

己内酰胺蒸馏重组分回收工艺对比分析

崔晓婷, 晋华飞

(山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司, 山西 晋城 048002)

摘 要: 介绍了在运己内酰胺生产装置的蒸馏工艺、蒸馏重组分的来源及其现有回收处理方式, 对比分析了分子蒸馏、熔融结晶、悬浮+熔融结晶三种蒸馏重组分回收处理新工艺, 从增加产品收率、提升产品质量、降低生产成本的角度确定合适的重组分回收工艺。目前在运己内酰胺生产装置均采用加碱蒸馏工艺对粗己内酰胺进行精制, 蒸馏重组分主要成分为己内酰胺(质量分数为 99.7%), 其余为高碱度、高消光值、高挥发性碱杂质及氢氧化钠。蒸馏重组分现有处理方法主要是返回中和结晶系统、聚合生产低档次聚己内酰胺、单独进行苯萃取后返回主装置萃取系统, 这些处理方法仍存在杂质系统富集、影响装置产能等问题。分子蒸馏工艺具有收率高、能耗小、不易聚合、设备投资少、占地面积少、产品质量好等特点, 适用于己内酰胺蒸馏重组分 5 t/h 规模以内的处理装置; 熔融结晶、悬浮+熔融结晶处理工艺均存在收率低、产品质量差等问题, 且难以实现工业化。

关键词: 己内酰胺 蒸馏工序 重组分 回收工艺

中图分类号: TQ236 文献标识码: B 文章编号: 1001-0041(2022) 04-0077-05

己内酰胺主要用于生产聚酰胺 6, 下游聚合装置对其质量要求极其严格。蒸馏重组分作为己内酰胺成品精制工艺中蒸馏工序的底部出料物, 富集了精制工序较难去除的多种痕量重组分杂质(高碱度、高消光、高挥发性碱物质), 对己内酰胺成品质量有较大影响。己内酰胺蒸馏重组分主要包括己内酰胺(质量分数 99.7%)、有机杂质(质量分数 0.3%)、无机碱(约 70 mmol/kg)。目前, 国内己内酰胺生产装置均存在蒸馏重组分回流量大、重组分管道易堵塞等影响生产成本及长期稳定运行的实际问题。

目前国内己内酰胺装置均采用加碱高真空升膜蒸馏方式对粗己内酰胺进行精制。在液相贝克曼重排反应工序产品收率提升空间受限等因素制约下^[1], 蒸馏工序也逐渐成为影响成品质量及产量的关键控制点。作者对蒸馏重组分进行了物性分析, 并进行高真空二次蒸馏、结晶等分离试验, 结合装置运行及试验情况详细分析了不同分离工艺原理、主要设备组成、生产成本等方面的优缺点, 对蒸馏重组分回收工艺提出建议。

1 己内酰胺蒸馏重组分的来源及现有处理方式

1.1 重组分来源

环己酮肟与发烟硫酸进行液相贝克曼重排反应, 所得重排酯与气氨在中和结晶器内反应制备己内酰胺水溶液(酰胺油)并副产硫酸铵; 酰胺油与

苯按比例萃取得己内酰胺苯溶液(苯己液), 苯己液经稀氢氧化钠碱洗后进行冷凝液反萃+汽提制备己内酰胺水溶液(粗己水溶液); 粗己水溶液经离子交换树脂去除苯萃工序残余的微量硫酸铵、重排副反应物等大部分水溶性杂质, 经加氢、蒸发、脱轻组分后得质量分数 99.9% 粗己内酰胺, 此时仍含有较多痕量杂质(碱度 0.28 mmol/kg、消光值 0.12、挥发性碱 0.47 mmol/kg), 未达到成品指标要求; 加入氢氧化钠后进入真空蒸馏, 杂质随氢氧化钠由蒸馏塔底部排除, 塔顶轻组分冷凝后即成为成品。蒸馏重组分为己内酰胺、夹带氢氧化钠吸附痕量反应杂质的高碱度液体, 杂质主要源自反应工序。因己内酰胺物性特殊, 目前加碱蒸馏工艺对粗己内酰胺进行精制尚无法取代。

