

# 从混合二元酸中分离提纯戊二酸

张晓燕<sup>1</sup>, 李世民<sup>1</sup>, 窦晓勇<sup>1</sup>, 赵海鹏<sup>2</sup>

(1. 炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室, 中国平煤神马集团能源化工研究院, 河南 平顶山 467000;

2. 河南城建学院 化学与材料工程学院, 河南 平顶山 467036)

**摘要:**结合企业的生产, 本研究中采用重结晶的方法对混合二元酸结片中的戊二酸进行提纯, 探索了料水比、结晶温度、结晶时间等结晶条件对戊二酸纯度和回收率的影响, 在不引入新杂质的条件下, 得到戊二酸的纯度大于99.0%。

**关键词:**混合二元酸; 戊二酸; 重结晶

**中图分类号:** O622.5

**文献标志码:** A

随着科技的发展和人们生活水平的不断提高, 市场对尼龙66产品的需求日益增大, 国内己二酸的生产规模不断扩大。国内己二酸的生产工艺均采用硝酸氧化环己烷法, 生产的过程中会副产大量的混合二元酸, 主要包括丁二酸(SA)、己二酸(ADA)和戊二酸(GA), 其中一半左右是戊二酸。戊二酸及其酯都是重要的化工原料, 可以用于生产氯乙烯、聚酯、聚酰胺、合成树脂、合成橡胶和表面活性剂等精细化工产品, 在建筑、医药及农业等领域用途也十分广泛。

混合二元酸在过去都是将其燃烧处理, 近年环保压力增大, 以及为了实现资源综合利用, 相关企业都增加了处理工艺, 将其加工成混合二元酸结片销售。工业上混合二元酸结片主要用于生产聚酯多元醇以及附加值较低的烟道气脱硫脱碳剂、聚酯蜡、冷却剂、涂料溶剂、胶凝化剂和硬化剂等<sup>[1-2]</sup>。

混合二元酸结片的市场价值不高, 而其中戊二酸的含量和产品的价格都有优势, 国内科研和生产企业也逐渐认识到混合二元酸分离技术的经济效益, 纷纷组织力量进行技术攻关。据报道<sup>[3-6]</sup>混合二元酸的提纯方法有很多种: 萃取法—使用大量的萃取剂, 废水处理困难; 成盐酸化法—反应复杂, 收率低; 络合沉淀法—工艺路线长, 产品纯度不高; 酯化精馏法—工艺路线较长, 操作费用高, 成本核算不可行。目前还没有工业化从混合二元酸结片中生产戊二酸的报道<sup>[7-11]</sup>。

本文中创新性地采用以水为溶剂重结晶的方法对戊二酸进行提纯, 在不引入新杂质的条件下, 最终得到了戊二酸纯度 $\geq 99.0\%$ 。该方法解决了传统混合二元酸提纯方法的缺点和不足, 具有绿色环保、无工业“三废”、投资小收益大等优点。

## 1 实验部分

### 1.1 原料来源与组成

中国平煤神马尼龙66有限公司混合二元酸结片。取混合二元酸结片粉碎, 混合均匀, 取样用高效液相进行检测, 检测后取平均值, 得到各种酸的含量:  $c_{SA(wt)}$ : 19.36%;  $c_{GA(wt)}$ : 55.21%;  $c_{ADA(wt)}$ : 25.44%。

### 1.2 药品与仪器

戊二酸, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 己二酸, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 丁二酸, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 超纯水岛津高效液相色谱仪LC-20A、旋转蒸发器、爪型干式真空泵、数

收稿日期: 2015-11-11; 修回日期: 2016-04-07.

基金项目: 河南省杰出创新人才基金(0221001200).

第1作者简介(通信作者): 张晓燕(1983—), 女, 河南平顶山人, 中国平煤神马集团能源化工研究院工程师, 主要从事尼龙化工研究, E-mail: 344392746@qq.com.

显磁力搅拌器、SHZ-D 循环水式真空泵、低温恒温槽、KQ3200DE 型数控超声波清洗器、色谱纯级超纯水机、KP-2005 低温恒温搅拌反应浴、烘箱和电热鼓风干燥箱等。

### 1.3 实验方案

取 250 g 原料,按一定的料水比,转速 300 r/min,在 75 °C 下用机械搅拌器进行溶解,在一定的温度下结晶,结晶结束后,抽滤,加 15 mL 冷水冲洗滤饼,滤饼放入真空干燥箱中干燥,称重分析,滤液分析保存。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结晶温度对戊二酸含量的影响

