

异己二醇合成中试研究

刘荣杰, 卫志贤, 田 忠, 鲍金勇

(西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069)

摘要:在异己二醇中试试验中,采用均匀设计安排中试试验,验证放大准则,确定放大参数,考查了反应温度、反应压力、催化剂用量等工艺条件的操作稳定性,取得了较好的试验结果,使异己二醇的生产收率可以稳定在90%以上。这证明高压催化加氢合成异己二醇工艺可行,其适宜的工艺条件反应温度为130℃,压力1.5 MPa,搅拌转速410 r/min,催化剂用量3%。

关键词:异己二醇;合成;中试

中图分类号:TQ223.16 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X (2003)05-0562-04

异己二醇(简称MPD)是应用广泛的精细化工产品^[1],作为偶合剂用于蛋白酶活性组成溶液中可形成稳定的蛋白酶溶液。由于和PVC,ABS聚丙烯酸酯等树脂制成有坚韧的弹性,较高硬度的耐磨、耐候性的涂料,已应用于建筑、船舶。作为新型的纺织渗透剂,用于天然及化纤中,不仅优于现用的各种渗透剂,而且能使产品防老化、防腐败、抗腐蚀,提高了产品的强度和柔韧度。也可作为农药稳定剂,如在40%ZX水胺硫磷乳油中加入2%MPD,可将其分解率降低69%。作为性能优良的精细化工产品,美国、日本等国都先后开发研究并已有工业化生产^[2]。因

此,研究和开发合成MPD的工艺很有必要。小试初步扩大试验表明,以镍系列催化剂高压加氢合成MPD是可行的^[3]。为了进一步考查高压加氢合成MPD工艺的工业可行性,中试试验采用300 L高压反应釜装置,在给定的操作条件下进行试验。试验表明,该工艺稳定可行,可用于工业化生产。

1 试验部分

1.1 试验流程

试验流程如图1所示。原料双丙酮醇和催化剂

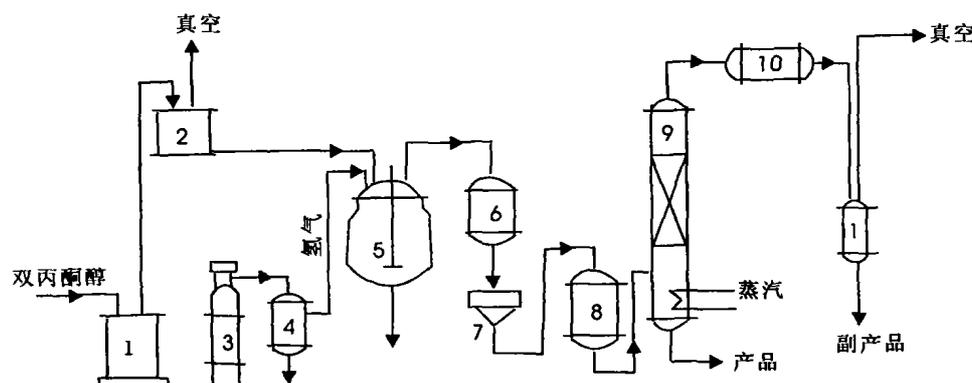


图1 中试流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pilot plant

1 原料贮槽 2 计量槽 3 氢气瓶 4 氢气缓冲罐 5 反应釜 6 中间贮槽 7 过滤器 8 粗产品贮槽 9 蒸馏塔
10 冷凝器 11 副产品贮槽

收稿日期:2002-11-06

基金项目:陕西省教育厅重点基金资助项目(EQ99302)

作者简介:刘荣杰(1951-),男,陕西扶风人,西北大学副教授,从事化学工程与工艺研究。

按配比计量后,送入反应釜内,在搅拌下,加入氢气进行反应,反应完后的反应液经过滤,滤出催化剂循环使用,反应液送入精馏岗位提纯,精馏塔在减压下操作,塔顶副产物一部分回流,一部分进入副产品贮槽,塔釜可得纯度为 99% 的 MPD 产品,送入产品贮槽。

