



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103086968 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201310056035. 2

(22) 申请日 2013. 02. 22

(71) 申请人 湖南百利工程科技股份有限公司

地址 414007 湖南省岳阳市洞庭大道 1 号

(72) 发明人 刘国强 祝春芳 颜鹿平 李文辉

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所

43103

代理人 龚正初

(51) Int. Cl.

C07D 223/10 (2006. 01)

C07D 201/16 (2006. 01)

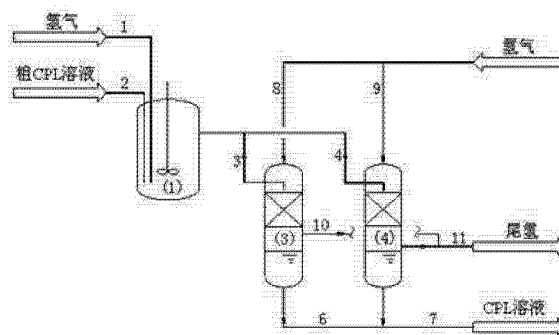
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种固定床加氢精制己内酰胺的方法

(57) 摘要

一种采用固定床进行己内酰胺催化加氢精制的方法,是将含杂质的浓度为 10~95% (质量分数) 的粗己内酰胺水溶液与第一股氢气在混合器或者加氢搅拌釜中混合,使氢在己内酰胺水溶液中的饱和程度达到 30~100%;然后在一种负载型镍或者钯固定床加氢催化剂存在下,将含溶解氢的粗己内酰胺水溶液与第二股氢气在固定床反应器中进行充分的气-液-固传质并进行加氢反应。催化剂固定在固定床中。该方法不但能够除去己内酰胺中的不饱和杂质,且流程连续更简便,操作更方便,催化剂消耗低。



1. 一种固定床加氢精制己内酰胺的方法,其特征在于:将含杂质的浓度为 10 — 95 质量%的粗己内酰胺水溶液与第一股氢气在 40~150℃温度与 1.0~30bar 的压力下,己内酰胺溶液的空速为 $1\sim 50\text{h}^{-1}$,经混合器或者加氢搅拌釜中混合,使氢在己内酰胺水溶液中的饱和程度达到 30~100%,含溶解氢的粗己内酰胺水溶液再与第二股氢气在固定床反应器中进行气-液-固加氢反应,固定床反应器内装填负载型镍催化剂或者钯加氢催化剂中任一种催化剂,粒径为 0.05 — 100mm;所述的第一股氢气与己内酰胺水溶液的氢液摩尔比为 0.001~50,所述的第二股氢气与己内酰胺水溶液的氢液摩尔比为 0.001~50。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:粗己内酰胺浓度优选为 10 — 40 质量%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:第一股氢气与己内酰胺水溶液的氢液摩尔比优选为 0.1~10,第二股氢气与己内酰胺水溶液的氢液摩尔比优选为 0.1~10。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的加氢催化剂是目前工业上使用的负载型镍或者钯固定床加氢催化剂中任一种,粒径优选为 0.5~10mm。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:反应温度优选为 70 — 120℃,反应压力优选为 5~10 bar,空速优选为 $2\sim 10\text{h}^{-1}$ 。

一种固定床加氢精制己内酰胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种己内酰胺加氢精制工艺,更具体的说是一种固定床加氢精制己内酰胺工艺,属于化工技术领域。

背景技术

[0002] 己内酰胺是尼龙-6 合成纤维和尼龙-6 工程塑料的中间体,与涤纶、晴纶在我国并称为三大合成纤维,在工业、民用、军事等方面得到了广泛的应用。

[0003] 己内酰胺生产工艺流程长、生产技术较复杂,所用原料有苯、苯酚和甲苯等;目前,工业化生产工艺路线主要有两类:第一类路线是以环己酮为中间产物,再合成为环己酮肟,环己酮肟然后经 Bechmann 重排合成粗己内酰胺,这是迄今最重要的制造方法,占己内酰胺总产能的 90% 以上;主要生产方法包括拉西法(Rasching)、硫酸羟胺(HSO)法、一氧化氮还原法(NO)、羟胺法(HPO)及胺肟化法(HAO);第二类路线避开环己酮的生产环节,涉及其他中间体或其他工艺步骤,如采用甲苯路线工艺、环己烷光亚硝化技术等。

