

己内酰胺精制技术研究进展

窦晓勇*, 牛乐朋

(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)

摘要: 从物理法和化学法 2 方面对己内酰胺精制技术进行了概述, 详细介绍了近年来萃取、离子交换、催化加氢、精馏等己内酰胺精制技术的进展情况, 并对未来己内酰胺精制技术的发展提出了建议。

关键词: 己内酰胺; 精制; 萃取; 离子交换; 加氢; 精馏

中图分类号: TQ225.261

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0033-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.009

Research progress of caprolactam refining technology

DOU Xiao-yong*, NIU Le-peng

(State Key Laboratory of Coking Coal Exploitation and Comprehensive Utilization, China Pingmei
Shenma Institute of Energy and Chemical Industry, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The caprolactam refining technologies are summarized in terms of physical and chemical methods. The recent research progress of caprolactam refining technologies including extraction, ion exchange, catalytic hydrogenation, distillation etc., are described in detail. Some suggestions about the development of caprolactam refining technology in the future are also proposed.

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

己内酰胺是一种重要的化工原料, 主要用于生产尼龙-6 纤维和工程塑料, 尼龙-6 纤维可用于民用纺织、工业丝等; 尼龙-6 树脂可用作汽车、电子电器、工业机械以及日用品的构件和组件^[1]。己内酰胺生产工艺流程长、生产工艺复杂, 使用原料较多, 致使合成的粗己内酰胺中杂质种类多达 30 余种。虽然这些杂质含量较低, 多为微克级甚至更低, 但却严重影响成品己内酰胺的质量, 尤其是用作尼龙-6 纤维高速纺原料时, 对杂质要求尤为严格。因为某些杂质的存在会影响己内酰胺的聚合, 导致聚合物的分子质量分布不符合要求, 降低尼龙-6 纤维的抗张强度、耐热性能以及色度等性能指标。

目前, 世界上总产量 90% 以上的己内酰胺均采用以浓硫酸或发烟硫酸为催化剂的环己酮肟的 Beckmann 重排工艺, 该路线产生的粗己内酰胺溶液中含有质量分数 1% 的硫酸铵和约 2% 的有机、无机杂质。工业生产中, 对己内酰胺进行精制工艺技术可采用物理和化学 2 种方法。

1 物理法精制技术

1.1 液液萃取及反萃

萃取是己内酰胺精制的第一步, 目前工艺多采用苯作为萃取剂, 水为反萃剂。此工艺是将从氨中和单元来的含硫酸铵粗己内酰胺溶液用苯逆流萃取,

回收其中的己内酰胺, 去除当中的水溶性杂质。粗己内酰胺溶液与苯分别从上部、下部加入萃取塔, 从塔顶出来的苯己液进入反萃取塔, 用工艺冷凝液逆流萃取其中的己内酰胺, 除去油溶性杂质, 萃取塔底部形成质量分数 30% 的己内酰胺水溶液, 塔顶部出来的苯及有机杂质部分进入苯汽提塔, 部分循环使用。通过萃取及反萃可除去粗己内酰胺中 95% 以上 (甲苯法制己内酰胺) 和 99% (苯法制己内酰胺) 的杂质^[2], 因此萃取和反萃是决定己内酰胺质量指标的关键。但此精制工艺中, 己内酰胺损失量以及能耗、物耗较大, 影响己内酰胺生产成本。近年来的研究方向主要集中在开发新型的萃取剂和节能的萃取塔等方面。

1.1.1 萃取剂的选择

工业生产中萃取剂的选择一般遵循以下原则: ①选择性高; ②容量大; ③化学稳定性强; ④易于反萃取; ⑤易与原料相分层; ⑥操作安全; ⑦经济性好。目前世界上工业化的己内酰胺萃取工艺中, 萃取剂主要采用苯和甲苯。甲苯法萃取的设备投资、能耗、物耗均比苯萃取工艺大, 因此苯法萃取应用更为广泛。但是苯以及甲苯对环境的危害较大, 并且萃取能力有限, 所以寻找一种更高效、环保的萃取剂是目前研究的重点。