1.2 产物分析

用德国 Bruker 公司 EQUINOX-55 型傅立叶红外光谱对产物作定性分析,用日本岛津公司 GC-9A 型气相色谱分析 MPD 含量。

1.3 中试放大准则

异己二醇反应系统是气-液-固催化反应,中试用半间歇半连续的浆态反应器,氢气连续通入一次投进的有固体催化剂-活性 Co-Ni/Kieselgular 和双丙酮醇的浆料中,在搅拌下进行反应。为了提高生产强度和抑制副反应的进行,应该使溶解态的氢在液相中的溶解度尽可能大,使液体主体到催化剂外表面的传递阻力可忽略不计。由于氢的纯度相当高,所以气相传质阻力可以忽略,氢从气相到液相主体以及氢从液体主体到催化剂外表面的传质阻力中,起决定作用的是后一步。这是因为使用的氢气几乎是纯氢,使得气液相间气侧阻力为零。氢气操作压力为 2.0 MPa,且氢的分子扩散系数很大,使气液相间液侧阻力很小,因而气液相间阻力可忽略不计,液体主体到催化剂外表面间的阻力,不仅与氢气的分子扩散系数有关,而且依赖于催化剂颗粒外流体动力学状况。强烈的湍动状况可以减少,以致于消除催化剂颗粒外的扩散阻力。在催化剂粒径一定,固液比一定,催化剂颗粒外的传质系数 k_{LS} 表示为^[4,5]

$$k_{LS} = \left(2 \frac{D_L}{d_p} + 0.4 E^{0.25} \frac{D_L}{V_L^{0.75}} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right) \right)^{1/3} \varphi. \quad (1)$$

式(1)中除 E 外,其他均与系统性质有关。系统性质确定,它们均为常量。这样,式(1)可写成

$$k_{LS} = A + BE^{0.25}. \quad (2)$$

从式(2)可见,按 k_{LS} 值相等放大,实质是按单位体积(或质量)液体所需的搅拌功率 E 放大。可以证明^[6],在保证单位体积(或质量)液体所需搅拌功率 E 相同,也同时保证气-液相和液固相分散过程相同。即在相同的体系中,若 E 相等,几何相似的不同装置,有相等的 $k_{LS}, k_{Ag}, k_{AL}, a_p/s_L$ 。结合反应宏观动力学方程 $R_A = k_T a_p C_{Ag} C_{BL}$ 可知^[4],在系统特性不变的情况下,按等 E 放大,可以保证大小不同装置中的宏观动力学相同,因此使得放大成功。

1.4 中试放大方法和放大参数

按小试初步扩大试验系统,求得搅拌器的功率

P_{g_1} 及其液体质量 m_{L_1} ,可以求得放大参数 $E = P_{g_1}/m_{L_1} = 56 \text{ W/kg}$ 。再根据放大后装置中液体质量数 m_{L_2} ,计算出搅拌功率 P_{g_2} , $P_{g_2} = E m_{L_2}$,根据通气搅拌功率计算式结合不搅拌功率的计算式^[7],小试初步扩大试验的功率与中试试验的功率计算式相比有

$$\frac{P_{g_1}}{P_{g_2}} = \frac{E m_{L_1}}{E m_{L_2}} = \frac{(N_p \rho_L)_1^{2 \times 0.39}}{(N_p \rho_L)_2^{2 \times 0.39}} \times \frac{Q_2^{0.08 \times 0.39}}{Q_1^{0.08 \times 0.39}} \times \frac{(N_1^7 D_1^{10})^{0.39}}{(N_2^7 D_2^{10})^{0.39}}.$$

对于相同的反应系统,相同的通气条件 $(N_p \rho_L)_1 = (N_p \rho_L)_2; Q_1 = Q_2$ 则有

$$N_2 = \left[\frac{m_{L_2}}{m_{L_1}} \right]^{1/2.73} \times N_1 \times \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{3.9/2.73}. \quad (3)$$

根据所处理的物料 m_{L_2} 及物料密度 ρ_L ,计算得反应体积。考虑适当的液相装填体积为总体积的 2/3。求得反应器总体积,按扩大试验加氢设备高径比 2.5:1,求取反应器直径。按小试初步扩大试验设备的几何相似原则,知反应器直径求搅拌桨叶直径 D_2 。最后,按式(3)计算出中试实验所需最低搅拌转数 N_2 ,在大于和等于此转速时,保证单位质量的液体搅拌功率大于和等于小试初步扩大所需功率。

研究表明^[5]:气液固浆态床传热系数与加热器的几何尺寸、床径与床高关系不大。在其他工艺条件相同的条件下,只要保持床层中氢气压力相同,不同规模的反应器可以保持相同的传热系数。因此,只要保证单位质量液体具有相同的搅拌功率和换热面积,按照小试初步扩大试验的控温手段,就可以实现小试初步扩大研究时的反应温度,保证从温度控制方面使中试放大与小试初步扩大试验的宏观动力学相一致。根据单位液体体积,其换热面积不应小于 $120 \text{ cm}^2/\text{L}$ 。