[0004] 因原材料与工艺路线的不同,粗己内酰胺所含杂质的种类和量也有差别,除含有己内酰胺外,还含有大量水、少量硫酸铵以及其他的有机与无机杂质,其中常见的有机杂质有挥发性碱、盐类、苯胺、醋酸铵、苯酚、烷基胺类、硝基苯、异晴基苯、环己酮、环己酮肟、氨基己酸及其他酰胺类杂质。

[0005] 以上杂质,大部分能通过萃取、汽提、离子交换、蒸发、精馏方法而脱除;但其中一些化学性质与己内酰胺相似、沸点与己内酰胺相近的杂质,如胺类、酰胺类、羧酸及酯、苯酚等,能参与尼龙-6 单体的聚合反应,与分子链中的酰胺基、羧基或胺基和羰基结合,封闭端基,终止链增长,但很难通过上述方法脱除。

[0006] 目前,除去此类杂质的方法有两种:一种是用高锰酸钾氧化法,即将一定量的高锰酸钾加入粗己内酰胺中进行氧化处理,己内酰胺水溶液依次脱水,脱除低沸物和高沸物后,加入烧碱,再送入成品精制塔,获得己内酰胺成品溶液,但是此法很难控制;另一种是加氢精制法,即用氢气将含有微量不饱和杂质的含水己内酰胺进行加氢精制,再通过蒸馏的方法将其分离。

[0007] 加氢精制己内酰胺是生产己内酰胺的重要步骤之一,工业上己内酰胺加氢精制的方法有以下几种:

(1) 连续搅拌釜式反应器,所用的催化剂为骨架镍(又名雷尼镍,英文名 Raney Ni) 催化剂,反应后的物料与催化剂一起分离过滤,该法存在工艺复杂与分离困难,且催化剂利用率低、消耗量大,设备费用高;

(2) 磁稳定床工艺, CN1272491A 公开的方法是己内酰胺水溶液在含镍的加氢催化剂存在下与氢气接触进行加氢反应,反应是以气-液-固三相在磁稳定床中进行的; CN1331074A 公开的方法是己内酰胺水溶液与氢气先在混合器中混合,然后再使含溶解氢的己内酰胺水溶液与含镍加氢催化剂接触进行加氢精制,反应是以液-固两相在磁稳定床中进行; CN1552698A 公开的方法是己内酰胺水溶液与氢气先在搅拌釜反应器中先与催化剂

进行气—液—固三相反应,并使氢气溶解在己内酰胺水溶液中,然后己内酰胺水溶液再和催化剂一起进入磁稳定床中进行液—固反应;该方法是目前较为先进的方法。

[0008] 上述两种加氢工艺采用的反应器型式为浆态反应器,存在催化剂易流失、均需回收与再利用催化剂和操作复杂的缺点。

[0009] EP411455A 公开的方法是:采用气—液—固三相固定床工艺体系,在催化剂存在下,己内酰胺水溶液与氢气一起从底部向上通过装有催化剂的固定床;EP635487A 公开的方法是:氢气与己内酰胺水溶液先在搅拌釜反应器接触而溶解,然后再将含有溶解氢的己内酰胺水溶液在固定床中进行液—固加氢反应,该加氢工艺流程简单,但是传质效果差,从而加氢反应进行不彻底。

发明内容

[0010] 本发明的目的是针对现有技术的不足,开发的采用固定床进行己内酰胺催化加氢精制的方法。

[0011] 本发明提供的加氢精制方法,其特征在于含杂质的粗己内酰胺水溶液与第一股氢气在混合器或者加氢搅拌釜任一设备中混合,使氢在己内酰胺水溶液中的饱和程度达到 30~100%;然后在一种负载型镍或者钨固定床加氢催化剂任一种存在下,将含溶解氢的粗己内酰胺水溶液与第二股氢气在固定床反应器中进行充分的气—液—固加氢反应;粗己内酰胺水溶液含量为 10~95 质量%;加氢反应温度范围为 40~150℃,压力为 1.0~30bar,己内酰胺溶液的空速为 1~50h⁻¹。

[0012] 本发明所说的粗己内酰胺水溶液浓度为 10~95% 质量%,优选为 10~40% 质量%。

[0013] 本发明所说的第一股氢气与己内酰胺水溶液的氢液摩尔比为 0.001~50,优选为 0.1~10,所说的第二股氢气与己内酰胺水溶液的氢液摩尔比为 0.001~50,优选为 0.1~10。

