

环己醇残液中二环己基醚 提取工艺及表征

程伟琴^{1,2}, 李迎春^{2,3}, 鲁鹏^{1,2,4}, 赵东璞^{1,2}, 王柏楠¹, 霍二福^{1,2,4*}, 王宏力¹

(1. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052;

2. 河南省环己醇催化分离工程研究中心, 河南 郑州 450001;

3. 平顶山市神马万里化工股份有限公司, 河南 平顶山 467000;

4. 河南省科学院质量检验与分析测试研究中心, 河南 郑州 450008)

摘要:通过两段空腔式玻璃弹簧填料精馏塔,采用减压精馏分离工艺提取环己醇残液中高附加值的二环己基醚。通过单因素实验探讨了真空度、回流比对二环己基醚提取效率的影响,获得了最佳的提取工艺条件:真空度为250 Pa、回流比为3:1、精馏釜温度为125~135℃;经提取分离得到质量分数95%以上的二环己基醚,提取率为68.57%;质量分数为90%~95%的二环己基醚提取率为25.33%。通过气相色谱-质谱联用仪对环己醇残液、提取的二环己基醚及提取二环己基醚后的塔釜残液进行检测分析,结果表明,环己醇精馏残液主要成分为二环己基醚(84.33%,沸点242.5℃)、3-环己基环己烯(4.80%,沸点230.4℃)、1-环己基环己烯(5.29%,沸点234.2℃)和环己亚基环己烷(5.58%,沸点237.6℃);提取的二环己基醚质量分数最高可达99.80%,二环己基醚的总提取率为93.90%;精馏提取二环己基醚后,塔釜残液的主要成分为二环己基醚(86.30%)和1,1'-二羟基双环己基(13.70%)。

关键词:环己醇残液;二环己基醚;提取工艺;表征

中图分类号: O656.22

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0192-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.11.040

Extraction process and characterization of dicyclohexyl ether from cyclohexanol residue

CHENG Wei-qin^{1,2}, LI Ying-chun^{2,3}, LU Peng^{1,2,4}, ZHAO Dong-pu^{1,2},
WANG Bai-nan¹, HUO Er-fu^{1,2,4*}, WANG Hong-li¹

(1. Henan Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450052, China;

2. Henan Engineering Research Center for Catalysis and Separation of Cyclohexanol, Zhengzhou 450001, China;

3. Pingdingshan Shenma Wanli Chemical Company Limited, Pingdingshan 467000, China;

4. Quality Inspection and Analytical Test Research Center, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: High-value dicyclohexyl ether is extracted from cyclohexanol residue by vacuum distillation process in a two-section cavity glass spring packings distillation column. The effect of vacuum degree and reflux ratio on the extraction efficiency of dicyclohexyl ether is studied through single factor experiment. The optimum extraction conditions are obtained as follows: vacuum degree is 250 Pa, reflux ratio is 3:1, and the temperature for rectifying kettle is in the range of 125~135℃. Under the optimal conditions, the extraction rate of dicyclohexyl ether with a purity of above 95% reaches 68.57%, and the extraction yield of dicyclohexyl ether with a purity of 90%~95% is 25.33%. Gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) is employed to detect cyclohexanol residue, the extracted dicyclohexyl ether and tower kettle residue after extraction. The results show that the components in cyclohexanol residue include dicyclohexyl ether with a content of 84.33% and a boiling point of 242.5℃, 3-cyclohexyl cyclohexene with a content of 4.80% and a boiling point of 230.4℃, 1-cyclohexyl cyclohexene with a content of 5.29% and a boiling point of 234.2℃, and cyclohexylidene cyclohexane with a content of 5.58% and a boiling point of 237.6℃. The purity of dicyclohexyl ether extracted is up to 99.80% and total extraction rate is 93.9%. After extracting dicyclohexyl ether, the main components in the residue in the tower kettle include dicyclohexyl ether with a content of 86.30% and 1,1'-dihydroxydicyclohexyl with a content of 13.70%.

