

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

杨克勇¹ 汪 颖¹ 赵成军² 朱泽华³

(1. 石油化工科学研究院, 北京 100083; 2. 石家庄化纤股份有限公司; 3. 巴陵石化有限公司)

摘要 针对 SNIA 工艺合成的粗己内酰胺精制的需要, 开发了一种非晶态合金催化剂循环加氢精制新工艺。小型模拟研究结果表明, 该工艺可将原料的 RIC 值由 8.46 降至 4 以下, 满足 SNIA 工艺对粗己内酰胺精制的要求, 是一种有效的精制方法, 可望取代现有的高锰酸钾氧化精制工艺。

关键词: 非晶态合金 催化剂 己内酰胺 加氢精制

1 前言

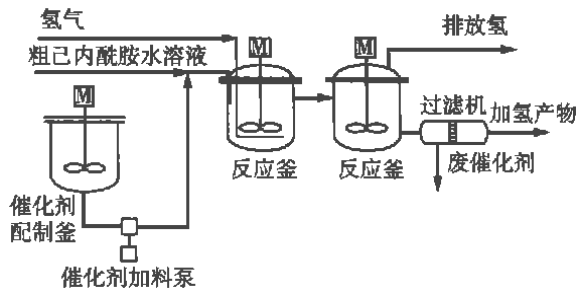
己内酰胺是重要的化工原料, 当用作尼龙-6 的聚合原料时, 对其质量要求甚为严格。由于己内酰胺的生产过程复杂, 合成的粗己内酰胺中往往含有多种杂质。这些杂质含量虽低, 却严重影响成品己内酰胺的质量, 因此必须采用适宜的精制方法将其除去。石家庄炼油厂化纤有限公司(简称石炼化)引进意大利 SNIA 技术, 以甲苯为原料生产己内酰胺, 所得粗己内酰胺水溶液颜色深、杂质含量高, 在后续的精制流程中采用了高锰酸钾氧化法脱除这些杂质。该装置 1999 年建成投产, 实际生产表明, 高锰酸钾氧化法精制粗己内酰胺效果不理想, 成品质量波动大、物耗高、操作环境差, 生产中还产生大量的 MnO_2 废渣污染环境。

针对高锰酸钾氧化精制法的上述缺点, 2000 年石炼化与石油化工科学研究院(石科院)共同合作, 采用石科院近年开发成功的高活性非晶态合金催化剂, 开发了一种适合于 SNIA 己内酰胺生产工艺的粗己内酰胺加氢精制新技术。该技术已于 2000 年 11 月成功地应用在石炼化己内酰胺的生产工艺中, 本文主要报道该加氢工艺的小试研究结果。

2 现有技术分析和新工艺的设想流程

催化加氢是一种己内酰胺精制的重要方法。一般采用连续淤浆床两釜串联流程, 催化剂与加氢原料以一次通过方式进入反应釜进行加氢反应, 用后的催化剂经机械过滤而废弃, 流程如图 1 所示。由于受己内酰胺热敏性及催化剂消耗成本的制约,

工业上一般是在压力 0.7 MPa、温度 80~90℃、催化剂质量分数约 50 μg/g 的缓和条件下进行加氢, 因此低温高活性的催化剂是加氢精制工艺成立的前提和核心。



SRNA 系列非晶态合金催化剂是近年来石科院开发成功的一类新型催化加氢材料。因其特殊的结构特征, 使之具有非常优异的低温加氢性能。用于鹰山石油化工厂 DSM 工艺合成的粗己内酰胺水溶液加氢精制时, 具有良好的加氢效果, 活性远高于使用过的国产和进口 Raney Ni 催化剂^[1]。但 SRNA 非晶态合金催化剂用于 SNIA 工艺生产的粗己内酰胺精制时, 因粗己内酰胺中杂质种类多、含量高, 催化剂含量需要提高数倍才能满足精制要求。如采用现有的催化剂一次通过流程, 将使催化剂消耗成本大幅度提高, 经济上不合理。

