

催化与分离提纯技术

氯仿萃取回收己内酰胺

马 帅 段正康^{*} 贺玉平 李立南 张文倩

(湘潭大学 化工学院 绿色催化与反应工程湖南省普通高等学校重点实验室 湖南 湘潭 411105)

摘要:以萃取回收甲苯法生产己内酰胺废液中的己内酰胺为目的,选择氯仿作萃取剂,进行了萃取回收己内酰胺的研究。考察了原料液的 pH、萃取温度、萃取时间等因素对氯仿萃取己内酰胺过程的影响。结果表明,在酸性条件下该萃取过程分配比随 pH 的升高而增大,当 pH = 7 时分配比最大;萃取过程为快速过程,20 min 即可达到萃取平衡;水相中硫酸铵和 1-磺酸基环己烷羧酸对萃取过程有盐析效应,使分配比增大;萃取过程受温度影响不大,焓变值 $\Delta H = 2.86$ kJ/mol。实验确定了 pH = 7 时己内酰胺在有机相与水相中的分配平衡关系,当有机相和水相体积比为 1 时,三级错流萃取的萃取率可达到 98% 以上。同时,进行了工业废水的萃取验证实验,结果表明,氯仿对废水中己内酰胺的萃取效果良好。

关键词:己内酰胺;萃取;氯仿;盐析效应;分离提纯技术

中图分类号:TQ028 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2012)01-0033-05

Recovery of Caprolactam by Solvent Extraction with Chloroform

MA Shuai, DUAN Zheng-kang^{*}, HE Yu-ping, LI Li-nan, ZHANG Wen-qian

(Key Laboratory of Green Catalysis and Reaction Engineering of Hunan National College, College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Abstract: In order to recover caprolactam from wastewater in the production of caprolactam from toluene, the recovery of caprolactam by solvent extraction with chloroform as extractant was studied. The influence of the pH of the solvent, extraction temperature and contact time on the extraction process was investigated. The experimental results show that the extraction process is a fast one. The distribution ratio increases with the increase of pH of the aqueous solution and reaches its maximum when pH = 7. It was found that ammonium sulfate and 1-sulfonic acid-1-cyclohexanecarboxylic acid in the aqueous solution have the salting-out effect which can enhance the distribution ratio. The extraction temperature has little effect on the extraction process. The distribution equilibrium relation of caprolactam with chloroform in aqueous and organic solution with pH = 7 was determined and the extraction enthalpy of 2.86 kJ/mol was obtained by experimental measurement. When the volume ratio of organic to aqueous phase is 1, the recovery yield of 3-stage cross-flow extraction is above 98%. The results of cross-flow extraction for industrial wastewater with chloroform as extractant show that chloroform is a suitable solvent for the recovery of caprolactam from industrial effluent.

Key words: caprolactam; extraction; chloroform; salting-out effect; separation and purification technology

Foundation item: Supported by University Scientific Research Open-end Fund of Hunan Provincial Education Department(11k06)

己内酰胺是重要的有机化工原料之一,主要用途是合成聚酰胺切片,可进一步加工成锦纶纤维、工

收稿日期:2011-10-18; 定用日期:2011-11-01

基金项目:湖南省高校创新平台开放基金项目(11k06)

作者简介:马 帅(1985-),男,硕士研究生。联系人:段正康 教授,硕士生导师,电话:18907325698, E-mail: dzk0607@163.com。

程塑料、塑料薄膜; 它还可以生成多种衍生物, 应用领域非常广泛。目前, 己内酰胺的合成方法主要有环己酮-羟胺法、SNIA 甲苯法、氨肟化法等^[1-2]。己内酰胺生产工艺流程长, 工序多, 设备多, 循环物料大, 导致原料消耗量大, 副产物和中间产物多, 废液排放量大且其中己内酰胺含量高^[3-5]。对于甲苯法生产己内酰胺, 年产 17 万 t 己内酰胺的工厂, 排出的废液量达 10 万 t 以上, 其排放废液主要成分^[6]为水(质量分数约 50%)、己内酰胺、环己烷羧酸、环己烷羧酸磺酸、硫酸、乙酸、甲苯、苯甲酸等^[7-8], 其中己内酰胺的质量分数约为 4%, 有时甚至高达 6%, 既造成己内酰胺的损失, 又污染环境。

