

工艺与设备

维生素 C 酯生产废水中 DMAC 的回收技术

林 洪*, 黄 凯, 林智岭

(广东广益科技实业有限公司, 广东 东莞 523220)

摘要: 研究从维生素 C 脂肪酸酯生产废水中回收酯化反应溶剂 DMAC 的工艺技术, 该废水中 DMAC 的含量约 30%。在实验装置上分别模拟了精馏法和萃取法这 2 条回收技术路线。精馏法使用高径比为 18:1 的不锈钢填料塔, 内装比表面积为 $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、有效高度为 1.6 m 的规整填料, 以 $1\,000 \text{ g/h}$ 气相进料, 确定最佳回流比为 1:1.5 时, 回收 $1\,000 \text{ kg}$ 废水中 DMAC 的能耗为 $3\,950\,100 \text{ kJ}$ 。萃取法确定以与维生素 C 酯产品萃取相同的甲基异丙基酮为萃取剂, 萃取比为 2:1, pH 为 7 时, 经 6 级逆流萃取, 再经甲苯共沸脱水, 回收 $1\,000 \text{ kg}$ 废水中 DMAC 的能耗为 $916\,248.4 \text{ kJ}$ 。2 条技术路线都能回收可重复使用的酯化反应溶剂 DMAC, 回收率在 96% 以上, 其中萃取法回收的能耗更低, 回收成本小于精馏法, 更具有工业化价值。

关键词: 维生素 C 脂肪酸酯; 抗坏血酸棕榈酸酯; 二甲基乙酰胺; 回收

中图分类号: TS202

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0178-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.040

Recovery technology of DMAC in wastewater from vitamin C ester production

LIN Hong*, HUANG Kai, LIN Zhi-ling

(Guangdong Guangyi Technical and Industrial Co., Ltd., Dongguan 523220, China)

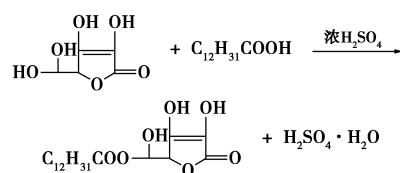
Abstract: This study focuses on the technology for recovering DMAC in wastewater from production of fatty acid ester of vitamin C, which contains about 30% of DMAC. The rectification method and the extraction method are simulated on different experimental devices respectively. As for the rectification method, a stainless steel packed tower with a height-diameter ratio of 18:1 is employed, which is filled with structured packing with surface area of $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ and an effective height of 1.6 m. Wastewater boiled to gas is fed at a speed of $1\,000 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ and the optimum reflux ratio determined is 1:1.5. As for the extraction method, methylisopropylketone is chosen as the extractant to extracting DMAC, which is also used to extract fatty acid ester of vitamin C. The optimal extraction ratio is 2:1 and the best pH value is 7. After six-stage countercurrent extraction to wastewater, extractant is distilled and trace water is removed with toluene azeotropy. The energy consumption in recovering DMAC in $1\,000 \text{ kg}$ of wastewater is $916\,248.4 \text{ kJ}$ for the extraction method and $3\,950\,100 \text{ kJ}$ for the rectification method. By each method, DMAC, as a reused esterification solvent, can be recovered with a recovery rate of more than 96%. However, the extraction method consumes lower energy and exhibits a lower recovery cost than the rectification method. Therefore, the extraction method is more industrially valuable.

Key words: fatty acid ester of vitamin C; ascorbyl palmitate; dimethylacetamide; recovery

二甲基乙酰胺 (Dimethylacetamide), 全称 *N,N*-二甲基乙酰胺, 缩写 DMAC, 是一种常用的非质子极性溶剂, 沸点 $164.5 \sim 166^\circ\text{C}$, 对多种有机、无机物质都有良好的溶解能力。

L-抗坏血酸棕榈酸酯 (6-棕榈酰-*L*-抗坏血酸, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_7$), 简称维生素 C 棕榈酸酯, 是维生素 C 酯中的代表产品。*L*-抗坏血酸棕榈酸酯是脂溶性的高效营养强化剂和抗氧化剂, 安全性是常用食用油脂抗氧化剂中最好的。

L-抗坏血酸棕榈酸酯的生产方法包括以棕榈酸作为酯化合成原料的直接酯化法、酯交换法、酶法和以棕榈酰氯作为酯化合成原料的酰氯法, 其中直接酯化法是最普遍的传统生产方法^[1]。直接酯化法生产 *L*-抗坏血酸棕榈酸酯反应方程式如下:

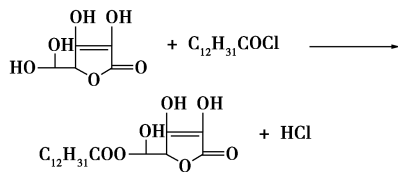


收稿日期: 2018-09-13; 修回日期: 2019-01-23

基金项目: 粤港关键领域重点突破项目 (2007A020902002)

