

减压精馏分离 2,3-丁二醇的研究

毕生雷, 乔建援, 刘 钺, 杜风光 (河南天冠企业集团有限公司, 河南南阳 473000)

摘要 [目的]探讨减压精馏分离 2,3-丁二醇的工艺参数。[方法]以提取过 1,3-PDO 后的物料为原料进行减压精馏分离 2,3-丁二醇, 在一定的操作条件下考察反应段温度、原料中 2,3-丁二醇含量、出料位置、进料温度、回流比等对精馏过程以及对 2,3-丁二醇产品纯度的影响。[结果]试验发现, 在 2,3-丁二醇减压精馏过程中, 使用 2,3-丁二醇含量在 28% 左右的物料, 温度在 57 °C 左右的物料, 出料位置在第 24 个塔板处, 回流比 6:1, 此时得到 2,3-丁二醇产品的浓度可以达到 95% 以上。[结论]研究可为生物法制备 2,3-丁二醇的工业化生产提供参考依据。

关键词 2,3-丁二醇; 精馏; 分离

中图分类号 S188 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)15-04802-02

The Research of Vacuum Distillation Separation of 2,3 - butanediol

BI Sheng-lei et al (Henan Tianguan Enterprise Group Co. Ltd., Nanyang, Henan 473000)

Abstract [Objective] To discuss technique parameters of distillation and separation of 2,3-BD. [Method] Under a certain operation condition, effects if reaction temperature, 2,3-BD content, discharge location, feed temperature and reflux ratio on purity of 2,3-BD were investigated. [Result] The results showed that in 2,3-BD distillation process, using 28% 2,3-BD material content under 57 °C, the material position in the twenty-fourth tower plates, reflux ration 6:1, the 2,3-BD concentration of obtained products could reach more than 95%. [Conclusion] The study can provide reference basis for industrial production of 2,3-BD prepared by biological method.

Key words 2,3-BD; Distillation; Separation

2,3-丁二醇(2,3-butanediol, 2,3-BD)是一种应用广泛的化工原料,所涉及的领域有化工、食品、航空航天等,有着广泛的应用前景^[1-3],其生产方法主要有化学合成法和微生物转化法^[4-7]。由于 2,3-BD 的性质特殊,即高沸点、高黏度、高亲水性及发酵液固有的特性,从发酵液中对其进行分离纯化较为困难,成为了制约生物法制备 2,3-BD 工业化生产的瓶颈之一^[8]。

天冠集团使用和清华大学联合开发的发酵法生产 1,3-丙二醇(以下简称 1,3-PDO)技术建设了千吨线生产线^[10], 2,3-BD 是其发酵过程中的副产物,其产物含量大约是 1,3-PDO 的 1/4~1/3。在发酵结束后,发酵液采用金属膜过滤方法除蛋白^[11]、电渗析方法脱盐^[12-13]、蒸馏脱水和精馏分离 1,3-PDO、2,3-BD。由于 1,3-PDO、2,3-BD 各理化性质接近难以分离,因此减压精馏的效果直接决定了 2,3-BD 产品的纯度和质量。因此,笔者从生产实践出发探讨减压精馏分离 2,3-BD 的工艺参数。

1 材料与与方法

1.1 材料 原料为提取过 1,3-PDO 后的物料,2,3-BD 含量为 10%~15%,其他成分主要为 1,3-PDO、C₂H₆O。精馏塔,依据天冠发明专利 CN100355475C 自行制造,属于填料塔,直径 500 mm、填料高度 1 000 mm、塔高 20 m,分别在塔釜、塔中 12 m、塔顶设置排料口和进料口。

1.2 2,3-丁二醇的测定分析方法及成品的标准 采用高效液相色谱仪测定色谱柱为 Aminexres-in-based 87H,柱温 65 °C,流动相为 0.005 mol/L 硫酸水溶液,流速 0.8 ml/min。成品的标准是 2,3-BD 含量 >90%。

1.3 操作方法 将原料通过离心泵压到精馏塔釜中,使用

导热油炉对塔釜中的原料进行加热。达到试验温度后开启全回流并稳定 2~3 h 后,开始进料。进料采用真空自吸,在一定的操作条件下考察温度、回流比等对精馏过程以及对 2,3-BD 产品纯度的影响。

2 结果与分析

2.1 不同反应段温度对 2,3-BD 含量的影响 固定在塔顶进料,使用 2,3-BD 含量在 50% 左右、温度在 30 °C 左右的物料,回流比 10:1,出料位置在第 25 个塔板处,考察反应段温度对 2,3-BD 精馏过程的影响。

从图 1 中可以看出,随着反应温度的降低,再沸器的负荷明显下降,但是随之而来的是出料中的 2,3-BD 含量也有较大的下降,说明节能与 2,3-BD 得率不能兼顾,只能找一个平衡点。经过分析认为,应当选取反应段温度为 95 °C。