溶剂萃取法是一种简单有效的分离方法, 具有选择性好、回收率高、节省能源、设备简单、操作方便以及易于实现自动控制等优点。本文针对己内酰胺废水中己内酰胺的回收, 选择氯仿为萃取剂, 考察了原料液的 pH、萃取温度、萃取时间以及盐析效应等因素对萃取过程的影响, 并对工业废水中己内酰胺的回收进行了中试实验研究, 讨论了溶剂萃取法回收甲苯法生产己内酰胺特殊废液中己内酰胺的适宜条件, 为溶剂萃取法回收处理工业废水中的己内酰胺提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 己内酰胺, 中石化石家庄炼化分公司; 三氯甲烷、二氯甲烷、苯、甲苯、正丁醇、正戊醇、环己烷、四氯化碳均为 AR; 甲醇(色谱纯), 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 浓硫酸、氢氧化钠均为 AR, 长沙湘科精细化工厂; 1-磺酸基环己烷羧酸(质量分数 $\geq 98\%$), 实验室制备^[7]; 水(二次蒸馏水); 甲苯法生产己内酰胺废液, 中石化石家庄炼化分公司。

仪器: Agilent 1200 系列高效液相色谱仪, 配有紫外可变波长检测器(VWD)(美国 Agilent 科技有限公司), DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), PHS-3BW 型酸度计(上海理达仪器厂)。

1.2 步骤

称取 3 g 己内酰胺溶于 100 mL 去离子水中, 配成 30 g/L 的水溶液。取 40 mL 此溶液, 加入到 200 mL 圆底烧瓶中, 置于恒温水浴锅中恒温 30 min 以上, 然后加入一定体积的萃取剂, 搅拌 40 min, 控制转速为 300 r/min, 萃取达到分配平衡后, 取出移入量筒中, 静置分相 60 min, 读取两相体积后, 用移液管取出水样, 用高效液相色谱测定萃取水相中己内

酰胺的含量, 再通过与己内酰胺的含量-浓度标准曲线进行比较而定量得出萃取水相中己内酰胺的浓度。萃取有机相中己内酰胺的浓度根据物料衡算求得, 经实验测定, 物料恒算求得有机相中己内酰胺浓度的相对误差小于 2%。

1.3 分析方法

高效液相色谱条件: 色谱柱为 Agilent HC-C18 柱(250 mm \times 4.6 mm 5 μ m), 流动相为 V(甲醇):V(水)=30:70 的溶液, 流速为 1.0 mL/min, 柱温 30 $^{\circ}$ C, 分析紫外波长 230 nm。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

由于己内酰胺在水中的溶解度较大, 选择合适的萃取剂对有效分离至关重要。在温度为 30 $^{\circ}$ C 的条件下, 测定了己内酰胺在一些常用有机溶剂和水相中的分配比(即萃取平衡时己内酰胺在有机溶剂相和水相中质量浓度之比, 下同), 结果见表 1。

表 1 常用溶剂萃取己内酰胺的分配比

Table 1 Extraction distribution ratios of caprolactam with different solvents

分配比(D)	萃取剂							
	氯仿	二氯甲烷	苯	甲苯	四氯化碳	环己烷	正戊醇	正丁醇
	2.9	1.41	0.19	0.09	0.028	0.024	2.04	2.28

由表 1 可以看出, 氯仿对己内酰胺的萃取能力最强, 四氯化碳、环己烷、苯等对己内酰胺的萃取分配比较低, 正丁醇等低碳醇对己内酰胺的萃取能力较强, 但由于低碳醇水溶性大, 萃取时分相速度慢, 发生乳化现象, 不适合用作萃取剂。氯仿较二氯甲烷而言, 具有萃取率高、水溶性小、沸点高、挥发度低等优点, 因而, 选定氯仿为工业过程的萃取溶剂。