[0014] 本发明所说的加氢催化剂是目前工业上使用的负载型镍或者钨固定床加氢催化剂中任一种,粒径均为 0.05~100mm,优选 0.5~10mm。

[0015] 本发明所提供的方法中,反应温度为 40~150℃,优选 70~120℃,反应压力为 1.0~30bar,优选 5~10 bar,空速为 1~50h⁻¹,优选 2~10h⁻¹。

[0016] 本发明方法中对所用的固定床反应器的形状没有特别的限制,优选为滴流床反应器;固定床的使用方式无特别限制,可以并联也可以串联,可以单台使用也可以一开一备,并且气液流向无特别要求,可以气液并流向下、向上或者液体向下,气相逆流向上,优选气液并流向下。该方法在保证加氢效果的能力下,流程连续且更简便,操作更方便,催化剂消耗更低。

附图说明

[0017] 图 1:加氢搅拌釜与两台固定床并联顺流工艺;

图 2:混合器与两台固定床并联逆流工艺;

图 3:加氢搅拌釜与两台固定床串联顺流工艺;

图 4:加氢搅拌釜与单台固定床顺流工艺;

图中:(1)-加氢搅拌釜;(2)-加氢混合器;(3)、(4)-加氢反应器;

1-第一股氢气原料;2-粗己内酰胺水溶液;3、4、5-溶氢粗己内酰胺水溶液;6、7-反应

后的己内酰胺水溶液 ;8、9- 第二股氢气原料 ;10、11- 尾氢。

具体实施方式

[0018] 下面通过实施例对本发明提供的方法作进一步的说明,但并不因此而限制本发明的内容。

[0019] 实施例 1

40 吨 / 小时的含杂质的粗己内酰胺水溶液(浓度为 30% 质量 %,PM 值为 30s)与第一股氢气流经混合器充分混合后与第二股氢气进入反应器,氢气和液体由反应器上部流入反应器,如图 1;固定床反应器顶部设置液体分布器 ;压力为 0.9MPa(A),空速为 7h^{-1} ,每股氢气与原料的摩尔比约为 0.9 ;所用催化剂为镍基颗粒状加氢催化剂,粒径为 2.5mm ;溶解氢与杂质在催化剂表面进行充分的传质并反应,反应后的己内酰胺的 PM 值可以达 1500s 以上。

[0020] 实施例 2

40 吨 / 小时的含杂质的粗己内酰胺水溶液(浓度为 30% 质量 %,PM 值为 30s)与第一股氢气流经溶氢搅拌釜充分混合后与第二股氢气进入反应器 ;液体由反应器上部流入反应器,气体由下部进入反应器,如图 2 ;固定床反应器顶部设置液体分布器 ;压力为 0.8MPa,空速为 5h^{-1} ,每股氢气与原料的摩尔比约为 0.7 ;所用催化剂为镍基颗粒催化剂 ;氢气在催化剂作用下与杂质进行充分的传质并反应,反应后的己内酰胺水溶液自反应器底部流出,反应后的己内酰胺溶液的 PM 值可以达 1500s 以上。

[0021] 实施例 3

40 吨 / 小时的含杂质的粗己内酰胺水溶液(浓度为 30% 质量 %,PM 值为 30s)与第一股氢气流经溶氢搅拌釜充分混合后与第二股氢气并流进入反应器,从第一反应釜出来的料液再与氢气并流进入第二反应釜,如图 3 ;固定床反应器顶部设置液体分布器 ;压力为 0.8MPa,空速为 6h^{-1} ,每股氢气与原料的摩尔比约为 0.86 ;所用催化剂为镍基颗粒催化剂 ;氢气在催化剂作用下与杂质进行充分的传质并反应,反应后的己内酰胺水溶液自反应器底部流出,反应后的己内酰胺溶液的 PM 值可以达 1500s 以上。

[0022] 实施例 4

40 吨 / 小时的含杂质的粗己内酰胺水溶液(浓度为 30% 质量 %,PM 值为 30s)与第一股氢气流经溶氢搅拌釜充分混合后与第二股氢气并流进入反应器,如图 4 ;固定床反应器顶部设置液体分布器 ;压力为 1.0MPa,空速为 5h^{-1} ,每股氢气与原料的摩尔比约为 0.9 ;所用催化剂为镍基颗粒催化剂 ;氢气在催化剂作用下与杂质进行充分的传质并反应,反应后的己内酰胺水溶液自反应器底部流出,反应后的己内酰胺溶液的 PM 值可以达 1500s 以上。

