

• 综述与述评 •

己内酰胺的精制

李识寒, 任文杰, 杜卫民, 余保银, 孙超伟, 张恒超

(中国平煤神马集团神马实业股份有限公司, 河南 平顶山 467000)

摘 要: 己内酰胺里一些杂质的存在, 虽然含量甚微, 但对己内酰胺成品的质量影响却很大, 所以在己内酰胺的生产中, 加强对己内酰胺的精制十分重要。对己内酰胺工业的一系列精制工序包括液液萃取工序、离子交换树脂精制工序、加氢精制工序、蒸发精馏精制工序进行了探讨。

关键词: 己内酰胺; 精制; 萃取; 离子交换; 加氢; 蒸发; 精馏

中图分类号: TQ225.261 文献标识码: A 文章编号: 1003-3467(2013)17-0017-04

Purification Process of Caprolactam Device

LI Shi-han, REN Wen-jie, DU Wei-min, YU Bao-yin, SUN Chao-wei, ZHANG Heng-chao

(Shenma Industrial Co. LTD, China Pingmei Shenma Group, Pingdingshan 467000)

Abstract: The presence of some impurities in caprolactam, although the content is minimal, but the impact on the quality of the caprolactam product is great, so in the production of caprolactam, strengthen the purified caprolactam is very important. This article gives a discussion of purification process on caprolactam device. It includes purification, extraction, ion exchange, hydrogenation, evaporation, distillation etc.

Key words: caprolactam; purification; extraction; ion exchange; hydrogenation; evaporation; distillation

己内酰胺是合成纤维和工程塑料领域中一种重要的化工原料, 当用作尼龙 6 的聚合原料时, 对其质量要求是非常严格的。特别是己内酰胺里一些杂质的存在, 虽然含量甚微, 但对己内酰胺成品的质量影响却很大, 也会严重影响合成纤维的质量。例如己内酰胺中含有的还原性杂质如苯胺、酮肟、呋喃、吩嗪、醇类能导致己内酰胺的 PM 值和稳定性降低; 含有的具有生色基团的杂质如芳香族胺类能导致己内酰胺的颜色色度上升, 透明度下降; 而一些碱性物质能使己内酰胺的挥发性碱上升。含有这些微量的化学杂质, 生成聚酰胺之后, 也会降低纤维的抗张强度和耐热性等多种性能。此外若含有铁则会使己内酰胺发黄, 会影响聚合过程中链的生成, 导致聚己内酰胺变脆。因此在纺织行业里, 高速纺的用户所需要的己内酰胺质量不仅要达到国标的优级品, 而且对挥发性碱含量、吸光度等指标还有更苛刻的要求, 所

以在己内酰胺的生产中, 加强对己内酰胺的精制十分重要^[1-2]。

己内酰胺的生产过程复杂, 不同的生产工艺采用的原辅料也不一样, 但对于利用发烟酸液相重排加氢中和分离之后待进一步精制的粗己内酰胺油来说, 一般含有 70% 左右的己内酰胺, 30% 左右的水以及少量的硫酸铵和种类繁多的杂质。在工业生产中, 采用了多种方法对己内酰胺进行精制。目前常见的方法有: 液液萃取、离子交换、催化加氢、蒸发精馏等。除此之外, 为了提高己内酰胺的质量, 企业和一些研究部门也进行了各种对己内酰胺精制方法及设备的研究。

