

文章编号:1671-6833(2004)03-0006-03

1,2-环己二醇的分离与提纯

周彩荣, 郝红英, 强黎明, 安娜, 蒋登高

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:应用间歇减压精馏对热敏性、高沸点、高凝固点的有机物——反式-1,2-环己二醇进行分离、提纯,通过采用变压强、变回流比的方法,优化出了最佳的操作工艺条件.操作条件是:塔顶用温度为 96℃ 左右的热水作冷凝介质;全回流开工时间 2h;控制釜温 180~185℃,分段恒真空度 0.086~0.092 MPa;分段恒回流比 5→8→12.在此操作条件下所得产品的收率在 87%以上,产品纯度可达 98%以上,色泽较白.

关键词:1,2-环己二醇;精馏;提纯

中图分类号:TQ 028.7 **文献标识码:**A

0 引言

在合成反式-1,2-环己二醇的后处理工艺中^[1],有大量的萃取溶剂需要蒸发回收.在实验室采用旋转蒸发器蒸发溶剂,但这样的操作对于大量合成反式-1,2-环己二醇或工业化生产来说是不可能的,而且回收的溶剂中还含有少量环己二醇,影响下一次的萃取效果.因此对于萃取溶剂的回收需要探索出一种适合工业化生产的工艺路线.文献^[2]中,对反式-1,2-环己二醇粗品的提纯是采用重结晶方法,需要大量溶剂进行溶解、放置沉降、过滤、回收溶剂,产品及溶剂的损失较高,造成了成本的提高.针对上述问题,本实验拟采用间歇精馏对反式-1,2-环己二醇进行分离与提纯,优化出间歇精馏的工艺条件.

反式-1,2-环己二醇由一步氧化法^[1]合成出来以后,用乙酸乙酯进行萃取,萃取液中除了含有反式-1,2-环己二醇以外,还含有少量未知的副产物杂质.从色谱分析来看,这些杂质相对于乙酸乙酯均为重组分.在这一阶段,主要是通过精馏操作,脱除其中的轻组分乙酸乙酯,获得纯度符合要求的反式-1,2-环己二醇.

1 主要实验仪器及装置

1.1 仪器

科创 GC 9800 型气相色谱仪, FID 检测器, HW-2000 型色谱工作站(上海科创色谱仪器有限公司).色谱柱为毛细管柱 OV-17, 口径 0.53 mm.

采用二阶程序升温,进样量为 0.05×10^{-3} mL, 初温为 80℃, 保持 5 min, 以 20℃/min 升温至 140℃, 保持 2 min, 然后以 20℃/min 升温至 150℃, 保持 2 min, 后降温至 80℃.

柱温:80℃;气化温度:230℃;检测器温度:230℃;

柱前压:0.015 MPa;尾气:0.04 MPa;氢气压:0.03 MPa;空气压力:0.01 MPa.

SPB-3 全自动空气源, GCN1300N₂ 发生器, GCD-300BH₂ 发生器, 北京中惠普分析技术研究所.

1.2 精馏柱

玻璃材质, 外径 30 cm, 柱长 1.30 m, 填充柱长 1.25 m, 填料为不锈钢 0 网环.外加玻璃棉加热带保温, 塔顶采用具有磁芯自动控制回流比的塔顶冷凝器, 塔顶接真空系统, 塔釜用功率为 2 000 W、电压可调的电加热套进行加热.该填料柱的理论板数 7 块(含塔釜).

2 实验方法及原料

2.1 实验原料

所用实验原料为反式-1,2-环己二醇粗品,

收稿日期:2004-05-17;修订日期:2004-06-25

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:周彩荣(1958-),女,江苏省沭阳县人,郑州大学教授,博士,主要从事精细有机合成和基础工程数据方面的研究.

是本实验室由环己烯一步氧化合成反应制备得到^[1]。其中各组分质量分数为乙酸乙酯 2.57%，反式-1,2-环己二醇 93.39%，杂质 1(3.03%)，杂质 2(1.01%)。在红外干燥箱中烘干除去乙酸乙酯后，测其熔点，其值为 94.1~96.5℃。

2.2 考核指标

用气相色谱完成分析，条件同前。各组分含量均为质量百分含量，用面积归一法计算。产品收率 η 、损失率 η_1 及塔釜剩余率 η_2 的计算如下：

$$\eta=\frac{m_1\cdot W(\text{环己二醇})}{m_0\cdot W(\text{环己二醇})}\times 100\%;$$
$$\eta_1=\frac{m_0-m_1-m_2}{m_0}\times 100\%;$$
$$\eta_2=\frac{m_2}{m_0}\times 100\%.$$

式中： m_0 为加料质量，kg； m_1 为塔顶馏出物质量，kg； m_2 为塔釜剩余物质量，kg； $W(\text{环己二醇})$ 为塔顶馏出物中环己二醇的质量分数，%； $W(\text{环己二醇})$ 为原料中环己二醇的质量分数，%。