1.2 蒸馏工艺

国内己内酰胺装置蒸馏工艺均采用高真空升膜蒸馏方式。高真空可降低泡点温度并尽可能避免高温段停留, 减少低聚物产生。

蒸馏原理如下: (1) 根据物料化学性质加入氢氧化钠降低挥发性碱并调节碱度; (2) 高真空升膜利用沸点差减少杂质夹带; (3) 三级串联连续抽提轻组分(成品), 减少单级过度高温蒸馏导致聚合堵塞, 最大限度提高产品收率。

收稿日期: 2022-01-12; 修改稿收到日期: 2022-05-25。

作者简介: 崔晓婷(1990—), 女, 工程师, 主要从事己内酰胺生产相关工作。E-mail: 724270173@qq.com。

基于上述原理,通过高处串联布置三个升膜蒸馏器,配套五级真空装置、热水冷凝系统来实现粗己内酰胺蒸馏;整个蒸馏过程中杂质通过第三级蒸馏器底部排出作为蒸馏重组分,顶部冷凝轻组分作为成品。蒸馏工艺流程见图 1。

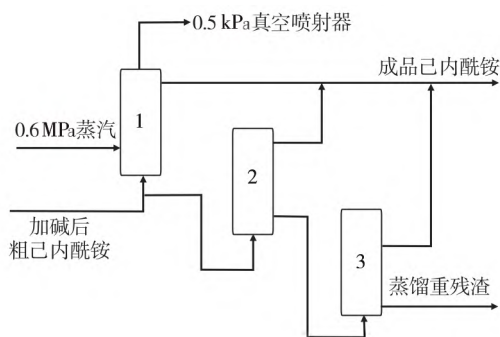


图 1 己内酰胺蒸馏工艺流程示意

Fig.1 Flow diagram of caprolactam distillation process

1—第一蒸馏塔; 2—第二蒸馏塔; 3—重残渣蒸馏塔

1.3 蒸馏重组分分析

蒸馏重组分主要成分为己内酰胺(质量分数

为 99.7%) ,其余为高碱度、高消光值、高挥发性碱杂质及氢氧化钠。杂质组成种类繁多,质谱分析因高碱度易损坏色谱柱原因无法进样。分析判断主要以杂环、低聚物及氢氧化钠为主,目前可知组分倾向于 5-己烯腈、氨基己腈为主。蒸馏重组分及成品分析见表 1。结果分析: (1) 色度高,因转位过反应副产物富集、蒸馏前加氢氧化钠反应造成,可经蒸馏脱除; (2) 高锰酸钾值(PM 值)高,因转位反应原料夹带杂质及转位过程中副产不饱和物(易被氧化的物质)在加氢工序中未有效处理导致,多为脂肪族胺、芳香胺、环己酮肟等其他不饱和和杂质; (3) 290 nm 波长吸光度高,是由于环己酮肟中残留环己酮参与转位发生过反应、精制残留的其他苯环类物质、蒸馏过程高温缩聚产生低聚物(含有生色基团的杂环化合物及偶氮化合物)所致; (4) 碱度高,因残留有机碱、蒸馏塔雾沫夹带等所致; (5) 环己酮肟含量高,因转位转化率低所致; (6) 有可见机械杂质,黑色粉末状,因加氢催化剂(雷尼镍)泄露所致。

表 1 蒸馏重组分及成品指标

Tab.1 Distillation heavy fraction and finished product index

试样	外观	50%水溶液 哈森色度	结晶点/ ℃	PM 值	挥发性碱/ (mmol · kg ⁻¹)	290 nm 波长 吸光度	碱度/ (mmol · kg ⁻¹)	环己酮肟含量/ (mmol · kg ⁻¹)
成品	无色透明	0.5	68.9	2.1	0.25	0.018	0.04	9.0
重组分	黄色浑浊	74.7	68.7	6.0	0.76	0.547	42.00	27.6

