

刮膜式分子蒸馏精制 3-羟基丙腈*

向爱双 许松林** 应安国

(天津大学化工学院国家精馏技术中心, 天津 300072)

摘要 工厂通过精馏可获得纯度 95% 的 3-羟基丙腈(HPN)产品. 实验以 95%浓度的 HPN 为原料, 应用刮膜式分子蒸馏装置进一步纯化, 考察了多种操作参数(温度、压力、进料速度、转速等)对目的产品中 HPN 纯度和馏出率的影响. 鉴于 HPN 在原料中为中间组分, 对于轻组分和重组分两种不同的目的产品, 分别得到了分子蒸馏精制 HPN 的最佳工艺条件. 还对于原料浓度为 95%, 操作温度和压力在最佳范围时, 关联出了馏分中 HPN 纯度与操作温度和压力的函数关系式. 在最佳工艺条件下, 通过 4 级蒸馏, HPN 的纯度可达 99.5%以上. 实验和生产中, 精馏和萃取都还没有获得过 99.5%的 HPN 纯度. 根据实验数据及分子蒸馏相关理论, 计算得出不同分离级数下 HPN 的蒸馏速率及分离效率. 计算结果显示, HPN 的蒸馏速度和分离效率适宜于工业规模生产.

关键词 分子蒸馏 刮膜式 分离 3-羟基丙腈 效率

1 概述

3-羟基丙腈(3-Hydroxypropionitrile, HPN)是医药、农药、高分子等许多有机合成的重要原料和中间体. 自上世纪 70 年代以来, 通常的合成路线是采用丙烯腈在氢氧化钠水溶液催化下发生水合反应得到羟基丙腈, HPN 的摩尔产率在 85%以上, 需要分离提纯反应得到的水合丙烯腈混合物.

传统分离方法采用蒸发-萃取工艺^[1], 先在减压下蒸去水, 再用有机溶剂萃取, 蒸去溶剂, 减压精馏得到含量 95%左右的 3-羟基丙腈产品. 由于 3-羟基丙腈受热易分解, 故要求在常压 50 以下蒸水; 又由

于水的蒸发潜热较大, 所以能耗高; 而采用丁酮作为萃取剂价格贵, 因此该分离方法有待改进. 文献报道的另一种分离方法是采用大孔吸附树脂. 采用 NKA-II树脂吸附分离该水合丙烯腈反应液, HPN的纯度可达 90%以上. 该方法的优点是直接分离提取 3-羟基丙腈, 省去蒸发-萃取两步骤, 设备投资少, 操作方便, 而且有效地避免了羟基丙腈受热损失^[1,2]. 但是该法不能获得 99.5%的高纯羟基丙腈产品.

迄今为止, 未有文献报道采用分子蒸馏技术提纯HPN以得到 99.5%以上的纯度. 与常规真空蒸馏相比, 分子蒸馏具有操作温度低, 停留时间短等特点,

2004-06-14 收稿, 2004-08-21 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20176037)

** 联系人, E-mail: slxu@tju.edu.cn

从而能有效避免各组分的热分解^[3-7], 适于分离 3-羟基丙腈。

本文应用刮膜式分子蒸馏设备对 95.0% 的 HPN 原料进行实验研究, 分别考察了蒸馏温度和压力、进料速率、转子转速以及分离级数的影响, 并在最佳操作参数范围, 关联出馏分中 HPN 纯度与温度和压力的函数关系。

此外, 还简要地讨论了分子蒸馏的基本原理及刮膜式分子蒸馏相对于其他两种分子蒸馏装置的优越性^[8,9], 并根据实验数据, 估算出刮膜式分子蒸馏精制 HPN 的蒸馏速率和分离效率。