收稿日期: 2001-03-06。

作者简介: 杨克勇, 高级工程师, 1984 年毕业于华东石油学院, 一直从事炼油化工科技研究发展工作, 现任工艺工程发展部主任。曾获中国石化总公司科技进步二等奖 1 项、三等奖 3 项, 申请中国专利 7 项。

为克服现有加氢工艺的缺点,提出了一种催化剂循环利用的漩液分离加氢工艺,原则流程见图2。其核心是利用水力漩流原理,将反应后的催化剂从己内酰胺水溶液中分离出来并循环利用,从而实现反应釜内催化剂浓度的任意调变,既满足了加氢工艺的需要,又不增加催化剂消耗,同时还可省去昂贵的机械过滤设备。为验证这一新工艺流程的可行性,在实验室分别进行了催化剂模拟循环试验和漩液分离器冷模试验。

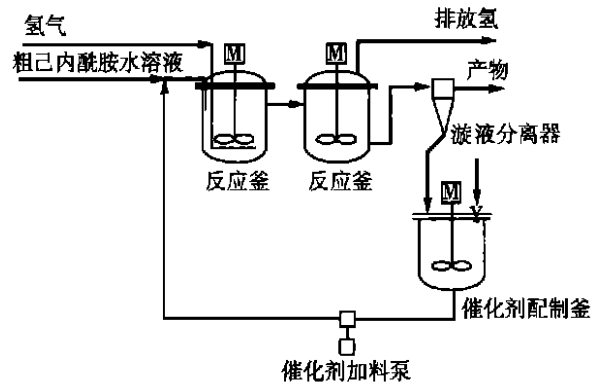


图 2 催化剂循环利用加氢工艺流程图

3 模拟试验

3.1 试验原料

试验原料取自石炼化己内酰胺生产装置,其性质见表1。为说明问题表1中还列出了鹰山石油化工厂(DSM 工艺)己内酰胺水溶液性质。从两种原料的分析结果可以看出,石炼化原料中的杂质含量明显高于鹰山厂原料。

表 1 原料粗己内酰胺性质

项 目	石炼化原料(SNIA 工艺)	鹰山原料(DSM 工艺)
组成/%		
己内酰胺	32.61	30.0
水	66.12	70.0
甲苯	0.97	无
重杂质	0.13	痕量
轻杂质	0.05	痕量
六氢苯甲酰胺	0.12	无
PM 值 ^①	—	300
RIC 值 ^①	8.46	—

① PM 值与 RIC 值均用于表征不饱和杂质的含量,当杂质含量低时用 PM 值表征(PM 值越大,杂质越少);杂质含量高时用 RIC 值表征(RIC 值越大,杂质越多)。

3.2 试验用催化剂

试验采用的催化剂为长岭炼油化工总厂建长催化剂厂生产的 SRNA-4 非晶态合金催化剂,其主要理化性质见表2。

表 2 SRNA-4 催化剂主要理化性质

项 目	数据
BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	>100
活性镍表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$22.5 \sim 24.0$
孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	$0.10 \sim 0.12$
粒度分布/%	
<200 目	5
$200 \sim 300$ 目	80
>300 目	15

3.3 小试评价方法

小型加氢试验是在 1L 高压釜内进行,试验条件为反应压力 0.7MPa,反应温度 90℃,反应时间 30min,原料加入量 750mL,催化剂用量为 1.5g。通过测定 RIC 值考察催化剂的实际加氢效果。RIC 值用于表征产品中不饱和物质的含量,RIC 值越大,表明不饱和物质的含量越高。

3.4 催化剂模拟循环试验方法

在容量为 2000mL 的四口瓶中加入 1500mL 己内酰胺水溶液和 3g 非晶态合金催化剂,在常压下通入氢气,流量为 50L/h,加热并保温在 90℃,搅拌 30min(转速 540r/min)后,只将反应后的澄清液取出来测定 RIC 值,催化剂存留在反应瓶内,为重复使用 1 次。再加 1500mL 己内酰胺水溶液至反应瓶内,用同上条件反应,反应后的澄清液体测定 RIC 值,催化剂为重复 2 次使用,依此类推。通过加氢后产物的 RIC 值的变化判断催化剂失活情况。

