

用动态累积分批精馏法从茨烯 下脚料中提取柠烯

邓淑华, 周立清, 周家华

(广东工业大学化学工程系, 广东 广州 510090)

摘要: 动态累积分批精馏法具有分离效率高的优点, 用于从茨烯下脚料中分离柠烯较之传统分批蒸馏方法, 在填料层高度减少了一半, 分离时间减少了一半的情况下, 效率提高约 7%。

关键词: 动态累积分批精馏; 茨烯; 柠烯

中图分类号: TQ028.13; TQ221.22

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(1999)02-0038

-03

柠烯, 学名为 1-甲基 4-异丙烯基-1-环己烯, 结构式为 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_9-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 分子量为 138.24, 沸程为 175.5~176.5/101.73kPa。在自然界里有“左旋体”和“右旋体”两种形式, 无光学活性的消旋体叫双戊烯, 呈柠檬香, 是柠檬香精的主要成分。天然存在于柠檬、橙子、佛手柑等植物中。由于直接从香料植物中提取量很有限, 而柠烯除可用作香精及合成香料之原料外, 还可以用作溶剂。发掘和开辟柠烯的产源是很有意义的。

分析证实, 用松节油作原料生产松油醇, 或松节油作原料生产樟脑的中间体茨烯, 其下脚料中均含有柠烯, 而这些下脚料过去一般工厂没有考虑回收, 只用作燃料燃烧。本论文介绍采用动态累积分批精馏方法, 从茨烯下脚料中回收柠烯的研究情况。

1 原料性状及预处理

粗原料从化工厂生产樟脑的中间体——茨烯的下脚料采集而来, 性状为棕色、混浊粘稠液体, 而且有不少焦化的树脂物存在, 为防止精馏过程中产生填料的粘连和堵塞现象, 故采用简单蒸馏法对原料进行预处理, 收集常压下沸程为 170~180℃的馏分作精原料。精原料的性状为呈黄色的透明油状液体。经分析, 含柠烯为 21% 左右, 不呈柠檬香。

2 动态累积分批精馏提取柠烯

2.1 实验原理

动态累积分批精馏是一种全回流浓缩与无回流内部迁移交替进行的过程^[1], 其原理如图 1 所示。塔顶存放两个可存液的累积罐, 在一次加料后进行全回流操作, 以加快浓缩速度, 这种全回流操作准确地说, 是在操作过程中维持收集量和回流量相同。因此, 首先需进行予液泛, 以实现实验初始时塔内各点浓度相同的前提下, 收集存液进行全回流操作。在这种操作过程中存液

收稿日期: 1998-10-19

作者简介: 邓淑华 (1941-), 女, 副教授; 主要研究方向: 精细化工。

罐内轻组分浓度不断增加,直至某一浓度 X_{D1} (极限浓度为全回流达到的浓度),然后切换塔顶存液罐,再循环操作一遍,即首先无回流充液,然后全回流操作,使累积罐内轻组分又得到了浓缩,直至某一指定浓度 $X_{D2} \dots X_{Dn}$. 就这样,由于充分利用了塔内组分的动态迁移和累积方法,充分利用了塔器的全回流分离能力,使分离速率增加.

塔顶累积全回流,又可分为恒速全回流及优化变汽速全回流两类^[2],本实验采用了变汽速全回流的累积分批精馏,这种方法尤其适用于提取原料液中含量较少的易挥发组分,塔内持液量随着蒸汽流量的变化而变化.塔顶存液罐的浓度随着操作时间的增加逐渐增浓,为了充分发挥塔顶累积全回流的优势,应进行多次的塔内总体浓度的无回流迁移和全回流高效率浓缩.操作结果,总产品量等于各次累积罐存液量之和,其产品浓度等于各次累积产品后的平均浓度,总操作时间应等于各次累积时间的总和.

2.2 实验

2.2.1 实验装置

如图 1 所示,其中精馏柱尺寸: $\Phi 80\text{mm} \times 650\text{mm}$, 填料: $\Phi 3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 不锈钢压延 θ 环. 其技术数据为: 比表面积 $1300\text{m}^2/\text{m}^3$; 空隙率 $0.93\text{m}^2/\text{m}^3$; 压力降 294Pa ; 理论板数为 $20 \sim 23$ 块/ m (摘自钢铁研究总院金属填料厂编写的《金属压延孔波纹 θ 环填料资料汇编》).

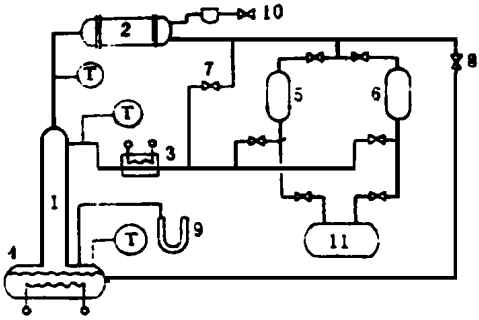


图 1 实验流程示意图

1、塔身； 2、冷凝器； 3、回流加热器； 4、塔釜； 5、6- 累积罐； 7、直接回流阀； 8、回流阀； 9、压差计； 10、放空口； 11、产品罐

2.2.2 实验开始之前的前处理

由于精原料中, 还有少量苈烯等成分存在, 所以在进入累积分批精馏之前, 首先作普通精馏, 舍去馏程为 $160 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的馏分, 然后再进入累积分批精馏.

