工艺，是一种新的生产工艺，操作人员还没有经验了解其操作特点，而减压萃取精馏其中一个重要操作参数是真空度的调节，可在保证产品质量的前提下有效的提高产品的收率。可通过真空度的调节，真空度越大，产品收率就越高，但产品质量要求三甲基戊烷要小于2%，所以根据产品分析情况对真空度进行适当的调整。

九、结论

实践证明，利用精馏与萃取精馏相结合的技术，以60%纯度普通己烷为原料，能够提纯得到97以上纯度的高品质正己烷产品并能保证产品收率。生产装置自投料运行以来，装置生产平稳，装置的加工能力、设备运行状况及产品质量和收率、能耗物耗等技术指标均达到或超过了设计目标，各工艺参数符合设计要求，产品质量合格，产量收率已经达到预期。

参考文献：

- [1] 顾正桂, 司玲, 林军. 抽提甲基环戊烷及精制正己烷的分离研究[J]. 化学工程师, 1998.
- [2] 干爱华, 姜斌等. 新型高效填料塔技术在窄馏分己烷溶剂油分离中的应用[J]. 化工进展, 2002.
- [3] 顾正桂. 正己烷的净化及甲基环戊烷的回收[J]. 南京动力高等专科学校学报, 1995.
- [4] 顾正桂, 司玲, 林军. 甲基环戊烷及正己烷的抽提分离[J]. 南京化工大学学报, 1998.
- [5] 司玲, 林军, 顾正桂, 等. 萃取抽提甲基环戊烷并净化正己烷的研究[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2003.
- [6] 仵爱怀. 加氢精馏制取工业正己烷的分析与研究[J]. 科技创新导报, 2021.
- [7] 刘永铎, 史松, 王凤, 等. 正己烷-乙酸乙酯共沸物萃取精馏工艺模拟研究[J]. 山东化工, 2019.
- [8] 李维虎, 邓瞧, 陈凤, 等. 以环己醇为溶剂连续萃取精馏分离丙酮-正己烷[J]. 科技广场, 2017.
- [9] 曲博. 试析精馏、加氢精制法制取正己烷工艺探讨[J]. 中国石油石化, 2016.

作者简介：梁铭浩（1986—），男，汉族，广东广州人，本科，助理工程师，研究方向：精细化工。