1.5 中试研究用加氢釜的基本尺寸及搅拌转速

中试研究放大到 300 L,液体装 200 L,直径 500 mm,搅拌桨为圆盘六弯叶涡轮,直径 150 mm,换热面积 4.0 m^2 。按中试放大参数为 2.4 m^2 ,搅拌桨仍用无级电磁调频电机,最高转数为 2 900 r/min。操作氢气压力为 1.5 MPa,则 N_2 为 406 r/min。

1.6 中试研究方案

(1) 按小试初步扩大试验的工艺条件,只改变转数,测加氢反应速率,以验证放大准则和确定放大参数。

(2) 在确证的执行放大准则和放大参数及相应的氢气压力下,进行中试工艺条件寻优。

2 结果与讨论

在中试中,进行了工艺可行性试验,以验证放大准则,确定放大参数,考查操作的稳定性和各操作条件对反应的影响。

2.1 验证放大准则,确定放大参数

实验结果如表 1。

表 1 搅拌转数、功率与收率的关系

Tab. 1 Relationship of revolution and power with yield

No.	1	2	3	4
转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	300	350	400	450
收率/%	70.0	85.0	88.50	89.90
$E/W \cdot \text{kg}^{-1}$	24.51	37.33	53.76	74.14
No.	5	6	7	8
转速/ $r \cdot \text{min}^{-1}$	500	550	600	650
收率/%	89.92	89.93	89.94	89.86
$E/W \cdot \text{kg}^{-1}$	98.85	128.0	162.6	202.3

实验条件:反应温度 $130 \pm 2^\circ\text{C}$, 氢气(釜内)压力 1.5 MPa, 催化剂/双丙酮醇 = 3%。搅拌功率 E 按下式计算^[7]

$$P_{s_1} = Em_{L_1} = \frac{(N_p P_L)^{2 \times 0.39}}{Q^{0.08 \times 0.39}} \times (N_1^7 D_1^{10})^{0.39},$$

代入小试扩大试验条件,可求得

$$\frac{(N_p P_L)^{2 \times 0.39}}{Q^{0.08 \times 0.39}} = \frac{Em_{L_1}}{(N_1^7 D_1^{10})^{0.39}} = 98\ 940.$$

中试单位质量液体所需功率 E

$$E = P_{s_2}/m_{L_2} = \frac{(N_p P_L)^{2 \times 0.39}}{Q^{0.08 \times 0.39} \times m_{L_2}} \times (N_2^7 D_2^{10})^{0.39} =$$

$$\frac{98\ 940}{m_{L_2}} \times (N_2^7 D_2^{10})^{0.39} =$$

$$\frac{98\ 940}{200} \times 0.05^{10 \times 0.39} \times N_2^{7 \times 0.39} =$$

$$0.302\ 8 \times N_2^{2.73}.$$

从表 1 可见,当转速为 400 r/min 时,其收率与 406 r/min 的收率基本接近,当转速大于 406 r/min 以后,转速增加,收率和吸氢速率基本不变。由此可见,试验所选用的放大准则和放大参数是正确的。

2.2 中试工艺条件优化

试验采用均匀设计法考查温度、反应压力、催化剂用量等工艺条件对合成反应产生的影响。

中试试验根据小试初步扩大试验的结论,选择了反应温度(A)、反应压力(B)和催化剂用量(C)3个因素,各因素取 6 个水平,选取 $U_6(6^4)$,将 A, B, C

按 $U_6(6^4)$ 列表,如表 2。

采用回归分析方法对试验数据进行分析,经计算可得方差分析表,如表 3。

对给定的显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时,查 F 分布表得 $F_{0.05}(3, 2) = 19.16 > 3.17$ 。这表明工艺条件值与原假设 H_0 无显著性矛盾,反应温度、反应压力和催化剂用量均对反应收率影响较小,说明中试所确定的工艺条件是适合的。

表 2 均匀设计表

Tab. 2 Table of uniform design

No.	反应温度 (A) / $^\circ\text{C}$	反应压力 (B) /MPa	催化剂用量 (C) /%	收率 /%
1	110	2.0	4.5	88.5
2	130	3.5	4.0	93.5
3	145	1.5	4.5	89.3
4	95	3.0	3.0	80.6
5	115	1.0	2.5	84.9
6	135	2.5	1.5	91.2

表 3 方差分析表

Tab. 3 Table of variance analysis

方差来源	自由度	平方和	均方	F
回归	3	97.589 8	32.529 9	3.17
误差	2	20.523	10.261 5	
总和	5	118.112 8		