2.3 实验方法

将反式-1,2-环己二醇粗品加入装有热电偶的三口烧瓶，并加入沸石。为了防止物料在塔顶凝固，发生堵塞，经过实验，采用温度为 96℃ 左右的热水作冷凝介质。打开冷却水，加热，并开启真空泵。精馏开始时全回流一定时间，使填料表面得以润湿，并建立一定的浓度梯度。然后以一定的回流比采出塔顶馏分。当塔釜物料变干时，停止加热，降温。等塔釜温度降到 70℃ 以下时，停真空泵，并关闭冷凝水。由于塔顶冷凝水温度较高，在真空条件下，粗品中的乙酸乙酯被吸入真空系统中，因此采出物中不会有乙酸乙酯。

将塔顶采出物熔化，倒入陶瓷研钵。凝固后，取样研碎，用乙酸丁酯溶解，气相色谱分析，并测其熔点。

3 工艺条件的优化

通过单因素实验优化出真空间歇精馏提纯反式-1,2-环己二醇的操作条件，在保证收率的前提下，使产品纯度达到 98% 以上。

3.1 压强

反式-1,2-环己二醇在高温下受热时间过长易分解为低沸点物质，精馏提纯在真空条件下进行较为合适。最初在真空度为 0.097~0.098 MPa(大气压为 100.5kPa，下文同) 下操作，釜温是 140~145℃，此时塔顶温度为 120~125℃。由于真空度较高，反式-1,2-环己二醇的沸点大大降低，物

料易被吸入真空管路，堵塞管线，说明真空度太高。

之后选取真空度为 0.078~0.080 MPa，釜温达到 185~190℃。随着精馏的进行，釜温不断上升，超过 200℃。将真空度不断提高，当真空度提高到 0.086 MPa，釜温达到 208℃，并且釜液颜色变黑，只是稍微沸腾，塔顶冷凝液量很少，说明真空度太低，釜温过高，物料炭化、焦化或聚合较多，使釜温大大升高，实验无法进行到底。

由上面的实验可以看出，随着精馏过程的进行，产品不断采出，釜温是逐渐升高的，这样物料就更易变质。我们可以从物料耐热程度的要求着手，控制釜温，不断提高真空度，即按物料热敏温度而确定的塔釜温度保持恒定，进行变压强操作^[3,4]。由实验知，反式-1,2-环己二醇的精馏温度不宜超过 190℃。可以控制塔釜温度在 180~185℃，那么真空度需要在 0.086~0.092 MPa。采用分段恒真空度控制，当塔釜温度超过 185℃ 时，就提高真空度，每次提高 0.001~0.002 MPa。在这种条件下进行实验，既可以保证操作正常进行，避免堵塞，又可使精馏进行到底。

3.2 全回流开工时间

为了确定合适的全回流时间的选择范围，进行了预实验。将全回流时间定为 40 min、90 min、120 min，回流完毕取塔顶馏出物，用乙酸丁酯溶解，色谱分析，结果如表 1 所示。

表 1 全回流预实验结果

Tab. 1 Results of overall reflux at predi nary test

实验 序号	全回流 时间/min	W(环己 二醇) /%	W(杂质) / %
1	40	89.31	10.69
2	90	93.05	6.95
3	120	96.12	3.88

根据上述实验结果，将全回流开工时间分为 2h、3h、4h 三个水平，回流比均为 8 的情况下进行单因素实验，实验结果如表 2 所示。

表 2 全回流实验结果

Tab. 2 Result of overall reflux test

实验 序号	全回流 时间/h	W(环己 二醇) /%	熔点 /℃	收率 / %	塔釜剩 余量/ %	损失率 / %
1	2	98.75	100.0~102.5	85.62	9.51	9.51
2	3	98.36	100.4~102.0	86.33	9.43	8.61
3	4	97.67	99.6~101.2	75.95	9.05	18.32

在进行正式实验之前,先进行了一次预操作,填料中也就有了存留的物料,因此对 3 个实验来讲均可以排除塔身滞留量对损失率的影响.物料损失主要是由于粗品中含有乙酸乙酯、物料因受热分解为轻组分等.

从表 2 数据可知,全回流时间超过 2h 以后,再增加全回流时间对产品纯度几乎没什么影响;全回流 3h 时,产品的收率和损失率还没有大的变化;当全回流时间增加为 4h 时,产品纯度、熔点有些下降,收率大大下降,损失率也大为增加.这主要是因为全回流时间增加,物料在塔釜中受热时间增加,发生分解的物料增多,造成了损失率的增加,收率的下降.产品纯度、熔点的下降主要是由于杂质质量增多,也就是说,随着全回流时间的延长,杂质在塔顶的浓度先是下降,而后又上升,说明这种杂质的沸点与反式-1,2-环己二醇非常接近.由以上的实验和分析来看,全回流时间选择为 2h 较为合适.

3.3 回流比

由预实验知,回流比应在 8 以上.选取回流比为 8,10,15 三个水平进行实验,3 个实验的全回流时间均为 2h,实验结果见表 3.

