

2-甲基丁醇和 3-甲基丁醇的工业化分离

刘 钺, 杜风光

(上海天之冠可再生能源有限公司, 上海 201203)

摘要:综述了 2-甲基丁醇和 3-甲基丁醇分离研究进展。介绍了上海天之冠可再生能源公司采用新型高效填料、单塔连续精馏工业化分离 2-甲基丁醇和 3-甲基丁醇的工艺过程, 结果表明该工艺能够满足分离要求, 产品质量稳定、收率高, 且操作简单、生产成本低, 具有推广应用价值。

关键词:2-甲基丁醇; 3-甲基丁醇; 连续精馏; 新型高效填料; 工业化分离

中图分类号: O662.3; TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)12-0050-03

Industrialized separation of 2-methylbutanol and 3-methylbutanol

LIU Yue, DU Feng-guang

(Shanghai Tianzhiguan Renewable Energy Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: The research advances on the separation of 2-methylbutanol and 3-methylbutanol are reviewed. And the industrial separation of 2-methylbutanol and 3-methylbutanol by a single tower which adopts new pattern of filling and continuous distillation technology in Shanghai Tianzhiguan Renewable Energy Co. Ltd. is introduced. The results indicated that this process could satisfy the demand of separating, and the quality of product was stable and the yield was high, with simple operation and low cost.

Key words: 2-methylbutanol; 3-methylbutanol; continuous distillation; new pattern filling; industrial-scale separation

杂醇油是发酵法生产酒精的副产物, 其主要成分为 3-甲基丁醇(异戊醇)和(S)-2-甲基丁醇(光学活性戊醇或手性戊醇)。其中异戊醇广泛用于溶剂及作为合成香料的重要原料, 也是一些药物的原料和中间体; 2-甲基丁醇则是合成手性化合物, 尤其是手性液晶材料的重要中间体, 还广泛应用于香料、医药、保健品、农药和增塑剂等领域。

随着燃料乙醇的不断推广和使用, 发酵法生产的酒精产量将迅速增长, 从而带来更加富余的杂醇油。2-甲基丁醇由于其特殊的手性结构使其具有更广泛的用途, 其可以进一步反应生成醛、缩醛、酸、酯等产品, 从而满足各种特殊行业和特殊产品的需求, 由低端产品发展成为高端产品。所以, 研究分离杂醇油中的 2-甲基丁醇和 3-甲基丁醇具有重要意义。

1 研究进展

3-甲基丁醇和 2-甲基丁醇是同分异构体, 二者在分子质量、分子体积、极化度和电荷方面均无差别, 相对挥发度为 1.078, 沸点相差 2.8℃, 最大的区别在于 2-甲基丁醇旋光度为 -4.7°, 而 3-甲基丁醇没有旋光度^[1]。关于 3-甲基丁醇和 2-甲基丁醇的实验室分离研究, 国内外有多篇报道: 有学者以盐

析-特殊精馏的方法进行二者的分离, 2-甲基丁醇质量分数能达到 95%, 收率仅为 30%^[1]; 也有利用精密精馏分离光学活性戊醇^[2], 采用直径为 2 mm, 长度为 3 mm 的不锈钢丝螺旋柱网, 三塔串联, 共有 96 块理论塔板, 以混合戊醇为原料, 2-甲基丁醇产品纯度最高为 95%; 采用实验室装置测定 3-甲基丁醇和 2-甲基丁醇的气液平衡数据^[3], 按 Fenske 方程计算全回流平衡精馏塔所需的理论塔板数为 150 块, 考虑到塔效率因素, 最佳分离条件下所需的实际塔板数为 230 块, 最小回流比为 105。

国外学者采用 2,3-二氯丙醇和 2,3-二溴丙醇为萃取剂对 3-甲基丁醇和 2-甲基丁醇进行萃取精馏, 二者相对挥发度可以提高到 1.110, 但所用萃取剂价格昂贵、有毒且不耐高温^[3]; 国内学者采用乙二醇作萃取剂, 二者相对挥发度提高到 1.204, 减小了回流比, 分离效果得到很大改善^[4]; 美国的专利技术是在杂醇油中加入一种共沸剂, 使其中的 3-甲基丁醇和 2-甲基丁醇的相对挥发度上升到 1.300 ~ 1.500, 精馏塔板数减至 40 块左右, 但后序共沸剂的分离使得工艺流程变长、设备投资增加^[5]。

综合国内外的专利文献, 可以看出 3-甲基丁醇和 2-甲基丁醇的相对挥发度接近于 1, 二者的气液

平衡曲线非常靠近,利用精馏的方法进行二者的分离需要大量的塔板,会明显增加工业化生产的难度。目前,实验室精密精馏装置多用比表面积非常高的散堆填料,如 θ 网环、螺旋丝等,这种填料在小直径填料塔中的分离效率非常高,但塔径大于80~100 mm时,分离效率就会明显下降,放大效应非常明显,因此限制了3-甲基丁醇和2-甲基丁醇的工业化分离。共沸精馏和萃取精馏在一定程度上提高了二者的相对挥发度,但提高幅度有限,不能将所需塔板数降到理想范围,再加上分离共沸剂或萃取剂的诸多缺陷,加长了工艺流程,增加了投资和运行成本,使其仍处于研发阶段。最接近产业化的报道是一中国专利技术,该技术采用两塔或三塔串联装置^[6],同时配以有效的自动控制装置,以保持各个塔釜液面的稳定,从而满足分离对塔板数的需要。该装置采用改性丝网波纹填料,每米堆积填料的分离性能可达到10块理论塔板的分离效果,但填料高度仍要求达40 m以上,必须采取多塔串联的方式,这样不仅增加了投资、运行费用以及操作难度,而且降低了全塔效率,容易引起产品质量的不稳定。

