

文章编号:1671-6833(2011)02-0023-03

1,2-环氧环己烷的精馏工艺研究

王训道^{1,2}, 庄新亮¹, 秦雪英¹, 王 卉¹, 蒋登高¹, 陈静波²

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 河南 郑州 450001)

摘 要: 针对双氧水氧化环己烯制得的有机相, 经过环己烯回收和1,2-环氧环己烷精制2次常压精馏, 获得了纯度达99.68%的1,2-环氧环己烷。通过内标法定量测定馏出液中环己烯与1,2-环氧环己烷的含量, 分别考察了回流比与采出率对环己烯回收和1,2-环氧环己烷纯度的影响, 确定了精馏分离的较佳工艺条件: 回流比为15, 环己烯的采出率为原料液的51%, 环氧环己烷的采出率为26%。

关键词: 1,2-环氧环己烷; 环己烯; 精馏; 分离

中图分类号: TQ231 **文献标志码:** A

0 引言

1,2-环氧环己烷又名氧化环己烯, 是一种化学性质比较活泼的带香味的无色或淡黄色液体, 沸点130℃, 相对密度(20/4℃)0.966, 闪点27.2℃, 不溶于水, 能与酒精、丙酮、醚等有机溶剂互溶^[1]。它是合成农药克螨特、三环锡、盐酸苯海索、聚碳酸酯、邻苯二酚的重要基础原料, 也直接应用于光敏涂料和光敏胶黏剂, 还可用于制备高分子调节剂、表面活性剂以及1,2-环己二醇及其衍生物。同时环氧环己烷还是一种溶解能力很强的有机溶剂, 可用做环氧树脂活性稀释剂^[2-3]。

作者所在的科研团队自1999年开始研究环己烯催化氧化制备1,2-环氧环己烷^[4-6], 目前, H₂O₂氧化环己烯的催化反应工艺已基本确定, 并在50 L反应釜中成功进行了放大实验。为早日实现工业化生产, 必须对反应液的分离工艺进行深入研究。反应液经过过滤、分层后得到水相和有机相, 目的产物及未反应的环己烯主要集中于有机相, 为此, 实验采用间歇精馏^[7]处理该有机相, 以获得高纯度的1,2-环氧环己烷。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料是H₂O₂氧化环己烯的有机相反应液, 其组成为环己烯(52.26%, 质量分数, 下同),

1,2-环氧环己烷(36.82%)及其它组分(10.92%, 主要有环己烷、环己酮、环己烯酮、1,2-环己二醇等)。

1.2 实验主要设备

Φ40×1 500 mm的玻璃填料塔, 保温良好, 塔内充填高1.3 m Φ3×3 mm的不锈钢θ丝网填料, 理论板数为12块; 气相色谱仪, GC-900A, 上海科创色谱有限公司生产。

1.3 实验方法

由于实验原料中环己烯含量高, 因此采用两次间歇精馏, 即首先进行环己烯的精馏(塔顶温度为82~84℃, 塔釜约为100~120℃)回收, 然后再进行1,2-环氧环己烷的精制。初始的有机相经过精馏回收环己烯后的釜液经过再次精馏(塔顶温度为131~132℃, 塔釜约为140~160℃)以获得较高纯度的1,2-环氧环己烷产品。实验结束时, 塔釜未见明显的结焦现象。

1.4 样品分析方法

采用程序升温气相色谱法分析样品。起始柱温为40℃, 停留2 min, 以4℃/min的升温速率升至75℃降温; 汽化室温度为190℃; 氢焰检测室温度为190℃; 空气压强0.4 MPa; 氢气压强0.3 MPa; 氮气压强0.38 MPa; 进样量0.005 μL。

为提高分析结果的准确度, 样品分析采用内标法, 以正庚烷为内标物^[8]分析样品。实验分别测定环己烯、1,2-环氧环己烷和正庚烷的峰面积

收稿日期: 2010-09-20; 修订日期: 2010-12-02

基金项目: 河南省杰出人才基金项目(0121001900)

作者简介: 王训道(1969-), 男, 湖南洞口县人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事分离工程、纳米材料改性和涂料等方面研究, E-mail: wxqiu@zzu.edu.cn.

比 x 与质量比 y 的关系见图 1, 其线性回归方程分别为 $y = 1.3162x - 0.2413$, R^2 为 0.9989; $y = 1.3152x - 0.1364$, R^2 为 0.9986. 显然, 所测得的标准曲线具有良好的相关性, 可用于样品中 1, 2-环氧环己烷和环己烯质量分数的测定.