3.5 固液分离冷模试验方法

冷模试验装置如图3。固液分离设备为 GSDF-150 型漩液分离器,试验介质为水,目的是考察所用漩液分离器对固液分离的效果。具体试验方法如下:将 500g 非晶态合金催化剂放入预装了 1000kg 水的 1.5m³ 搅拌釜中,通过搅拌使催化剂悬浮在液体中,利用泵将悬浮液打入漩液分离器中,通过调节泵流量来考察漩液分离器进出口压差变化时的固液分离效果。固液分离效果是通过取样分析漩液分离器分出的溢流和底流中镍的含量判别。

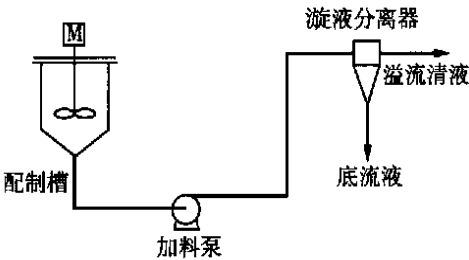


图 3 固液分离冷模试验装置

4 试验结果与讨论

4.1 小试加压试验结果

工业上己内酰胺水溶液加氢一般是在一定压力下进行的,目的是增加氢气的溶解度、提高氢分压,提高加氢效果。为考察非晶态合金催化剂的加氢效果,进行了工业条件下的模拟试验,结果列于表 3。由表 3 可见,在较高的催化剂含量下($2000\mu\text{g/g}$),SRNA-4 催化剂对石炼化原料具有明显的加氢效果, RIC 值由 8.46 降至 3 左右,可满足现有装置的精制要求(RIC 值 <4),说明采用加氢精制替代高锰酸钾精制在技术上是可行的。

表 3 小试加压试验结果

反应压力/MPa	0.7
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	90
反应时间/min	30
催化剂含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2000
原料 RIC 值	8.46
产物 RIC 值	3.0

4.2 催化剂模拟循环试验结果

良好的催化剂活性和稳定性是催化剂循环加氢工艺可行与否的关键。为此,在常压下考察了催化剂的稳定性,模拟循环试验共进行了 6 次,结果列于表 4。从表 4 可见,催化剂使用 6 次后活性基本不变,表明 SRNA-4 非晶态合金催化剂不仅具有优异的加氢活性,而且具有良好的加氢活性稳定性,可以保证催化剂的多次循环利用。

表 4 催化剂模拟循环试验结果^①

催化剂重复使用次数	RIC 值
1	4.00
2	4.21
3	4.18
4	4.26
5	4.33
6	4.65

① 原料 RIC 值为 8.46。反应压力 0.1MPa,反应温度 90°C ,反应时间 30min,催化剂含量 $2000\mu\text{g/g}$ 。

4.3 固液分离冷模试验结果

淤浆床加氢工艺所用催化剂颗粒较细,粒度一般为几十微米,加氢后需从加氢液中将其分离出来,采用机械过滤的办法往往会造成催化剂的粘结而无法重复使用。为此尝试了水力漩液分离器进行固液分离,其原理是利用流体的差压动力,通过高速离心旋转,将固体颗粒以浓缩液的方式从底部分出,顶部为脱除固体颗粒的澄清液。为考察其分离效果,共进行了 3 种压差条件下的试验,结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,在所用试验压差范围内,漩液分离器可将进料中的固体催化剂几乎全部富集到底流中,溢流物料中催化剂含量最低可至 $5\mu\text{g/g}$ 以下,表明其分离效果非常好。由于漩液分离不会造成催化剂的粘结,因此可满足催化剂循环利用的要求。

表 5 固液分离冷模试验结果

编号	压差/ MPa	溢流量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	底流量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	催化剂含量	
				溢流/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	底流/%
1	0.4	20.3	0.095	4.1	9.6
2	0.2	14.0	0.090	7	7.1
3	0.12	9.0	0.087	12	4.8

5 结 论

(1) 非晶态合金催化剂用于 SNIA 工艺合成的粗己内酰胺水溶液加氢具有较好的加氢精制效果,加氢后的己内酰胺水溶液 RIC 值可降至 4 以下,满足该工艺对精制的要求。

