

反应精馏制四氢呋喃

刘庆林, 张 锋, 高浩其
(厦门大学 化工系, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用自制的含硅强酸性阳离子交换树脂催化1,4-丁二醇脱水合成四氢呋喃的反应。结果表明催化剂活性较好, 且比常规离子交换树脂使用温度范围宽, 可在较高的温度使用, 但机械稳定性有待改善。进一步对1,4-丁二醇脱水反应精馏进行初步实验研究, 发现反应精馏能较好地分离反应产物 THF 和水, 塔顶产品 THF 的纯度可以达到 98% 以上。认为用反应精馏方法由1,4-丁二醇脱水制备四氢呋喃是可进一步开发的技术。

关键词: 四氢呋喃; 反应精馏; 固体酸催化剂

中图分类号: TQ032.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-9954 (2002) 02-0075-04

四氢呋喃 (THF) 是一种重要的有机溶剂和精细化工产品的中间体, 在化工、制药及有机合成中有着广泛的应用。国际上, 特别是西欧和美国, 四氢呋喃主要是由1,4-丁二醇 (1,4-BD) 脱水生产。浓硫酸催化1,4-BD 脱水环化制 THF 具有技术成熟、工艺简单的优点, 但该方法腐蚀设备, 污染严重, 产品后处理复杂, 不适宜连续生产。固体酸催化1,4-BD 脱水合成 THF 的反应, 具有产品单一、产率较高、不腐蚀设备、污染少等优点, 因此, 国内外都有研究。张晋芬、陈铜以杂多酸催化1,4-BD 脱水合成 THF, 收率达 90%, 精制后纯度达 98% 以上^[1]。朱崇业等^[2]用离子交换树脂催化1,4-BD 脱水合成 THF 的反应, 选择性和转化率都很好。

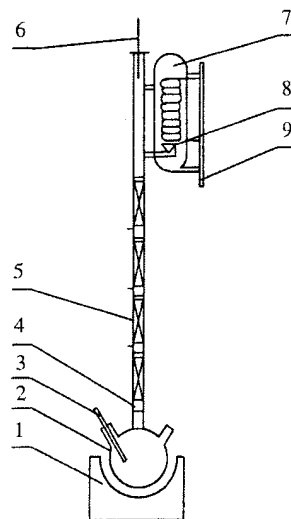
利用反应精馏在一个塔器装置实现 THF 的制备和提纯未见报道。本文采用含硅离子交换树脂为催化剂, 对1,4-BD 脱水合成 THF 的反应进行了研究, 尝试采用反应精馏制备 THF, 并同时利用反应物1,4-BD 作为萃取剂, 以制得较高纯度的 THF。

1 实验部分

1.1 反应精馏实验装置

反应精馏塔为塔径 25mm, 塔高可增减的玻璃填料塔, 实验装置如图 1 所示。填料为自备陶瓷填料, 填料层高度可调节。除塔体下的进料口外, 塔体上另有三个进料口, 与塔釜距离可调。

塔釜所需热量由 TC-15 型套式恒温器提供。通过 HL-3 型恒流泵控制进料流量。用恒温水浴预热进料。塔顶冷凝管中有一个带磁铁的玻璃小漏斗, 在冷凝管外安装一个自制线圈, 通过循环定时器控制线圈电流的通断从而控制小漏斗的方向来调节塔顶回流比。塔顶和塔釜各插一温度计, 以测量其温度。



1- 套式恒温管; 2- 圆底三口烧瓶; 3- 温度计; 4- 进料口;
5- 塔体; 6- 温度计; 7- 冷凝管; 8- 带磁铁小漏斗; 9- 出料口

图 1 反应精馏实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the reactive distillation tower