Key words: cyclohexanol residue; dicyclohexyl ether; extraction process; characterization

尼龙作为一种重要的高分子材料,自产生以来广泛应用于服装、汽车、国防、航天等多个领域。国

内尼龙市场中尼龙6和尼龙66占主导地位,并已成为世界尼龙行业的重要市场^[1-4]。随着尼龙产业的

收稿日期:2020-12-22;修回日期:2021-08-27

基金项目:河南省科学院基本科研业务费项目(190608026,200608012)

作者简介:程伟琴(1989-),女,硕士,工程师,研究方向为有机化学;霍二福(1981-),男,博士,副研究员,研究方向为有机化学,通讯联系人, hef330@aliyun.com。

发展和 66 盐需求的增加,对环己醇质量要求越来越高,产品质量分数由原来的 99.5% 提高到 99.7%^[5-9],使环己醇精馏塔精度提高和负荷增加,导致环己醇塔底液剧增。环己醇塔底液中的环己醇经过有效回收后环己醇残液约占环己醇产量的 2%~3%,属于高化工废弃物,处理难度大、成本高,容易造成环境污染,已成为环己醇产业可持续发展的关键技术难题。经检测该残液中含有大量的具有高附加值的化合物二环己基醚^[10-13],该化合物是一种无色透明液体,沸点 242.5℃,结构稳定,可作为高沸点有机溶剂。此外,二环己基醚的黏度较小,将其作为稀释剂也有很大的应用前景。因此,研究开发从环己醇精馏塔残液中提取二环己基醚的工艺技术,不仅可以对化工废弃物进行资源化综合利用,还可以得到高附加值二环己基醚产品^[14-16]。

本文中采用两段空腔式玻璃弹簧填料精馏塔减压精馏分离工艺,提取环己醇残液中高附加值的二环己基醚。通过单因素实验系统探讨了真空度、回流比等因素对精馏效果的影响,获得最佳的精馏分离工艺参数,为最大限度地提取二环己基醚提供理论依据。通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和核磁共振波谱仪(NMR)对环己醇残液、提取的二环己基醚及提取二环己基醚后的塔釜残液进行检测分析和表征,为环己醇残液资源化利用工艺及装置设计提供技术支撑,为环己醇生产企业的可持续发展提供新思路。

1 实验材料及方法

1.1 主要仪器与装置

气相色谱-质谱联用仪(GCMS-QP2010Ultra),日本岛津;傅里叶变换红外光谱仪(IR Affinity-1),日本岛津;核磁共振波谱仪(Agilent Technologies 400 NMR),美国安捷伦。

1.2 主要材料与试剂

正己烷:色谱纯,德国 Meker 公司;环己醇残液:平顶山神马万里化工股份有限公司。

1.3 GC-MS 分析测试条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱:DB-35 MS 石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);气相色谱条件:进样口温度 180℃;柱温:140℃,保持 10 min;载气:高纯氦气,流速 1.0 mL/min;进样量 1 μL;分流比 20:1。

1.3.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;电离能量 70 eV;传输线温度 200℃;离子源温度 180℃;激活电压 1.5 V;质量扫描范围 m/z 44~500 amu 全扫描。

2 实验方法

2.1 精馏装置工艺参数

通过两段空腔式玻璃弹簧填料精馏塔,采用减压精馏分离工艺,提取环己醇残液中高附加值的二环己基醚。塔釜体积 5 L,精馏塔高度 900 mm,精馏塔直径 30 mm,精馏塔填料为玻璃弹簧填料 ϕ 3 mm;长度 12 mm,理论塔板数为 10~20 块/m。

2.2 减压精馏提取二环己基醚的操作步骤

将环己醇残液输送至塔釜中,当进料量达到塔釜 2/3 体积时停止进料,接通塔顶冷凝器的低温浴循环,接通总电源及开启控制面板开关,开启真空泵,通过控制面板调整塔釜控制温度及回流比等参数。随着塔釜温度的升高,塔顶冷凝器出现回流液体时,开启、设置回流比进行精馏,待温度恒定后开始收集馏分。根据采集的馏分的分析结果,收集二环己基醚质量分数大于 95% 的馏分,计算二环己基醚的回收率;通过跟踪分析塔顶流出组成,当二环己基醚质量分数低于 90% 停止精馏操作,收集二环己基醚进入储罐,冷却后将塔釜中剩余的高色度重组分残液放入收集桶封存。图 1 为该减压精馏工艺装置简图。

