

精细化工与高新分离技术

北京化工大学新特科技发展公司 杨村 冯武文 刘玮 于宏奇

摘要 随着近几年新兴精细化工行业不断出现和对精细化工产品纯度要求越来越高的发展趋势,运用高新分离技术成为促进我国精细化工行业发展的关键。本文介绍了三项高新分离技术:分子蒸馏技术、超临界萃取技术及高效离心传质技术。通过与传统分离方法的对比和应用实例说明了新技术的优点。

关键词 高新分离技术 分子蒸馏 超临界萃取 高效离心传质

Fine Chemicals and High and New Separation Technology

Yang Cun Feng Wuwen Liu Wei Yu Hongqi

Abstract With the emerging of nearly-risen fine chemicals and increasingly higher requirements for product purity of fine chemicals in these years, the adoption of high and new separation technology has become the key of promoting the development of fine chemicals in China. Three high and new separation technologies are introduced in this article: molecular distillation technology, supercritical extraction technology, high efficiency centrifugal mass transfer technology. This article also describes the advantage of the new technology through comparison with traditional separation methods and application examples.

Key words high and new separation technology, molecular distillation, supercritical extraction, high efficiency centrifugal mass transfer

精细化工产品的范围十分广泛,而且随着一些新兴精细化工行业的不断出现,其范围越来越大,种类日益增多。近年来,由于世界各国对精细化工产品的高度重视,促进了精细化工产品的发展,并呈现如下新的趋势:

(1) 精细化工产品在化学工业中的比例增大,在发达国家约占65%,在发展中国家所占比例正迅速增加。

(2) 精细化工产品的合成采用了新工艺、新技术,不但使其品位提高、成本下降,而且使其品种迅速增加。

(3) 随着精细化工产品的应用日趋广泛,对其产品的纯度要求越来越高,因而在产品的提纯和分离过程中采用高新技术的需求十分迫切。

我国精细化工生产起步较晚,反映在产品品种少,档次不高。其重要原因是由于推动精细化工技术进步的关键技术发展不快,运用高新分离技术提高精细化工产品档次,拓宽精细化工品种,是促进我国精细化工行业发展的关键。

1 分子蒸馏技术

分子蒸馏是运用分子运动自由程的差别,将不同物质进行分离,也就是说,分子蒸馏的分离作用是利用液体分子受热后从液面逸出,而且不同种类分子逸出后其平均自由程不同这一性质来实现的。而一般蒸馏是运用不同物质的沸点差进行分离。所以,分子蒸馏比一般蒸馏有着明显的优势,即分子蒸馏操作温度低(远低于沸点);蒸汽压强低(一般为 10^{-1} Pa数量级);受热时间短(一般在几秒中完成);分离程度高。鉴于分子蒸馏技术的上述特点,在精细化工产品的高浓度提纯应用中起了一般蒸馏无可比拟的作用。

分子蒸馏在工业中的应用十分广泛。

(1) 化工中间体的精制及表面活性剂的提纯如高碳醇及烷基多苷、乙烯基吡咯烷酮等的纯化;羊毛酸酯、羊毛醇酯等的制取等。

(2) 食品工业化方面 分离混合油脂,可获得高达90%以上的单甘油酯,如硬脂酸单甘酯、

月桂酸单甘酯、丙二醇酯等；提取脂肪酸及其衍生物，生产二聚脂肪酸等，从动植物中提取天然油脂，如鱼油、米糠油、小麦胚芽油等。

(3) 医药工业方面 提取合成天然维生素 A、E，制取氨基酸及葡萄糖衍生物等。

(4) 香料工业方面 处理天然精油，如对桂皮油、玫瑰油、香根油、香茅油、山苍子油等进行脱臭、脱色、提高纯度，可使天然香料品位大大提高。

1.1 分子蒸馏技术在高纯度二聚酸生产中的应用

二聚酸是一种重要的化工中间体，由它合成的聚酰胺树脂，可广泛应用于机械、电子、电机、航空航天、建筑、印刷、船舶、涂料等工业中。特别是用它配制的油墨具有光泽好、粘性好、醇稀释性优良、胶凝性低和快干等优点。二聚酸的物理性质与所用原料、聚合条件及二聚酸中单体、二聚体、三聚体的含量有关。美国把二聚体含量为 87%、83% 和 75% 的二聚酸分别定为高、中、低三档出售，而目前市场上更为走俏的是二聚体含量 $\geq 95\%$ 的产品。