将结晶温度设定为 15 °C、20 °C、25 °C、30 °C、35 °C。分析结果见图 1 和图 2。

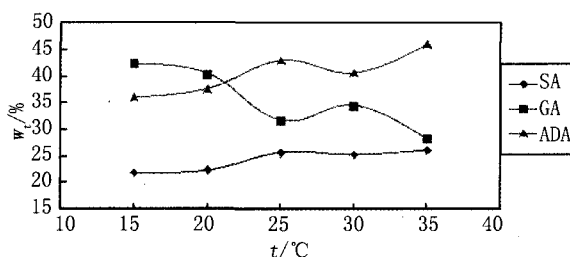


图1 各种酸在滤渣中的含量的趋势图

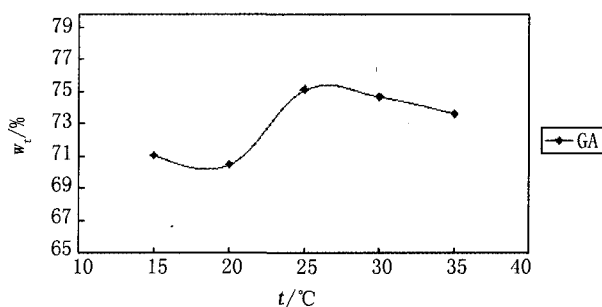


图2 不同温度下戊二酸在滤液中的含量趋势图

不同的结晶温度下,三种酸在滤渣中的含量各不相同,戊二酸在滤液中的含量也随着结晶温度的改变而改变。初步分离的目的是将己二酸、丁二酸与戊二酸最大限度分离:在滤渣中将己二酸、丁二酸最大量析出,戊二酸含量相对较低;在滤液中戊二酸含量达到峰值。根据图 1、图 2 综合分析,确定初步结晶温度在 25 °C 较为合适。

### 2.2 结晶时间对戊二酸含量的影响

将结晶时间分别设定为 2 h、4 h、5 h、6 h、7 h,分析结果见图 3 和图 4。

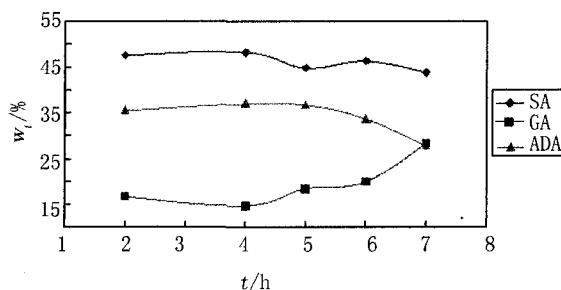


图3 各种酸在滤渣中的纯度趋势图

从图 3 和图 4 可以看出,结晶时间为 4 h 时,滤渣中己二酸和丁二酸含量达到峰值,滤液中戊二酸含量也在 85% 以上;结晶时间为 7 h 时,戊二酸在滤液中含量可达 90%,但在滤渣中,戊二酸的含量达到 30%,这

不利于下一步精分离,因此,确定4 h为最佳结晶时间.

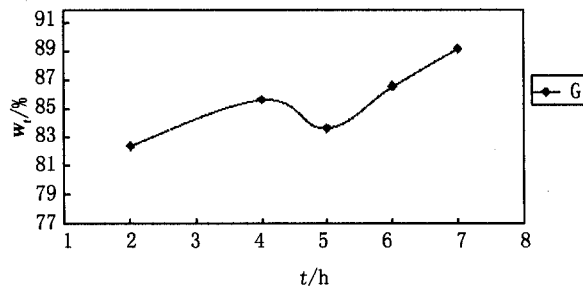


图4 戊二酸在滤液中的纯度趋势图

### 2.3 料水比对戊二酸纯度的影响

将料水比设定为:1.5:1,2:1,2.5:1,3:1,3.5:1,4:1.分析结果见图5、图6和图7.

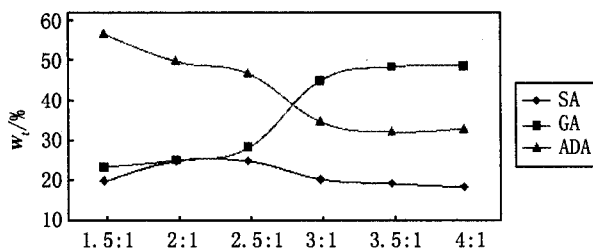


图5 各种酸在滤渣中的含量趋势图

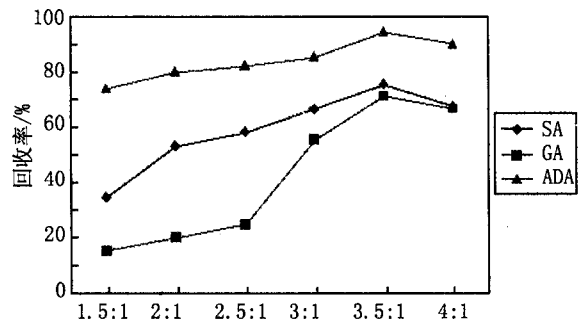


图6 各种酸在滤渣中的回收率趋势图

从图5可以看出,对戊二酸来说,随着料水比的增加,戊二酸的浓度不断增加;己二酸的含量随料水比的增加而逐渐减少,在料水比为2:1时,丁二酸、戊二酸在滤渣中的含量为24%;此比例下己二酸含量相对较高.从图7可以看出,三种酸在滤液中的纯度几乎不发生变化,戊二酸保持在80%左右,丁二酸和己二酸均保持在10%左右.综合各种酸在滤渣和滤液中的含量变化,初步结晶的料水比确定为2:1.