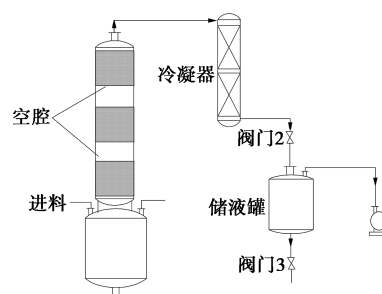
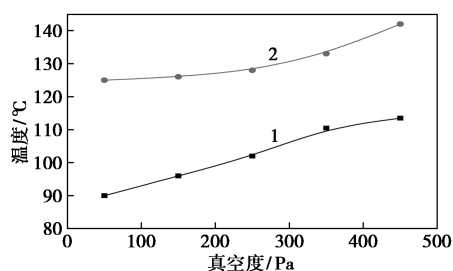


图 1 减压精馏工艺装置简图

3 结果与分析

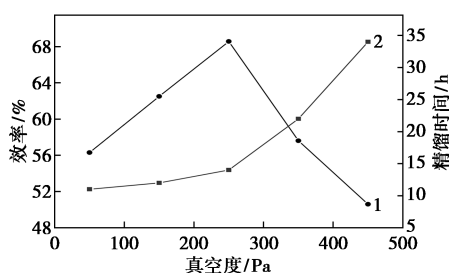
3.1 真空度对精馏提取二环己基醚效果的影响

在采出阶段回流比为 3:1 的情况下,考察了真空度为 50、150、250、350、450 Pa 条件下,真空度对塔釜温度、塔顶温度、精馏时间、精馏效率(二环己基醚的质量分数 95% 以上)的影响,如图 2 所示。



1—塔顶温度;2—塔釜温度

(a) 塔顶、塔釜温度



1—精馏效率;2—精馏时间

(b) 精馏效率、时间

图 2 真空度对塔顶、塔釜温度和精馏效率、时间的影响

由图 2(a) 分析比较可知,真空度的变化对塔顶温度、塔釜温度影响较大,在采出阶段,50~450 Pa 范围内,随着精馏真空度的增加,塔顶温度和塔釜温度逐渐升高;当真空度为 450 Pa 时,塔釜温度高于 145℃,该温度下塔釜液中易产生新的杂质,严重影响二环己基醚的精馏效率。由图 2(b) 可知,随着精馏真空度的提高,二环己基醚的精馏效率先升高再减少,精馏时间逐渐增加;当真空度小于 250 Pa 时,精馏时间变化不大;通过以上数据分析表明,在二环己基醚纯度基本满足预期提纯目标的前提下,在减压精馏的真空度为 250 Pa,回流比为 3:1 的条件下,塔釜温度 125~135℃,塔顶温度 95~105℃,二环己基醚回收率取得最大值 68.57%,因此,二环己基醚提纯工艺中的精馏真空度选择 250 Pa。

3.2 回流比对精馏效果的影响

在真空度 250 Pa 的条件下,设定不同的回流比,由 GC-MS 分析塔顶采出样品中二环己基醚产品的质量分数,考察回流比对质量分数 95% 以上的二环己基醚回收率和提取时间的影响,结果见表 1。

由表 1 可知,在真空度为 250 Pa 条件下,随着回流比增大,前馏分中二环己基醚的质量分数降低,回收率提高;当回流比小于 3:1,各组分之间浓度梯度较小,影响分离效果;回流比大于 3:1,对前馏分

表 1 回流比对二环己基醚回收率及精馏提取时间的影响

回流比	精馏时间/h	回收率/%	前馏分中二环己基醚的质量分数/%
1:1	8	47.13	68.59
2:1	10	55.67	63.36
3:1	14	68.57	51.03
4:1	21	70.22	48.82
5:1	27	71.33	47.22

的分离效果影响不大,但精馏时间较长,能耗增加;前馏分中二环己基醚的含量也随回流比的增大而减少,回流比越大,分离效果越好。但是综合考虑产品质量和能耗的前提下,前馏分段回流比设定为 3:1 为最佳;当馏分中二环己基醚质量分数 $\geq 95\%$ 时,可以适当减小回流比,降低能耗。