作者简介: 林洪 (1965-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事食品添加剂清洁生产技术研究, 通讯联系人, 0769-88886882-8723, 467536450@qq.com。

但直接酯化法和酯交换法工艺合成过程中均要使用大量无机强酸,产生大量废酸水,环境污染极大;酶法虽有反应温和、环境污染少的优点,但是酶法存在酶的成本高、反应密度低、收率低、生产成本高等难以克服的问题;而酰氯法合成反应条件适中,产品质量好,产率较高,生产成本较低,不产生大量高浓度废酸。所以国内外生产企业逐渐开始普遍采用酰氯法生产维生素C酯。酰氯法生产L-抗坏血酸棕榈酸酯反应方程式如下:



酰氯法生产L-抗坏血酸棕榈酸酯中进行合成反应时是以DMAC作为反应溶剂,以无水氯化氢或氯化亚砷作为催化剂在低温下进行反应^[2]。反应结束后,将反应液滴入冷水中以析出产品,反应溶剂DMAC进入水相,形成生产废水。该废水中含有DMAC高达30%,必须处理或是回收循环再利用,以降低生产成本,减少废水污染物的排放。由于DMAC比较昂贵而且与水混溶而不易分离,所以如何以较低的能源消耗代价从该废水中回收尽量多可回用的DMAC,是酰氯法生产维生素C酯的关键工艺技术。

从酰氯法生产维生素C酯的生产废水中回收二甲基乙酰胺有精馏法和萃取法这2条工艺技术路线。本文中分别对这2条工艺技术路线进行了试验研究。

1 材料与方法

1.1 原料

试验所用主要原料如表1所示。

表1 试验所用主要原料

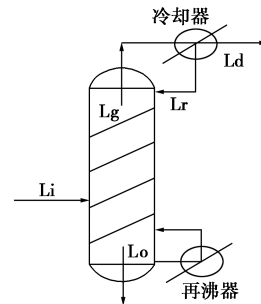
原料名称	规格
酰氯法生产维生素C酯的废水	其中含有DMAC约30%
甲基异丙基酮(MPK)	工业级
二氯甲烷	工业级
二氯乙烷	工业级
甲苯	工业级

1.2 主要仪器设备

1.2.1 精馏脱水法回收DMAC仪器设备

利用图1示意的精馏试验装置进行含DMAC的维生素C棕榈酸酯酰氯法生产废水的脱水试验,

其中精馏塔为不锈钢材质填料塔,直径为0.12 m,高径比为18:1。内装比表面积为500 m²/m³、填料有效高度为1.6 m的规整填料。



Li—废水进料;Lg—塔顶气相出料;Ld—塔顶液相出料;
Lr—塔顶回流料;Lo—塔底出料

图1 精馏脱水法回收DMAC试验装置示意图

1.2.2 萃取法回收DMAC仪器设备

萃取法回收DMAC仪器设备如表2所示。

表2 试验所用主要仪器设备

原料名称	数量	原料名称	数量
电动搅拌机/台	1	玻璃直型冷凝管/个	1
3000 L玻璃反应瓶/个	2	玻璃蒸馏接受弯头及接受瓶/套	1
3000 L玻璃分液漏斗/个	1	水循环式真空泵/台	1
2000 L玻璃烧杯/个	8	FA-2卡式水分测定仪/台	1
电热油浴锅/台	1		
玻璃蒸馏弯头/个	1		

1.3 试验方法

1.3.1 精馏法回收DMAC的试验方法

试验用废水量为1 000 g,在保持真空度0.09 MPa状态下,精馏操作控制在约1 h内完成,即Li=废水进料=1 000 g/h,进料状态为气相进料。废水含30%的DMAC和70%的水,在理想状态下,脱水精馏柱顶出的是纯水700 g/h,即Ld=塔顶液相出料=700 g/h水,Lo=塔底出料=纯DMAC 300 g/h。所以固定塔顶出料=700 g/h和塔底出料=300 g/h,通过调节塔底再沸器加热量来调节回流量,同时保持塔底液面高度。改变回流量,按文献方法检测塔顶出料和塔底出料的DMAC含量^[3],当塔底出料中DMAC含量>99%时即为合格,以此确定最佳回流比以及Lr=塔顶回流料和Lg=塔顶气相出料这2个操作参数。塔顶出料中DMAC含量可用于估算精馏过程中DMAC的损失。

