

# 减压间歇精馏制备 $\delta$ -戊内酯新工艺的研究

宋国全<sup>1\*</sup>, 杨理<sup>1</sup>, 殷跃广<sup>1</sup>, 李文刚<sup>2</sup>

(1. 迈奇化学股份有限公司, 河南 濮阳 457000; 2. 河南永龙盐化科技有限公司, 河南 濮阳 457000)

**摘要:**以1,5-戊二醇为原料催化脱氢得到 $\delta$ -戊内酯粗品,再采用减压间歇精馏工艺进行提纯,得到 $\delta$ -戊内酯纯度为99.8%、收率为95.0%,产品质量达到了聚合级技术指标。减压间歇精馏工艺的操作条件为:压力5.0 kPa、塔顶温度140℃、回流比2.5~3.0。该新工艺能耗低、操作简便,工业化推广意义较大。

**关键词:** $\delta$ -戊内酯;减压精馏;提纯

中图分类号:TQ316

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0208-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.08.045

## Study on new intermittent vacuum distillation process for preparation of $\delta$ -valerolactone

SONG Guo-quan<sup>1\*</sup>, YANG Li<sup>1</sup>, YIN Yue-guang<sup>1</sup>, LI Wen-gang<sup>2</sup>

(1. MYJ Chemical Co., Ltd., Puyang 457000, China;

2. Henan Yonglong Salt Chemical Technology Co., Ltd., Puyang 457000, China)

**Abstract:** Crude  $\delta$ -valerolactone solution is obtained from catalytic dehydrogenation of 1,5-pentanediol, and purified by an intermittent vacuum distillation process to produce pure  $\delta$ -valerolactone with a purity of 99.8% at a yield of 95.0%. The quality of pure  $\delta$ -valerolactone reaches the technical index of polymerization grade product. The operating conditions for intermittent vacuum distillation process are as follows: system pressure is 5.0 kPa, tower top temperature is at 140℃, and the reflux ratio is in the range of 2.5–3.0. This process has the advantages of low energy consumption and simple operation, and is of great significance for industrialization.

**Key words:**  $\delta$ -valerolactone; vacuum distillation; purification

$\delta$ -戊内酯( $\delta$ -valerolactone, DVL)又名四氢- $\alpha$ -吡喃酮、1,5-戊内酯、四氢邻吡喃酮、四氢香豆灵,呈无色或浅黄色的液体,微溶于水,与乙醇和乙醚混溶,容易发生聚合反应,是一种重要的有机中间体,也可作高沸点溶剂。 $\delta$ -戊内酯毒性极小,具有良好的生物兼容性、良好的应用灵活性、较低的生物毒性、较多的衍生化合物、易于聚合和大幅增加涂料黏性等特征,可用于生产聚酯纤维、医药材料以及植物保护剂等<sup>[1-3]</sup>。近年来,伴随 $\delta$ -戊内酯新应用不断开拓,市场需求量迅速增加,特别是其聚合物具有生物降解特性,在环保和医用方面发展迅猛,如 $\delta$ -戊内酯和芳香族二胺反应,得到具有光学活性的液晶材料聚酰胺酯,该材料用于制作免拆手术缝线。 $\delta$ -戊内酯分子质量100.12,物理性质:沸点218~220℃,相对密度1.105 g/cm<sup>3</sup>,保存温度为2~8℃。合成 $\delta$ -戊内酯方法已经有文献报道,但是研究其提纯的报道很少。国内公开报道的 $\delta$ -戊内酯质量分数工业品为98.5%,试剂级为99.0%,提纯工艺不理想。间歇精馏是化工领域内很重要的一种分离方法,经常应用于中间产物或者最终产品的提纯。在间歇精馏时,粗品一次性加入塔釜,然后加热气化,塔釜液的组成降至指定要求后出料。相比于连续精

馏,间歇精馏更适合用于对分离要求较高和料液中组分经常变化的情况。间歇精馏的灵活性很强,对进料组分浓度范围要求较小,间歇精馏可单塔完成多组分的分离任务。间歇精馏更加适用于多组分子系、热敏物系以及批量较小的分离过程。

本研究以1,5-戊二醇脱氢制得 $\delta$ -戊内酯粗品,再采用间歇精馏工艺进行提纯,获得 $\delta$ -戊内酯质量分数可以达到99.90%以上<sup>[4-6]</sup>,该方法工业化应用效果很好。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原理及依据

$\delta$ -戊内酯减压间歇提纯实现以下目的:①脱色,色度主要由铁离子和酸形成的低聚物引起,二者都不能气化,因此通过蒸馏/精馏予以脱除。②脱酸, $\delta$ -戊内酯与水开环形成5-羟基戊酸,而5-羟基戊酸与 $\delta$ -戊内酯沸点相差较大,因此可以通过减压精馏得以脱除。③脱水,水含量和酸度是 $\delta$ -戊内酯能否长周期保存的重要指标,需要较严格的要求,利用其较低沸点在脱轻组分时脱除。④脱臭,臭味主要是 $\delta$ -戊内酯中的轻组分四氢吡喃和正戊醇引起的,尤其是正戊醇的异味较大,利用其较低沸点在脱

