

# 2,2-二甲基-1,3-环氧丙烷水解 制取新戊二醇工艺优化

郑磊,岳金彩\*,王宁,郑世清

(青岛科技大学计算机与化工研究所,山东青岛 266042)

**摘要:**通过正交试验探究了反应温度、催化剂硫酸浓度和水油相质量比(相比)对 NPG 收率的影响,结果表明,相比影响最大,而硫酸浓度和温度几乎没有影响。通过单因素实验对相比影响进行研究,随着相比的增加,NPG 收率先迅速增加,然后逐渐平缓,回归得到收率( $Y$ )与相比( $X$ )之间的关系式为: $Y=0.996277-0.11343/X+0.041783\ln(X/10)-0.0032468X$ 。通过 Aspen Plus 软件对反应液浓缩工艺进行模拟计算和操作费用优化,结果表明,当采用单效精馏时最佳相比为 4,采用双效精馏时最佳相比为 6,双效精馏的操作费用比单效精馏减少 29.0%。

**关键词:**2,2-二甲基-1,3-环氧丙烷;新戊二醇;工艺优化;过程模拟

中图分类号:TQ46

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0221-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.051

## Process optimization for preparing neopentyl glycol by hydrolysis of 2,2-dimethyl-1,3-epoxypropane

ZHENG Lei, YUE Jin-cai\*, WANG Ning, ZHENG Shi-qing

(Research Center for Computer and Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

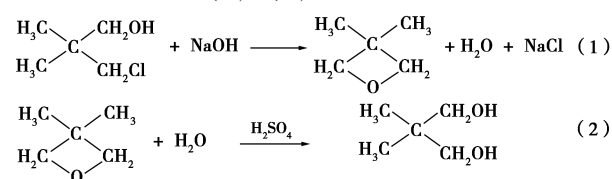
**Abstract:** 2, 2-Dimethyl-3-chloropropanol (LBC), a by-product of ibuprofen production, can be used to manufacture 2,2-dimethyl-1,3-propylene oxide (HBM). Neopentyl glycol (NPG) can be made by the hydrolysis reaction with HBM as raw material and dilute sulfuric acid as catalyst. The effects of reaction temperature, sulfuric acid concentration and phase ratio of water to oil on the yield of NPG are investigated through orthogonal experiments. The results show that phase ratio has the greatest effect while sulfuric acid concentration and temperature has hardly effect. The effect of phase ratio is further studied through single factor experiments. The results show that the NPG yield increases rapidly and then becomes gradually flat with the increasing of the phase ratio. The relationship between the yield ( $Y$ ) and the phase ratio ( $X$ ) is  $Y = 0.996277 - 0.11343/X + 0.041783\ln(X/10) - 0.0032468X$ . Simulation calculation and operation cost optimization for the reaction liquid concentration process are performed by using Aspen Plus software. The results show that the optimum phase ratio is 4 when single-effect distillation is used, the optimum phase ratio is 6 when double-effect distillation is used, and the operating cost of double-effect distillation is 29.0% lower than that of single-effect distillation.

**Key words:** 2,2-dimethyl-1,3-propylene oxide; neopentyl glycol; process optimization; process simulation

新戊二醇(NPG)是一种具有新戊基结构的二元醇,化学反应性能良好,可快速参与酯化、缩合、氧化等多种化学反应,用途广泛。新戊二醇工业化生产路线有 2 条,即异丁醛路线<sup>[1-2]</sup>和卤代丙醇路线<sup>[3]</sup>,目前国内外商品新戊二醇的工业生产均采用异丁醛路线。卤代丙醇路线使用的原料为 2,2-二甲基-3-氯丙醇(LBC),是生产布洛芬的副产物,这一路线主要依赖于布洛芬的生产<sup>[4-5]</sup>,原料来源受到制约。