1 液液萃取

在己内酰胺的生产中, 萃取是己内酰胺杂质的

收稿日期: 2013-08-04

作者简介: 李识寒(1972-), 男, 高级工程师, 从事化工管理和技术工作, 电话: 13781830025。

最大出口,是己内酰胺产品质量优劣的关键。根据使用的萃取剂的不同,对己内酰胺的萃取工艺主要有三种,即苯萃取/水反萃取,甲苯萃取/水反萃取,三氯乙烯萃取/水反萃取。现在工业上一般用的为苯萃取和水反萃取,即将重排中和工序过来的己内酰胺水溶液用苯进行萃取,生成苯—己内酰胺液(苯—己液),除去水溶性的杂质,然后再用水从苯—己内酰胺液中反萃取出己内酰胺,重新生成己内酰胺—水溶液,来除去溶于苯中的油性杂质。对于粗己内酰胺溶液中所含的硫酸根和有机、无机杂质,在己内酰胺苯萃取塔中,90%的硫酸根可以被去除掉,而其它无机、有机杂质也大部分被去除掉。但是苯萃取不能充分除去与己内酰胺化学性能相似的杂质,而且容易带入一些水溶性杂质,所以需要在反萃取前进行水洗,以减少己内酰胺/苯溶液中的水溶性杂质^[3]。

对于己内酰胺的萃取,也有一些新的研究和改进。比如对于苯萃取,中石化巴陵石化最早用的转盘萃取塔(RDC)^[4-5]。RDC结构简单,操作稳定,处理能力大,投资小,安装维修方便,但是存在轴向返混问题,带来了传质推动力的降低。清华大学化学工程联合国家重点实验室利用一维激光多普勒仪从实验上证实了影响转盘塔传质性能主要是级间的轴向返混和沟流这一推断,研制了新型转盘萃取塔(NRDC)。新型转盘萃取塔(NRDC)在转盘塔内的固定环平面增加筛孔挡板以抑制轴向返混,提高了传质效率,在巴陵石化的己内酰胺新精制工业装置苯萃取工序中运行稳定,塔顶出料(苯—己液)中夹带的硫酸根等无机杂质进入有机相的量少,优于同时期己内酰胺装置转盘塔(RDC)运行数据,具有更高的萃取效率。

石家庄化纤甲苯法己内酰胺装置在精制中使用甲苯萃取,甲苯萃取选择性低、易乳化、能耗高、产品质量差。在对装置扩容改造后,用苯/环己烷混合溶剂代替甲苯进行萃取,提高了塔的操作性能,消除了乳化现象,萃取能力远远强于甲苯,为甲苯法的1.8倍,同时水反萃效果也明显改善,反萃能力为原萃取工艺的1.5倍,同时提高了己内酰胺水溶液的质量^[6]。而专利CN 1323786发明了一种直接用蒸汽进行己内酰胺萃取液脱苯的工艺^[7-8]。工艺中在己内酰胺进行苯萃取之后不进行水反萃取,而是在己内酰胺苯萃取之后的苯—己液中加入水作为共沸剂,通过蒸苯塔蒸馏脱苯。即将己内酰胺萃取后的

苯—己液通过蒸苯塔进行共沸蒸馏,塔底得到脱出溶剂苯的己内酰胺水溶液。部分水溶性杂质从塔顶以苯水共沸物的形式带走,塔底得到的己内酰胺水溶液浓度为85%~90%。此工艺所需能耗远小于30%己内酰胺水溶液浓缩到90%所需要的能耗,在节能上优势明显。

2 离子交换精制

在工业上,离子交换树脂在水处理、食品加工、制药工业、化工工艺、金属工艺等领域有着广泛的应用^[9]。在己内酰胺工业的精制中,离子交换树脂主要用来去除己内酰胺水溶液中微量的硫酸根离子和铵根离子,同时通过离子交换树脂的吸附功能,除去己内酰胺水溶液中微量的如有机胺等一些水溶性杂质,从而降低己内酰胺水溶液的电导率和吸光值,达到对己内酰胺的进一步精制。其中硫酸根、铵根离子主要影响己内酰胺溶液的电导率,而有机杂质则影响己内酰胺水溶液的吸光度。