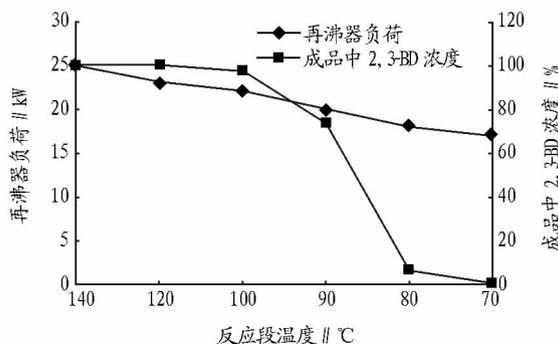


图 1 不同反应段温度对 2,3-BD 含量的影响

2.2 不同原料浓度对 2,3-BD 含量的影响 固定在塔顶进料,使用温度在 57 °C 左右的物料,反应段温度 95 °C,出料位置在第 24 个塔板处,考察原料浓度对 2,3-BD 精馏过程的影响。

由于发酵液中 2,3-BD 含量为 1%~3%,而且发酵液中含有大量的酒精、水与 2,3-BD 沸点接近,难以分离。因此,

在进行减压精馏前需要先提高 2,3-BD 浓度。从图 2 中可以看出,如果原料中 2,3-BD 浓度较高,那虽然单位时间内消耗的能量较少,最终得到的产品中的 2,3-BD 含量也比较高,接近 100%。但是随着原料中 2,3-BD 浓度的降低,由于 1,3-PDO 的存在,使得最终产品中 2,3-BD 含量也逐渐降低,达不到销售的要求,还需要返回重新进行二次精馏除杂,这无疑增加了精馏成本。结合再沸器的负荷,认为原料的 2,3-BD 浓度为 28% 最好。

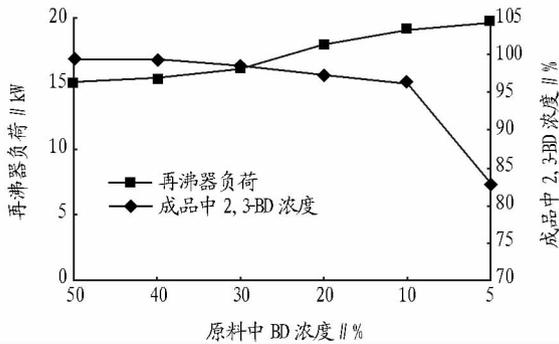


图 2 不同原料浓度对 2,3-BD 含量的影响

2.3 出料位置对 2,3-BD 含量的影响 固定在塔顶进料,使用原料 2,3-BD 的浓度为 28%、温度在 57 °C 左右的物料,反应段温度 95 °C,考察出料位置对 2,3-BD 精馏过程的影响。

在精馏体系中,在不同的塔板位置,各组分的含量是不同的。通常,在塔顶由于温度相对较低,所以出料中低沸点物质会一直存在。在塔釜位置,由于温度较高,内冷却不足,所以出料中会有一些高沸点物质存在。从图 3 可以看出,出料位置增高,成品中 2,3-BD 的含量就越高。结合再沸器的负荷选择 24 个塔板位置出料。

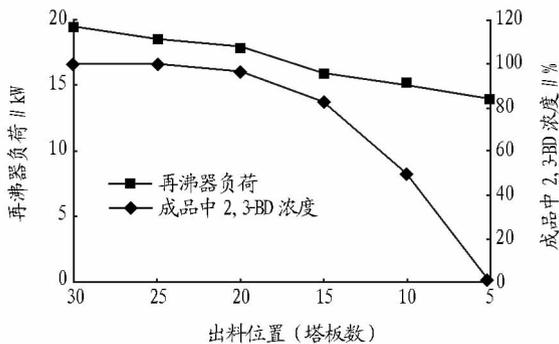


图 3 不同出料位置对 2,3-BD 含量的影响

2.4 进料温度对 2,3-BD 含量的影响 固定在塔顶进料,使用原料 2,3-BD 的浓度为 28%、反应段温度 95 °C,考察出料位置对 2,3-BD 精馏过程的影响。

进料温度是精馏过程中的一个关键因素。一般地,在进原料时候要保证釜温低于 50 °C,而且升温不能太快,否则会引起暴沸或者泛塔^[14]。从图 4 可以看出,进料温度越高,再沸器负荷就越小,同样成品中的 2,3-BD 含量就越高,就越容易达到销售的要求。结合再沸器的负荷,认为原料应当达到 57 °C 的温度再开始进料。