2.2 萃取平衡时间的确定

实验测定了温度为 30 $^{\circ}$ C、错流萃取条件下氯仿萃取己内酰胺的结果, 见图 1。

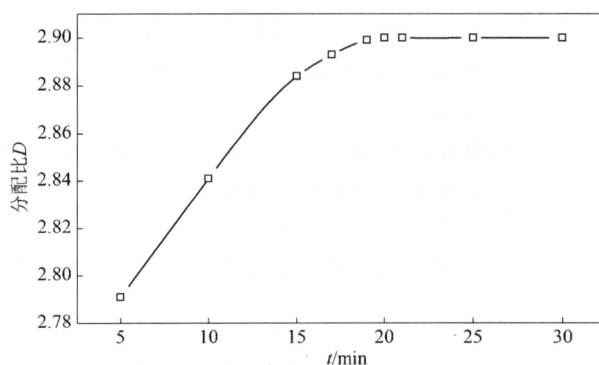


图 1 萃取时间对分配比的影响

Fig. 1 Effect of extraction time on the distribution ratio

由图 1 可见,搅拌 20 min 后,分配比基本保持不变,可认为萃取基本达到平衡。本文其余实验的萃取时间均为 30 min,以保证萃取过程达到充分平衡。

2.3 萃取 pH 的选择

采用氯仿作萃取剂,用浓硫酸和饱和氢氧化钠溶液调节己内酰胺溶液的 pH,其他条件不变,考察 pH 对分配比的影响,结果见图 2。

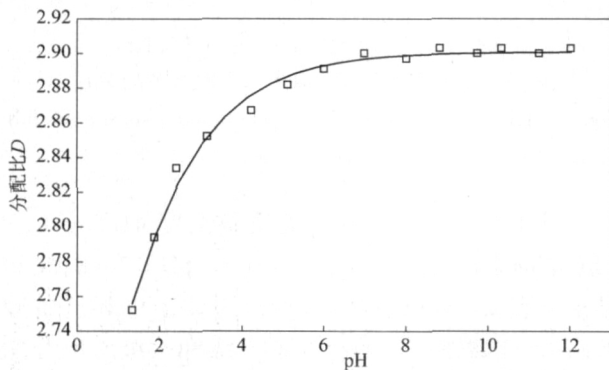


图 2 己内酰胺溶液的 pH 对分配比的影响

Fig. 2 Effect of caprolactam solution's pH on the distribution ratio

由图 2 可见,溶液的 $\text{pH} < 7$ 时,氯仿萃取己内酰胺的分配比随着 pH 的增大而提高,当 $\text{pH} > 7$ 后,继续增大 pH,分配比基本不变。这是因为 pH 适当增大可减小水中氢键和己内酰胺中酰胺基的作用力,使己内酰胺在水中的溶解度减小,有利于萃取。因此,氯仿萃取己内酰胺的最佳 pH 为中性或碱性,本文其余实验的萃取过程均不调节己内酰胺溶液的 pH,在中性条件下进行。

2.4 萃取温度对分配比的影响

向 200 mL 圆底烧瓶中,加入 40 mL 己内酰胺水溶液和等体积的氯仿,分别在不同的温度下搅拌使己内酰胺分配平衡,考察了萃取温度对分配比 D 的影响,以 $\lg D$ 对 T^{-1} 作图,结果如图 3 所示。