离子交换精制其工艺流程主要为含有微量硫酸铵盐的己内酰胺水溶液依次流经装填有阴离子交换树脂、阳离子交换树脂、阴离子交换树脂的三个离子交换塔,阴离子交换树脂主要除去硫酸根离子,阳离子交换树脂主要除去铵根离子,因阳离子交换树脂的交换容量是阴离子的两倍,所以需要两个阴离子交换器和一个阳离子交换器。在工业上一般设置两套离子交换系统,当一套处理能力下降不能满足生产要求时,启用另一套装置,同时将前一套系统再生,以实现装置运行的连续性。

现在的离子交换系统也存在一些问题^[10-11],如离子交换树脂交换容量不能充分利用,树脂运行周期较短,再生时间较长,操作过程复杂,再生费用高,产生大量工业废水等。针对这些问题,一些企业和研究人员也进行了一些优化。例如离子交换容量不能充分利用的问题,主要表现在己内酰胺水溶液精制之后的电导率很低,没有超标,但是由于有机杂质很高,导致吸光值超标,此时就不得不对树脂进行再生,从而降低了树脂的使用率。通过在阴离子塔上部装填专门的离子吸附树脂,达到了让树脂的吸附能力和交换能力同时达到终点的目的,以解决树脂因吸附能力不够而提前再生的问题。

对于树脂运行周期较短的问题,根据前工序苯萃取之后苯—己液含盐情况,在进入反萃之前加大水量进行洗涤,使苯—己液的电导率降低,从而减轻

了后续离子交换树脂的负荷,延长离子交换树脂的运行周期。

另外针对离子交换精制的再生时间较长,操作过程复杂,再生费用高,产生大量工业废水等问题,巴陵石化与武汉大学合作进行了 EDI(电去离子净化技术)与吸附床结合取代离子交换系统的研究^[12]。该系统在己内酰胺水溶液质量较为稳定的情况下,除去电导率和吸光值的能力可以满足工艺的要求,并且能够实现连续运行,避免了离子交换树脂再生产生大量的废水,节约成本和资源,减少了污染。

3 催化加氢精制

在己内酰胺生产中,粗己内酰胺中含有一些物理性质与己内酰胺相近的不饱和物质。这些不饱和化合物的存在严重影响了己内酰胺产品的质量,从而影响己内酰胺的聚合过程,影响到尼龙 6 的质量。这些不饱和和杂质难以用常规的分离方法将其除去。通过在催化剂存在条件下进行加氢精制,将这些不饱和物转化成沸点高于或低于己内酰胺的物质,以便于后续工序中分离。

在中石化石家庄化纤的甲苯法己内酰胺装置中,最早对己内酰胺的精制采用高锰酸钾氧化法来脱除杂质。这种方法物耗高,操作环境差,而且还副产大量的二氧化锰废渣,环境污染严重,后来石炼化和石科院共同合作开发了适用于甲苯法的己内酰胺加氢精制工艺,将氧化精制改为加氢精制,提高了产品质量和收率,减少了催化剂的消耗,提高了经济效益^[13]。

对己内酰胺的加氢精制工艺主要有三种,即连续淤浆床釜式加氢精制、磁稳定床加氢精制、固定床加氢精制。工业上大部分采用的是连续淤浆床釜式加氢精制,一般为 30% 己内酰胺水溶液与雷尼镍催化剂一次通过反应釜进行加氢反应,维持压力 0.7 MPa,温度为 90 °C 左右的条件下进行加氢反应,用后的催化剂经过滤后废弃掉。淤浆床加氢工艺所用的催化剂颗粒比较细,一般为几十个微米,采用机械过滤往往会造成催化剂黏结而无法重复使用,研究使用了旋液分离器进行分离后,能够避免催化剂的黏结,可以满足催化剂的循环使用^[14]。

针对己内酰胺加氢精制,中石化开发了一系列工艺,包括非晶态合金催化剂的制备和磁稳定床反应器的研发^[15-19]。非晶态合金加氢催化剂(SR-

NA)是通过将镍、铁、钴以及稀土等其他元素和铝合金化,然后真空快速淬冷,最后在碱液中将铝抽出,获得较大比表面积的、实用的催化剂。开发的 SR-NA-4 非晶态合金催化剂在己内酰胺加氢精制中有着比雷尼镍催化剂更优异的加氢性能。