2.3 操作条件稳定性考查

为考查操作是否有较好的稳定性,在中试中维持搅拌转数 410 r/min,选择优化的反应温度(A),反应压力(B)和催化剂用量(C),用正交表 $L_9(3^4)$ 安排实验。实验结果如表 4。

表 4 正交设计实验结果

Tab. 4 Results for test of orthogonal design

No.	水平	信噪比	收率/%		
			平均值	最小值	最大值
1	111	47.45	88.54	88.18	88.93
2	122	39.84	89.55	88.55	90.34
3	133	44.44	89.16	88.55	89.54
4	212	37.34	90.21	88.93	91.37
5	223	40.85	90.47	89.75	91.37
6	231	34.91	89.64	88.18	91.37
7	313	42.11	88.87	88.15	89.54
8	321	39.75	88.69	88.15	89.75
9	332	38.21	88.29	88.15	90.39

由此可见,每次实验都有较高的信噪比,表明操

作具有较好的稳定性。在最优条件下,又做了 4 次重复实验,其收率依次为 89.6%, 90.1%, 90.3%, 89.8%, 平均收率为 89.95%。由此可见,在最优条件下,其收率重现性好,说明此反应条件稳定,可操作性好。

3 结 论

1) 以单位质量液体所输入的搅拌功率相等,并以单位质量液体所需换热面积相等,作为放大准则是正确的。其放大参数分别是 $E=56 \text{ W/kg}$, $\alpha=120 \text{ cm}^2/\text{L}$ 。

2) 在搅拌功率满足放大参数的情况下,搅拌转速 410 r/min,最优的工艺条件是,反应温度 130°C , 反应压力 1.5 MPa, 催化剂用量为 3%。

符号说明:

A, B ——常数;
 a_p ——催化剂颗粒外表面积, $\text{cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$;
 C ——常数, 浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;
 D ——扩散系数, 搅拌桨直径, m;
 d_p ——颗粒的体积相当直径, m;
 E ——单位质量液体搅拌功率, $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 k ——传质系数, $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$;
 k_T ——宏观动力学速率常数, $\text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;
 M_L ——液体的质量, kg;
 N ——搅拌转速, $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$;
 N_p ——搅拌桨的功率因数;
 P_g ——通气搅拌功率, W;

Q ——通气速率, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;
 S_L ——单位反应体积内的气液相界面面积, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$;
 μ_L ——液体粘度, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{h})$;
 ν_L ——液体的运动粘度, $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$;
 ρ_L ——液体的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
 R_A ——吸氢宏观速率, $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$;
 φ ——颗粒的形状系数;
 下角码:
 L_s ——颗粒外表面与液相主体之间;
 g ——气相;
 L ——液相;
 A, B ——组分 A, 组分 B;
 1, 2——初步扩大, 中试放大。

参考文献:

- [1] 吴婉娥, 苏力宏, 朱绪恩. 2-甲基-2,4-戊二醇的合成[J]. 陕西化工, 1998, 27(2): 27-30.
- [2] 吴婉娥. 有机磷农药稳定剂 MPD 合成研究[D]. 西北大学, 1996.
- [3] 刘荣杰, 董武, 朱绪恩. 2-甲基-2,4-戊二醇放大试验研究[J]. 石油化工, 2001, 30(2): 131-133.
- [4] 李绍芬. 化学与催化反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 427-430; 448.
- [5] [美]范 L S 著. 气液固流态化工程[M]. 蔡平, 俞芷青, 金勇译. 北京: 中国石化出版社, 1993. 162-163.
- [6] 杨志才. 化工生产中的间歇过程——原理、工艺及设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 144-146.
- [7] 高孔莹. 发酵设备[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991. 161-163.

(编辑 姚远)

Pilot plant test on synthesis of hexylene glycol

LIU Rong-jie, WEI Zhi-xian, TIAN Zhong, BAO Jin-yong

(School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The uniform design was used as an experimental method to test and verify amplifying standard and define amplifying parameter, and exam stability of reacting temperature, reacting pressure and amount of catalyst, etc. Advanced test results were obtained. The yield of the synthesis can reach as high as above 90%, indicating that the process for the preparation of hexylene glycol by high-pressure catalytic hydrogenation was feasible. The suitable technological condition were as follows, reacting temperature 130°C , pressure 1.5 MPa, stirring rotation speed 410 r/min, amount of catalyst 3%.

Key words: hexylene glycol; synthesis; pilot plant test