

文章编号:1671-6833(2004)01-0060-03

反式-1,2-环己二醇合成工艺中甲酸回收的研究

强黎明¹, 周彩荣¹, 蒋登高¹, 吴彬²

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 煤炭工业部郑州设计研究院, 河南 郑州 450007)

摘要: 考察了操作回流比和全回流开工时间对反式-1,2-环己二醇合成工艺中甲酸回收率、回收甲酸浓度和间歇操作周期的影响, 及回收甲酸对反式-1,2-环己二醇收率的影响。结果表明, 一次回收的甲酸不必浓缩, 可直接循环使用, 不影响产品的收率; 循环使用回收的甲酸需用间歇精馏方法浓缩, 全回流时间为 0.5 h, 适宜的回流比为 5~6, 将回收浓缩的甲酸循环使用, 也不影响产品的收率。

关键词: 反式-1,2-环己二醇; 甲酸; 回收; 浓缩; 间歇精馏

中图分类号: TQ 028.1⁺³

文献标识码: A

0 引言

反式-1,2-环己二醇(trans-1,2-cyclohexanediol) 是一种重要的有机中间体, 分子中具有两个羟基、环状结构, 因而具有较为活泼的化学性质, 可进行加成、取代、氧化、脱氢等反应, 已被应用于制备聚酯、医药、农药等精化产品。本实验室已开发出了以环己烯为原料, 以过氧化氢作氧化剂、甲酸作载氧剂合成反式-1,2-环己二醇的工艺路线^[1]。甲酸(Formic Acid) 俗名蚁酸, 是最简单的脂肪酸, 是重要的有机化工原料, 广泛用于农药、皮革、纺织、印染、医药和橡胶工业等, 还可以制取各种溶剂、增塑剂、橡胶凝固剂、动物饲料添加剂及新工艺合成胰岛素等。在反式-1,2-环己二醇合成工艺中, 第一步是过量甲酸与过氧化氢反应生成过氧化甲酸, 第二步是过氧化甲酸与环己烯发生氧化反应, 在氧化反应之后要进行减压精馏除去甲酸, 其中甲酸需要循环使用。对甲酸的浓缩已有用渗析电解法对其进行研究^[2,3], 本文针对这一问题, 用间歇精馏方法对甲酸的浓缩回收工艺进行研究, 以回收率、回收甲酸的浓度和间歇操作周期为主要考察目标, 研究了所需理论板数、操作回流比、全回流开工时间等操作参数。

1 实验部分

1.1 实验装置及理论塔板数的测定

1.1.1 实验装置

精馏柱采用外径为 30 mm 的玻璃柱, 柱长 1000 mm, 保温良好, 内装陶瓷拉西环填料, 填料高度为 940 mm。塔釜用 1000 mL 的两口烧瓶, 用封闭式电炉加热, 另加一数字显示调压器, 塔顶用自来水冷却。回流比采用常规的数滴法估算。

1.1.2 理论塔板数的测定^[4]

精馏柱首先用甲醇全回流洗柱, 再用真空泵抽出柱内残存的甲醇。然后用推荐的标准测试物—正庚烷和苯的混合物, 进行测定。常压下全回流 2~3 h 后, 截取部分前馏分弃去, 继续全回流, 每隔 1 h, 取柱顶馏分测其组成(用气相色谱完成)。当相邻两次测得组成不变时, 则认为测试混合物在柱内已分布平衡, 这时同时截取塔顶塔釜样测定 20 °C 下的组成, 对照苯—正庚烷系统的分离级数—浓度曲线(根据 Stage 与 Schultze), 求得该填料柱的理论板数。实验结果为 9 块(含塔釜)。

1.2 原料

实验原料为反式-1,2-环己二醇合成工艺中经减压精馏得到的甲酸、水混合物, 其中甲酸浓度随合成原料的不同而不同。甲酸—水混合体系存在最高恒沸点。常压下最高恒沸点为 107.2 °C, 共沸物组成含甲酸 77.5%^[5](质量百分数浓度, 下文同)。对甲酸的精馏, 工业上一般采用加压精馏或萃取精馏^[6], 本实验采用常压间歇精馏。

1.3 实验方法

称取一定量经减压精馏所得的甲酸和水的混合物, 加入两口烧瓶, 并加入沸石。打开冷却水, 加

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2003-12-12

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0211020800), 河南省杰出人才创新基金资助项目(01210011900)

作者简介: 强黎明(1974—), 女, 河南省南阳市人, 郑州大学硕士研究生。

热. 精馏开始时全回流一定时间, 直至淹塔后, 以一定的回流比采出塔顶馏分, 取塔顶馏分分析, 当塔顶馏分浓度达到要求时, 降温停止. 塔釜剩余物即为精馏浓缩的甲酸.