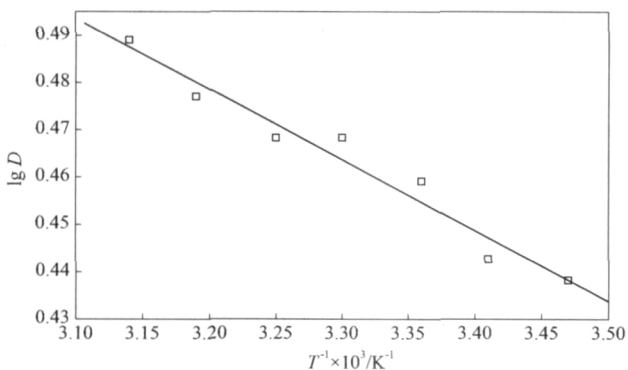


图 3 萃取温度对分配比的影响

Fig. 3 Effect of extraction temperature on the distribution ratio

根据分配比 D 和萃取过程的热效应 ΔH 及温度 T 间的关系式^[9-10]: $\lg D = \lg D_0 - \Delta H / (2.303RT)$,由图 3 直线斜率计算得 $\Delta H = 2.86 \text{ kJ/mol}$ 。由焓变数据可知:氯仿萃取己内酰胺的过程为吸热过程,升温对萃取有利,但是温度升高使萃取剂的挥发性和溶解度增大。由于此过程的热效应较小,表明温度对萃取过程的影响不大,工业萃取过程一般可在常温下进行。

2.5 原料液的质量浓度对分配比的影响

配制不同质量浓度的原料液,以氯仿为萃取剂,在温度为 30°C 条件下,考察了原料液质量浓度对分配比的影响,结果见图 4。

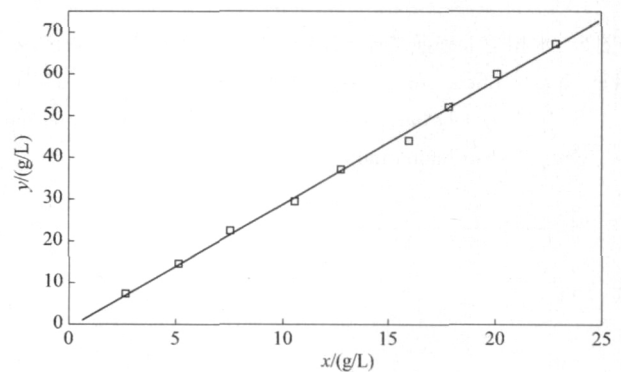


图 4 己内酰胺在氯仿/水体系中的分配平衡关系

Fig. 4 Distribution relation of caprolactam in chloroform/water system

由图 4 可知,在测定原料液质量浓度范围内,己内酰胺在萃取液和萃余液中的分配呈线性关系,线性回归方程为 $y = 2.9x$, x 、 y 分别为平衡时水和氯仿两相中己内酰胺的质量浓度 (g/L),相关系数为 0.998 5,分配比 $D = y/x = 2.9$ 。废液中己内酰胺的质量浓度一般不超过 100 g/L ,因此,未考察更高质量浓度的原料液对分配比的影响。

2.6 盐析效应对分配比的影响

在萃取过程中,可以采用改善萃取环境的方法,如利用盐析效应来提高萃取分离效果^[11],甲苯法生产己内酰胺废液中含有质量分数约 13% 的 1-磺酸基环己烷羧酸,质量分数约 2% 的硫酸铵。实验考察了温度为 30°C 条件下,氯仿萃取己内酰胺水溶液时,溶液中 1-磺酸基环己烷羧酸和硫酸铵的质量分数对分配比的影响,结果分别见图 5、6。

由图 5、6 可以看出,分配比随着水相中 1-磺酸基环己烷羧酸和硫酸铵质量分数的升高而明显升高,且分配比与水相中盐的质量分数在一定范围内(萃取前反应体系中 1-磺酸基环己烷羧酸质量分数在 15% 以下,硫酸铵质量分数在 6% 以下)存在线性关系。这是由于 1-磺酸基环己烷羧酸和硫酸铵在