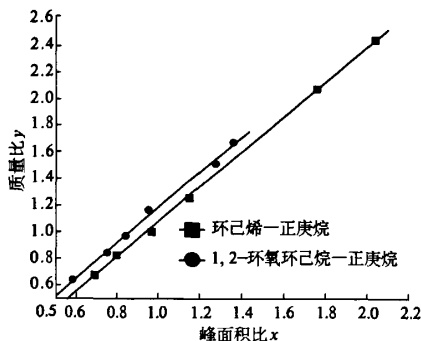


图 1 环己烯或 1,2-环氧环己烷和正庚烷的峰面积比与其质量比的关系

Fig. 1 Relationship between peak area ratio and mass ratio of cyclohexene or 1,2-epoxy cyclohexane and normal heptane

2 实验结果和讨论

2.1 环己烯的回收

2.1.1 回流比的影响

在加料量与全回流时间相同, 环己烯的采出率均为 60% (以原料质量为基准, 下同) 下, 回流比分别为 5, 7, 10, 15 和 20 时塔顶馏出液中环己烯的质量分数见图 2. 由图 2 可知, 随着回流比的增大, 馏出液中环己烯的质量分数呈升高趋势, 当回流比大于 15 后, 增加变缓, 但能耗将成比例增加, 故回流比取 15 较合适.

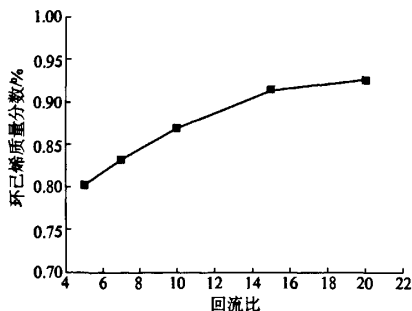


图 2 回流比对环己烯的影响

Fig. 2 Effect of reflux ratio on cyclohexene

2.1.2 采出率的影响

在加料量与全回流时间相同, 回流比均为 15 下, 实验考察了不同采出率对塔顶馏出液中环己烯的质量分数影响, 其结果见图 3.

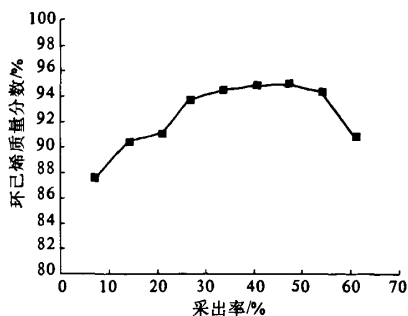


图 3 采出率对环己烯的影响

Fig. 3 Effect of distillate rate on cyclohexene

由图 3 可知, 随着采出率的增大, 馏出液中环己烯的质量分数呈先升高后下降的趋势. 当采出率大于 47.3% 后, 环己烯的质量分数开始下降; 当采出率大于 54.3% 后, 环己烯的质量分数急剧下降. 为了兼顾环己烯的回收率和纯度, 选取合适采出率范围为 48% ~ 54%.

2.1.3 优化实验

在回流比为 15, 采出率分别为 49%、51% 和 53% 时, 实验 3 次, 塔顶馏出液中环己烯的质量分数分别为 94.65%、95.22% 和 94.96%. 故选取采出率为 51% 较较佳.

2.2 1,2-环氧环己烷的精制

以 2.1 优化实验所得精馏后的釜液为原料 (10.21% 的环己烯, 72.16% 的 1,2-环氧环己烷, 其它 17.63%, 均为质量百分数) 进行第二次精馏以获得较高纯度的 1,2-环氧环己烷. 实验时每次加料量与全回流时间相同, 且首先在回流比为 10 下采出 10% (以原料质量为准) 的馏分, 然后再按照以下不同方案进行实验.

2.2.1 回流比的影响

在采出率均为 40% (不含已采出的 10% 轻组分, 下同) 下, 实验测定不同回流比时塔顶馏出液中 1,2-环氧环己烷的质量分数, 其结果见图 4. 由图 4 可知, 随着回流比的增大, 馏出液中 1,2-环氧环己烷的质量分数呈升高趋势, 当回流比大于 15 后, 增加变缓, 但能耗仍将成比例增加, 故回流比取为 15 较合适.

