

环己酮的提纯分离与模拟

李海涛¹, 刘学宽², 许长春², 李文镇^{2*}

(1. 山东方明化工股份有限公司, 山东 菏泽 274500; 2. 天津大学精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要: 通过实验的方法, 得到了含极低甲基环戊酮浓度的环己酮产品; 采用 ASPEN PLUS 化工模拟软件对精馏过程进行模拟计算, 设计了一套分离流程, 为工业化应用提供基础和建议。

关键词: 甲基环戊酮; 环己酮; 化工分离; 模拟计算

中图分类号: TQ028.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0246-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.048

Purification of cyclohexanone and process simulation

LI Hai-tao¹, LIU Xue-kuan², XU Chang-chun², LI Wen-zhen^{2*}

(1. Shandong Fangming Chemical Co., Ltd., Heze 274500, China;

2. National Engineering Research Center of Distillation Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In view of strong demand, cyclohexanone containing very low concentration of methylcyclopentanone is obtained by experimental method. Aspen plus chemical simulation software is employed to simulate the distillation process, and a set of separation process is designed to provide basis and suggestions for industrial application.

Key words: methyl cyclopentanone; cyclohexanone; chemical separation; simulation calculation

环己酮是有机化工原料中的重要一种, 在我国 85% 主要用于制造己二酸和己内酰胺, 其余用作稀释剂和溶剂^[1-10]。环己酮在涂料、橡胶助剂、染料、合成纤维以及农药等工业部门中都有广泛的用途^[11-20]。高纯环己酮用于制造高纯的己内酰胺, 高性能尼龙-6 聚合物材料需要用到高纯己内酰胺^[21-27]。制造高纯环己酮, 才能满足社会需求。

为了得到高纯的环己酮产品, 本文中先用实验的方法得到高纯的环己酮产品, 然后再用 Aspen Plus 软件对精馏过程进行模拟计算, 设计了一套分离流程, 为工业化应用提供了基础。

1 实验

1.1 分离溶液组成

待分离的混合物中主要含有环己酮、2-甲基环戊酮、3-甲基环戊酮等物质, 组成如表 1 所示。

表 1 分离溶液的组成

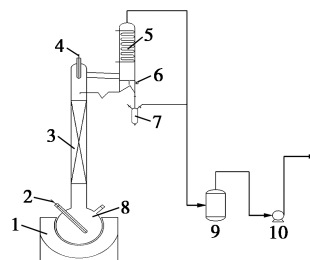
名称	环戊基 甲醛	2-甲基 环戊酮	3-甲基 环戊酮	环己酮
分子式	C ₆ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₀ O
CAS 号	872-53-7	1120-72-5	1757-42-2	108-94-1
沸点/°C	130~138	139~140	144	155.6
质量分数/%	30	10	10	50

1.2 分离实验方案

从表 1 中可以看出, 待分离溶液中主要是同分异构体的分离。由于 3-甲基环戊酮与环己酮沸点接近, 分离难度比较大。为了不引入第三种物质, 本文中采用高回流比、高理论板数的间歇精馏方式进行实验, 最终塔釜得到含微量甲基环戊酮的环己酮溶液。

1.3 实验装置

间歇精馏装置如图 1 所示, 塔釜为 3 000 mL 三口烧瓶, 塔径为 25 mm, 填料高度为 2 000 mm, 塔内装填 2 mm 三角螺旋填料。



1—加热包; 2—温度计; 3—精馏塔; 4—温度计;
5—冷凝器; 6—回流比控制器; 7—收集罐; 8—三口烧瓶;
9—真空缓冲罐; 10—真空泵

图 1 间歇精馏实验装置示意图

1.4 实验结果及讨论

将环己酮的混合物进行精馏分离, 塔顶得到轻

收稿日期: 2021-06-23; 修回日期: 2022-03-03

作者简介: 李海涛 (1972-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为化学工程与工艺; 李文镇 (1982-), 男, 本科, 助理工程师, 研究方向为化学工程, 通讯联系人, limacollin@sina.com。

组分,塔釜得到环己酮产品,操作压力为 95 kPa (A),操作回流比为 99:1,塔顶温度为 100~140℃,塔釜温度为 145~170℃。经气相色谱分析得知,环己酮产品中甲基环戊酮质量分数 $\leq 150 \times 10^{-6}$ 。