吕阳成等^[3]用环己烷或环己烷与苯的混合溶

收稿日期: 2016-01-18

作者简介: 窦晓勇(1982-) 男, 博士生, 主要从事尼龙化工研究, 通讯联系人, douliaoyong02@126.com。

剂对粗己内酰胺溶液进行预萃取,去除部分杂质后,用苯或苯与环己烷的混合溶剂对预萃取得到的重相进行再萃取,而后再用水反萃得到己内酰胺水溶液,该技术与现有技术相比,降低了溶剂消耗和己内酰胺溶液中的杂质含量。龚全安等^[2]、赵承军^[4]则选取部分有机溶剂对粗己内酰胺进行萃取性能测试,发现以苯为萃取剂,环己烷作为添加剂,二者组成混合溶剂代替甲苯对己内酰胺进行萃取时,萃取效果有了显著的提高。林少炜^[5]以苯为萃取剂,正庚烷作为添加剂,对粗己内酰胺溶液进行萃取,发现采用混合溶剂萃取可以大大降低反萃相中水溶性杂质的含量,但该混合溶剂对己内酰胺的萃取效果较差。Mathijs 等^[6]研究发现,40% 正庚醇与正庚烷混合溶剂取代苯作为萃取剂,对粗己内酰胺进行萃取,也取得了理想的萃取效果。陈冬璇^[7]采用 5 种离子液体分别对水中己内酰胺进行萃取,测定了不同条件下己内酰胺的分配系数,研究了离子液体的结构、萃取温度及硫酸铵浓度对己内酰胺分配系数的影响,对比发现离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟硫酸盐对于水中己内酰胺萃取效果较好,有着很好的工业应用前景。

1.1.2 萃取设备选择

由于液液萃取过程的多样性,萃取设备的种类也很多,选择萃取设备时通常要考虑体系的特性、完成给定分离任务所需要的理论级数、处理量大小、场地、资金等因素。目前己内酰胺精制的萃取设备主要有 3 类:①普通筛板塔或填料塔;②脉冲筛板塔或填料塔;③转盘萃取塔。研究的热点也就集中在脉冲塔的改进设计上。谢方友^[8]在一定规格的脉冲塔内分别测定了内装不同填料和筛板的脉冲萃取塔操作特性,发现脉冲筛板塔显示出较好的综合操作特性。为解决转盘塔内级间返混问题,王运东等^[9]、费维扬等^[10]在转盘萃取塔内的固定环平面增加筛孔挡板,用来抑制轴向返混,使其传质效率提高

了 15% ~ 25%。

1.2 离子交换精制

离子交换树脂具有很强的吸附能力和净化效率,工业上应用较为广泛。经过萃取和反萃过来的己内酰胺水溶液中还含有大量胍的衍生物等有机杂质及微量硫酸铵等盐类,工业上一般采用己水溶液依次通过装填有阴离子交换树脂、阳离子交换树脂、阴离子交换树脂的离子交换塔,对其进一步提纯精制。在此过程中,己水溶液中硫酸根离子被阴离子树脂除去,而铵根离子则被阳离子树脂除去,由于树脂具有吸附功能,己内酰胺水溶液中微量水溶性有机杂质也被吸附除去,从而降低己内酰胺水溶液的电导率和消光值,进一步提高了己内酰胺产品质量。

近年来人们对离子交换法精制己内酰胺的研究主要集中在离子交换树脂的选择以及离子交换工艺条件优化等方面,以解决离子交换树脂交换容量不能充分利用且下降较快、寿命短、再生物耗高、时间长等问题。袁振等^[11]使用一种丙烯酸离子交换树脂对己内酰胺水溶液进行了动态吸附试验,结果表明,该树脂吸附性能较好,可明显降低己内酰胺水溶液的色度,且吸附容量稳定,再生能力强,大大降低了己水溶液的电导率。瞿亚平^[12]通过实验室小试以及工业装置试验发现,在己内酰胺水溶液吸附试验中,A26 树脂与国产 707 树脂相比,其运行周期更长,可大大减少再生次数。他们还发现在萃取阶段,苯己液在反萃之前,适当进行水洗降低苯己液的电导率可有效延长离子树脂的使用周期。