虽然卤代丙醇法不能大规模生产,但是它在布洛芬生产过程中有很重要的意义。新戊二醇是布洛芬生产的原料之一,经过转位重排反应<sup>[6]</sup>后以副产

物 LBC 的形式排出系统。作为一种氯代醇,LBC 能够发生皂化反应生成 2,2-二甲基-1,3-环氧丙烷(HBM)<sup>[7]</sup>。HBM 在稀硫酸催化作用下发生水解反应生成 NPG,实现了 NPG 在布洛芬生产中的重复利用,起到了降低成本以及减少污染的作用。具体的反应方程式如式(1)、(2)所示<sup>[8]</sup>:



刘义勇<sup>[9]</sup>对 HBM 的水解反应进行了研究,考察了催化剂种类、搅拌速度、相转移催化剂及温度等

收稿日期:2018-08-27;修回日期:2019-01-21

作者简介:郑磊(1994-),女,硕士生;岳金彩(1969-),男,博士,副教授,研究方向为化工过程系统工程,通讯联系人,yjc@putech.com.cn。

因素对水解反应速度和 NPG 收率的影响。由于 HBM 沸点较低(81℃),以上研究在开放条件下进行,研究结果存在一定误差,且没有对相比影响进行考察。本文中通过正交试验和单因素实验在高压反应釜中进一步探究了原料相比、催化剂硫酸浓度和温度对 HBM 水解反应收率的影响规律。

根据实验结果,建立了 NPG 反应液浓缩工艺的操作费用函数,使用 Aspen Plus 软件对浓缩工艺进行模拟计算和优化,为 HBM 水解制取 NPG 工艺流程的工业设计提供指导。

## 1 实验部分

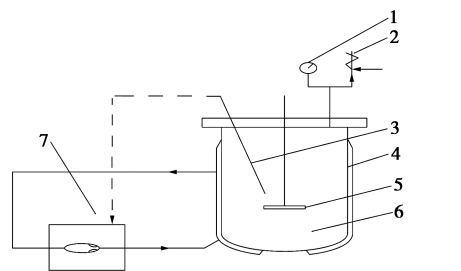
### 1.1 主要仪器和试剂

主要仪器:高压反应釜(瑞士 Buchi 公司)、气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)、气质联用技术色谱(赛默飞世尔[TRACE 1300])、电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)。

主要试剂:2,2-二甲基-1,3-环氧丙烷、质量分数 98% 浓硫酸、甲醇、1,3,5-三甲苯、新戊二醇。其中 2,2-二甲基-1,3-环氧丙烷为自制(实验用 HBM 质量分数 81.02%;分析用 HBM 质量分数 99.6%),其余均为化学纯试剂。

### 1.2 实验装置和方法

为防止实验过程中 HBM 挥发损失,实验采用如图 1 所示的高压反应釜系统,反应温度由导热油温控系统控制。



1—压力表;2—安全阀;3—热电偶;4—夹套;5—搅拌桨;  
6—反应釜;7—温控装置

图 1 HBM 水解反应实验装置图

实验时在反应釜中加入相应质量的 HBM 和稀硫酸溶液,氮气吹扫后设定反应温度开始升温,达到温度后反应 5 h 结束。冷却降温到 30℃,样品称重后取样分析。

### 1.3 分析方法

HBM:经过分离精制得到质量分数为 99.6% 的 HBM。以 1,3,5-三甲苯为内标物,配制一定质量分数的 HBM 的甲醇溶液,采用内标法绘制标准曲线,

用于测定待测样品中 HBM 的质量分数。

NPG:以 1,3,5-三甲苯为内标物,配制一定质量分数的 NPG 甲醇溶液,采用内标法绘制标准曲线,用于测定待测样品中 NPG 的质量分数。

## 1.4 实验结果及讨论

### 1.4.1 HBM 水解反应正交实验

根据文献[9]和实际生产情况,设计三因素三水平正交试验,考察 HBM 水解反应温度(70、80、90℃)、催化剂硫酸质量分数(1%、2%、3%)、相比(1.32、2.44、3.56)对 NPG 收率的影响。实验数据及结果分析见表 1。