### 2.4 小结

在前期实验探索的基础上,初步结晶的条件确定为:结晶温度25℃,结晶时间4 h,料水比2:1.

## 3 戊二酸的精分离

在戊二酸初步分离的基础上,将滤液梯度冷却结晶,即可得到99%以上的精品戊二酸.

实验方案:初步结晶的滤液继续放在30℃低温恒温槽中结晶5 h,结晶结束后,过滤,滤渣干燥分析,滤渣放在10℃的低温恒温槽中结晶5 h,结晶结束后抽滤,滤渣干燥分析,滤液待用.

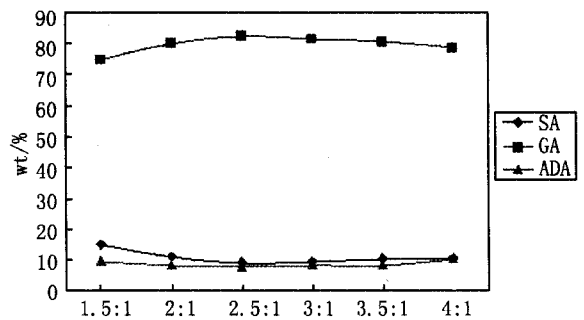


图7 各种酸在滤液中的含量趋势图

表1 各个温度点下滤渣中各种酸的纯度

t/℃	c <sub>SA</sub> (wt)/%	c <sub>GA</sub> (wt)/%	c <sub>ADA</sub> (wt)/%
30	2.36	97.40	0.24
22	5.61	80.70	13.69
10	0.71	99.29	0.0001

## 4 结 论

通过对混合二元酸中己二酸、丁二酸、戊二酸结晶规律的深入研究,探索出以水为溶剂,用梯度结晶法从混合二元酸结片中高效分离提纯戊二酸的新工艺.该工艺具有产品纯度高、工艺流程简单、整个过程不引入新杂质,绿色环保,克服了传统混合二元酸提纯戊二酸方法中成本高、产品收率低、废水处理困难等问题,具有很好的工业化应用前景.

## 参 考 文 献

- [1] 李家庆,高习群,丁世敏,等.从混合二羧酸中分离制取高纯戊二酸[J].化学工业与工程,2011,28(1):53-56.
- [2] 段 练,朱建华,王 瑞. C4~C6 混合二元酸的分离[J]. 山东化工,2007,10(36):12-15.
- [3] 李琼林,付俊,陈 飞,等. 活性炭纤维法分离提纯戊二酸研究[J]. 河南科学,2008(2):169-171.
- [4] 于晓敏,王贤亲,胡淑平,等. 大孔吸附树脂吸附法结合氯仿溶解法分离混合二元酸[J]. 光谱实验室,2010,27(4):1244-1249.
- [5] 王训道,李惠萍,蒋登高,等. 混合二元酸中戊二酸的分离提纯[J]. 化工环保,2004,2(2):128-130.
- [6] 江镇海. 戊二酸的分离技术和经济效益评述[J]. 精细化工原料及中间体,2012(6):35-36.
- [7] 李家庆,丁世敏,钱学仁,等. 从己二酸副产物中分离提纯戊二酸的技术研究[J]. 化工中间体,2010(9):49-52.
- [8] 虞 琦. 混合二元酸尿素加合结晶分离的研究[J]. 沈阳化工,2000,29(2):83-85.
- [9] 李存英,侯耀先. 己二酸生产过程中副产品二元酸的分离回收[J]. 合成纤维,19816(2):35-37.
- [10] 于士君. 混合二元酸萃取结晶分离的研究[J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报,2000,16(2):13-15.
- [11] 蒋宏丽,樊晓辉,周宝秋. 高效液相色谱法测定丁二酸、戊二酸和己二酸[J]. 石油化工高等学校学报,1998(1):33-35.

## Separation and Purification of Glutaric Acid from Mixed Dicarboxylic Acid

ZHANG Xiaoyan<sup>1</sup>, LI Shimin<sup>1</sup>, DOU Xiaoyong<sup>1</sup>, ZHAO Haipeng<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Coking Coal Exploitation and Comprehensive Utilization, China Pingmei Shenma Institute of Energy and Chemical Industry, Pingdingshan 467000, China; 2. School of chemical & material engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

**Abstract:** In this work, glutaric acid (GA) was purified from mixed dicarboxylic acid solid by recrystallization to meet the needs of production. The influences of crystallization conditions on the purity and recovery rate of GA were investigated, such as the ratio of material to water, crystallization temperature, crystallization time and crystallization method. Under the optimum conditions, the purity of GA could reach more than 99.0%.

**Keywords:** mixed dibasic acid; glutaric acid; recrystallization;