在选定的回流比操作状态下,计算精馏脱水法回收二甲基乙酰胺所需的能量消耗。

1.3.2 萃取法回收 DMAC 的试验方法

萃取是指将与水互不相溶且密度小于水的特定有机相和被处理水接触,经物理或化学作用,使原溶解于水中的某种组分由水相转移至有机相的过程。DMAC 具有与 DMF(二甲基甲酰胺)相似的性质。对较高浓度的 DMF 废水(特别是含 CaCl_2 的水溶液),可用二氯乙烷、氯仿、二氯苯、苯、环己酮、甲基异丁基酮(MIBK)、甲基异丙基酮(MIPK)或苯甲醚等作萃取剂对 DMAC 进行回收。胡湖生等^[4]采用溶剂萃取-活性炭吸附处理某制革厂的质量浓度高达 93.4 g/L 的 DMF 废水,用三氯甲烷 5 级逆流萃取后,萃余液 DMF 质量浓度降到 1.33 g/L,萃取率达 96.6% 以上。王承学等^[5]选用二氯甲烷萃取 DMAC 废水,刘明晶^[6]选用三氯甲烷萃取 DMAC 废水以回收溶剂。

参考文献中的回收方法采用模拟多级逆流萃取的方法回收 DMAC。由于维生素 C 酯生产过程中的产品萃取环节选用甲基异丙基酮(MIPK)作为萃取剂,维生素 C 酯的生产废水中本身含有少量 MIPK,所以也选用 MIPK 作为生产废水的萃取剂,并与其他萃取剂做比较。

先用 30% 氢氧化钠水溶液调整废水的 pH,再加入不同比例的有机萃取剂在电动搅拌下充分混合萃取;在分液漏斗中静置分层,分出有机相,水相继续加入相同比例的有机萃取剂萃取。完成每一级萃取后,合并有机相,测定有机相中 DMAC 含量,计算出 DMAC 的回收量和回收率。

达到满意的回收率后萃取结束。常压下蒸出萃取用的有机溶剂,蒸发剩余物即为初步脱水的 DMAC。用甲苯带水法除去剩余的微量水分即得到合格的 DMAC。

在选定的最佳操作条件下,根据溶剂物性^[7]计算萃取法回收二甲基乙酰胺的所需的能量消耗。

2 结果与讨论

2.1 精馏法回收 DMAC 工艺参数的确定

2.1.1 最佳回流比的确定

调整回流比 L_r/L_d ,即得到精馏柱底出料的 DMAC 含量与回流比关系,见表 3。

表 3 DMAC 浓度与回流比关系

回流比 L_r/L_d	0.4	0.6	0.8	1.0
塔底 DMAC 质量分数/%	65.5	75.2	84.8	92.8
回流比 L_r/L_d	1.2	1.4	1.6	1.8
塔底 DMAC 质量分数/%	96.2	98.8	99.4	99.4

当回流比为 1:1.5 时,塔底 DMAC 质量分数已达到 99% 以上,继续增加回流比,塔底 DMAC 质量分数变化不大,从节能角度考虑,取最佳回流比为 1:1.5。

2.1.2 精馏法脱水的热能量衡算

根据表 4 的物料物性表,假设一批废水量为 1 000 kg,在理想状态下:按图 1 放大的脱水精馏柱顶出的是纯水 700 kg,精馏柱底出的是纯 DMAC 300 kg,不计物料不同温度下的焓值差,则当回流比为 1:1.5 时回流量为 1 050 kg 纯水,处理一批废水所需气化热能量约为: $(700 + 1\ 050) \text{ kg} \times 2\ 257.2 \text{ kJ/kg} = 3\ 950\ 100 \text{ kJ}$ 。

表 4 精馏法物料物性

物质名称	沸点 $b_p/^\circ\text{C}$	蒸发热 $\theta/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	密度 $\gamma/(\text{kg}\cdot\text{L}^{-1})$
水	100	2257.2	1
DMAC	166	335.6	0.937

2.2 萃取法回收 DMAC 工艺参数的确定

2.2.1 萃取剂的确定

三氯甲烷虽然文献报道的萃取比最大,但毒性也最大,所以首先排除。根据表 5,在 pH=7、萃取比为 2:1 时甲基异丙基酮的分配比最大,相对毒性也较小,且甲基异丙基酮也是产品萃取环节用的萃取剂,所以选甲基异丙基酮作为萃取剂。

表 5 萃取比为 2:1 时不同萃取剂的分配比比较

萃取剂	萃取比	分配比
甲基异丙基酮	2:1	1.24
二氯甲烷	2:1	1.18
二氯乙烷	2:1	1.05

2.2.2 萃取时最佳 pH 的选定

以甲基异丙基酮(MIPK)为萃取剂,萃取比为 2:1 但不同 pH 下萃取的分配比比较见表 6。从表 6 中数据可知,当 pH=7 时,萃取的分配比最高,所以萃取时 pH 为 7 是最佳的。