2 实验部分

2.1 实验原料

95.0% 的 3-羟基丙腈原料及其色谱图和组分浓度(分别见图 1 和表 1)均由抚顺美精石油化工添加剂股份有限公司提供。分析图 1 和表 1 可知, 原料中色谱峰 9 所代表的 HPN 是一个中间组分, 为了获得 99.5% 的 3-羟基丙腈产品, 必须分别除去大部分重组分和轻组分。因此实验设计以下分离途径: HPN 首先被当作轻组分脱重, 当馏分达到一定纯度后再脱轻。采用这种设计而不是相反的设计, 是考虑到在操作切换

时可免去清洗设备步骤。

2.2 实验装置及操作方法

实验采用 VKL70 型刮膜式分子蒸馏装置(Verfahrens-Technische Anlagen GmbH(VTA), 德国), 该装置流程简图如图 2 所示^[10]。

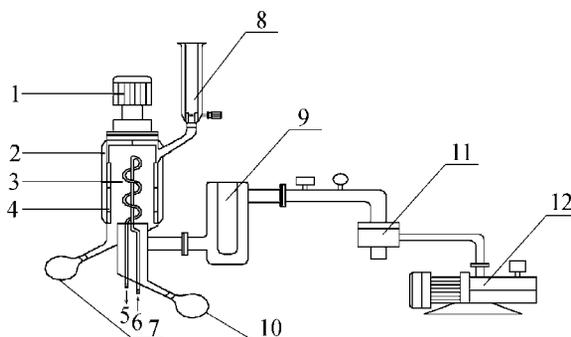


图 2 VKL70 型刮膜式分子蒸馏装置简图

1. 转子驱动马达, 2. 加热夹套, 3. 冷凝管, 4. 刮膜转子, 5. 冷凝水出口,
6. 冷凝水进口, 7. 重组分收集瓶, 8. 进料器, 9. 冷阱, 10. 轻组分收集瓶, 11. 油扩散泵, 12. 旋转真空泵

刮膜式分子蒸馏装置因其转子能不断更新蒸发液膜表面, 避免了物料局部过热, 并同时加强了液膜内部的传质传热过程, 从而在工业中应用十分广泛^[11]。计量体积总量后, 原料倒入能控制流速的进料器 8 中。冷阱 9 中充满液氮以保护真空系统, 同时开冷凝水。本实验中, 真空条件由旋转真空泵 12 和油扩散泵 11 共同来实现。蒸发能量由加热导热油提供。当达到所需的真空度后, 开启导热油系统, 并设定蒸发温度。当温度接近设定值时, 启动马达 1, 将转子 4 调至适宜转速。物料通过针形阀流至加热区, 在到达蒸发表面时, 形成馏分和残留物两部分, 在蒸馏器外分别由不同的容器收集。实验结束时, 为防止物料局部过热和保护装置系统, 应先让加热温度降到安全值后, 再停止进料, 并关掉真空等部分。

2.3 分析方法

实验采用 HP 气相色谱法分析 HPN 纯度, 部分分

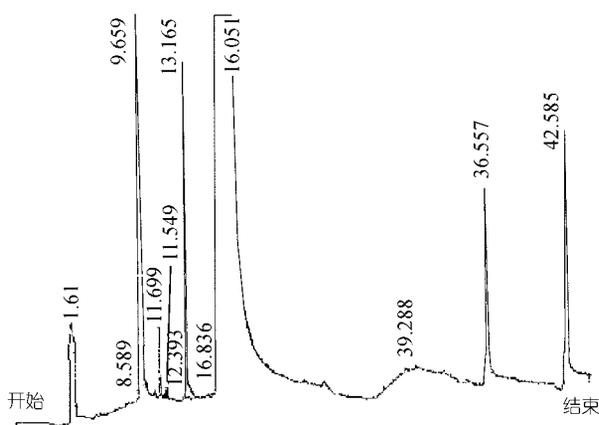


图 1 实验原料色谱图

表 1 原料中各组分浓度分布

峰号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
停留时间/min	2.77	3.15	4.58	8.98	9.31	10.45	10.82	12.40	15.04	15.77	23.20	25.34
浓度/%	0.00	1.13	0.31	0.33	0.26	0.10	0.13	0.09	95.02	0.08	1.08	1.47

析参数和条件如表 2 所示^[12].