上海天之冠可再生能源有限公司致力于新型高效塔填料及精密精馏技术的研究与开发,生产的高效填料传质效率高,而且空隙率大,压力降低,既能突破波纹填料传质效率的限制,又能解决散堆填料的放大效应问题,每米堆积填料最高分离能力可以达到40~50块理论塔板的分离效果,能成功用于3-甲基丁醇和2-甲基丁醇的工业化分离。

2 生产部分

2.1 精馏塔设备

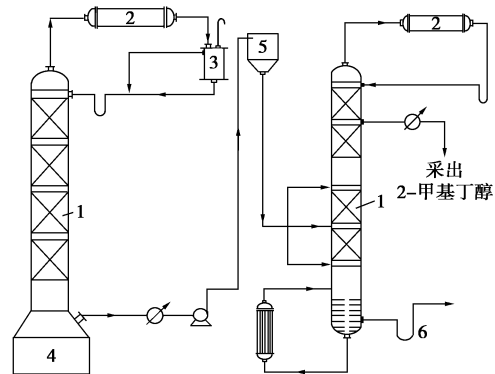
该工艺以酒精厂所产杂醇油为原料,装置包括2座高效填料塔,1塔用于间歇处理杂醇油,去除前馏分和共沸水,生产出合格的混合戊醇,其中3-甲基丁醇质量分数为80%,2-甲基丁醇质量分数为20%;另一塔连续分离混合戊醇,从塔顶和塔釜分别得到合格的2-甲基丁醇和3-甲基丁醇。

2座精馏塔直径均为200 mm,塔内装有新型高效填料,其中间歇塔填料有效高度为6 m,连续塔填料高度为25 m,每隔2米填料增加液体收集和再分配盘,进料口和液体回流入塔处均装有液体分布器,塔顶、塔釜有测温、测压点,塔釜采用蒸汽加热,气动薄膜阀自动控制。

2.2 工艺流程

工艺流程简图如图1所示,原料杂醇油加入间

歇塔釜,全回流30 min,待气液平衡后从塔顶以回流比3:1采出混合丙醇,塔顶温度升至89℃后,利用油水分离器分离水,以异丁醇自身作夹带剂带出共沸水,塔顶温度升至105℃后水分离结束,以回流比10:1收集异丁醇,塔顶温度升至128℃后加大气量,塔顶全回流,从塔釜简单蒸馏采出口快速蒸出混合戊醇,避免填料内物料对塔釜产品造成污染,107~128℃的馏分作为中间体重新处理。



1—填料塔;2—冷却器;3—油水分离器;4—间歇塔釜;
5—高位槽;6—自动排液装置

图1 精馏塔工艺流程简图

间歇塔得到的混合戊醇中3-甲基丁醇质量分数为80%,2-甲基丁醇质量分数为20%,通过管道泵打入连续塔高位槽,经计量后进入连续填料塔,其中精馏段填料高15 m,提馏段填料高10 m,整塔运转正常后关闭进料,全回流8 h,平衡后开启进料,塔顶、塔釜连续采出合格的2-甲基丁醇和3-甲基丁醇。连续塔中部设有3个不同高度的进料口,以满足不同组成原料的分离要求;塔顶部附近设有侧线采出口,用来收集合格的2-甲基丁醇,原料中少量的丁醇及水分在塔顶浓缩后间歇或连续采出。

2.3 分析方法

产品的纯度采用气相色谱法分析,光学纯度采用旋光仪检测,水分含量采用卡尔费休法测定。

3 结果与讨论

间歇塔产品质量及收率见表1。

表1 间歇塔生产数据

馏分名称	馏程/℃	质量分数/%	产品质量/kg	收率/%
混合丙醇	74~89		650	
油水相	89~105		80	
异丁醇	105~107	≥95.0	50	30
中间馏分	107~128		50	
混合戊醇	128~130	≥99.5	670	90

注:间歇塔每釜1500 kg,原料中混合戊醇质量分数为50%。

间歇分馏杂醇油所得混合戊醇质量稳定、收率高,不会影响下一步分离的产品质量,而且生产周期短,能耗低,设备利用率高。与传统填料塔相比较,新工艺产品收益较大;分馏流程中添加了油水分离器,利用异丁醇自身作夹带剂,可以充分带出共沸水,即避免了杂醇油的脱水前处理,又保证了混合戊醇的收率;由于塔效率较高,不但减少了过渡馏分的采出,并且能得到少量的异丁醇产品。