2.2.2 采出率的影响

在回流比为 15, 实验考察了不同采出率对塔顶馏出液中 1,2-环氧环己烷的质量分数影响, 其结果见图 5. 由图 5 可知, 随着采出率的增大, 馏出液中 1,2-环氧环己烷的质量分数先升高后下降. 当采出率为 26.8% 时, 1,2-环氧环己烷的质量分数为 98.77% 后急剧下降. 为了得到高纯度的 1,2-环氧环己烷, 采出率应取 26% 左右.

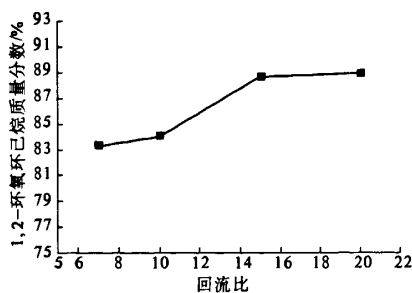


图4 回流比对1,2-环氧环己烷的影响

Fig. 4 Effect of reflux ratio on 1,2-epoxy cyclohexane

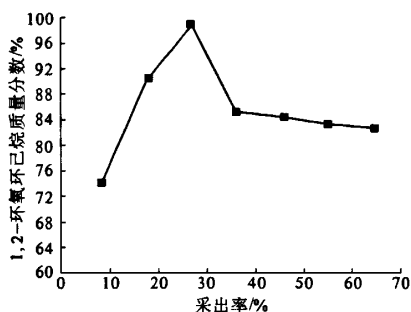


图5 采出率对1,2-环氧环己烷的影响

Fig. 5 Effect of distillate rate on 1,2-epoxy cyclohexane

2.2.3 优化实验

在回流比为15,采出率分别为25%、26%和28%下,再进行3次实验,塔顶馏出液中1,2-环氧环己烷的质量分数分别为98.90%、99.68%和98.10%,并与采出率为26.8%进行比较,故采出率选取26%较佳。

3 结论

(1)采用2次间歇精馏分离 H_2O_2 氧化环己

烯的有机相,可获得纯度达99.68%的1,2-环氧环己烷。

(2)环己烯回收的较佳条件是回流比为15,采出率为51%;1,2-环氧环己烷精制的较佳条件是回流比为15,采出率为26%。

(3)该方法为1,2-环氧环己烷的分离设计和中试生产奠定了基础。

参考文献:

- [1] 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,1993.
- [2] 王亚新,张结实. 环氧环己烷的市场分析及应用前景[J]. 化工新型材料,2008,36(6):19-20.
- [3] 李俊辉. 1,2-环氧环己烷的开发与市场前景[J]. 四川化工与腐蚀控制,2001,4(2):39-44.
- [4] 章亚东,蒋登高,高晓蕾,等. 叔丁基过氧化氢环氧化合成环氧环己烷工艺研究[J]. 精细化工,2002,19(5):291-294.
- [5] 章亚东,蒋登高,高晓蕾,等. 环己烯液相环氧化合成环氧环己烷[J]. 高校化学工程学报,2003,17(5):503-508.
- [6] 章亚东,高晓蕾,蒋登高,等. 聚苯乙烯负载席夫碱 $Mo(VI)$ 配合物合成、表征及其在环己烯环氧化反应中的催化活性[J]. 高等学校化学学报,2003,24(11):2009-2102.
- [7] 王训道,周彩荣,魏新利,等. 扑尔敏生产废液中2-对氯苄基吡啶的分离[J]. 精细石油化工,2003(1):57-58.
- [8] 苏惠,杨国玉,聂艳平,等. 内标法测定环己烯氧化产物中环己烯和环氧环己烷含量[J]. 河南化工,2008,25(6):29-31.

Study on Distillation Process of 1,2-Epoxy Cyclohexane

WANG Xun-qiu^{1,2}, ZHUANG Xin-liang¹, QIN Xue-ying¹, WANG Hui¹, JIANG Deng-gao¹, CHEN Jing-bo³

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: 99.68% (by mass) 1,2-epoxy cyclohexane was obtained from the oil phase of oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide by two steps of batch distillation at normal pressure, including the cyclohexene recovery and purification of 1,2-epoxy cyclohexane. The contents of cyclohexene and 1,2-epoxy cyclohexane in distillates were determined by the internal standard method of GC. The effects of reflux ratio and recovery rate on the cyclohexene recovery and purification of 1,2-epoxy cyclohexane were investigated and the optimized distilling conditions were obtained as follows: reflux ratio 15, recovery rate of cyclohexene 51% (by mass) and recovery rate of 1,2-epoxy cyclohexane 26% (by mass).

Key words: 1,2-epoxy cyclohexane; cyclohexene; batch distillation; separation