收稿日期:2020-04-08;修回日期:2020-06-02

作者简介:宋国全(1974-),男,高级工程师,从事新产品开发及企业管理工作,通讯联系人,0393-4421707, songguoquan2008@163.com。

轻组分时脱除<sup>[5-8]</sup>。

## 1.2 试验原料、装置及流程

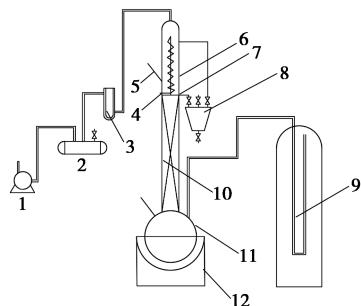
### 1.2.1 试验原料

原料为1,5-戊二醇脱氢制得 $\delta$ -戊内酯粗品,原料组成及沸点见表1。

表1 原料组成及沸点

成分	沸点/℃	质量分数/%
$\delta$ -戊内酯(粗品)	218~220	92.5
四氢吡喃	88	0.63
1,5-戊二醇	239	1.70
水	100	4.68
正戊醇	137.3(99.5 K)	0.49

试验装置如图1所示,此塔的有效填料高1.5 m,塔柱体的直径38 mm,填料为2.5 mm $\times$ 2.5 mm  $\emptyset$  环不锈钢,塔身由玻璃制成。塔外壁采用玻璃保温套管、电加热保温带联合保温;塔釜为玻璃三口烧瓶,用电加热外套加热。



1—旋片式真空泵;2—缓冲罐;3—冷阱;4—冷凝水进出口;  
5,13—温度计;6—冷凝器;7—回流比调节器;8—产品收集器;  
9—压差计;10—精馏柱;11—1 500 mL 烧瓶;12—调压加热套

图1 间歇精馏装置示意简图

### 1.2.2 分离提纯

分离目的是既脱除轻组分杂质,又切除沸点比 $\delta$ -戊内酯高的重组分,使产品中有效成分达到99.90%以上。

开始阶段采用减压(5.0 kPa)全采出操作,使得沸点较低的水及四氢吡喃等轻组分采出。将塔的操作压力保持在5.0 kPa,全回流操作(约10 min)使得常压下220℃以前的轻组分在塔顶富集;接着按照回流比6:1间歇采出法将轻组分切除,同时避免大量的 $\delta$ -戊内酯被带出,此阶段为轻杂质脱除段;当塔顶馏出物中 $\delta$ -戊内酯质量分数达到要求时,开始收集,此后采用恒回流比操作,得到产品(I),到分离后期,再次提高回流比,保证 $\delta$ -戊内酯质量分数始终在要求的范围之内,收集产品(II),残留在釜中的残液为重组分杂质。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 最小理论塔板数与最小回流比确定

$\delta$ -戊内酯粗品为多组元混合物,必须确定分离过程的最小理论塔板数和最小回流比<sup>[4]</sup>。采用ProII 9.0软件模拟,2种拟二元组分计算方法,将原料中轻组分切割, $\delta$ -戊内酯质量分数96.5%提纯到99.9%以上时, $N_T$ 和 $R_{min}$ 分别为11和1.9;使 $\delta$ -戊内酯与重组分切割并保持质量分数在要求范围内时的 $N_T$ 和 $R_{min}$ 分别为16和2.7。试验装置高效填料柱可满足分离要求。

### 2.2 操作压力的影响

$\delta$ -戊内酯是强热敏性物料,在较高温度及铁离子等杂质存在的条件下极易发生自聚合。本试验主要从能耗、系统稳定性和真空泵压头等方面考虑确定系统操作压力。不同操作压力下的试验结果见表2。

表2 不同操作压力下的试验结果

试验序号	1	2	3
操作压力/kPa	9.0	7.0	5.0
质量分数/%	99.5	99.8	99.9
$\delta$ -戊内酯收率/%	90	92	96
精馏时间/h	20	15	8

由表2可知,随着操作压力的降低, $\delta$ -戊内酯质量分数和收率都有一定提高,精馏时间则明显缩短,最终控制操作压力5.0 kPa。

### 2.3 回流比的影响

在试验过程中,需要不断调节回流比才能保证 $\delta$ -戊内酯质量分数,不同回流比下 $\delta$ -戊内酯质量分数与塔顶温度见表3。

表3 不同回流比下 $\delta$ -戊内酯质量分数与顶温

操作时间/h	回流比	质量分数/%	温度/℃
2.00	2.5	99.92	140
1.00	3.0	99.91	140
0.25	4.0	99.89	140
0.25	5.0	99.91	140