1.3 重结晶法精制

此方法主要是通过对己内酰胺水溶液降温进行重结晶,达到分离提纯的效果,但效果不佳。后来研究人员开发了有机溶剂重结晶,有机溶剂一般选用苯、甲苯、环己烷、石油醚等,此法较水重结晶法效果有较大改进。

林德宝^[13]以异丙醚、甲基叔丁基醚为结晶溶剂

(上接第 32 页)

- [17] 李娜. 多级孔结构介孔二氧化硅的合成及其性能的研究[D]. 天津:南开大学, 2012.
- [18] 简相坤, 刘石彩, 边轶. 活性炭对 CO₂ 的吸附与解吸研究进展[J]. 生物化学工程, 2012, 46(3): 20-26.
- [19] Hao G P, Li W C, Qian D *et al.* Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO₂ capture sorbents[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(29): 11378-11388.

- [20] Qian Da, Lei Cheng, Wang En-Min *et al.* A method for creating microporous carbon materials with excellent CO₂-adsorption capacity and selectivity[J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(1): 291-298.
- [21] Hao Guangping, Lu Anhui, Dong Wei *et al.* Sandwich-type microporous carbon nanosheets for enhanced supercapacitor performance[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(11): 1421-1427.
- [22] 樊瑞军. 多孔炭的制备、改性及其在 CO₂ 吸附中的应用[D]. 大连:大连理工大学, 2013.
- [23] 侯珂珂. 水相体系中两部分合成有序介孔碳材料[D]. 大连:大连理工大学, 2014. ■

对粗己内酰胺溶液进行结晶,并详细研究了结晶的工艺条件,取得了不错的试验效果。程时标等^[14]研究了在卤代烃溶液中结晶己内酰胺,产品质量分数达到 99.98% 以上,产品高锰酸钾值等指标符合工业要求。

重结晶精制方法对设备要求简单,且技术不复杂,但存在溶剂损耗大,己内酰胺流失较为严重等问题,有待人们进一步深入研究。

1.4 精馏精制

目前,己内酰胺精馏工艺流程是对从加氢单元过来的 30% 己水溶液进行三效蒸发,使其浓缩至 90%,而后进行预蒸馏,己内酰胺体积分数达到 99.9% 后再进行精馏。己内酰胺精馏一般采用高真空低温精馏,以尽量减少己内酰胺与空气接触的机会,防止己内酰胺发生聚合和氧化。在此过程中高沸点的杂质和微量的水都被除去。

1.5 其他物理方法

近年来人们在吸附技术、膜处理技术、电去离子技术精制己内酰胺等方面都有大量研究。寇建朝等^[15]以活性炭、活性炭纤维、离子交换树脂为吸附剂,对己内酰胺水溶液中的杂质进行吸附能力研究,结果发现,活性炭纤维与离子交换树脂组合后,二者的动态吸附容量增大,有效降低了己内酰胺溶液中的杂质含量。文三等^[16]将一定浓度的己水溶液通过电渗析膜,取代己内酰胺精制工序中的离子交换工序,发现己水溶液的电导率和消光值大幅度降低。陈庚等^[17]、瞿鑫^[18]研究了中空纤维更新液膜法精制己内酰胺,发现中空纤维更新液膜总体积传质系数可达工业萃取塔的 2.3 倍,且萃取剂用量大幅度降低,具有很好的工业应用前景。瞿亚平^[12]研究发现,在己内酰胺水溶液质量较稳定的情况下,将电去离子技术与吸附床相结合,除消光值和电导的能力能够达到工艺要求,并可实现连续运行,可以取代现有离子交换工序。

2 化学方法

己内酰胺在生产中会产生一些不饱和杂质,它们的存在会影响成品己内酰胺的高锰酸钾值、色度等指标。这些杂质与己内酰胺的物理性质相近,常规的物理分离方法难以将其除去,故多采用化学方法对其进行处理,以提高己内酰胺产品品质。采用的化学方法有高锰酸钾氧化法和催化加氢法。