表 2 部分 HP 气相色谱分析参数和条件

色谱柱		检测器 (FID)	
毛细管色谱柱		温度:	250
标称长度:	250.0 μm	氢气流量:	40.0 mL/min
标称直径:	1.2 mL/min	空气流量:	450.0 mL/min
初始流量:	14.95 psi		

3 相关理论

目前, 研究较多的分子蒸馏器有三种: 降膜式、离心式和刮膜式. 降膜式依靠液体重力形成液膜, 但其液膜不均匀且为层流状态, 蒸馏效果较差, 现应用较少. 离心式的锥形加热表面能够旋转, 液膜均匀分布, 但与刮膜式相比, 其蒸发表面利用效率较低^[13,14]. 刮膜式因其分离效果最好而应用最多.

传统的分子蒸馏理论建立在气体分子平均自由程基础上. Langmuir^[15]的平均自由程计算公式为

$$\lambda_m = \frac{k}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{T}{d^2 P}, \quad (1)$$

平均自由程 λ_m 与温度 $T(\text{K})$ 、压力 $P(\text{Pa})$ 及分子大小 $d(\text{m})$ 有关, k 为波尔兹曼常数, $1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

在分子蒸馏过程中, 气液两相是不平衡的. 根据 Langmuir-Knudsen 公式^[16], 蒸馏速度表示为

$$G = 1580 \cdot P \cdot \frac{M}{T}, \quad (2)$$

(2) 式表明蒸馏速度 G ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) 分别与蒸馏温度 T (K)、压力 P (mbar) 及分子量 M 有关.

应该强调的是分子蒸馏的分离效率通常没有普通真空精馏高. 分离效率表示组分分离的难易程度. 在分子蒸馏中, 分离效率是用分离因数 (α) 来表示的. 分离因数是 Langmuir^[15] 根据精馏计算中相对挥发度的概念提出的, 用来衡量液相分子蒸发进入气相和气液表面捕捉气相分子的相对能力. Cvengroš 推导出用于实际分子蒸馏过程计算公式如下^[17]:

$$\alpha = 1 + \frac{\ln \frac{\omega_w(1-\omega_F)}{\omega_F(1-\omega_w)}}{\ln \frac{W(1-\omega_w)}{F(1-\omega_F)}}, \quad (3)$$

当馏分为目的产品时, ω_w 和 ω_F 分别表示易挥发组分在残留物和进料中的质量分率; W 和 $F(\text{kg}/\text{h})$ 分别表

示残留物和进料流量.

此外, 根据(1)式计算得 0.1 Pa, 25 时 HPN 的平均分子自由程为 0.105 mm, 远小于蒸发表面到冷凝面的距离, 达不到原始定义的分子蒸馏尺度, 应属于准分子蒸馏或称短程蒸馏范畴. 与不少文献一样, 本文所指的是泛指意义上的分子蒸馏.

4 结果与讨论

4.1 蒸馏温度与压力的影响

原料中 HPN 为中间组分, 为获得较高纯度的 HPN, 需要分别脱轻和脱重. 在条件实验中, 仅对原料进行研究, 此时, 考虑蒸馏温度和压力的影响(如图 3 和 4 所示). 图中, 进料速率为 2.0 mL/min, 转速为 130 r/min. 图 3 显示, 当温度从 20 上升到 50 时, 馏分进料体积比变化较大, 但压力的影响不太明显. 此外, 实验数据显示: 脱重时蒸发温度大于 30 和脱轻时蒸发温度小于 25, 能获得较理想的体积分率. 图 4 表明温度升高和压力下降时, 馏分中 HPN 纯度