水溶液中具有一定的水合作用,使水溶液中自由水分子的量减少,增加了己内酰胺在水中的有效质量浓度,提高了萃取分配比。

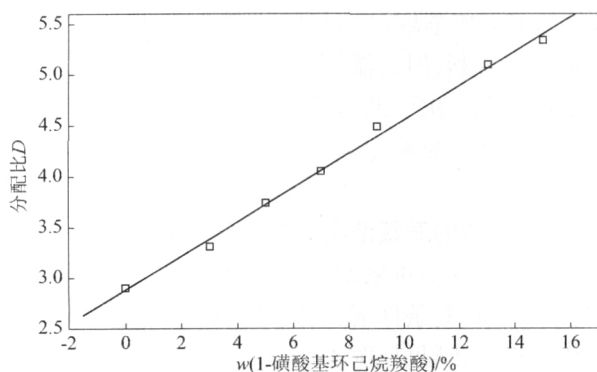


图 5 水相中 1-磺酸基环己烷羧酸质量分数对分配比的影响
Fig. 5 Effect of mass content of 1-sulfonic acid-1-cyclohexanecarboxylic acid in aqueous phase on the distribution ratio

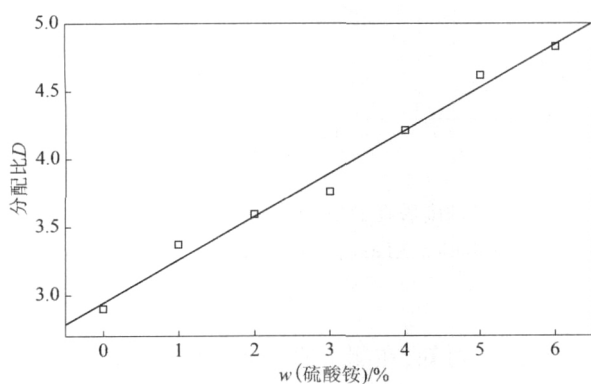


图 6 水相中硫酸铵质量分数对分配比的影响
Fig. 6 Effect of mass content of ammonium sulfate in aqueous phase on the distribution ratio

2.7 多级萃取实验

由前面单因素实验可知,在萃取温度为 30 ℃,不调溶液 pH 的条件下,氯仿萃取己内酰胺的分配比为 2.9。在此萃取条件下根据错流萃取公式计算可知,当氯仿与己内酰胺溶液的体积比 R 等于 1 时,进行三级错流萃取后己内酰胺的萃取率可达 98% 以上。作者进行 4 次三级错流萃取平行实验,己内酰胺的萃取率达到了 98% 以上,实验值与计算值能较好吻合,结果见图 7。由于错流萃取实验未考虑盐析效应,因此,当有环己烷羧酸磺酸或者硫酸铵存在时,萃取率会有所提高。

2.8 工业含己内酰胺废水中己内酰胺的萃取

为考察氯仿对工业废水中己内酰胺萃取回收的可行性,对中石化石家庄炼化分公司甲苯法生产己内酰胺废水中的己内酰胺进行了错流萃取实验研究。

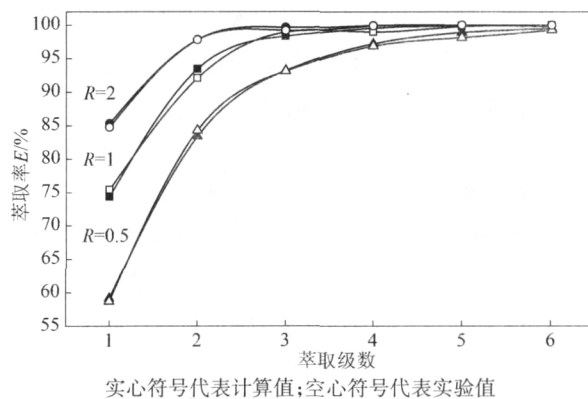


图 7 多级错流萃取萃取率与萃取级数的关系
Fig. 7 Relation between recovery yield of multi-stage cross-flow extraction and extraction stage

萃取实验条件:原料液质量浓度 41.5 g/L, V (氯仿): V (废液) = 1:1, 温度 30 ℃, pH = 7 ~ 8, 实验结果见表 2。可以看出,工业废水体系中环己烷羧酸磺酸、硫酸铵等盐的存在使一级和二级萃取分配比明显提高;由于受工业废水中其他杂质的影响,分配比随萃取级数的增加而逐级减小;氯仿对废水中己内酰胺的萃取效果较好,三级错流萃取己内酰胺的萃取率达到 98% 以上。