使用单塔连续精馏的方式可以一次性得到合格的 2-甲基丁醇和 3-甲基丁醇产品,产品生产参数见表 2。

表 2 连续塔生产数据

塔釜温度/ ℃	塔顶温度/ ℃	塔釜产 品质量 分数/ %	塔顶产 品质量 分数/ %	塔顶产 品旋光 度/(°)	进料 量/ L·h ⁻¹	塔顶 出料 量/ L·h ⁻¹	回流 比	全塔 压降/ kPa
134.5	127.8	99.5	99.5	-4.65	5.0	1.0	200	4.0
134.5	127.9	99.5	99.5	-4.65	6.0	1.2	160	4.0
134.3	127.8	99.0	99.5	-4.65	8.0	1.5	130	4.0
134.0	127.8	99.0	99.5	-4.65	10.0	2.0	100	4.0
133.9	127.9	99.0	99.5	-4.65	12.0	2.3	90	4.0
133.5	127.9	98.4	99.0	-4.60	15.0	2.8	80	5.0
133.1	128.0	98.0	99.0	-4.60	20.0	4.0	60	5.0

注:塔顶为 2-甲基丁醇,塔釜为 3-甲基丁醇。

该塔压降低、能耗低、产品质量稳定、收率高,在气体动能因子约为 $1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{kg}/\text{m}^3)^{-1/2}$ 时,每米填料分离性能可以达到 20 块理论塔板的分离效果,属于高效、低阻填料;在合适的进料量,回流比为 80

以上的条件下,塔顶和塔釜产品可以同时达到分离要求,也可以根据产品要求适当增加进料量或者减小回流比,从而提高产量;更为重要的是该工艺高效填料的成功应用解决了生产放大效应问题,直径 1 000 mm 以内的精馏塔传质效率不受影响,从而可以实现更大规模的生产。

4 结语

利用高效填料塔,可以实现 2-甲基丁醇和 3-甲基丁醇同分异构体的工业化分离,连续精馏工艺可以解决间歇生产中产品质量不够稳定、收率低、中间产品多、成本高等一系列问题;单塔流程操作简单、平衡快、弹性大、塔效率高,避免了多塔串联造成的额外投资,降低了操作费用和操作难度。该技术不但可以生产高品质的 2-甲基丁醇和 3-甲基丁醇单体,而且适用于其他难分离物系,具有较高的推广价值。

参考文献

- [1] 周荣琪. 旋性戊醇与异戊醇分离的研究[J]. 石油化工, 1996, 25(2): 99-101.
- [2] 张维刚, 方岩雄, 宋启煌, 等. 精密精馏分离光学异戊醇研究[J]. 化学工程, 2000, 28(4): 10-11.
- [3] Kortum G, Faltusz E. Trennung des "fast idealm" gemisches 2-methylbutanol-1/3-methylbutanol-1 durch selective physikalische trennverfahren[J]. Chemie Ing Techn, 1961, 33(9): 599-606.
- [4] 李肖华, 计建炳, 颜继忠, 等. 萃取精馏分离旋性戊醇与异戊醇[J]. 广东化工, 1999(3): 36-37.
- [5] Lloyd B. Separation of 2-methyl-1-butanol from 3-methyl-1-butanol by extractive distillation: US, 5658436[P]. 1997-08-19.
- [6] 上海芳依司香料化工有限公司. 处理难分离物系精馏装置: 中国, 97235168. X[P]. 1999-02-10. ■

空气产品公司为 BP 北京加油站提供氢气燃料技术

2006 年 11 月 18 日,中国新交通能源的试点项目——应用氢气燃料技术的 BP 加油站在北京氢能示范园(Beijing Hydrogen Park)正式揭幕。美国空气化工产品公司氢气燃料技术正式使用于 BP 北京加油站,为用于城市交通的燃料电池公交车提供燃料。迄今为止,空气产品公司领先的氢气燃料技术已被全球 50 多个加油站采用。

空气产品公司 300 系列燃料技术是将氢气压缩并加注给车辆的汽车燃料集成解决方案。此项燃料技术能在现场生成氢气或外供氢气,从而灵活地为客户提供燃料,以满足早期车辆对燃料的需求。此次揭幕的加油站将为数辆燃料电池客车提供能源。这几辆客车将在普通的公交线路路上运营,为 2008 年奥运期间的承运任务作准备做

准备。

空气产品公司已经在全球范围内参与了众多 BP 氢气加油站的建设。2006 年 10 月,美国密歇根州底特律的下一代能源中心(NextEnergy Center)的 BP 氢气加油站也开始采用空气产品公司的技术。2004 年,空气产品公司为 BP 公司位于新加坡的汽油零售站点中的首个氢气燃料加油站提供氢气燃料技术,并同样获得了 BP 公司颁布的“项目安全奖”。该站点的建成同时也标志着 BP 成为全球首个在现有零售点既提供传统燃料又提供环保燃料的能源公司。此外,空气产品公司在美国加利福尼亚和佛罗里达也与 BP 在加油站项目上有合作。(王峰)