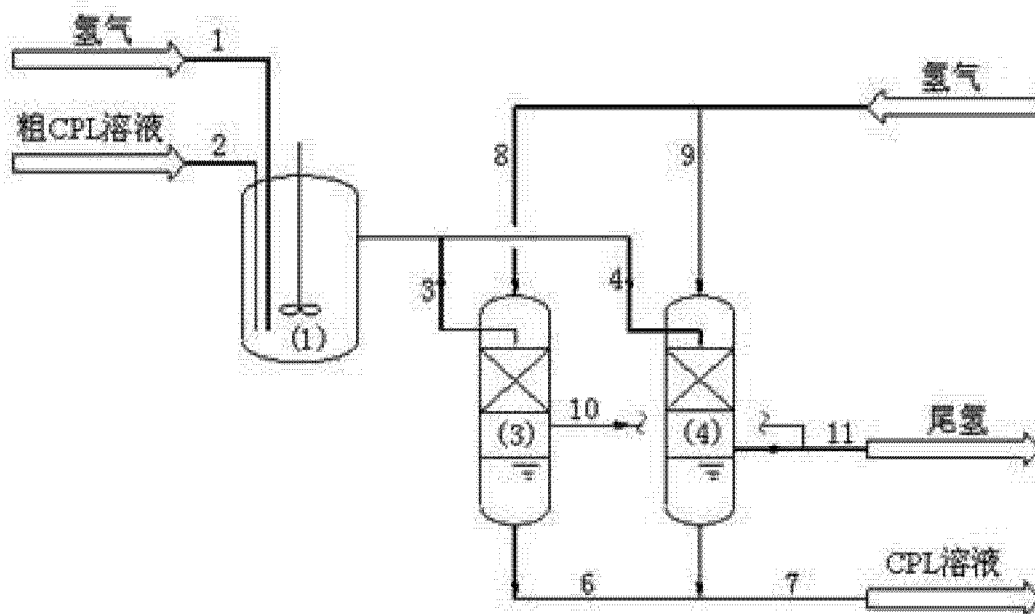


图 1

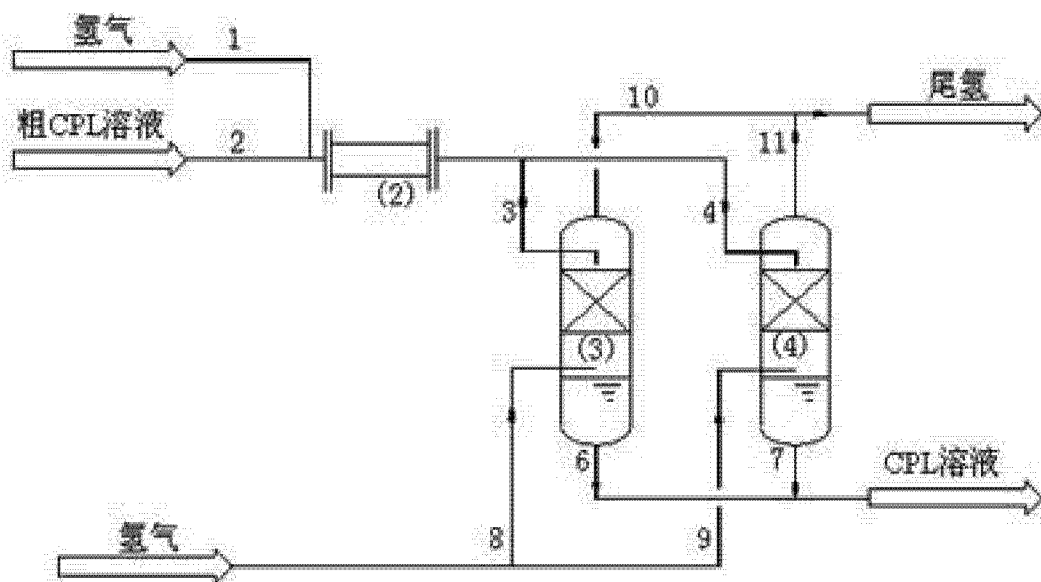


图 2