表 6 不同 pH 下萃取的分配比比较

pH	4	6	7	8	9	10
分配比	1.05	1.19	1.22	1.20	1.05	0.61

2.2.3 萃取比的选定

从表 7 可知,随着萃取比增加分配比逐渐增大,但萃取比大于 2:1 后,分配比增大缓慢,从节能的角

度考虑萃取比为2:1时最佳。

表7 MIPK在不同萃取比下的分配比比较

萃取比(体积比)	3:1	2:1	1:1	1:2
分配比	1.47	1.23	0.81	0.69

2.2.4 萃取级数的选择

从表8可知,当萃取级数大于6级后回收率提高缓慢,所以从减少设备投入及生产消耗考虑,选择萃取级数为6级。

表8 DMAC回收率与萃取级数关系

萃取级数	1	2	3	4	5	6	7	8
DMAC回收率/%	42.5	58.2	75.6	84.8	92.0	96.2	97.0	97.2

2.2.5 萃取的后处理

经6级萃取并蒸除MIPK后,回收的DMAC中还含有2%~3%的水分,如直接用于酯化反应效果不好,所以向已萃取并蒸除MIPK后的DMAC中加入1倍(质量比)的甲苯,在-0.08 MPa真空及小于80℃温度条件下进行进一步的共沸脱水,可保证回收的DMAC中含水量小于 $1\ 000\times 10^{-6}$,可以完全替代商品DMAC用于酰氯法生产L-抗坏血酸棕榈酸酯作为酯化反应的溶剂使用。共沸出的甲苯静置分去水分后可重复用于共沸脱水。

2.2.6 萃取法热能消耗计算

根据表9,假设一批废水量为1 000 kg,当萃取比为2:1时,所需萃取剂甲基异丙基酮的量为2 000 L,

表9 萃取法物料物性表

萃取法物料	MIPK	水	DMAC	甲苯
密度/($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.803	1	0.956	0.867
水中溶解度/%	2.14	—	混溶	不溶
沸点/℃	89	100	163	110
与水共沸点/℃	79	—	—	84.1
与水共沸物中浓度/%	86.5	—	—	80.4
蒸发热 θ /($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	376.3	2257.2	—	359.8

处理一批废水以萃取比2:1经6级萃取后蒸除甲基异丙基酮所需热能量消耗约为: $2\ 000\ \text{L}\times 0.803\ \text{kg/L}\times 376.3\ \text{kJ/kg}=604\ 337.8\ \text{kJ}$ 。

萃取后再经甲苯带水处理消耗的热能量约为: $1\ 000\ \text{kg}\times 0.8669\ \text{kg/L}\times 359.8\ \text{kJ/kg}=311\ 910.6\ \text{kJ}$ 。

所以以萃取法回收1 000 kg废水中的DMAC的热能量约为: $604\ 337.8+311\ 910.6=916\ 248.4\ \text{kJ}$ 。

3 结论

通过以上实验模拟及计算可得出以下结论。

(1) 精馏法的最佳回流比为1:1.5时回收1 000 kg废水中所含DMAC的能耗为3 950 100 kJ。

(2) 与产品萃取相同的甲基异丙基酮(MIPK)为萃取法中的最佳萃取剂,萃取比为2:1,pH为7时,经6级逆流萃取,再经甲苯共沸脱水,回收1 000 kg废水中DMAC的能耗为916 248.4 kJ。

(3) 2条技术路线都能回收可重复使用的酯化反应溶剂DMAC,回收率在96%以上,但萃取法回收的能耗更低,回收成本小于精馏法,所以萃取法是有工业化价值的回收方法。

参考文献

- [1] 陆豫,甘利军,陈葆仁.L-抗坏血酸棕榈酸酯的合成[J].精细化工,1996,13(3):17-18.
- [2] 许肇成,何松,陈永恒,等.酰氯法合成L-抗坏血酸棕榈酸酯的研究[J].现代食品科技,2010,(8):822-823.
- [3] 曹金映,张娜.紫外分光光度法测定水中N,N-二甲基乙酰胺[J].分析测试,2008,(3):63-64.
- [4] 胡湖生,杨明德,叶血清,等.萃取-吸附法处理二甲基甲酰胺(DMF)废水的实验研究[J].环境科学研究,2004,17(4):33-39.
- [5] 王承学,杨鹏飞.废液中N,N-二甲基乙酰胺的回收方法[J].青岛科技大学学报,2014,35(5):472-476.
- [6] 刘明晶.二甲基乙酰胺废液的回收研究[D].南京:东华理工大学,2004.
- [7] 程能林.溶剂手册[M].4版.北京:化学工业出版社,2008.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号82—67。