3.3 环己醇残液组分组成分析

该样品残液为企业生产环己醇精馏后的塔釜残液,呈油状,黄褐色,有刺激性气味。GC-MS 分析如图 3 所示。

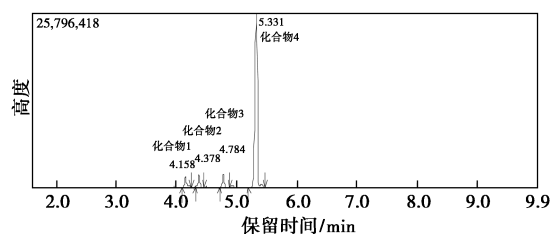


图 3 环己醇精馏塔残液总离子流色谱图

环己醇精馏塔残液离子色谱图各组分 GC-MS 分析结果如图 4。经标准质谱库(NIST)中质谱图比对,并结合环己醇制备环己烯的实际生产反应过程,对 3 种化合物结构可定性分析,图 3 中 4.0~5.0 min 所出的峰依次对应的化合物为 3-环己基环己烯^[17]、1-环己基环己烯^[18]、环己亚基环己烷^[19],从相应的离子流图可知这 3 种化合物的分子质量相同($M = 164$),同属于烯烃类化合物,同时都发生 β 断裂,得到 m/z 为 83 和 55 的离子峰, m/z 为 83 失去 1 个质量单位(H)得到 m/z 为 82 离子; m/z 为 82 失去 15 个质量单位($-\text{CH}_3$)得到 m/z 为 67 离子; m/z 为 82 失去 27 个质量单位($-\text{CH}_2\text{CH}$)得到 m/z 55 离子;另外,3 种化合物中都发生了 RDA 断裂,从而得到 m/z 为 135 离子峰。

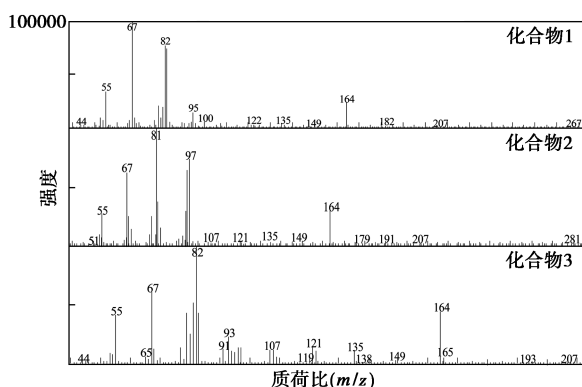


图4 组分1~3的质谱图

总离子流图中(图3)的化合物4质谱图如图5,通过质谱分析和结果校验,该化合物的分子质量 $M=182$,与二环己基醚分子质量一致。 m/z 182分别失去82个质量单位和100个质量单位得到 m/z 100离子和 m/z 82离子,这是由于二环己基醚发生*i*-断裂形成的。 m/z 100的碎片离子进一步裂解失去中性分子 C_2H_4 ,形成系列 $m/z=44, 55, 67, 82$ 为二环己基醚的特征离子峰。由图3可知,3种化合物在环己醇残液中共占比15.67%。二环己基醚占比84.33%。结果表明,精馏提取环己醇精馏塔残液中的二环己基醚是十分必要的。

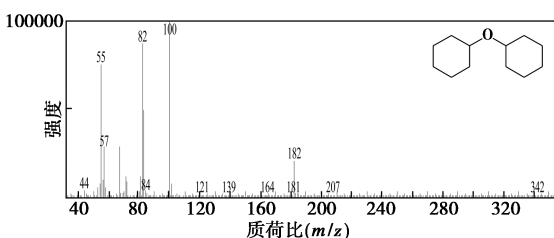


图5 二环己基醚的质谱图

3.4 GC-MS 分析提纯后的二环己基醚

在减压精馏过程中,截取95~105℃温度段的馏分,并对该馏分进行GC-MS分析,色谱图如图6,由图可知,该温度段馏分中二环己基醚质量分数可达99.80%;通过核磁共振图谱及红外光谱图进一步验证了该化合物的结构。 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz),

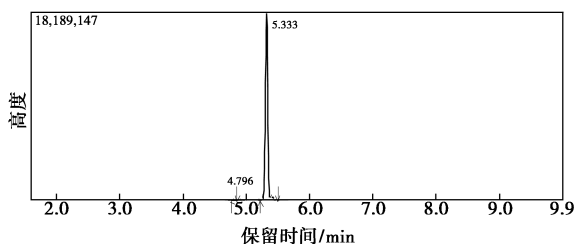


图6 温度段95~105℃馏分的色谱图

$\delta(10^{-6})$: 3.27~3.34(m, 2H), 1.83~1.89(m, 4H), 1.71~1.73(d, 4H), 1.52~1.55(t, 2H), 1.13~1.29(m, 10H)。IR(neat, cm^{-1}): 2927.94, 2854.65, 1448.54, 1361.74, 1344.38, 1255.6, 1147.66, 1132.21, 1085.92, 1047.35, 1024.20, 1012.63, 939.33, 887.26, 860.25, 846.75。