表 3 回流比实验结果
Tab .3 Result of reflux ratio test

实验 序号	回流 比	W(环己 二醇) /%	熔点(烘 干后) /℃	收率 / %	塔釜剩 余量/ %	损失率 / %
1	8	98.75	102.4~103.3	85.62	9.51	9.51
2	10	99.14	103.1~105.3	86.98	9.03	9.03
3	15	99.36	103.7~105.3	79.96	9.56	14.89

由表中数据可以看出,随着回流比的增加,产品含量稍有增加,当回流比增加到 15 时,产品含量虽达到了最高,但收率却明显下降,损失率增加.这可能是由于回流比增大,物料在塔釜中受热时间过长,受热敏性的影响,发生分解所致.因此,回流比选择为 10 较为适宜.

为了进一步减少物料在塔釜中的停留时间,同时又使物料得到很好的分离,采取变回流比控制策略——分段恒回流比,即根据塔釜温度和真空度的变化来改变回流比,使回流比由小到大:5→8→12,进行两次实验.其他操作条件:真空度 0.086~0.092 MPa,全回流开工时间 2h,实验结果

如表 4 所示.

表 4 变回流比实验结果
Tab .4 Result of changing reflux ratio test

实验 序号	W(环己 二醇) /%	熔点(烘 干后) /℃	收率 / %	塔釜剩 余量/ %	损失率 / %
1	99.31	103.4~103.9	87.80	9.20	8.23
2	99.19	103.2~103.8	87.73	7.76	7.54

从表中数据可以看出,收率稍有提高,损失率在两次实验中均下降.在精馏初期,以较小的回流比快速采出馏分,减少物料受热时间.随着过程的进行,轻组分不断减少,加大回流比提高塔内浓缩倍数,使塔内物料得到充分的分离.通过以上实验和分析可知,应采取变回流比控制策略——分段恒回流比:5→8→12.

实验 1 和 2 均为优化条件下的间歇精馏,产品纯度均在 99% 以上,收率均在 87% 以上,并且产品色泽较白,说明用实验中的装置在所优化的操作条件下可以得到满意的产品.

4 结论

(1) 优化了减压间歇精馏分离和提纯热敏性、高凝固点、高沸点有机物—反式-1,2-环己二醇的操作条件.

(2) 提纯反式-1,2-环己二醇的变压强、变回流比真空间歇精馏操作条件是:塔顶用温度为 96℃ 左右的热水作冷凝介质;全回流开工时间 2h;控制釜温 180~185℃,分段恒真空度 0.086~0.092 MPa;分段恒回流比 5→8→12.

参考文献:

[1] 周彩荣. 由环己烯制备反式-1,2-环己二醇的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2004.

[2] 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.

[3] 白 鹏, 张 健, 姜 志, 等. 间歇精馏新型操作方式的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2000, 17(4): 226~245.

[4] HASEBE Shinji, NODA Masaru, HASHIMOTO Iori. Optimal operation policy for multi effect batch distillation system[J]. Computers Chem Eng, 1997, 21(1): 1221~1226.

(下转第 13 页)

being desired reaction product the method of sensitivity analysis of chemical systems is used to study the effects of the variation of K the ratio of reaction velocity constant , and the deviation of operating point from the optimum on the yield of product . The conclusions are : As the recovery efficiency of the system increases the effect of the variation of K value and the deviation of operating point from the optimum on the yield of product decreases ; For the consecutive reaction industrial processes with high recovery efficiency , first order sensitivity coefficient and second order sensitivity coefficient decrease with the increase of N value , series number , thus the operating sensitivity of the PFR system is the lowest ; The greater the first order sensitivity coefficient and second order sensitivity coefficient become the more necessary it is to trace the optimum operating point with the variation of systematic parameters accurately to operate at all time , which is the efficient approach to improve the yield of product .

Key words : consecutive first order reaction ; isovolumic CSTR in series model ; sensitivity analysis

(上接第 8 页)

Study on Separation and Purification of Trans -1,2-cyclohexanediol

ZHOU Cai -rong , HAO Hong -ying , QIANG Li -ming , AN Na , JIANG Deng -gao

(College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

Abstract : Trans -1,2-cyclohexanediol which has heat sensitivity , high boiling point and high coagulating point is separated and purified with batch distillation under vacuum . The distillation is made by changing pressure and reflux ratio strategy . The optimal operating condition is acquired . The operating condition with changing pressure and changing reflux ratio of batch distillation under vacuum which purifies raw trans -1,2-cyclohexanediol is that the beginning time of overall reflux is 4h and the bottom temperature 180~185℃, the changing vacuum 0.086~0.092 MPa , the changing reflux ratio 5→8→12. The production ratio of trans -1,2-cyclohexanediol is over 87% and the product purity is beyond 98% under the above operation condition . The product 's color gets much whiter .

Key words : trans -1,2-cyclohexane ; distillation ; purify