2.1 高锰酸钾氧化法

此方法是在粗的己内酰胺溶液中加入一定量的

高锰酸钾对不饱和杂质进行氧化处理,增大其与己内酰胺的物理性质差别,以便在后续工艺中除去。但此方法在氧化不饱和杂质的同时,部分己内酰胺也被氧化,使产品收率降低,而且在氧化过程中高锰酸钾被还原,产生的二氧化锰后续处理也比较麻烦,此方法逐渐被催化加氢法所代替。

2.2 催化加氢

催化加氢是在催化剂的存在下,对己内酰胺溶液进行加氢处理,使这些不饱和杂质与己内酰胺的物理及化学性质差别增大,在后续的精馏精制过程中更易除去。目前己内酰胺的加氢精制研究主要集中在加氢催化剂开发和反应器改进 2 个方面。

2.2.1 加氢催化剂

中石化石油化工科学研究院从 20 世纪 80 年代中期开始研究非晶态合金催化材料。他们开发的 SRNA 系列非晶态合金催化剂结构特殊,具有非常优越的低温加氢功能,尤其是其与东北大学、复旦大学联合开发的 SRNA-4 非晶态镍合金催化剂,性能更为优越,如表 1 所示,该催化剂比 Ranny 镍合金具有更高的加氢活性,且有磁性,其对己内酰胺催化加氢后,己水溶液 PM 值(己内酰胺中高锰酸钾吸收值)是 Ranny 镍的 3 倍以上,2 次使用后催化剂单耗也低于国产 Ranny 镍,并可大大提高己内酰胺的产品质量^[19-21]。

表 1 SRNA-4 非晶态镍合金催化剂用于己内酰胺加氢精制的工业化试验结果

项目	SRNA-4 (第一次)	SRNA-4 (第二次)	Raney Ni (国产)
加氢后值/s	9974	8894	1478
产品值/s	30000	30000	20000
催化剂单耗/(kg·t ⁻¹)	0.18	0.21	0.22

2.2.2 加氢反应器

工业上己内酰胺加氢精制可采用连续搅拌釜式反应器或磁稳定床反应器,釜式反应器采用全混床操作,加氢效率不高,且催化剂损耗大,加氢完成后需对催化剂进行过滤分离。针对釜式反应器存在的问题,中国石油化工股份有限公司所属石油化工科学院与巴陵分公司合作研究开发出了磁稳定床反应器^[22]。此反应器是流化床反应器的一种特殊形态,兼顾固定床和流化床的优点,同时与 SRNA-4 非晶态镍合金催化剂的铁磁性相结合。与釜式反应器相比,加氢效果显著提高,且催化剂用量降低 50% 以上。工业上也有将釜式反应器与磁稳定床反应器串

联使用对己内酰胺进行加氢精制的应用^[23],此工艺中釜式反应器作为溶氢釜和反应器,而磁稳定床则作为反应器和催化剂分离器,这既利用了原有设备,又缩小了磁稳定床反应器的体积。在己内酰胺催化加氢精制过程中,为解决催化剂含量高、机械搅拌破损严重、利用率低等问题,研究人员在原有加氢工艺设备中加入一种可使催化剂循环利用,且反应釜内催化剂浓度能够任意调节的旋液分离设备(如图1、图2所示)^[24],有效克服了原有工艺的缺点,此工艺当前在工业生产中被广泛应用。