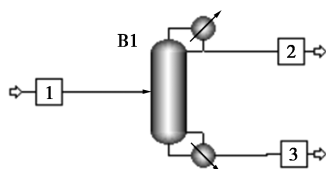
2 模拟研究

2.1 物性方法的选择

化工模拟的计算关键是选择正确的物性方法,模拟结果的准确性直接受到影响。本分离物系属于醛酮类,采用 SRK-M 模型物性计算方法得到的结果与实验数据能够基本吻合。

2.2 分离过程模拟

以实验为基础设计了如图 2 所示的分离流程,原料进料量为 1 000 kg/h。待分离混合物从塔中部进入精馏塔,塔顶得到轻组分,塔釜得到达标的环己酮产品。



B1—精馏塔;1—进料;2—塔顶轻组分;3—塔釜环己酮产品

图 2 分离装置模拟图

2.3 灵敏度分析

运用 Aspen Plus 中的分析模块,分析进料板位置、回流比、塔板数对精馏分离效果的影响,获得最优的操作参数。

2.3.1 塔板数的影响

从图 3 中可以看出,随着塔板数的增多,产品质量分数逐渐增大,当理论板数达到 68 块以后,产品质量分数趋于稳定。考虑到设备投资,以保证产品纯度,因此,精馏塔的理论板数取 68 块。

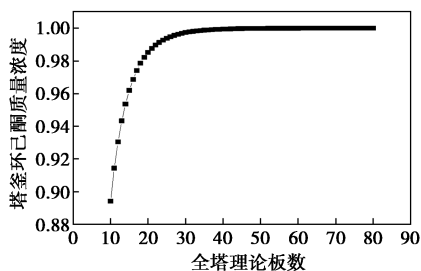


图 3 产品质量分数与理论板数的关系

2.3.2 回流比的影响

从图 4 可以看出,随着回流比的增大,产品质量分数基本没有变化。考虑到操作费用,以保证产品

纯度,因此,精馏塔回流比取 1。

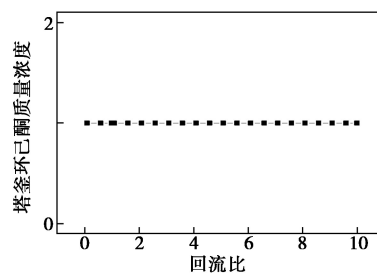


图 4 产品质量分数与回流比的关系

2.3.3 进料板位置的影响

从图 5 可以看出,随着进料板位置的增大,产品质量分数先增大,当进料板数大于 10 块板小于 40 块板时,产品质量分数趋于平稳,当进料板数大于 40 块板小于 50 块板时,产品质量分数开始下降,当进料板数大于 50 块板后,产品质量分数趋于平稳。综合考虑,进料位置取 30 块。

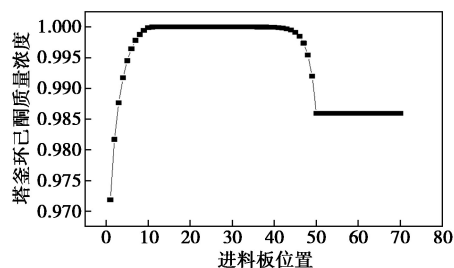


图 5 产品质量分数与进料板位置关系

2.4 优化模拟结果

对精馏塔进行一系列的灵敏度分析,最终得到分离流程中精馏塔的相关工艺参数,见表 2。模拟所得的产品纯度达到分离要求,环己酮质量分数为 100%。

表 2 精馏塔优化工况模拟计算结果

参数	精馏塔	参数	精馏塔
理论板数	68	塔釜温度/℃	155
回流比	1	塔顶冷凝器热负荷/W	-4814869
进料位置	30	塔釜再沸器热负荷/W	4884715
塔顶温度/℃	135	塔顶压力(A)/MPa	0.95

3 结论

采用间歇精馏的方式,对环己酮混合物进行分离,塔顶得到轻组分,塔釜得到甲基环戊酮质量分数 $\leq 150 \times 10^{-6}$ 的环己酮产品。同时利用化工模拟软件 Aspen Plus 对分离流程进行模拟与优化,最终得到