3.5 GC-MS 分析环己醇残液

由图7表明,在精馏提取二环己基醚的过程中,随着轻组分的不断提取,重组分中二环己基醚的含量逐渐减少,1,1'-二羟基双环己基^[20]的含量逐渐增加;在精馏后的残液中二环己基醚的质量分数86.3%,1,1'-二羟基双环己基的质量分数为13.7%。通过质谱图分析,并结合实际反应过程,确定该化合物为1,1'-二羟基双环己基,分子质量 $M=198$, m/z 198分别失去34个质量单位和99个质量单位得到 m/z 164离子和 m/z 99离子,这是由于1,1'-二羟基双环己基发生*i*-断裂形成的。 m/z 99的碎片离子进一步裂解,形成一系列 $m/z=44, 55, 69, 81$ 为1,1'-二羟基双环己基的特征离子峰。

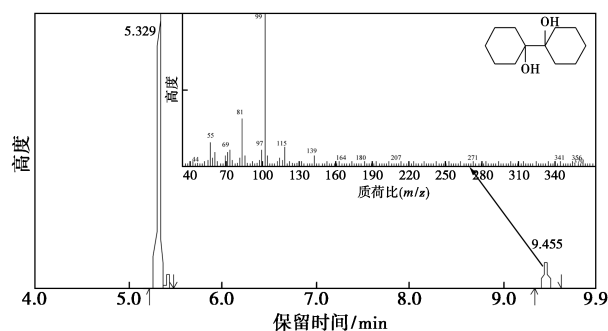


图7 环己醇塔底液总离子流图和组分1,1'-二羟基双环己基的质谱图

4 结论

实验结果表明,在全回流精馏工艺条件下,可从环己醇残液中精馏提取高纯度的二环己基醚精细化工产品。最佳精馏工艺条件是真空度250 Pa,回流比为3:1,精馏釜温度为125~135℃;在95~105℃温度段可精馏切割得到质量分数在95%以上的二环己基醚,精馏收率为68.57%。经气相色谱-质谱联用仪分析,确定了环己醇残液中二环己基醚的含量高达84.33%,3种烯烃类化合物3-环己基环己烯、1-环己基环己烯、环己亚基环己烷的质量分数为15.67%;在精馏提取二环己基醚的过程中,随着轻组分的不断提取,重组分中1,1'-二羟基双环己