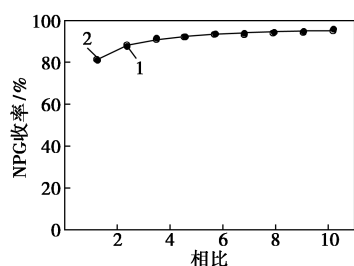
表 1 正交实验数据及结果分析

编号	温度/℃	硫酸质量分数/%	相比	NPG 收率/%
1	70	1	1.32	86.73
2	70	2	2.44	89.82
3	70	3	3.56	91.87
4	80	1	2.44	90.23
5	80	2	3.56	92.76
6	80	3	1.32	85.90
7	90	1	3.56	92.41
8	90	2	1.32	86.02
9	90	3	2.44	90.30
$K_1$	268.42	269.37	258.65	
$K_2$	268.89	269.60	270.35	
$K_3$	268.73	268.07	277.04	
$k_1$	89.47	89.79	86.22	
$k_2$	89.63	89.87	90.12	
$k_3$	89.58	89.36	92.35	
极差 $R$	0.16	0.51	6.13	
主次	相比>硫酸浓度>温度			
最优水平	80	2%	3.56	

由表 1 可知,相比对 NPG 收率影响最大,而硫酸质量分数和温度几乎没有影响。在实验范围内最优水解反应条件为相比 3.56,催化剂质量分数 2%,温度 80℃,其中相比取值为上限,催化剂质量分数和温度均为中间值,此条件下 NPG 收率为 92.76%。

### 1.4.2 相比影响的单因素实验

根据正交实验结果,相比对 NPG 收率影响最大,且最佳相比在上限,因此有必要对更大范围的相比进行考察。固定温度 80℃、硫酸质量分数 2%,改变相比进行实验,结果如图 2。



1—实验数据;2—拟合数据

图2 NPG收率随相比的变化

由图2可知,随着相比从1.24增加到9.07,NPG收率从81.42%提高到94.93%。当相比较小时(1.24~3.48),NPG收率随着相比增加而显著提高,相比大于3.48以后,NPG收率虽然仍在增加,但增加的幅度变小。

回归拟合图2中数据,得到NPG收率( $Y$ )与相比( $X$ )关系式(3):

$$Y = 0.996277 - 0.11343/X + 0.041783\ln(X/10) - 0.0032468X \quad (3)$$

## 2 操作费用最小为目标的工艺优化

### 2.1 操作费用和分离要求

HBM水解反应液中的NPG含量较低,需要浓缩到质量分数30%左右才能返回布洛芬生产中。水解反应相比提高,有利于提高NPG收率和效益,但浓缩时蒸汽消耗量增加,又使能量费用提高,综合考虑应该存在一个最佳相比,使整个工艺的操作费用最低。本文中采用的操作费用函数由2部分组成:一部分为副反应对应的NPG损失费用(NPG价格按13.5元/kg计算),NPG损失量根据关系式(3)计算得到;另一部分为反应液浓缩精馏塔再沸器的蒸汽费用(蒸汽价格按170元/t计算),蒸汽消耗量由Aspen Plus软件计算得到。原料预热、冷却水等其他操作费用未考虑。具体的操作费用函数见式(4):

$$A_0 = (1 - Y) \times m_{\text{NPG}} \times p_{\text{NPG}} + A_1 \quad (4)$$

式中, $A_0$ 为操作费用; $Y$ 为NPG收率; $m_{\text{NPG}}$ 为NPG理论生成量; $p_{\text{NPG}}$ 为NPG价格; $A_1$ 为蒸汽费用。

本文中按每小时处理1000 kg HBM进行工艺设计和优化。在一定相比下,HBM在水解反应器中反应生成NPG,NPG收率根据式(3)计算得到。水解反应液浓缩脱水采用精馏塔,分离要求为塔底NPG产品水质量分数30%。