磁稳定床应用于己内酰胺加氢精制有气液固三相磁稳定床、采用溶解氢的液固磁稳定床和搅拌釜与液固磁稳定床串联三种工艺路线。石家庄化纤选择了搅拌釜与液固磁稳定床串联工艺^[17]。在 SRNA-4 非晶态合金催化剂存在下,将搅拌釜反应器中氢气、己内酰胺水溶液和催化剂充分混合,进行初步的加氢,使氢气溶解在己内酰胺水溶液中,然后进入磁稳定床反应器继续进行加氢反应,催化剂在磁场作用下在床层富集,并与己内酰胺水溶液分离。与原有釜式加氢相比,催化剂消耗降低,加氢效果好,产品质量稳定。

对于固定床加氢,湖南百利^[20]发明了一种固定床加氢精制己内酰胺的方法。即将己内酰胺水溶液与第一股氢气在搅拌釜中混合,然后在固定床催化剂存在下将含有溶解氢的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,流程连续简便,操作方便,催化剂消耗低。

4 蒸发精馏精制

经过以上工序处理之后的己内酰胺水溶液还含有各种低沸点和高沸点的杂质,所以还必须进行这些杂质的去除。己内酰胺蒸发单元主要是一个脱水 and 低沸点杂质去除的过程,而精馏单元则是对重杂质脱除的过程。

巴陵石化最早用的 HPO 法己内酰胺生产工艺,己内酰胺的浓缩采用的是三效蒸发和闪蒸系统组成,在三效蒸发后,己内酰胺水溶液浓度由 30% 浓缩到 90%,在闪蒸系统内,采用升膜蒸发和高真空闪蒸方式,浓度由 90% 浓缩到 99.9%^[21]。在使用氨肟化技术后,由于其产生的杂质成分和组成与 HPO 法有很大不同,因此还采用原来的精制工艺后,己内酰胺的质量受到了一定的影响,所以对原工艺进行了一系列改进。改进后的己内酰胺浓缩工艺有三效蒸发和预蒸馏系统组成,在己内酰胺浓缩到 90% 时,采用预蒸馏系统代替原来的闪蒸系统,使己内酰胺的浓度由 90% (质量分数) 浓缩到 99.9%。经过改进,使得新工艺低沸点杂质的去除率达到

99.99% 轻杂质去除效果明显,对己内酰胺产品质量的提高有较大益处。但这样的改进之后使得己内酰胺的产量有所下降,因此在装置中增加了一个杂质萃取塔,将第二个预蒸馏塔的真空凝液和后续的精馏塔脱除的重杂质一并送入杂质萃取塔回收己内酰胺,使己内酰胺的产量不因除杂而受影响。

精馏是己内酰胺精制的最后一个步骤,己内酰胺中高沸点的杂质和微量的水都将在此除去。己内酰胺在 130 ~ 140 °C 时就会开始聚合,因此精馏温度要控制在这个温度之下。为保证己内酰胺在较低温度下蒸馏,必须保证体系有较高真空度,此外,己内酰胺即使在低温下长时间加热也会引起聚合,所以也必须保证蒸馏的时间要短。因此精馏过程必须在低温下进行,并尽量避免与空气的接触,以最快的速度进行^[2]。工业上一般采用高真空精馏精制。

己内酰胺真空精馏时通常要加入氢氧化钠来控制己内酰胺的碱度指标。碱的加入目的是为了将己内酰胺中的有机酸形成稳定的盐类以便在精馏中随重残液除去^[3]。正常情况下一般控制碱度在 3 ~ 5 mmol/kg 的范围内,当碱度指标偏低时,由于有机杂质不能与氢氧化钠进行充分反应生成重组分盐类,这些杂质就会被带到己内酰胺产品中去,造成产品挥发性碱等指标上升;当碱度指标超标时,由于不溶于己内酰胺的盐类的析出,很容易造成塔底残液管线的堵塞,从而使碱度较高的杂质蒸发夹带到己内酰胺产品中,也会造成挥发性碱等指标的上升。