注: 执行标准为 GB/T 13254—2017《工业用己内酰胺》^[2]。

工业上对己内酰胺质量要求严格,尽管成品中己内酰胺质量分数达到 99.9% 以上,但其中所存在的痕量杂质仍然会影响纤维的强度、耐热性和染色效果等^[3]。如挥发性碱性杂质参与聚合反应,与分子链中的酰胺基、羟基、氨基或羧基结合,封闭端基,终止链增长;环己酮肟的存在会导致聚合物的黏度显著降低,影响纤维的强度;甲基己内酰胺、苯胺、八氢吩嗪会使聚合物色泽变差。

1.4 蒸馏重组分现有回收处理方法

蒸馏重组分现有处理方法主要有以下 3 种。

(1) 返回中和结晶系统。重组分返回中和结晶工序与酰胺油混合后经萃取+脉冲反萃取+离子交换树脂工序^[4],将其中己内酰胺溶入酰胺油,杂质通过转盘萃取塔底废水、苯蒸馏残渣、离交再生废水这三种形式排出系统。此工艺为国内己内酰胺装置的通用工艺,优点是己内酰胺回收彻底,蒸馏重组分不作为等外品外售;缺点是增加中和结晶器负荷,降低产能,如反应及精制过程控

制不好,易造成高碱度、高挥发性碱、高消光值等杂质系统富集,最终影响成品质量,闪蒸换热器及蒸馏器除沫网易聚合堵塞导致装置运行周期缩短。

(2) 重组分聚合生产低档次聚己内酰胺。蒸馏重组分作为己内酰胺单体在高温下水解得氨基己酸,然后在高温下聚合制得聚己内酰胺。此工艺被国内个别厂家采用,优点是不返回中和结晶器,蒸发负荷低,杂质无富集,主装置可适量增产;缺点是聚合装置投资大,占地面积大,运行维护成本高,产品档次低,实际经济效益差。

(3) 蒸馏重组分单独进行苯萃取,所得苯己、己水液返回主装置萃取系统,后续工艺与中和结晶之后的处理工艺相同。此工艺被国内新建己内酰胺装置采用,优点是不返回中和结晶器,蒸发负荷低,主装置可少量增产;缺点是仍为回流路线,无法彻底解决高碱度、高挥发性碱、高消光值杂质系统富集问题,因重组分杂质不稳定,萃取亦存在不稳定状态。

品率 3%, 各项指标均较大偏离成品要求。

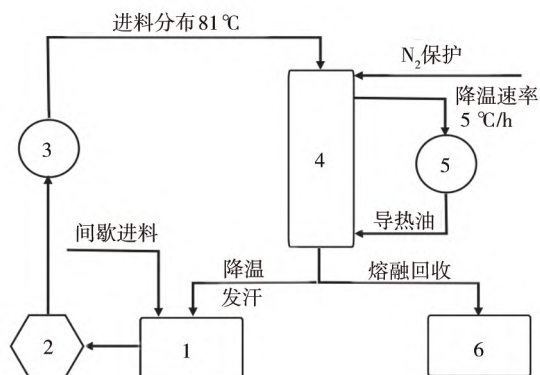


图3 熔融结晶回收工艺流程示意

Fig.3 Flow diagram of melting crystallization recovery process

1—蒸馏重组分储罐; 2—进料循环泵; 3—恒温控制器;
4—熔融结晶器; 5—超级温控器; 6—己内酰胺成品储罐

实验过程中发现: 晶核生长速度在临近结晶点时生长过快, 不受温度调节的控制, 分析认为杂

质易结晶并对己内酰胺结晶介稳区有影响, 导致控制困难; 发汗期间在管壁已成型的晶体结构强度差, 极易坍塌, 导致熔融成品收率低; 从己内酰胺结晶单晶晶型结构看, 表面存在明显层析及晶型结合处易出现少量母液夹带^[5]。