2 实验结果

合成反式-1,2-环己二醇所用原料甲酸为88%的分析纯甲酸, 反应后经减压蒸馏所得粗甲酸浓度为75%左右. 由于甲酸-水混合体系是具有最高恒沸点的体系, 所得粗甲酸的浓度在相图的左半部, 即精馏在相图的左半部进行, 实验最终只能得到恒沸组成的甲酸, 浓度约为77.5%^[3].

在当地大气压(100.5 kPa 左右)下, 塔釜甲酸的最高温度为109.5℃, 塔顶温度可达100±

0.5℃. 当塔顶温度达99℃后, 塔顶馏分浓度便快速增加. 当塔顶馏分浓度达69%左右时, 塔釜物浓度可达75%左右. 因此, 可根据塔顶馏分的浓度来终止实验.

用88%甲酸作合成后回收的甲酸称为一次回收甲酸, 用一次回收甲酸作合成后回收的甲酸称为二次回收甲酸, 依次可称为循环使用甲酸.

2.1 回流比的选择

回流比是精馏操作中一个对产品质量和产量有重大影响又便于调节的重要参数, 由于填料柱高度固定, 回流比的变化实际上反映了理论塔板数对产品收率的影响. 本实验对一次回收甲酸和循环回收甲酸所需回流比进行考察. 表1为回流比对含量为75.52%粗甲酸精馏实验的影响结果.

表1 甲酸的一次回收实验结果

Tab.1 The experimental result of first recyde of formic acid

实验序号	处理量/g	操作周期/h	回流比	初始浓度/%	浓缩后浓度/%	回收率/%
1	584.0	6.5	10~11	75.52	77.45	84.64
2	578.5	2.5	5~6	75.52	76.92	88.82
3	576.0	2.0	0.5	75.52	76.30	70.4

由表1可看出, 在实验3当中, 由于回流比较小, 虽然缩短了操作周期, 但精馏所得甲酸的浓度和回收率均减小了; 在实验1中回流比较大, 虽然精馏所得甲酸的浓度较高, 回收率也较高, 但操作周期太长, 大大增加了操作成本, 对生产不利; 在实验2中, 精馏所得甲酸的浓度比实验1稍低, 但操作周期缩短了4h, 回收率也提高了. 因此对浓度为75.5%左右的甲酸的精馏浓缩回流比选择为5~6较适宜.

分别采用88%、浓缩和未浓缩的甲酸合成反式-1,2-环己二醇, 所得平均收率如表2所示. 从表2可以看出, 用精馏浓缩回收的甲酸合成反式-1,2-环己二醇, 产品收率同浓度为88%甲酸合成的相当. 由于存在恒沸点, 含量为75.5%的甲酸经浓缩后浓度提高得并不多. 用蒸馏的粗甲酸直接用于合成, 结果收率也同浓度为88%甲酸合成的相当, 因此, 经一次回收所得甲酸不必进行精馏浓缩, 可直接用于合成.

用一次回收的甲酸进行合成后, 再经减压蒸

表2 合成反式-1,2-环己二醇的平均收率

Tab.2 The average production ratio of trans-1,2-cyclohexanediol

甲酸	平均收率/%
88%(分析纯)	75.8
75.5%(未浓缩)	76.5
77.5%(精馏浓缩)	76.0

馏所得粗甲酸的浓度在57%左右. 这样的甲酸由于浓度太低, 用于合成会影响过氧化甲酸的生成, 同时由于对反应体系引进太多的水, 造成减压蒸馏阶段的负担, 所以需经过精馏浓缩. 所得精馏实验结果如表3所示.

由表3可看出, 回流比较小时, 回收率大大降低, 且回收后的浓度也不高; 随着回流比的增大, 回收率增加, 但操作周期大大延长; 当回流比过大时, 回收率反而有所下降, 这时由于回流比增大, 单位时间内采出量减小, 塔釜物浓度增加缓慢, 操作周期延长, 使塔顶采出馏分的质量增加, 从而造成最终回收率下降. 循环回收甲酸的浓度虽未达到共沸组成, 但从表2数据知, 这样的甲酸已能满足

表3 甲酸的循环回收实验结果

Tab.3 The experimental result of cyclical recyde of formic acid

实验序号	加料量/g	操作周期/h	回流比	初始浓度/%	浓缩后浓度/%	回收率/%
1	897.0	4.8	0.55	55.40	73.51	36.54
2	891.5	5.8	4.00	57.81	74.49	68.08
3	590.0	5.5	4.80	57.54	75.35	67.04
4	560.0	6.4	6.00	58.55	75.47	72.60
5	583.5	9.4	10.00	55.00	76.23	69.48

足合成工艺要求,若再提高其浓度,势必造成回收率的下降,这样既造成了浪费,又提高了生产成本.结合表 3 数据,综合考虑回流比对精馏甲酸浓度和回收率的影响,回流比宜选择为 5~6.