### 2.2 单效精馏工艺

反应液浓缩若采用单效精馏工艺,流程如图3

所示。HBM与水按一定配比进入反应器反应,然后反应液进入精馏塔浓缩脱水,操作压力为常压(101.325 kPa),塔底得到NPG产品去布洛芬生产,塔顶得到的水循环利用。NPG和水分离非常容易,考虑到塔的操作性,塔顶回流比固定为0.1。在不同进料浓度下优化塔板数和进料位置,确定塔板数为7,最佳进料位置在第6块板处。通过添加设计规定,使塔釜NPG产品水质量分数为30%。在某一相比下,应用Aspen Plus对流程进行模拟计算,根据关系式(3)和(4)计算得到操作费用。不同相比下的操作费用见表2。由表2可以看出,随着相比增加,蒸汽费用逐渐增加,而副反应引起的损失逐渐减少,在相比为4时,操作费用达到最低点,NPG收率为91.66%。

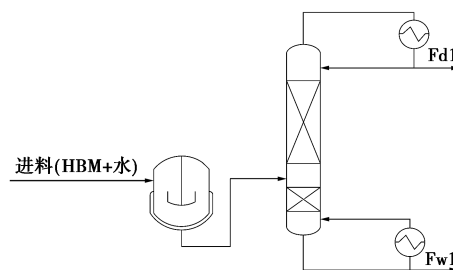


图3 单效精馏工艺流程

表2 单效精馏操作费用 元/h

相比	蒸汽费用	副反应损失费用	操作费用
1	69.19	3536.02	3605.20
2	263.85	2190.39	2454.25
3	458.33	1658.22	2116.55
4	633.60	1360.69	1994.30
5	827.98	1168.91	1996.88
6	1022.34	1035.83	2058.17
7	1197.57	939.60	2137.17
8	1391.90	868.46	2260.36
9	1586.24	815.40	2401.65
10	1761.47	775.97	2537.44

### 2.3 双效精馏工艺

对于单效精馏而言,分离能耗较高,可通过增加另外一塔实现双效精馏<sup>[10]</sup>来达到节能目的。双效精馏第一塔塔釜再沸器由蒸汽加热来供能,塔顶的蒸汽作为热源加热第二塔的塔釜再沸器,这样只需要给第一塔塔釜供能即可,从而实现节能。双效精馏工艺流程如图4所示。

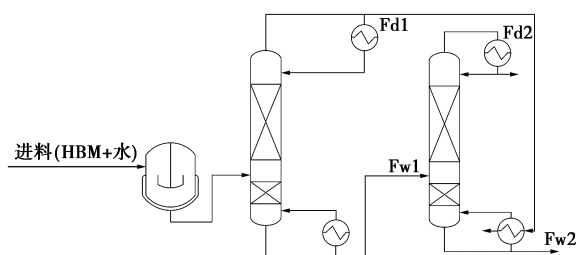


图 4 双效精馏工艺流程

图 4 流程中两塔的理论板数均为 7 块,进料板数均为第 6 块板,回流比固定为 0.1;第一塔常压操作,塔顶气相出料少部分冷凝回流,其余气相(温度 100℃)去第二塔再沸器;第二塔负压操作(绝压 20 kPa),塔釜物料温度 67.5℃,再沸器有足够的换热温差。使用 Aspen Plus 软件进行模拟时,通过添加设计规定来实现第一塔塔顶气相出料所提供的热量与第二塔塔釜再沸器所需热量相匹配,设计规定的操作变量为第一塔塔釜再沸器的热负荷。在满足分离要求和能量匹配的情况下,根据关系式(3)和(4)计算得到操作费用,表 3 列出了不同相比下的操作费用。由表 3 可以看出,对于双效精馏,在相比为 6 时,操作费用达到最低点,NPG 收率为 93.65%。