1.2 含硅强酸性阳离子交换树脂催化活性

将装有催化剂和反应物的圆底烧瓶放入恒温甘油浴 (± 1.0) 中, 电动搅拌回流反应 6h, 每小

基金项目: 厦门大学自选课题资助项目 No. Y07003

作者简介: 刘庆林 (1965—), 男, 工学博士, 副教授, E-mail: qlliu@xmu.edu.cn

时取样一次。用气相色谱分析溶液的组成, 氢气作载气, 热导检测, 固定相用 GDX-102。用内标法分析含 1,4-BD 的样品, 乙醇作为内标物。不含 1,4-BD 的样品采用修正面积归一法测其组成, 每一实验点测定两次以上取平均值。

1.3 反应精馏

1,4-BD 制 THF 是平衡化学反应, 反应转化率受热力学平衡限制, 采用反应精馏技术可不断地移去 THF, 使转化率超越平衡限制, 而且还可以直接获得高纯度 THF。取适量 1,4-BD 加入圆底烧瓶, 调节塔釜加热器的电压加热升温, 釜液升至所需温度后, 再加入催化剂, 开始做全回流操作, 等填料润湿后, 收集产品, 分别对产品和塔底液取样分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能的比较

取 100mL 1,4-BD, 加入 2g 催化剂, 在 120 ± 1 和 140 ± 1 下反应, 实验结果如图 2 所示。图中文献 [2] 为 100mL 反应液加 5g 强酸性离子交换树脂, 其余均为 100mL 反应液加 2g 催化剂。可见, 含硅树脂催化活性较好, 且使用温度可高达 160, 比通常的离子交换树脂高。同一批催化剂重复使用五次, 活性基本不变, 适合进行反应精馏实验。

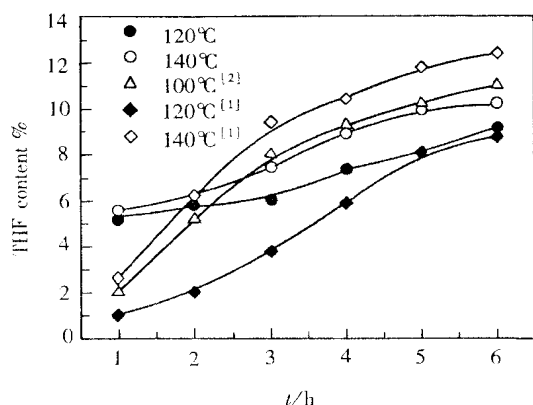


图 2 反应体系中 THF 含量随时间变化

Fig. 2 Variation of the THF content in the reacting system with time

温度较低时, 树脂的催化活性高于杂多酸, 温度较高时则相反, 可能由于树脂低温活性较高。此外, 含硅树脂初始催化活性高于杂多酸及不含硅树脂, 可能因为前者酸强度大于后两者, 而该反应的活性位为质子酸。产物水对硅树脂催化活性影响较大, 导致反应后期硅树脂催化活性降低。

2.2 塔釜温度及回流比的影响

组建的精馏塔高 0.72m, 填料层高度 0.4m。取 300mL 1,4-BD, 加入 3g 催化剂, 控制塔釜温度 120 ± 2 , 全回流反应一段时间后, 塔顶采出 3h, 此时塔顶温度为 66。对塔顶、塔釜取样分析结果如表 1 所示。

表 1 空塔零回流时样品分析数据

Tab. 1 End concentrations at the infinite reflux ratio

取样位置	成分	质量分数/ %	量/ g
塔顶	THF	91.933	96.34
	水	8.066	
塔釜	THF	8.900	208.16
	水	10.843	

1,4-BD 纯度为 99%, 含水 1%。从塔顶及塔釜 THF 和水含量, 计算得出生成的 THF 为 1.487 mol, 而生成的水为 1.516 mol。生成 THF 和水的物质的量基本相等, 可认为反应的选择性达到 100%, 塔顶出料除 THF 和水外无其他杂质。在玻璃填料塔中加入自制填料, 取 300mL 1,4-BD, 3g 催化剂, 进行间歇反应, 改变塔顶回流比, 以测试回流比对产品分离效果的影响, 实验结果见表 2。结果表明, 加入填料后, 增加了汽液间的传质效率, 分离效果得到明显改善; 一定范围内, 增大回流比, 液体喷淋密度增大, 填料效率提高, 塔顶 THF 纯度高。