2.3 悬浮+熔融结晶组合工艺

使用溶剂悬浮结晶+熔融结晶器对物料进行分离, 工艺流程见图4。采用溶剂(水等混合物)调配含己内酰胺质量分数 94.41% 的蒸馏重组分溶液, 恒温进入一级悬浮结晶器; 在搅拌作用下经热水降温后, 底部晶浆送熔融刮刀结晶器进行熔融结晶; 熔融刮刀结晶器配合成品洗涤后将刮取的晶体熔融后作为成品外送; 发汗所得富含杂质的溶液进入二级悬浮结晶器, 在搅拌作用下经冷冻水降温至结晶析出后送转鼓推料离心机; 离心机分离固体送一级悬浮结晶器进行二次结晶, 母液外送循环精制处理。

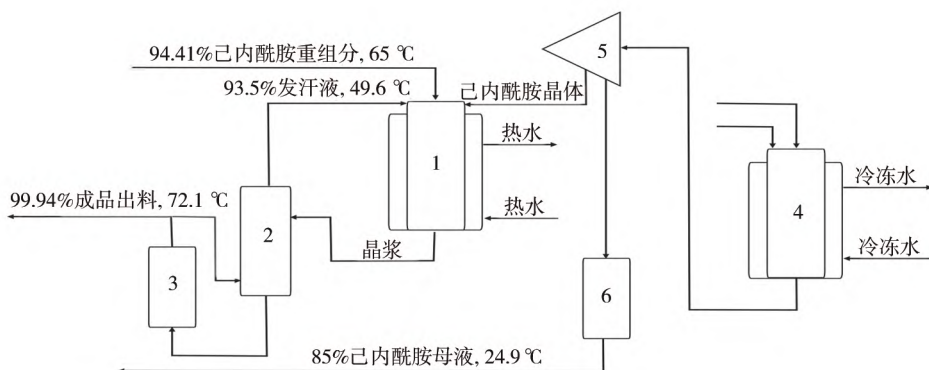


图4 悬浮+熔融结晶回收工艺流程示意

Fig.4 Flow diagram of suspension + melting crystallization recovery process

1—一级悬浮结晶器; 2—刮刀熔融结晶器; 3—换热器; 4—二级悬浮结晶器; 5—离心机; 6—结晶母液罐

山西兰花科创新材料分公司根据物料结晶点、溶解度不同, 对物料进行分离, 在温度 65.0℃、一级悬浮结晶控温 49.6℃、二级悬浮结晶控温 24.9℃的操作条件下, 产品收率约 66.7%, 产品己内酰胺纯度 99.94%、290 nm 消光值 0.09、色度 14、PM 值 5.4、碱度 0.04, 色度、消光值等指标均较大偏离成品要求。实验过程中因己内酰胺极易吸潮, 导致离心机下料管黏连吸潮晶体后堵塞, 运行困难。

M.A.VAN DER GUN 等^[5]研究了己内酰胺的熔融结晶过程, 选择 *N*-甲基-2-哌啶酮、1,4-环己二酮和 *N*-甲基己内酰胺作为考察的杂质, 结果表

明熔融结晶过程可去除约 94% 的杂质, 但所得己内酰胺颗粒是一种具有己内酰胺骨架的多孔聚集体, 而非己内酰胺晶体, 杂质存在于多孔结构的孔隙中, 无法完全去除^[5-6], 说明使用熔融结晶工艺较难分离出合格的己内酰胺成品。

综合上述分析, 3 种己内酰胺重组分处理工艺路线综合对比见表 2。分子蒸馏回收工艺设备数量少, 现有装置公用工程规格满足该工艺需要, 无蒸汽消耗, 设备投资低; 熔融结晶回收工艺设备数量多且尺寸较大, 冷媒使用量大, 部分设备需进口, 投资费用高; 悬浮+熔融结晶组合回收工艺设备数量多, 关键设备需进口, 投资费用高。