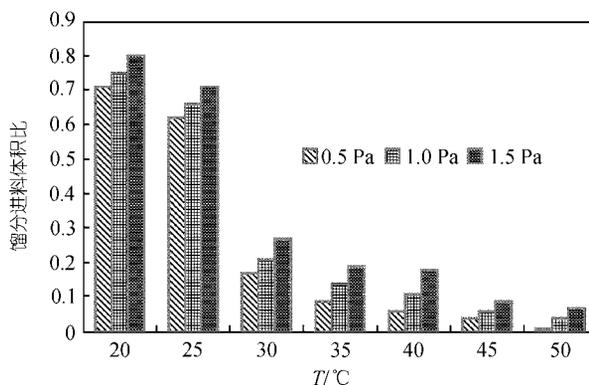


图 3 蒸馏温度和压力对收率的影响

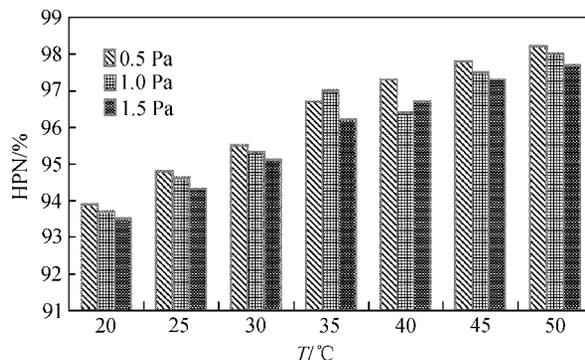


图 4 蒸馏温度和压力对纯度的影响

增大。另外,图4还显示温度高于40℃时,HPN纯度增加幅度有所下降。这可能是由于HPN的热分解性导致的。根据以上分析,得出合理的蒸馏温度和压力分别为:脱重时35℃,0.5 Pa;脱轻时20℃,1.5 Pa。

根据以上实验数据,关联出馏分中HPN纯度 y 与操作压力和温度的函数如下^[18]:

$$y = 10.799T^{0.0999}P^{-0.0114}, \quad (4)$$

式中, y 为馏分中HPN的纯度(%), T 为蒸馏温度(℃), P 为压力(mPa)。函数适宜条件:原料中HPN纯度95.02%,蒸馏温度 T 满足25~35℃,压力 P 适宜于500~1500 mPa。

4.2 进料速度的影响

当温度和压力固定在上述实验确定值时,分别研究进料速率对馏分进料体积比和HPN纯度的影响,

结果如图5、6所示。分析图中数据可知:脱轻时,随着进料速率的增加,HPN纯度与馏分进料体积比不断减小,说明馏出的轻组分量在减少,进料速率应该减小些,以便尽可能多地脱除轻组分;脱重时,HPN

纯度开始有所增加,馏分进料体积比逐渐减小,但当进料速率大于2.5 mL/min后,HPN纯度略有减小,说明应适当增大进料速率,防止大量重组分馏出。实际上,进料速率过低,还会加剧HPN局部热解;过高,馏分的体积分数会太小。根据以上数据和分析:脱轻时,确定进料速率为1.5 mL/min;脱重时,确定进料速率为2.5 mL/min。

4.3 刮膜转速的影响

当蒸馏温度和压力分别为35℃,0.5 Pa,进料速率为2.5 mL/min时,对原料(95%)进行脱重,研究转子转速对馏分体积分数和HPN纯度的影响,结果如图7、8所示。观察图7发现,在转速较低的小范围内,随着转速的增加,馏分体积分数增加较明显。这一现象说明,随着转速增加,液膜分布越来越均匀,从而加速了物料蒸发。但是,当转速超过130 r/min时,这一影响并不明显。分析图8,得出同样的结论:将实验转速固定在130 r/min是比较合理的。