表 2 间歇反应塔顶产品 THF 的质量百分含量

Tab. 2 Mass fraction of THF in the top during an unsteady operation

塔釜温度	塔顶温度	回流比	质量百分数	反应时间
/	/		/ %	/ h
		3	94.947	
120	64	2	94.202	1.5
		1	93.921	

为进一步探索反应精馏制备 THF 工业化的可行性, 进行了不同温度和不同回流比下连续进料试验, 结果见表 3 和 4。由于体系为 1mol 反应物生成 2mol 产物, 塔顶基本上只有 THF 采出, 采出的水量很少, 反应精馏是一动态过程, 至多可算是拟稳态。

以表 3 中 120 的一组数据进行总物料衡算为例, 原料量为 365.4g, 塔顶采出 54.67g, 含水 5.84%, 釜液为 308.23g, 含水 4.72%, THF 为 1.12%。原料量基本等于塔顶采出 + 釜液量。THF

生成量为0.763mol, 水的生成量为0.786mol, 二者基本相等, 计算结果表明总物料守恒。由实验结果可知: 釜温升高, 反应速率增大, 塔内上升的蒸汽量增大, 填料层汽液接触几率增大, 有利于组分在填料塔中的分离。回流比增加, 产物分离效果好。但回流比过大, 会使塔釜产物含量增加, 于反应不利, 导致塔中蒸汽量不足, 汽液接触不充分, 产物分离效果下降, 故存在一较合适回流比。从表4数据可以看到, 回流比从1增加到3时, 塔顶产品中THF的含量不断增加, 但当回流比从3增大到5时, 塔顶产品中THF的含量却下降了。综合分析数据可以得出, 回流比取3时, 在实验操作条件下能得到较好的产品分离效果。

THF与某些醇及水形成恒沸物, 它的提纯通常采用特殊精馏的方法^[3-4]。根据溶液热力学理论, 1,4-BD可作萃取剂, 对THF-H₂O恒沸物进行萃取精馏提纯THF。实验中, 通过改变1,4-BD的进料位置来研究其对反应精馏分离效果的影响。原料1,4-BD预热后由塔中段连续进料, 预热温度控制在60左右, 实验结果如表5所示。

对比表5与4的数据, 可以看出, 改变进料位置对分离效果有一些影响。进料位置高时, 分离效果较好, 有利于产品THF的提纯。原料液从塔的中段进料能提高塔顶产品中THF的含量。但由于进料、出料量小, 导致分离效果变化不很明显。

连续进料过程釜液水的质量百分比含量在1%—5%之间, THF含量在1%左右。说明反应精

馏对产物水和THF有较好的分离效果, 且THF几乎全部从塔顶出料。

表3 不同釜温下连续进料塔顶产品THF的质量百分含量

Tab.3 Effect of the reboiler temperature on the mass fraction of THF in the top during steady operation

回流比	塔顶温度 /	塔釜温度 /	塔顶出料量 / mL/min	1,4-BD流量 / mL/min	质量百分数 / %	反应时间 / h
3	64	120	0.5	0.5	94.164	2
		130	0.75	0.75	95.139	
		140	1.0	1.0	95.877	

表4 120不同回流比下连续进料塔顶产品THF的质量百分含量

Tab.4 Effect of the reflux ratio on the mass fraction of THF in the top during steady operation

回流比	塔顶温度 /	塔釜温度 /	塔顶出料量 / mL/min	1,4-BD流量 / mL/min	质量百分数 / %	反应时间 / h
1			1.0	1.0	93.738	
3	64	120	0.5	0.5	94.164	2
5			0.3	0.3	94.070	