(2) 开发的催化剂循环利用加氢精制新工艺流程简单,技术可行,可替代现有高锰酸钾氧化精制方法。

参 考 文 献

1 朱泽华等. SRNA-4 非晶态合金催化剂在己内酰胺加氢精制中的工业应用·石油炼制与化工,2000,(9);30

DEVELOPMENT OF A NEW HYDROFINING PROCESS WITH AMORPHOUS ALLOY CATALYST FOR PURIFICATION OF A WATER-EPSILON-CAPROLACTAM MIXTURE

Yang Keyong¹, Wang Ying¹, Zhao Chengjun², Zhu Zehua³

(1. Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083; 2. Shijiazhuang Chemical Fiber Company; 3. Baling Petrochemical Company)

Abstract A new hydrofining process with an amorphous alloy catalyst for purification of a water-ε-caprolactam mixture produced by SNIA process was developed, the catalyst was separated after reaction and recycled. The bench scale experimental results showed that the RIC value after hydrofining could be reduced from 8.46 to about 4, which met the purification requirement of SNIA process. It is an effective process and is expected to replace the present method of KMnO_4 oxidative treatment.

Key Words: amorphous alloy; catalyst; caprolactam; hydrofining

国外动态

生产甲基丙烯酸甲酯的新工艺

英国 Ineos 丙烯基公司正在英国 Teeside 建设一体化中型装置,利用基于乙烯的双反应工艺生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)。现在,世界 MMA 生产的 80% 采用多级反应技术,它组合丙酮和氯化氢生成丙酮氧醇(ACH),然后采用用醇和硫酸催化剂转化成 MMA。其原料是苯酚和丙烯腈生产的副产品。新技术的魅力在于可使用通用原料,而不是会限制装置布局和能力的副产品原料。

Ineos 公司的 α -工艺将乙烯与甲醇和 CO 采用钨基配合基催化剂反应生成丙酸甲酯,生成丙酸甲酯的选择性大于 99.9%。该中间产物与甲醛反应产生 MMA 和水。未披露的催化剂用于气相反应,丙酸甲酯的选择性大于 96%,甲醛的选择性为 85%。

因避免使用硫酸, α -工艺就无需使用稀有金属材料,催化剂的高活性也使反应器尺寸减小。同时,操作条件中等:第一次反应为 1MPa 和 100℃,第二次反应为 0.1MPa 和 320~330℃。为此,新工艺可比 ACH 技术节减投资和操作费用 20%~30%。100kt/a 的工业化装置将于 2004 年建于美国海湾地区。

改进 HF 烷基化工艺的 ReVAP 催化剂

非利浦斯石油公司和埃克森美孚公司联合开发的 ReVAP 催化剂,是一种无挥发性、无臭、无毒的催化剂,使用 ReVAP 催化剂可大大减少液体 HF 催化剂的挥发性。

ReVAP 催化剂具有高的沸点,并完全溶解在酸中,但对其他烃类亲和力很有限。因此,采用简单的分馏过程就可容易地从烷基化油中回收。该工艺在催化剂活性、经济性和操作的难易度方面均优于以硫酸为催化剂的系统。它可与现有的 HF 工艺装置设计和结构材料配合使用。

该催化剂可用于现有 HF 烷基化装置改造。一种抑制蒸气的物质可使空气中 HF 浓度减少 60%~90%,从而可提高安全效益,减轻事故释放时未受控的催化剂的逸散。在该工艺中,一在线储罐允许催化剂输入或输出,该罐可提供催化剂浓度控制。

该系统还可提高烷基化油辛烷值(RONC)0.8 个单位,并使 T_{90} 和干点稍有降低。常规的酸再生塔用作催化剂回收的第一步,它可破坏酸/添加剂的结合。后面的回收步骤可从酸溶性油(ASO)中回收添加剂以循环至反应器/沉降器。

已有两座加州炼油厂采用该工艺生产 CARB 汽油。非利浦斯公司拟将 ReVAP 技术应用于其他新建的烷基化装置和用于其他现有的 HF 工艺过程的改造。