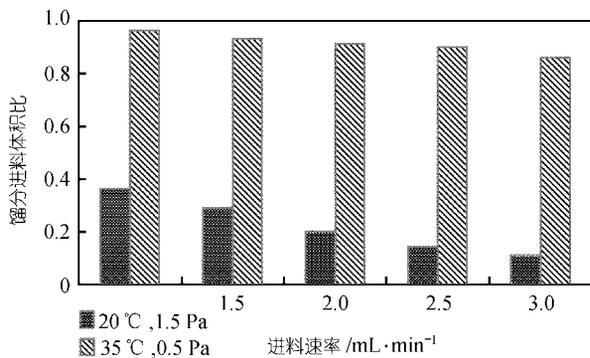


图5 进料速率对收率的影响

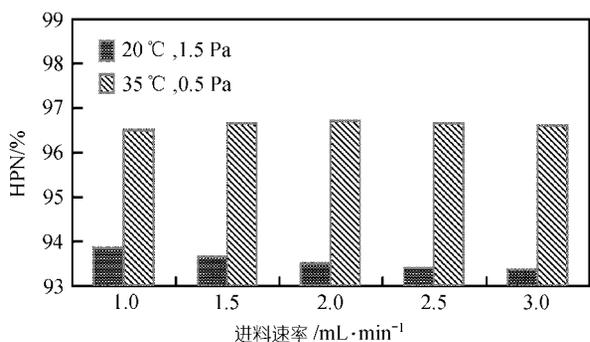


图6 进料速率对纯度的影响

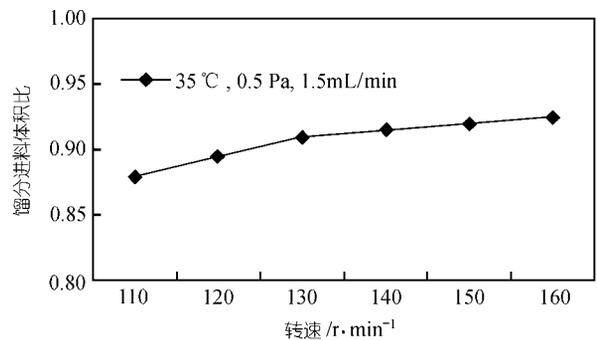


图7 刮膜器转速对收率的影响

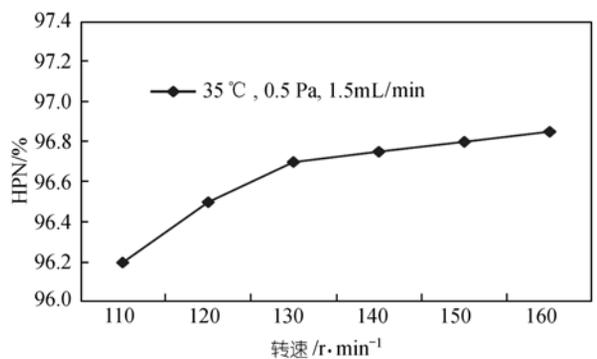


图8 刮膜器转速对纯度的影响

4.4 分离级数与目的产物中 HPN 纯度

实验先进行两级脱重, 馏分中 HPN 纯度可达 97.95%; 再进行两级脱轻, 最终目的产物中 HPN 纯度达 99.65%. 根据前面的分析, 先脱重后脱轻的操作顺序是合理的. 每级分离的部分操作参数及相应的 HPN 纯度如表 3 所示. 随着级数增加, 分离纯度增大.

表 3 HPN 纯度随分离级数的变化

项目名称	温度 $T/$	压力 P/Pa	HPN%
原料中 HPN 浓度	—	—	95.02
一级	35	0.5	96.70
二级	35	0.5	97.95
三级	25	1.5	98.80
四级	25	1.5	99.65

4.5 蒸馏速度与分离效率估算

根据方程(2)及实验数据, 计算了 HPN 的蒸馏速度; 根据方程(3)并结合实验数据, 计算了实验确定条件下的总体分离效率. 计算结果如表 4 所示.