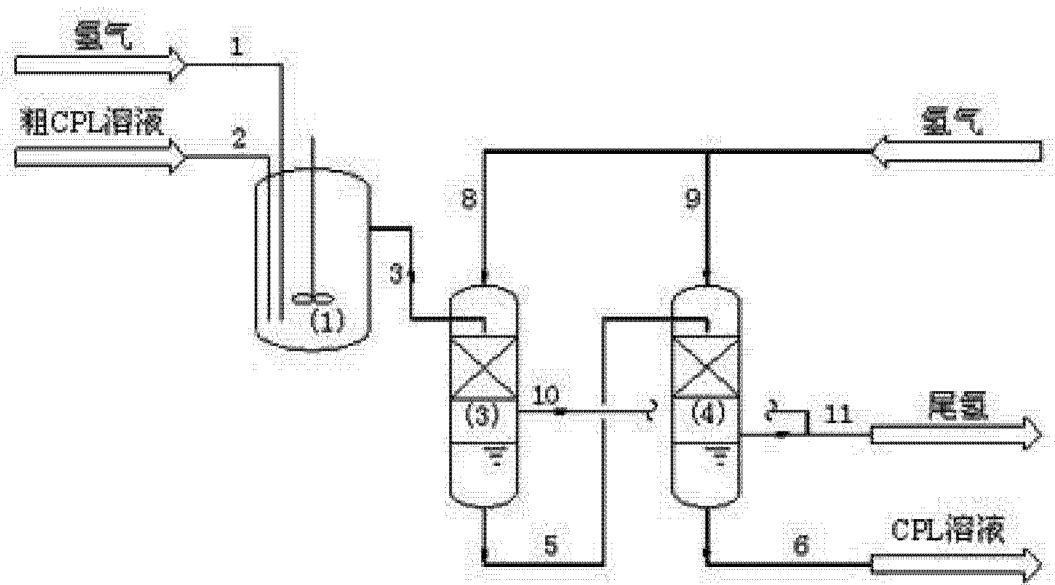


图 3

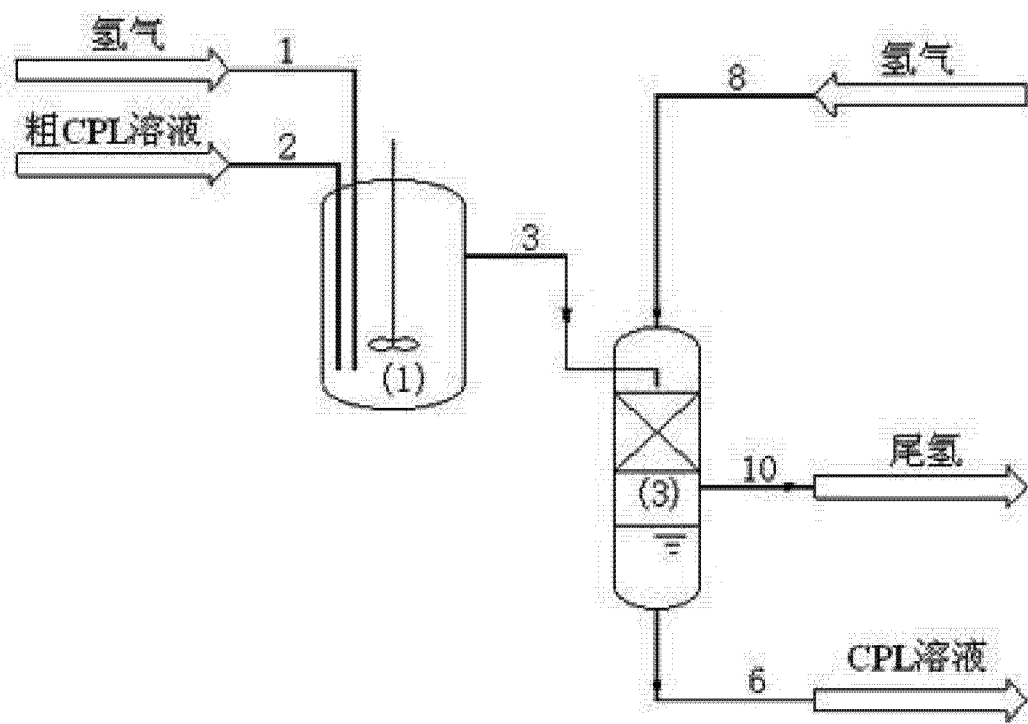


图 4