2.5 回流比对 2,3-BD 含量的影响 固定在塔顶进料,使用

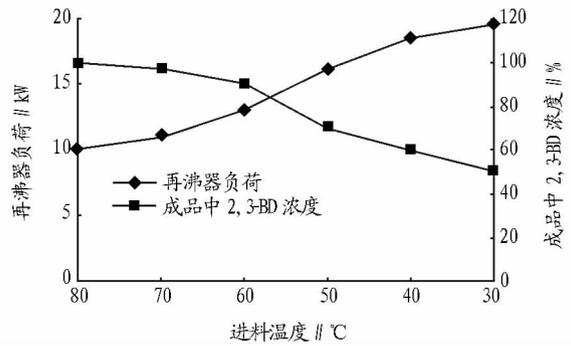


图 4 不同进料温度对 2,3-BD 含量的影响

2,3-BD 含量在 28% 左右、温度在 57 °C 左右的物料,反应段温度 95 °C,出料位置在第 24 个塔板处,考察回流比对 2,3-BD 精馏过程的影响。

回流起到内冷却的作用,有利于高沸点物质如 2,3-BD 的纯化。回流量的增加会暂时引起内冷却效果良好,而较小的回流比会导致有大量未冷却的 2,3-BD,回到塔中,表现在流量计不断的脉冲。从图 5 中可以看出,随着回流比的减少,成品中的 2,3-BD 含量在降低,结合再沸器的负荷认为应当先择回流比 6:1。

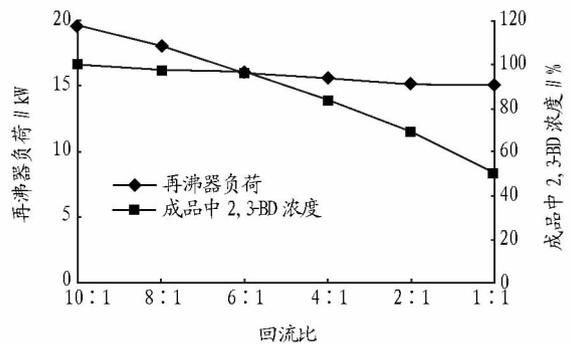


图 5 不同回流比对 2,3-BD 含量的影响

3 结论

在 2,3-BD 精馏中,人们应当使用 2,3-BD 含量在 28% 左右、温度在 57 °C 左右的物料,其出料位置在第 24 个塔板处,回流比 6:1。此时,得到产品的 2,3-BD 浓度可以达到 95% 以上。

参考文献

- [1] 李琰君,朱家文,吴艳阳,等. 2,3-丁二醇分离纯化中反应精馏工艺[J]. 化学工程,2012,40(12):70-74.
- [2] 秦加阳,肖梓军,张兆斌,等. 一种简单的高产 2,3-丁二醇的发酵生产方法[J]. 生物加工过程,2005,3(4):71-73.
- [3] 纪晓军,朱建国,高振,等. 微生物发酵法生产 2,3-丁二醇的研究进展[J]. 现代化工,2006,26(8):23-26.
- [4] 刘佳娴,朱家文,吴艳阳,等. 2,3-丁二醇分离纯化中反应精馏的实验和模拟[J]. 化学反应工程与工艺,2012,28(2):104-110.
- [5] FAVERI P, TORRE F, MOLINARI P, et al. Carbon material balances and energetics of 2,3-butanediol bio-oxidation by acetobacter hansenii[J]. Enzyme Microb Technol,2003,33:708-719.
- [6] VAN HAVEREN J, SCOTT E L, SANDERS J. Bulk chemicals from biomass[J]. Biofuels Bioprod Bioref,2008,2:41-57.
- [7] 蒋丽群,郭峰,方真,等. 微生物发酵法生产 2,3-丁二醇的研究[J]. 化学与生物工程,2011,28(6):25-28.

革方面,《决定》提出建立城乡统一的建设用地市场,新赋予农民对土地承包经营权抵押、担保权能等财产权利。习近平总书记在关于《决定》的说明中指出,赋予农民更多财产权利,主要是依法维护农民土地承包经营权,保障农民集体经济组织成员权利,保障农户宅基地用益物权,慎重稳妥推进农民住房财产权抵押、担保、转让试点。改进社会的治理方式,激发社会组织活力,创新有效的预防和化解社会矛盾的体系机制,健全公共安全体系,增强社会活力,降低组织成立和运行的门槛,使社会变得更和谐。

3.2 建立健全农村土地流转的实体法和程序法 要推进立法建设,创造良好的法制环境。制定有关农村土地流转的法律、法规,包括土地流转申报、审批、登记,流转合同签订、兑现,流转合同纠纷调解与仲裁以及日常监管等一系列规章制度^[2]。制定土地流转合同书的规范格式,明确土地的农业用途、流转形式、土地的位置和面积、流转的价格及支付方式、流转年限和双方责权利关系等,把农村土地流转纳入法制化轨道。积极培育土地流转中介服务组织,成立“土地托管中心”、“土地流转中心”、“土地托管站”等机构,从事介绍流转对象,帮助审查接包方资格,提供有关业务咨询等,切实维护土地所有者、承包者、经营者3方的合法权益。