2.2.3 塔顶存液罐的累积存量的确定

塔顶存液罐累加存量的确定取决于两个因素, 一个是产品的浓度要求; 另一个是回流时喷淋量的要求.

(1) 产品浓度要求

由于塔顶产品量 D 和塔顶产品平均浓度 X_D 彼此受到了物料衡算的约束, D 增大时, X_D 下降. 因此, 每一存液罐的存液量的多少, 应该考虑产品浓度要求.

对于分批精馏而言, 在塔板数一定的情况下, 塔顶轻组分的浓度与进料浓度有关. 表 1 记录了精馏柱在本实验情况下, 采用全回流操作, 不同的进料组成与塔顶产品的最大浓度 $X_{D\max}$ 的关系.

表 1 进料浓度与 $X_{D\max}$ 的关系

进料浓度 X_F / 摩尔分率	21	15.5	10.8	4.8
塔顶轻组分最大浓度 $X_{D\max}$ / 摩尔分率	85	72	60.3	40.5

(2) 回流时喷淋量的要求

喷淋量既要保证填料的润湿和液体的均匀分布, 又要保证精馏操作的正常进行 (即不产生液泛).

在全回流操作条件下，喷淋量与空塔气速有关. 表 2 列举了本填料柱空塔气速与喷淋量的关系.

表 2 空塔气速与喷淋量的关系

空塔速度/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.1	0.2	0.3	0.5	0.75	1
喷淋量/ $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$	0.35	0.70	1.05	1.75	2.60	3.50

由表 2 可见，存液罐的量不能太少，否则，就无法发挥累积分批精馏的优点，当每批精馏量为 400mL，每个累积存液罐的存液量为 50mL，上升气速约为 0.3m/s，压力降约为 200Pa 时，操作处于正常状态. 精馏的结果：第一存液罐的平均浓度为 0.8 左右；第二存液的浓度为 0.5 左右；第三存液罐的浓度为 0.3 左右. 第三存液罐所得，重新加入精原料中，进行下一次分馏.

2.2.4 实验结果

将 1、2 存液罐的产品混合，经气相色谱分析，柠烯的浓度为 60% ~ 62%，产品为浅黄色，呈柠檬香.

很明显，欲提高产品的纯度，还需再进一步进行累积分批精馏操作.

本操作是在常压下进行，塔顶产品温度和塔釜温度随着精馏过程逐渐升高，塔顶温度 174~ 176℃，塔釜温度 180~ 185℃.

3 与减压精馏进行比较

3.1 减压精馏的条件

精馏柱尺寸：Φ30mm×650mm，两根串接安装.

填 料：Φ3mm×3mm×0.1mm 不锈钢压延孔 θ 环，两柱充填高度共 950mm.
Φ4mm×4mm×0.8mm 的陶瓷拉西环充填 50mm (装于下部).

操作压力：真空度为 0.096~ 0.097MPa.

3.2 分离结果

由于填料层高度较高，因而压力降大，塔内持液量大，上升气速受到了约束，塔内达到稳定操作所需时间很长，一般需 2~ 3h 才能稳定操作，因此操作时间长，而且分离效果不够理想，精馏结果，柠烯含量为 54% ~ 56% .

4 结论

动态累积分批精馏法，充分发挥了塔的分离能力，提高了分离效率，在从茨烯下脚料中分离柠烯的过程中优势明显，它与真空精馏比较，在填料层高度减少一半，时间缩短一半的情况下，分离效率平均可提高 7% 左右.

参考文献:

[1] 白鹏, 张卫江, 余国琮. 动态累积分批精馏过程研究 (I) [J]. 化学工程, 1994, (6): 15~ 18.
[2] 余国琮, 杨志才, 白鹏等. 分批蒸馏优化策略与微机控制的研究(I) [J]. 化学学报, 1989, (3): 271~ 278.

(下转第 71 页)

A Kind of New Nolinear Integrator

Hu Qing¹, Xiang Guobo²

(1. Dept. of Electvonic and Informat ion Engineering, GDUT, Guangzhou 510643, China;

2. Dept. of Automation, WHUT, Wuhan 430070, China)

Abstract: It provides a kind of new nonlinear integrator and its mathematical model. Its frequency responses is disscussed by the harmonics Linearization method. Its phase Lag is found to be only 27. 6°, All high order harmonics are very small, And it is very resistant to disturbances. By Using it, an two- objective optimum control system is designed. It has very good control performances and will have good prospects in application.

Key words: nonlinear integrator; tw ile- optimized system; frequency responses

(责任编辑: 杨耀辉)

(上接第 40 页)

Separation Limonene From Leftover Bits and Pieces of Camphene by Dynamie Accumulative Batch Distillation Method

Deng Shuhua, Zhou Liqing, Zhou Jiahua

(Dept. of Chemical Engineering, GDUT, Guangzhou 510090, China)

Abstrat: The advantage of dynamic accumulative batch distillation is high efficiency of separation. It was used in the separation limonene from leftover bits and picecs of camphene. Compared with traditional method, the efficiency of separation increased by 7% the height of the stuffing reduced to 50% and the separating time shortened to a half.

Key words: batch distillation; dynamic accumalation; limonene; camphene

(责任编辑: 杨耀辉)