5 结语

己内酰胺的精制是一个系统的工程,包括催化剂的研制、能源的综合利用、反应和分离工程、机械设备和材质、仪表和自动控制、安全技术等方面有很多的研究和开发工作。生产技术得到不断完善,己内酰胺产品的质量得到不断提高,各种能源消耗不断降低,三废排放不断减少,是从事己内酰胺工业的工作者和科研人员所共同追求的目标。

参考文献:

- [1] 吴寿辉. 己内酰胺的真空精馏[J]. 石油化工, 1977 (3): 256 - 262.
- [2] 己内酰胺生产与应用编写组. 己内酰胺生产与应用[M]. 北京: 轻加工出版社, 1988: 164.
- [3] 何登平. 南化东方公司己内酰胺装置的改造与运行优化[D]. 东南大学硕士学位论文, 2005.
- [4] 李先华. 新型转盘萃取塔在己内酰胺生产中的应用[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(3): 21 - 23.
- [5] 王运东, 费维扬, 刘小秦, 等. 新型转盘萃取塔研究开发与工业应用[J]. 化学工程, 2008, 36(4): 1 - 4; 16.
- [6] 赵承军. 混合萃取在甲苯法制备己内酰胺工业中的研究及应用[J]. 计算机与应用化学, 2010, 27(2): 271 - 276.
- [7] 周万荣. 己内酰胺萃取直接蒸汽脱苯新工艺[P]. CN 1323786, 2001.
- [8] 吴剑, 李忠, 罗和安. 以芳烃为原料生产己内酰胺的工业技术进展[J]. 化工进展, 2003, 22(11): 1172 - 1175.
- [9] 钱庭宝, 刘组琳. 离子交换树脂应用手册[M]. 天津: 南开大学出版社, 1989.
- [10] 瞿亚平, 梁志武, 吴顺余. 离子交换树脂在 HPO 法己内酰胺精制中的应用[J]. 合成纤维工业, 2003, 26(2): 48 - 50.
- [11] 瞿亚平. 离子交换法在己内酰胺精制脱硫酸铵过程中的应用研究[D]. 湖南大学工程硕士论文, 2006.
- [12] Ping Yu, Zehua Zhu, Yunbai Luo, et al. Purification of caprolactam by means of an electrodeionization technique[J]. Desalination, 2005, 74: 231 - 235.
- [13] 谢文华, 宗保宁. 磁性催化剂与磁稳定床反应器[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2474 - 2482.
- [14] 杨克勇, 汪颖, 赵成军, 等. 一种非晶态合金催化剂加氢精制己内酰胺水溶液新工艺的开发[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(7): 21 - 24.
- [15] 宗保宁, 闵恩泽, 朱永山. 大比表面非晶态合金的制备[P]. CN 1037362C, 1998.
- [16] 傅送保, 朱泽华, 罗耀邦, 等. 磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制应用研究[J]. 石油化工, 2004, 33(4): 364 - 367.
- [17] 齐世锋, 曹志广, 赵成军, 等. 磁稳定床在己内酰胺加氢精制中的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(6): 6 - 9.
- [18] 汪颖, 江雨生, 罗耀邦, 等. 磁稳定床己内酰胺加氢精制新工艺[J]. 精细化工, 2003, 20(8): 472 - 474.
- [19] 江雨生, 傅送保, 朱泽华, 等. 己内酰胺加氢精宏观动力学研究[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(8): 53 - 55.
- [20] 刘国强, 祝春芳, 颜鹿平, 等. 一种固定床加氢精制己内酰胺的方法[P]. CN 103086968 A, 2013.
- [21] 谭旭阳. 己内酰胺浓缩工艺初探[J]. 企业技术开发, 2004, 23(9): 14 - 16.