北京化工大学新特公司开发的二聚酸生产工艺，除在聚合工艺上的优化外，特别运用了该公司开发的先进的分子蒸馏技术，使产品纯度可达 95% 以上，完全赶上或超过国外同类产品。

1.2 分子蒸馏技术在高纯烷基多苷生产中的应用

烷基多苷是新一代绿色表面活性剂，可广泛应用于洗涤剂工业、化妆品工业、食品添加剂工业等。烷基多苷一般是用淀粉或脂肪醇作为原料进行生产。由于缩醛反应是可逆的，正常生产中脂肪醇需过量，因此，一般产物中都含有大量脂肪醇，采用常规蒸馏方法很难将醇分离掉，因为传统蒸馏操作温度高、受热时间长，这样会使烷基多苷歧化缩合，不仅使产品性能差，而且颜色加重。采用先进的一步法缩醛化反应和分子蒸馏技术相结合的生产工艺可以使醇在极短时间内分离，得到含醇量小于 0.5% 的浅色高纯烷基多苷。

2 超临界萃取技术

超临界流体是指那些温度和压力高于其临界点 (T_c , P_c) 的流体。而处于临界点附近的流体具有气液双重性，它有接近液体的密度和溶解能力，又具有气体的扩散性，运用这一特点，可以高效率地对物质进行萃取分离。超临界流体的密度随温度、

压力的变化显著，而其溶解能力又随密度变化而变化，因此，当温度、压力变化时，流体的溶解能力随之急剧变化。超临界流体萃取技术就是基于上述原理，将待分离组分有效地分离出来，达到物料分离提纯的目的。超临界萃取技术有如下特点：①避免了化学污染，使产品保持了纯天然品质；②采用了较低的操作温度，保护了热敏性物质的特有品质；③萃取过程无毒、无污染，符合环保要求。

超临界萃取技术的特点决定了其应用范围十分广泛。如医药工业中，可用于中草药有效成分的提取，热敏性生物制品药物的精制及脂质类混合物的分离；食品工业中，啤酒花的提取、色素的提取等；香料工业中，天然及合成香料的精制；化学工业中，共沸混合物的分离等。

北京化工大学新特公司开发了快开式萃取装置，设计了长径比较小的结构，减小了萃取压力损失，优化了操作工艺，并已在中草药提取、营养保健食品精制等工艺开发方面取得了重大进展。

以超临界萃取技术在蛋黄卵磷脂提取中的应用为例：目前，国内市场销售的多为化学法大豆磷脂，高品质蛋黄卵磷脂几乎全靠进口，而大豆磷脂不易被人体吸收。利用超临界 CO_2 萃取技术提取的蛋黄卵磷脂不仅纯度高，而且安全性好，其工艺流程如图 1。

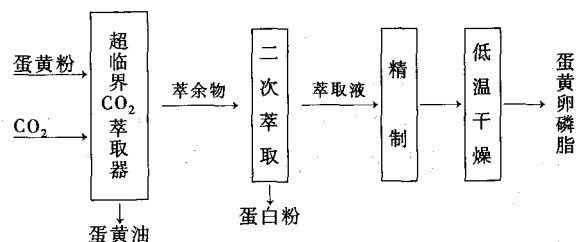


图 1 利用超临界 CO_2 萃取技术提取蛋黄卵磷脂工艺流程

3 高效离心传质技术

高效离心传质分离技术是利用外加离心力的作用，使被分离的液体在转子内形成超薄液膜 ($10^{-1} \sim 10^{-2} mm$ 数量级)，并呈强烈的湍流运动，与气相逆流或并流接触，达到降低传质阻力、增大传质系数、提高分离效率的目的。该技术可大大强化传质过程，体积传质效率比传统效率提高了 10 ~ 1000 倍，设备体积仅为传统设备的几十分之一。

(下转第 21 页)