2.2 全回流开工时间的选择

全回流时精馏塔不加料也不出料.利用全回流尽快润湿全塔,预热塔身,并建立一定的浓度梯度.在间歇精馏过程的优化中开车时间是很重要的,特别是对沸点相近的物系和持液较大的情况^[7].本试验中甲酸和水的沸点非常相近,常压下分别为 100.7℃和 100℃,因此对间歇精馏的全回流开工时间进行了选择.

将每次的物料加入塔釜之后,全回流 2h,每隔 0.5h 取塔顶馏分分析其浓度,结果如表 4 所示.

表 4 全回流时塔顶甲酸浓度分析结果
Tab.4 The concentration of formic acid in tower roof when overall reflux

序号	物料浓度	C_0	$C_{0.5}$	C_1	$C_{1.5}$	C_2
1	57.54	4.98	3.88	4.43	4.86	5.51
2	57.54	5.05	3.76	4.51	4.92	5.50
3	57.54	6.86	6.17	6.36	6.44	7.89

说明: C_0 、 $C_{0.5}$ 、 C_1 、 $C_{1.5}$ 、 C_2 分别为全回流开始、0.5h、1h、1.5h、2h 时塔顶甲酸的浓度.

由表 4 数据可以看出,随着全回流的进行,全塔浓度梯度逐渐形成,起初塔顶浓度逐渐下降,当回流 0.5h 后达到最低,继续全回流,塔顶浓度又开始上升.因为浓缩甲酸主要是除去其中过多的水分,当塔顶浓度为最小时开始采集,有利于提高塔釜甲酸的浓度和回收率.因此,全回流时间应选择为 0.5h.

3 结论

(1) 通过对甲酸回收实验的研究知,用 88% 甲酸做合成后回收的甲酸,不必经过浓缩,可直接用于合成,不影响反式-1,2-环己二醇的收率.

(2) 用循环回收的甲酸做合成,需经过精馏浓缩.精馏过程的回流比宜选择为 5~6,全回流时间宜选择为 0.5h.精馏后浓度可达 75% 以上,回收率在 70% 以上,且二次回收的甲酸用于合成也不影响反式-1,2-环己二醇的收率.

(3) 通过本实验的研究,得出了反式-1,2-环己二醇合成工艺中甲酸回收的工艺条件,节约了合成原料,降低了生产成本,使合成工艺更加完善,为其工业化生产提供了理论基础.

参考文献:

[1] 周彩荣,蒋登高,王 斐,等.反式-1,2-环己二醇合成研究[J].四川大学学报,2002,34(5):85~88.
[2] 骆广生,伍方勇,朱慎林.渗析电解法提浓甲酸的研究[J].膜科学与技术,2000,20(4):1~4.
[3] LUO G S, PAN S, LIU J G. Concentration of a formic acid solution[J]. Desalination, 2002, 150(3):227~234.
[4] KRELL E. 实验室蒸馏指南[M]. 陈甘棠,译.北京:化学工业出版社,1988.
[5] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,1988.
[6] 杨华. 国内外甲酸生产概况及对我公司的建议[J]. 化工生产与技术, 1995, 7(3):38~41.
[7] 许锡恩,马瑞国,白庚辛. 间歇精馏[J]. 石油化工, 1987, 16(11):809~816.

Study on the Recycle of Formic Acid in the Synthesis Process of Trans -1,2-cyclohexanediol

QIANG Li -ming¹, ZHOU Cai -rong¹, JIANG Deng -gao¹, WU Bin²

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Design and Research Institute of Coal Industry, Zhengzhou 450007, China)

Abstract : The excessive formic acid in the synthesis of trans -1,2-cyclohexanediol is recycled and concentrated with batch distillation. The effect of reflux ratio and overall reflux when beginning on recycle ratio, concentration of recycling formic acid and operation period is studied, as well as the effect of recycling formic acid on product ratio of trans -1,2-cyclohexanediol. The formic acid recycled firstly can be used for synthesis cyclically without concentration and has no effect on production ratio of trans -1,2-cyclohexanediol. The formic acid recycled cyclically is concentrated with batch distillation in which the ratio of reflux was controlled to be between 5~6 and overall reflux time 0.5 hour. After being concentrated, the formic acid is used for synthesis cyclically as well as the fresh.

Key words : trans -1,2-cyclohexanediol ; formic acid ; recycle ; concentration ; batch distillation