基的含量逐渐增加,在精馏后的残液中质量分数为 13.7%。该分离工艺具有分离效率高、产品纯度高、实用性强等特点,可以为环己醇精馏残液资源化利用提供新思路。

参考文献

- [1] Nan C F, Zhang Y, Zhang G M, *et al.* Activation of nylon net and its application to a biosensor for determination of glucose in human serum [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2009, 44 (6): 249-253.
- [2] Yue B B, Wang C Y, Ding X, *et al.* Polypyrrole coated nylon lycra fabric as stretchable electrode for supercapacitor applications [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 68: 18-24.
- [3] Farahmand E, Ibrahim F, Hosseini S, *et al.* A novel approach for application of nylon membranes in the biosensing domain [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353 (30): 1310-1319.
- [4] Dintzner M R, Kinzie C R, Pulkrabek K, *et al.* The cyclohexanol cycle and synthesis of nylon 6, 6: Green chemistry in the undergraduate organic laboratory [J]. *Journal of Chemical Education*, 2012, 89 (2): 262-264.
- [5] 魏菁华, 陈天天, 张志岩, 等. 环己醇精馏塔塔底废液的组分分析 [J]. *河南化工*, 2016, 33 (1): 61-63.
- [6] Steyer F, Freund H, Sundmacher K. A novel reactive distillation process for the indirect hydration of cyclohexene to cyclohexanol using a reactive entrainer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (23): 9581-9587.
- [7] 王留栓, 魏菁华, 郝凌云, 等. 环己醇精馏塔塔底液减压蒸馏加精馏分离工艺优化 [J]. *河南科学*, 2017, 35 (3): 389-397.
- [8] Yuan H X, Xia Q H, Zhan H J. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol by oxygen in a solvent-free system over metal-containing ZSM-5 catalysts [J]. *Applied Catalysis A-Gen*, 2006, 304: 178-184.
- [9] Liu Z Q, Wei X Y, Wu H H, *et al.* Difunctional nickel/microfiber attapulgite modified with an acidic ionic liquid for catalytic hydroconversion of lignite-related model compounds [J]. *Fuel*, 2017, 204: 236-242.
- [10] 杨涛, 李肖, 宁阳坤, 等. 双塔精馏回收环己醇工艺模拟与优化 [J]. *现代化工*, 2017, 37 (8): 195-199.
- [11] Chatterjee D, Mody H M, Bhatt K N. Conversion of cyclohexanol to dicyclohexyl ether catalyzed by cation-exchanged bentonite clays [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, 104 (2): L115-L118.
- [12] Wang N X, Wang X Q, Liu Z L, *et al.* Catalytic conversion of model oxygenates in x oil from caprolactam manufacture [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31: 3029-3037.
- [13] 霍二福, 李迎春, 杨帅, 等. 环己醇精馏残液催化加氢分离二环己基醚工艺研究 [J]. *化工学报*, 2020, 71 (7): 3132-3139.
- [14] 任保增, 李涛, 杨涛. 从环己醇精馏塔釜液中回收二环己基醚的办法; CN, 107235831A [P]. 2017-10-10.
- [15] 王留栓, 霍二福, 刘国良, 等. 从环己醇精馏残液中提取二环己基醚的方法; CN, 108707065A [P]. 2018-10-26.
- [16] 霍二福, 冯明, 程伟琴, 等. 一种环己醇精馏残液中回收的二环己基醚的精制方法; CN, 109251134A [P]. 2019-01-22.
- [17] Shchapin I Y, Makhnach O V, Klochikhin V L, *et al.* Radiolysis products of the cyclohexane-bicyclic diene binary system [J]. *Petroleum Chemistry*, 2017, 57 (10): 897-903.
- [18] Deligny J, Germanaud L, Dath J P, *et al.* Hydrodearomatization of model monoaromatics over Ni/Al₂O₃: Theoretical and experimental approaches [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148 (8): 2548-2560.
- [19] Khenkin A M, Neumann. Nitrosonium salts, NO⁺X⁻ (X = B (3, 5-diCF₃Ph)₄⁻ or PW₁₂O₄₀³⁻), as electrophilic catalysts for alkene activation in arene alkylation and dimerization reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (36): 11876-11877.
- [20] Rao S A, Periasamy M. TiCl₄/Mg/BrCH₂CH₂Br reagent system; A 1, 2-diorganometallic equivalent [J]. *Tetrahedron Letters*, 1988, 29 (13): 1583-1586. ■

朗盛扩大亚洲浅色胺类抗氧化剂产能

朗盛计划将其台湾生产基地的浅色胺类抗氧化剂产能增加数千吨,该扩建计划将投资数百万欧元,预计到 2022 年底将实现更多产能。

朗盛润滑油添加剂业务部负责人 Martin Saewe 说:“近几年来,我们看到胺类抗氧化剂市场快速增长。凭借我们位于三大洲的胺类抗氧化剂生产工厂以及我们对关键原料的后向整合,我们将会支持该行业的弹性供应。我们希望利用额外的产能加强我们在亚太地区的领先市场地位,并满足客户不断增长的需求。”

润滑油添加剂业务部营销负责人 Veronika Sauer 说:“为了始终引领市场,我们将继续开发更安全、更可持续、性能更高、能够满足不断变化的市场需求的抗氧化剂。我们正在对由台湾生产基地提供部分产品进行评估。”

朗盛以 Naugalube® 品牌销售其胺类抗氧化剂。对台湾生产基地的投资将有助于主打产品 Naugalube® 438L 实现全球统一规格。Naugalube® 438L 是一种用于各种运输和工业润滑油的液体抗氧化剂,具有优异的高温性能,能够减少油氧化,延长润滑油寿命,降低维护频率。(余婷)