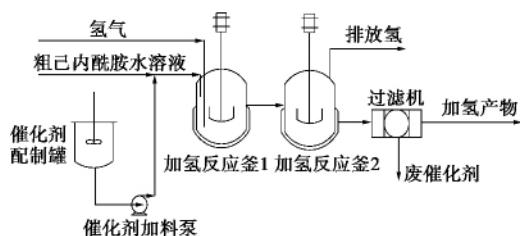


图1 原有己内酰胺加氢工艺流程图

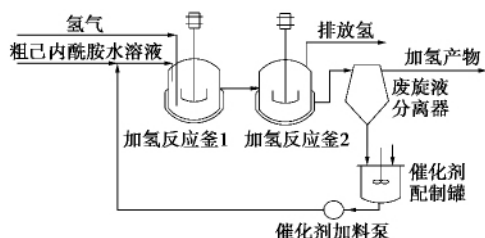


图2 改进后己内酰胺加氢工艺流程图

3 结语

由于己内酰胺的生产工艺路线长,原料较多,使得粗己内酰胺中杂质组分复杂。随着国内己内酰胺行业竞争的日趋激烈,对产品的质量要求逐步提高,单一的精制方法很难满足下游客户对产品品质的要求。因此,在己内酰胺精制过程中,均采取多种精制方法相结合对其进行处理,以达到理想的效果,但这就产生了精制路线长、能耗高、产品质量稳定性差等问题。未来己内酰胺的精制研究将会集中在对现有的精制工艺进行改进优化,以及新精制工艺的研发与应用上,逐步形成一条高效、经济、环保的己内酰胺精制组合工艺。

参考文献

- [1] 吴婷. 我国己内酰胺行业现状及发展前景[J]. 乙醛醋酸化工, 2014, (1): 18-22.
- [2] 龚全安, 赵承军. 甲苯法制己内酰胺萃取剂的研究[J]. 河北化工, 2005, (6): 57-58.

- [3] 吕阳成, 骆广生, 寇建朝, 等. 一种从酰胺油中萃取提纯己内酰胺的方法: CN 1629143 [P]. 2005-06-22.
- [4] 赵承军. 混合萃取在甲苯法制备己内酰胺工业中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2010, 27(2): 271-274.
- [5] 林少炜. 己内酰胺精制萃取过程研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [6] Mathijs L van Delden, Norbert J M Kuipers, Andre B de Haan. Selection and evaluation of alternative solvents for caprolactam extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51(2): 219-231.
- [7] 陈冬璇. 离子液体用于己内酰胺萃取和氧氟沙星拆分的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [8] 谢方友. 在不同塔内件的脉冲塔中用苯萃取硫酸铵溶液中的己内酰胺[J]. 化工进展, 2002, 21(12): 920-925.
- [9] 费维扬, 王运东. 一种装有级间转动挡板的转盘萃取塔: CN 99106151.9 [P]. 1999-04-29.
- [10] 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.
- [11] 袁振, 于萍, 张洪涛, 等. 离子交换树脂用于己内酰胺水溶液脱色的研究[C]. 中国化学会第九届全国应用化学年会论文集, 2005: 191.
- [12] 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]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- [13] 林德宝. 甲苯法己内酰胺精制工艺的研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [14] 程时标, 孙斌, 王恩泉, 等. ϵ -己内酰胺的精制提纯方法: CN 101070299 [P]. 2007-11-14.
- [15] 寇建朝, 于萍, 赵承军, 等. 甲苯法生产己内酰胺水溶液的吸附精制工艺试验研究[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 661-665.
- [16] 文三, 王德清, 朱泽华, 等. 一种除掉 ϵ -己内酰胺水溶液中微量杂质的方法: CN 02114079 [P]. 2006-03-29.
- [17] 陈庚, 旷志刚, 任钟旗, 等. 中空纤维更新液膜法在己内酰胺精制中的应用[J]. 合成纤维工业, 2007, 30(2): 1-3.
- [18] 瞿鑫. 中空纤维更新液膜法精制己内酰胺的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [19] 付保送, 朱泽华, 吴巍, 等. 苯法生产己内酰胺新技术[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(2): 35-38.
- [20] 徐兆瑜. 己内酰胺生产工艺技术新进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2006, (3): 25-29.
- [21] 朱泽华, 慕旭宏, 宗保宁, 等. SRNA-4 非晶态合金催化剂在己内酰胺加氢中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(9): 30-32.
- [22] 齐世峰, 曹志广, 刘岚, 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): 6-10.
- [23] 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, (8): 472-474.
- [24] 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): 22-24. ■