表 2 蒸馏重组分处理工艺技术对比

Tab.2 Comparison of distillation heavy fraction treatment technologies

处理工艺	工艺流程特点	产品收率 /%	产品质量	运行经济性	技术评价
分子蒸馏	较低温度、高真空，一次性蒸馏回收己内酰胺，流程短；流程内己内酰胺无形态转变	≥85	可达到优级品标准，满足成品掺混要求	良好	中试数据良好，业内已有成熟业绩；适用于己内酰胺蒸馏重组分 5 t/h 规模以内的处理装置
熔融结晶	连续控制降温，结晶、发汗、熔融，较难实现连续化生产；己内酰胺结晶发汗过程易垮塌，影响正常生产	30	未达到一等品，产品质量差	较差	小试数据不理想，工业化困难
悬浮+熔融结晶	常压、阶段性降温，多级结晶组合工艺回收己内酰胺；溶剂须回收净化，流程较长；离心机晶体出料易堵塞	67	未达到优级品，产品质量较差	较差	中试数据不理想，工业化困难

3 结论

a. 己内酰胺蒸馏重组分富集了己内酰胺生产过程中常用处理工艺无法去除的各类痕量重组分杂质(高碱度、高消光、高挥发性碱)，现有处理方法主要是返回中和结晶系统、重组分聚合生产低档次聚己内酰胺、重组分单独进行苯萃取，所得苯己、己水液返回主装置萃取系统。这些处理方法仍存在杂质系统富集、影响装置产能等问题。

b. 对比分析分子蒸馏、熔融结晶、悬浮+熔融结晶 3 种新的蒸馏重组分回收处理新工艺，分子蒸馏工艺处理己内酰胺蒸馏重组分具有收率高、能耗小、产品质量好等特点，产品收率大于 85%，产品质量可达到优级品标准，满足成品掺混要求；适用于己内酰胺蒸馏重组分 5 t/h 规模以内的处

理装置；熔融结晶、悬浮+熔融结晶处理工艺均存在收率低、产品质量差等问题，且工业化困难。

参 考 文 献

[1] 肖朝辉,李惠友,魏运芳.环己酮肟液相 Beckman 重排己内酰胺研究进展[J].合成纤维工业,2005,28(6):56-37.

[2] 中国国家标准化管理委员会.工业用己内酰胺:GB/T 13254—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.

[3] 彭超超,唐立春.己内酰胺中杂质探讨[J].合成纤维工业,1999,22(1):39-42.

[4] 罗晓强,任文杰,张恒超,等.浅谈己内酰胺产品中的杂质[J].化工时刊,2012,26(7):38-41.

[5] VAN DER GUN M A ,BRUINSMA O S L ,JANSENS P J.Purification of polycrystalline ε-caprolactam particles[J].Chemical Engineering Science,2005,60(1):201-211.

[6] 李灵均.己内酰胺溶解度的测定以及杂质对其结晶过程的影响研究[D].天津:天津大学,2012.

Comparative analysis of recovery process of heavy fraction from caprolactam distillation

CUI Xiaoting ,JIN Huafei

(New Materials Branch of Shanxi Orchid Technology Venture Co. ,Ltd. ,Jincheng 048002)

Abstract: The distillation process of caprolactam production unit and the source and existing recovery process of heavy fraction from caprolactam distillation were introduced. The three new processes of molecular distillation ,melt crystallization and suspension + melt crystallization were compared and analyzed. The appropriate heavy fraction recovery process was determined based on the consideration of increasing product yield ,improving product quality and reducing production cost. At present ,crude caprolactam is refined by alkali distillation process in the caprolactam production unit in operation ,and the distillation heavy fraction is mainly caprolactam (99.7% by mass fraction) ,and the rest are high-alkalinity ,high-extinction value ,high-volatile alkali impurities and sodium hydroxide. The existing treatment methods for heavy fraction distillation are mainly to return to the neutralization crystallization system ,polymerize into low-grade polycaprolactam ,and return to the extraction system of the main unit after separated benzene extraction. These treatment methods still have problems such as enriching impurities in the system and affecting the capacity of the unit. The molecular distillation process has the characteristics of high yield ,low energy consumption ,difficult polymerization ,less equipment investment ,less floor space and high product quality and is suitable for the treatment unit of less than 5 t/h heavy fraction from caprolactam distillation. The melting crystallization and suspension + melting crystallization processes have problems of low yield and poor product quality and are difficult to be industrialized.

Key words: caprolactam; distillation process; heavy fraction; recovery process