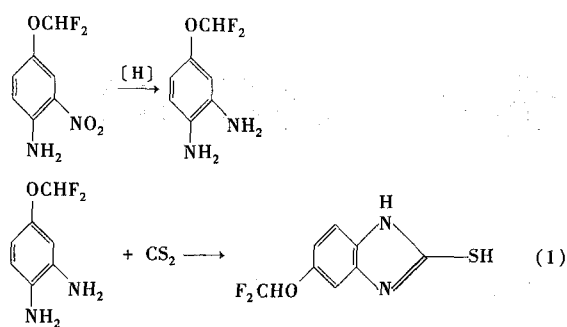


图1 早期的工艺路线

2 新工艺

2-巯基-5-二氟甲氧基苯并咪唑(1)新的制备工艺,以来源广泛的对乙酰胺基苯酚为起始原料,该工艺使制备过程缩短为5步反应。先以对乙酰胺基苯酚与一氯二氟甲烷进行醚化反应制得对二氟甲氧基乙酰苯胺(2),用发烟硝酸硝化(2)制得4-二氟甲氧基-2-硝基乙酰苯胺(3),在碱性条件下(3)水解生成4-二氟甲氧基-2-硝基苯胺(4),用化学还原法将(4)还原制得4-二氟甲氧基-1,2-苯二胺(5),(5)再与CS₂反应制得化合物(1)。反应式见图2。

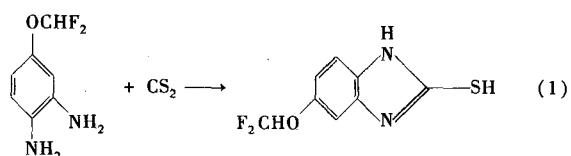
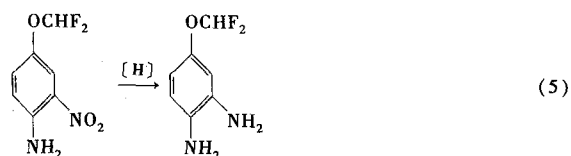
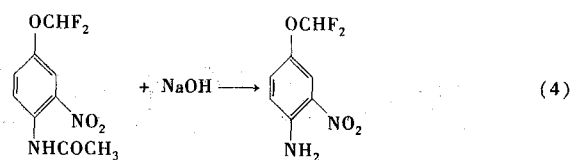
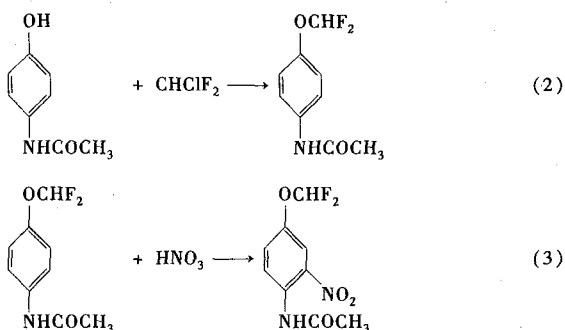


图2 新的工艺过程

新工艺不但缩短了制备步骤,简化了工艺,还对早期制备方法中的一些工艺条件进行了改进,使工艺条件更加温和,更易实现工业化生产。如(2)的制备涉及气、液、固三相,为非均相反应,文献一般采用压力釜完成这类醚化反应,新工艺采取两种措施来提高产率:一是选择有效的溶剂,尽量对固体(对乙酰胺基苯酚)及气体原料(一氯二氟甲烷)都有很高的溶解度,通过实验发现,选用异丙醇-丙酮混合溶剂,效果较好;二是加入相转移催化剂,通过筛选,选择了PEG600。通过这两种措施,在常压下反应也收到了较好效果,使收率达65%以上。关于硝基化合物(4)的还原,旧工艺采用的是高压催化还原法,新工艺选择了以Fe/HCl为还原剂的化学还原法,收率可达90%。

□

(上接第19页)

该技术的特点是整个过程受热时间短、停留时间少、设备体积小、处理能力强、分离效率高,因此特别适用于热敏性、高粘度物系的分离,又可用于带扩散控制反应过程。因此,它既是一个高效分离器,又是一个高效反应器。

以高效离心传质分离技术在辣椒油树脂脱溶剂过程中的应用为例:辣椒油树脂是一种重要的天然精细化工原料,它要求产品中溶剂的残留量小于20ppm,用传统的真空蒸馏脱溶,易使热敏性的辣

椒油树脂变色,并且很难达到要求,用高效离心传质技术则能很好地保证产品质量,其工艺流程如图2。

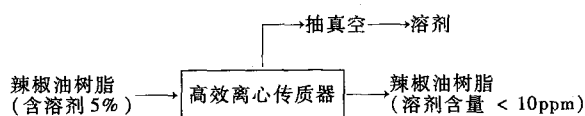


图2 利用高效离心传质技术的辣椒油树脂脱溶剂工艺流程

□