2.3 填料层高度及填料类型影响

填料层由0.4m增加到0.6m, 塔的理论级数增加, 塔顶THF含量明显增加, 结果如表6。填料层高度仍是0.6m, 用效率较高的金属环填料取代陶瓷填料, 实验结果如表7。可见, 此时塔顶THF含量已高达98%以上。

表5 进料位置改变时塔顶产品中THF的质量百分含量

Tab.5 Effect of the feed location on the mass fraction of THF in the top during steady operation

塔釜温度 /	塔顶温度 /	回流比	塔顶出料量 / mL/min	1,4-BD流量 / mL/min	进料位置 (离塔釜距离)/cm	质量百分数 / %	反应时间 / h
130	64	2	0.9	0.9	22	95.016	2
					30	95.177	
					48	95.191	

表6 不同填料层高度塔顶产品中THF的质量百分含量

Tab.6 Effect of the packing height on the mass fraction of THF in the top during steady operation

塔釜温度 /	塔顶温度 /	回流比	塔顶出料量 / mL/min	1,4-BD流量 / mL/min	填料层高度 / cm	质量百分数 / %	反应时间 / h
130	64	2	0.9	0.9	40	95.19	2
					60	97.177	

表7 不同填料类型塔顶产品中THF的质量百分含量

Tab.7 Effect of the packing type on the mass fraction of THF in the top during steady operation

塔釜温度/	回流比	填料类型	THF质量百分数/ %	反应时间/ h
130	2	金属环填料	98.92	2
		陶瓷	97.17	

3 结论

(1) 含硅强酸性阳离子交换树脂对 1,4-BD 脱水制 THF 有较高的催化活性,且比常规离子交换树脂使用温度范围宽,但机械稳定性应进一步提高,方可考虑工业化。

(2) 反应精馏能较好地达到分离反应产物 THF 和水的效果。塔顶产品 THF 的纯度可以达到 98% 以上。

(3) 1,4-BD 在塔中段进料,作为原料的同时可起到萃取剂的效果,使塔顶产品 THF 的纯度进一步提高。

参考文献:

- [1] 张晋芬,陈铜.以杂多酸为催化剂由 1,4-丁二醇脱水制四氢呋喃[J].精细石油化工,1994,(2):44—47.
- [2] 朱崇业,陈祝敏,李全芝.以离子交换树脂为催化剂丁二醇脱水制四氢呋喃[J].石油化工,1990,(8):517—522.
- [3] 许金全,段五华,汪承藩,等.应用特殊精馏从制药废液中回收四氢呋喃[J].化工环保,1999,19,12—16.
- [4] 张光旭,林红梅,卞白桂,等.四氢呋喃-水恒沸物的萃取精馏[J].武汉化工学院学报,1998,(20):1—3

【上接第 69 页】

t 温度,

T_m 体系的最低沸点, K

x 液相物质的摩尔分数

y 气相物质的摩尔分数

液相活度系数

两组分沸点差, K

参考文献:

- [1] 李肖华,计建炳.分离旋性戊醇与异戊醇萃取剂的选择[J].浙江工业大学学报,1998,26(2):104—107.
- [2] Separation of 2-methyl-1-butanol and 3-methyl-1-butanol by extractive rectification [P]. US Patent SU1 712 352, 1991.

tanol by extractive rectification [P]. US Patent SU1 712 352, 1991.

[3] Ana Dejoz, Vicenta Gonzalez. Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of tetrachloroethylene with 1-pentanol, 3-methyl-1-butanol and 2-methyl-1-butanol [J]. J Chem Eng Data, 1999, 44: 286—290.

[4] 周茜.戊醇分离研究[D].成都:四川大学,2000.6.

[5] 郭天民,等.多元汽-液平衡和精馏[M].北京:化学工业出版社,1977.

[6] 周怀申.一种新的循环法汽液平衡釜[J].化学工程,1980,8(5):21—24.

[7] 朱自强,等.流体相平衡原理及应用[M].杭州:浙江大学出版社,1990.

[8] 斯坦利 M,瓦拉斯,韩世忠等译.化工相平衡[M].北京:中国石化出版社,1991.