3.3 完善土地流转办法,处理好村集体和承包户的关系 中共十六届三中全会作出的《中共中央关于完善社会主义市场经济体制若干问题的决定》中,对深化农村改革和完善农村经济体制提出了新的举措和思路。同时特别强调要完善农村土地制度,依法保障农民对土地承包经营的各项权利。稳定和完善的土地家庭承包经营制的基本问题是处理好村集体和承包农户的关系。村集体是全体承包农户共同利益的代表,它的职能是保证每个农民能平等地行使他们的承包权,并给农民提供其所需要的各种服务,为农民争取各种合法权益。但现在在某些农村地区出现了相反的倾向,不是去保护农民的承包权,而是以执行政策和发展集体经济的名义削弱甚至收回农民的承包权,影响了农民对土地的承包经营权利。进一步明确土地产权主体,应坚持农村土地的集体所有制不动摇,具体到每一个地区,就是要明确界定哪一级和

哪些组织对哪些土地拥有所有权,并以土地所有权证书这一法律形式予以确定。

3.4 建立和完善农村社会保障机制,加快农村社会保障制度改革 建立适合现代农村经济发展水平的社会保障制度,使农民在基本生活、医疗、养老、社会救助^[3]、子女教育、农民工权益和抚恤优待等方面得到保障,解除农户土地流转的后顾之忧和心理障碍,从而降低农民对土地的依赖程度,使农民放心、安心。要紧紧围绕使市场在资源配置中起决定性作用深化经济体制改革,坚持和完善基本经济制度,加快完善现代市场体系、宏观调控体系、开放型经济体系,加快转变经济发展方式,加快建设创新型国家,推动经济更有效率、更加公平、更可持续发展;紧紧围绕坚持党的领导、人民当家作主、依法治国有机统一深化政治体制改革^[4],加快推进社会主义民主政治制度化、规范化、程序化,建设社会主义法治国家,发展更加广泛、更加充分、更加健全的人民民主;紧紧围绕建设社会主义核心价值体系、社会主义文化强国深化文化体制改革,加快完善文化管理体制和文化生产经营机制,建立健全现代公共文化服务体系、现代文化市场体系,推动社会主义文化大发展大繁荣;紧紧围绕更好地保障和改善民生、促进社会公平正义深化社会体制改革,改革收入分配制度,促进共同富裕,推进社会领域制度创新,推进基本公共服务均等化,加快形成科学有效的社会治理体制,确保社会既充满活力又和谐有序;紧紧围绕建设美丽中国深化生态文明体制改革,加快建立生态文明制度,健全国土空间开发、资源节约利用、生态环境保护的体制机制,推动形成人与自然和谐发展的现代化建设新格局^[5]。

参考文献

- [1] 曾晖,赵黎明. 组织行为学发展的新领域——积极组织行为学[J]. 北京工商大学学报:社会科学版,2007,22(3):84-90.
- [2] 刘淑春. 改革开放以来中国农村土地流转制度的改革与发展[J]. 经济与管理,2008(10):24.
- [3] 张新民. 构建我国农村社会保障体系的立法思考[J]. 现代法学,2008(6):82-88.
- [4] 郝铁川. 论中国社会转型时期的依法治国[J]. 中国法学,2000(2):4-15.
- [5] 李德刚. 科学认识党性,增强党性意识[J]. 天中学刊,2013(1):41-44.
- [6] 李德刚. 科学认识党性,增强党性意识[J]. 天中学刊,2013(1):41-44.
- [7] 河南化工,2010,27(7):39-41.
- [8] 吴艳阳,朱家文,陈葵,等. 2,3-丁二醇萃取-精馏耦合工艺开发研究[J]. 化学工程,2011,39(8):90-102.
- [9] 唐宇,龚燕,刘德华,等. 1,3-丙二醇发酵液电渗析脱盐的中试研究[J]. 化工进展,2004,23(1):84-87.
- [10] 毕生雷,杜玉超,银会娟,等. 1,3-丙二醇的生产和市场分析[J]. 河南化工,2009,26(10):26-28.
- [11] 邱健,刘德华. 1,3-丙二醇发酵液电渗析法膜[J]. 过程工程学报,2005,5(1):36-39.
- [12] 虞江明. 1,4-丁二醇的精馏[J]. 合成纤维工业,1990,13(4):15-20.
- [13] 毕生雷,杜平,王珂. 对1,3-丙二醇发酵液用金属纳滤膜过滤的研究

(上接第4803页)