注:精馏开始时间以塔顶 $\delta$ -戊内酯合格计,结束时间以基本全回流时计。

在整个的分离过程中不同阶段回流比的变化与产品质量分数的关系见表4。

表4 不同阶段回流比与产品质量的关系

名称	原料	产品 I	产品 II
质量分数/%	92.5	99.92	99.93
回流比	—	2.5	3.0

由表 3、表 4 可知,在回流比为 2.5~3.0 的阶段产品质量符合要求,可以持续一个较长的时间,对节省能耗、方便操作都是有利的。

#### 2.4 提纯温度的影响

在回流比为 3.0、操作压力稳定在 3~5.0 kPa、粗产品质量相同的条件下对釜温进行了试验。不同温度下的试验结果见表 5。

表 5 不同釜温下的试验结果

试验序号	1	2	3
操作压力/kPa	3.0	4.0	5.0
质量分数/%	99.90	99.89	99.90
釜液质量分数/%	0.50	0.45	0.45
塔釜温度/℃	155	160	165

由表 5 可知,釜温 155~165℃时, $\delta$ -戊内酯的质量比较稳定,釜液中残留的  $\delta$ -戊内酯量也比较少。在粗品中微量存在和  $\delta$ -戊内酯沸点相接近的材质,在工业化生产中稍不注意就随产品出来,本试验在操作温度达到 140℃时全回流一段时间,使此物质在塔顶富集随轻馏分采出,确保产品的质量分数和品质达到要求。

### 3 分析检测

采用内标法,安捷伦 GC7820 型气相色谱仪测定样品纯度,INNOWAX 型石英毛细管柱,柱长 30 m、内径 0.32 mm、液膜厚 0.5  $\mu$ m, FID 检测。色谱条件:柱温为一阶程序升温,初温 100℃,8℃/min 的速率升温至 200℃,并保持 5 min,然后以 10℃/min 的速

(上接第 207 页)

表 5 改造后汽柴油馏程

产品名称	HK	10%	30%	50%	90%	95%	干点
汽油	38	49	79	100	180	186	195
柴油	190	232	261	275	343	360	379

电脱盐系统自 2017 年 7 月开工至今运行平稳,脱盐效果显著,抗波动和原料适应能力强,为催化装置的长周期运行提供了有力保障,取得了良好的经济效益。

### 4 结论

0.5 Mt/a FCC 装置通过增设电脱盐系统,优化电脱盐罐温度、电场强度、注水量和混合强度等操作参数,选择合适的破乳剂和注剂量,催化原料平均含盐量由 53.7 mg/L 降低至 2.67 mg/L,平均脱盐率

率升温至 220℃,保持 15 min;检测器温度 250℃;气化室温度 250℃;载气流量 2.0 mL/min;高纯氢气流量 40 mL/min;高纯氢气为尾吹气,流量 25 mL/min;进样量 0.05  $\mu$ L;分流比 1:10。

### 4 结论

(1)适宜操作的条件:系统压力为 5.0 kPa,塔顶温度为 140℃。

(2)采用真空间歇精馏技术对  $\delta$ -戊内酯纯化,调节适宜回流比,得到质量分数大于 99.8% 的产品,收率 95.0%。

(3)严格的防水和密封储存可以有效减少  $\delta$ -戊内酯自聚,有利于长时间储存。

### 参考文献

- [1] Rolf P, Christophe B. Process for preparing delta-valerolactone in the gas phase: US, 2011023706A1 [P]. 2013-06-18.
- [2] 冯世宏,贾太轩,张震斌.  $\delta$ -环戊内酯的制备及其光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(10): 2810-2813.
- [3] 朱万坤.  $H_2O_2$  间接催化氧化制备  $\delta$ -戊内酯的新工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [4] 李兴义,孙永利,刘勇. 真空间歇精馏提纯 1,4-丁二醇生产残液[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(9): 41-44.
- [5] 邓峰,吴俊生. 化工分离工程[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [6] 隋振英,邹东霄. 共沸精馏中共沸剂的选择[J]. 化学工程师, 1996, (3): 27-29.
- [7] 韩金玉,张海英. 真空间歇精馏分离橙花醇和香叶醇的研究[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(9): 430-434.
- [8] 李贞玉,汤洁,李长海. 间歇精馏回收废溶剂油中二甲苯/醋酸丁酯[J]. 水处理技术, 2008, 34(1): 59-61. ■

大于 95%。平衡催化剂活性提高 5%,催化剂单耗降低 38.6%;产品分布改善,干气和焦炭产率降低 23.7%,汽油收率增加 5.4%,汽、柴油产品馏程无重叠。电脱盐系统抗波动能力和原料适应性强,能够保障催化装置的长周期运行。

### 参考文献

- [1] 张海兵,牛春革,马忠庭,等. 凤城超稠油预处理工艺的改进[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(11): 37-38.
- [2] 程刚,李泓,刘建春,等. 重质稠油的电脱盐、脱水工艺优化及其水滴粒径的变化和分布[J]. 石油学报: 石油加工, 2013, 29(4): 689-690.
- [3] 金丽萍. 常减压装置电脱盐的工艺优化[J]. 石油化工技术与经济, 2011, 27(2): 39-40.
- [4] 于晓雪,廖克俭,王洪国. 原油电脱盐工艺的影响因素[J]. 当代化工, 2013, 42(1): 116-117.
- [5] 崔新安. 中东原油破乳剂的合成与评价[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(3): 43-45. ■