表 4 HPN 的蒸馏速度与分离效率^{a)}

$T/$	P/Pa	$G/\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	ω_W	ω_F	ω_L	α
35	0.5	1796	0.8836	0.9500	0.9795	3.75
25	1.5	5570	0.9965	0.9795	0.954	8.72

a) ω_F , ω_W 和 ω_L 分别表示 HPN 在进料、重组分、馏分中的质量分率

最后两级分离中, 残留物为目的产物, 因此计算 α 时, 方程(2)中 ω_W 和 W 应分别由 ω_L 和 L (馏分质量流率, kg/h) 代替. 此外, 在计算前两级末的 ω_W 值和后两级末的 ω_L 值时, 需要对 HPN 进行组分衡算^[19]. 表 4 的数据结果表明, HPN 的蒸馏速度和分离效率值在工业生产中是合理的.

5 结论

实验研究了刮膜式分子蒸馏精制 3-羟基丙腈时, 各种分离工艺参数对产品收率及纯度的影响, 并针对 3-羟基丙腈在原料中为中间组分的情况, 确定了获取不同目的产物时的最佳分离工艺参数值. 研究结果显示分子蒸馏这一项新分离技术能达到分离目的, 使羟基丙腈产品纯度高达 99.65%. 此外, 估算出刮膜式分子蒸馏分离 3-羟基丙腈的蒸馏速度和分离效率, 计算结果说明刮膜式分子蒸馏精制 3-羟基丙

腈适合工业生产.

参 考 文 献

- 顾建生, 陶建伟, 陆庆宁. 大孔吸附树脂分离提取羟基丙腈的研究. 离子交换与吸附, 2001, 17(1): 9~15
- 甘宏宇, 季东锋, 李忠义. 2-甲基-2-羟基丙腈水合工艺改进. 合成化学, 1998, 6(4): 426~429
- Batistella C B, Maciel M R W. Modeling simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film. Computer Chem Eng, 1996, 20(Supplement 1): 19~24[DOI]
- 王军武, 许松林, 徐世民, 等. 分子蒸馏技术的应用现状. 化工进展, 2002, 21(7): 499~501, 508
- Lutisan Juraj, Cvengros Jan. Mean free path of molecules on molecular distillation. Chem Eng J, 1995, 56(2): 39~50
- Erdweg K J. Molecular and short-path distillation. Chem Ind, 1983, 9(5): 342~345
- Burrows G. Molecular Distillation. London: Press of Oxford University, 1960. 78~81
- Badin V, Cvengros J. Model of temperature profiles during condensation in a film in a molecular evaporation. Chem Eng J, 1992, 49(4): 177~180[DOI]
- Batistella C B, Maciel M R W. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. Computer Chem Eng, 1998, 22(Supplement 1): 53~60[DOI]
- Xu Songlin, Wang Junwu, Xu Shiming, et al. Purification of octacosanol by agitated short-path distillation. Chinese J Chem Eng, 2003, 11(4): 480~482
- Lutisan J, Cavengros J, Micov Miroslav. Heat and mass transfer in the evaporating film chromatograph (HP6850) of a molecular evaporator. Chem Eng J, 2002, 85(2): 225~234[DOI]
- 杨始刚, 丁 蕙. 3-羟基丙腈的化学分析方法. 化学世界, 1999, 40(8): 442~444
- Kawala Z, Stephen K. Evaporation rate and separation factor of molecular distillation. Chem. Eng Techno, 1989, 12: 406~413
- Kaplon J, Kalawa Z. Evaporation rate of a liquid from the surface of a rotating disc in high vacuum. Chem Eng Sci, 1986, 41(3): 519~524[DOI]
- Langmuir I. Condensation and evaporation of gas molecular. Phys Rev, 1916, 7: 302
- 张相年. 分子蒸馏技术及其应用. 中国食品添加剂, 1996, (4): 26~29
- Cvengros J, Alexander T. Continuous processes in wiped films: distilling capacity and separating efficiency of a molecular evaporating surface. Ind Eng Chem, Process Des Dev, 1978, 17(3): 246~251
- 吴贵生. 实验设计与数据处理. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 155~168
- Micov M, Lutisan J. Balance equations for molecular distillation. J Sep Sci Techno, 1997, 32: 3051~3066