质量分数 100% 的环己酮产品。为甲基环戊酮与环己酮的分离,提供分离的基础及建议。

参考文献

- [1] 张大龙. 危险废物苯酚催化加氢制备高附加值化工原料环己酮技术研究[J]. 节能与环保, 2021, (3): 70-71.
- [2] 南京工业大学开发连续苯酚加氢-膜分离制环己酮工艺[J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(3): 61.
- [3] 臧丽红, 靳贝贝. 环己烷催化氧化生产环己酮催化剂的专利技术综述[J]. 化工管理, 2021, (7): 74-75.
- [4] 肖铭. 我国环己酮合成技术研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2021, 29(2): 45-47.
- [5] 梁波, 郑焯, 王蓉佳, 等. 顶空气相色谱法研究一次性输液器中环己酮和 2-乙基己醇的迁移[J]. 中国医药工业杂志, 2021, 52(2): 250-253.
- [6] 董静, 刘苏, 刘永梅, 等. 苯酚加氢制环己酮反应的研究进展[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2021, 46(2): 21-24, 30.
- [7] 李振球, 高绮倩, 陈忆霞, 等. 气相色谱法测定溶剂型涂料中环己酮含量[J]. 化学分析计量, 2021, 30(1): 41-44.
- [8] 陈文彬, 陈月阳, 陈波. 环己醇制备环己酮的实验改进[J/OL]. 大学化学: 1-6. [2021-06-23]. DOI: 10.3866/PKU.DX-HX202011045.
- [9] 孔德成. 环己酮优化生产工艺提升产品质量[J]. 当代化工研究, 2021, (1): 132-133.
- [10] 李德鹏, 李惠玲, 王志勇. 一锅三步法固定化脂肪酶催化环己酮合成聚 ϵ -己内酯[J]. 中原工学院学报, 2020, 31(6): 20-26.
- [11] 赵华平. 环己酮装置低品位能的回收利用[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(6): 74-78.
- [12] Timothy M Monos, Jonathan N Jaworski, John C Stephens, et al. Continuous-flow synthesis of tramadol from cyclohexanone[J]. Synlett, 2020, 31(19): 1690884.
- [13] Basu Soumya, Veeraraghavan Balaji, Ramaiah Sudha, et al. Novel cyclohexanone compound as a potential ligand against SARS-CoV-2 main-protease[J]. Microbial Pathogenesis, 2020, 149: 104546.
- [14] Chen Hui, Sun Jinsheng. Selective hydrogenation of phenol for cyclohexanone: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.11.022.
- [15] 柴永峰. 环己酮装置废油回收工艺研究[J]. 广东化工, 2020, 47(22): 106-107, 116.
- [16] 环己酮新工艺从源头实现绿色安全生产[J]. 浙江化工, 2020, 51(11): 31.
- [17] 孙欲晓, 赵伟, 杨明辉. 己内酰胺的生产及市场分析[J]. 化学工业, 2020, 38(4): 87-90.
- [18] 刘元元. 环己酮装置脱氢工序导热油加热系统技术改造[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(5): 60-63.
- [19] 赵鑫, 常静. 己内酰胺工艺进展[J]. 煤炭与化工, 2020, 43(9): 121-123.
- [20] 薄晓文, 刘爱娟, 沈永, 等. 气相色谱-质谱法测定一次性使用高压造影注射器及附件中环己酮和乙酰柠檬酸三丁酯的迁移量[J]. 化学分析计量, 2020, 29(5): 68-71, 79.
- [21] Zhang Yuanyuan, Ren Wenjie, Zhao Qiuxiang, et al. One-pot three-step enzymatic ROP in situ to form polycaprolactone from cyclohexanone: Optimizing and kinetic modeling[J]. Polymer, 2020, 208: 122906.
- [22] 黄瑞丽. 国内环己酮生产现状及消费分析[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(4): 63-67.
- [23] 杨春和, 周卫红. 环己酮工艺路线选择[J]. 化学工业, 2020, 38(3): 28-33.
- [24] 邓微, 周慧平. 气相色谱法测定环己酮中的微量轻组分[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(3): 86-89.
- [25] 韩静. 苯酚定向加氢制备环己酮的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [26] 章宇斌. 环己酮装置 KA 油分离工艺节能优化模拟[J]. 化学工程与装备, 2020, (5): 24-25, 49.
- [27] 张思雨, 郝天辉, 王则月, 等. 环己酮制备实验的改进[J]. 大学化学, 2020, 35(4): 168-172. ■

埃万特推出红外蓄热纤维添加剂 CESA™

近日,埃万特推出了 CESA™ 纤维添加剂产品,这是一款专为纤维纺织品应用设计的新一代红外蓄热添加剂配方,可帮助品牌方更轻松地满足消费者对轻便、舒适的户外服装的需求。

用 CESA 红外蓄热纤维添加剂制成的织物在阳光下能够吸收更多的热量,添加到纤维中的光热活性颗粒有助于将不可见光的能量转化为热量,从而提高衣物在低温环境下的保暖性能。将这种新一代的红外蓄热添加剂暴露在光源下 10 min,便可让聚酯和尼龙纤维织物升温高达 12℃。埃万特的上一代添加剂产品一直是纤维行业的领先解决方案,而这款产品与上一代产品相比,

性能提升了一倍。

“户外活动是当代人生活方式中不可或缺的一部分,即使是寒冷的天气也挡不住人们对户外活动的需求,这也使得人们对既保暖又轻便的功能性服饰的需求不断增加,”埃万特亚洲区颜色和添加剂事业部副总裁兼总经理 Say-Eng Lee 表示,“我们在织物解决方案方面不断创新和改进,帮助客户满足消费者不断变化的需求,让他们在动态市场中保持领先地位。”

CESA 纤维添加剂适用于服装、家纺和隔热技术织物等领域,还可将其与着色剂复配制成定制化母粒,从而达到简化生产的目的。

(黄轶)