《化学工程实用专题设计手册》征订通知

由全国化工化学工程设计技术中心站组织并主编的《化学工程实用专题设计手册》为原化学工业部批准立项的设计基础工作项目。手册由北京学苑出版社正式出版,国内公开发行,计划 2002 年 10 月完成出版,全书约 180 万字。

本手册是一部化学工程实用设计技术手册,通过各种类型的实用专题,介绍技术概况、设计实例计算方法及步骤,给出计算数据及结果。专题内容广泛,上册内容包括:传质分离过程及设计,包括板式塔、填料塔、塔内件以及分批蒸馏、共沸精馏、萃取等;传热、蒸发、干燥过程及设计;反应工程、生化反应工程及设计;膜分离过程及设备设计;工业炉设计;火炬系统设计。下册内容包括:搅拌、混合过程及设计;非均相分离过程及设计(包括气液分离器、过滤、气固分离);粉体工程设计;工艺系统设计及环境工程,包括超压及安全泄放、管道输送等;精细化工产品工艺设计,包括有关产品生产方法、流程、工艺计算、主要设备等;物性数据及工艺。

本手册是工程技术人员的工具书,通过大量的专题,可为工程设计提供相关的设计计算方法,同时手册中还附有相关设备及产品的介绍,供设计人员选用。手册可供化工、石油化工、医药、生物化工、精细化工、轻工、食品、冶金、核能、环保、建材、电力、搬运、交通等部门及行业的广大工程技术人员应用。

为保证供书现进行预征订,有需要本手册的读者和单位请及时通知我站,并注明详细地址、邮编、联系电话以及所需手册套数。预估手册订价上、下册各 80 元。待手册开印前再发正式订单。

中心站联系地址:西安市太乙路北段 3 号 邮编:710054 电话:(029) 2226475 或 (029) 2238189 转 3428
传真:(029) 2234725 E-mail:chem-eng@chinahualueng.com 联系人:王抚华 梁少晖

Study on Isobaric VLE Data for the System of Isopentanol and Ethylene Glycol

JIANG Li-kui, SONG Hang, FU Chao

(Department of Chemical Engineering, Sichuan University,
Chengdu 610065, Sichuan Province, China)

Abstract : Isobaric vapor-liquid equilibrium under 101.3 kPa for the system of isopentanol and ethylene glycol was measured by use of a recalculating still. The activity coefficients of the system were determined further. Vapor liquid equilibrium data for the binary system passed the thermodynamic consistency check. The activity coefficients were correlated with the Wilson equation, and the results were in perfect agreement with experimental values.

Keywords : isopentanol; ethylene glycol; vapor-liquid equilibrium

The Recent Progress of Fluid Mixing Technology

FENF Lian-fang, WANG Jia-jun, WANG Kai, CU Xue-ping

(National Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, College of Materials & Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

Abstract : The principles of an advanced measurement technique, i.e. electrical process tomography, and its applications in the fluid mixing processes have been introduced. And the progress of computational fluid mixing technology has been reviewed from mixing models in multi-impeller system to complicated networks-of-zones model. Finally, the development of novel and high efficiency impellers and the investigation of intelligent design of mixing equipment have been presented.

Keywords : mixing; electrical process tomography; computational fluid mixing

Synthesis of Tetrahydrofuran from Butanediol by Reactive Distillation

LIU Qing-lin, ZHANG Feng, GAO Hao-qi

(Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract : Synthesis of tetrahydrofuran (THF) from Butanediol (BDO) catalyzed by the acidic resin containing silica was studied. It was found that the catalyst used was in good activity, almost as good as $H_3PW_{12}O_{40}$, and it could be used over a wide range of temperatures, while its mechanical stability could still be improved. The purity of THF was over 98% by reactive distillation when the feed was used as an extractive solvent. It is concluded that synthesis of THF for BDO by reactive distillation is a promising technology.

Keywords : tetrahydrofuran; reactive distillation; solid acid catalyst