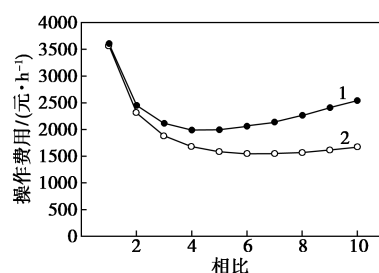
表 3 双效精馏操作费用 元/h

相比	蒸汽费用	副反应损失费用	操作费用
1	33.29	3536.02	3569.31
2	127.20	2190.39	2317.60
3	222.60	1658.22	1880.82
4	318.42	1360.69	1679.12
5	414.53	1168.91	1583.44
6	510.59	1035.83	1546.42
7	606.88	939.60	1546.48
8	703.10	868.46	1571.55
9	799.34	815.40	1614.75
10	895.66	775.97	1671.62

## 2.4 操作费用比较

根据表 2、表 3 数据,得到单效精馏与双效精馏操作费用随相比的变化曲线如图 5 所示。

由图 5 可以看出,同一相比下双效精馏的操作费用比单效精馏都要小;2 种工艺都有一个操作费用最低的最佳相比,单效精馏最佳相比为 4,双效精馏为 6;在最佳相比下,双效精馏的操作费用比单效精馏减少约 29.0%。



1—单效精馏;2—双效精馏

图 5 单效精馏与双效精馏操作费用随相比的变化曲线图

## 3 结论

(1) 相比是影响 2,2-二甲基-1,3-环氧丙烷(HBM)水解反应生成新戊二醇(NPG)收率的主要因素。随着相比的增加,NPG 收率先迅速增加,后增速变缓。NPG 收率( $Y$ )与相比( $X$ )的关系式为:

$$Y = 0.996277 - 0.11343/X + 0.041783\ln(X/10) - 0.0032468X$$

(2) 催化剂硫酸浓度、反应温度对水解反应生成新戊二醇(NPG)收率影响不大。

(3) 2,2-二甲基-1,3-环氧丙烷(HBM)水解反应得到的新戊二醇(NPG)溶液需要浓缩到水质量分数 30%,浓缩采用单效精馏工艺最佳相比为 4,采用双效精馏工艺最佳相比为 6。在最佳相比下,双效精馏的操作费用比单效精馏减少约 29.0%,NPG 收率提高 2.2%。

## 参考文献

- [1] 章意坚,陈延蕾,陈新志,等.新戊二醇合成与精制工艺的改进[J].化学反应工程与工艺,2006,22(2):185-188.
- [2] 吴文娟,孙卫中,戴成勇,等.甲醛和异丁醛缩合加氢合成新戊二醇的研究[J].化学世界,2015,56(1):42-46.
- [3] 吴树春,刘增业.新戊二醇的制备方法:CN,1301685A[P].2001-07-04.
- [4] Chen F, Zhang H, Bie L, et al. Studies on the anti-inflammatory drugs of 2-arylpropanoic acids I. synthesis of ibuprofen by 1,2-aryl rearrangement[J]. West China Journal of Pharmaceutalences, 1995,10(3):129-131.
- [5] Bertola M A, De Smet M J, Marx A F, et al. Process for the preparation of ibuprofen; US,5108917[P].1992-04-28.
- [6] 舒瑞友.布洛芬产品中重排工艺改进[J].药学研究,2006,25(4):242-243.
- [7] Kwon J T, Suci G D. Saponification of chlorohydrins; US,4496753[P].1985-01-29.
- [8] 吕志果,郭振美,刘义勇.一种制备新戊二醇的方法:CN,102249853A[P].2011-11-23.
- [9] 刘义勇.2,2-二甲基-3-氯丙醇两步法制备新戊二醇研究[D].青岛:青岛科技大学,2010.
- [10] 李鑫钢,李学刚,李燕,等.乙醇-水体系双效精馏过程模拟[J].化工进展,2009,28(S2):374-377. ■