表 2 工业废水的错流萃取结果

Table 2 Results for industrial effluent extracted through multiple cross-flow contacts

萃取级数	ρ (己内酰胺) ^① /(g/L)	D	萃取率/%
1	7.3	4.68	82.4
2	1.78	3.1	95.7
3	0.581	2.06	98.6

①萃余液中己内酰胺的质量浓度。

3 结论

选择氯仿为萃取剂对废水中己内酰胺的萃取回收进行了研究,可得出如下结论:

(1) 分配比在酸性条件下随萃取液 pH 的升高而增大,当 pH = 7 时分配比达到最大值,再继续升高 pH,分配比基本不变,最佳酸碱度为中性或碱性。

(2) 此萃取过程为吸热过程, $\Delta H = 2.86$ kJ/mol,升温对萃取有利,温度对分配比影响不大,萃取可在常温下进行。

(3) 氯仿萃取己内酰胺过程是快速的萃取过程,萃取时间为 20 min 时,萃取过程基本达到平衡。

(4) 由于盐析效应的存在,如:1-磺酸基环己烷羧酸和硫酸铵的存在可使分配比增大。

(5) 氯仿与己内酰胺水溶液的体积比为 1 时,三级错流萃取的萃取率可达到 98% 以上。

(下转第 40 页)

- temperature by *N*-hydroxyphthalimide combined with $\text{Co}(\text{OAc})_2$ [J]. *Journal of Organic Chemistry* 1997 62: 6810 – 6813.
- [13] Shibamoto A ,Sakaguchi S ,Ishii Y. Aerobic oxidation of ethane to acetic acid catalyzed by *N,N*-dihydroxypyromellitimide combined with Co species [J]. *Tetrahedron Letters* 2002 43: 8859 – 8861.
- [14] Ishii Y ,Iwahama T ,Sakaguchi S *et al.* Alkane oxidation with molecular oxygen using a new efficient catalytic system: *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with $\text{Co}(\text{acac})_n$ ($n = 2$ or 3) [J]. *Journal of Organic Chemistry* 1996 61: 4520 – 4526.
- [15] Ishii Y ,Kato S ,Iwahama T *et al.* Hydroxylation of polycyclic alkanes with molecular oxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with transition metal salts [J]. *Tetrahedron Letters* 1996 37: 4993 – 4996.
- [16] Minisci F ,Recupero F ,Pedulli G F *et al.* Transition metal salts catalysis in the aerobic oxidation of organic compounds: Thermochemical and kinetic aspects and new synthetic developments in the presence of *N*-hydroxy-derivative catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2003 204/205: 63 – 90.
- [17] Minisci F ,Punta C ,Recupero F. Mechanisms of the aerobic oxidations catalyzed by *N*-hydroxyderivatives: Enthalpic ,polar and solvent effects, “molecule-induced homolysis” and synthetic involvements [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 2006 251: 129 – 149.
- [18] 张延路 ,赵文军. 有机铁配合物/NHPI 催化氧化环己烷 [J]. *工业催化* 2009 17(4): 45 – 49.
- [19] Ebadi A ,Safari N ,Peyrovi M H. Aerobic oxidation of cyclohexane with γ -alumina supported metallophthalocyanines in the gas phase [J]. *Applied Catalysis A: General* 2007 321: 135 – 139.
- [20] Sorokin A B ,Tuel A. Metallophthalocyanine functionalized silicas: Catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds [J]. *Catalysis Today* 2000 57: 45 – 49.
- [21] Sorokin A B ,Quignard F ,Valentin R *et al.* Chitosan supported phthalocyanine complexes: Bifunctional catalysts with basic and oxidation active sites [J]. *Applied Catalysis A: General* 2006 , 309: 162 – 168.
- [22] Lu Gui-guang ,Zhou Yu-lu ,Xiang Yu-zhi *et al.* [J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2010 14: 904 – 910.
- [23] 项玉芝 ,司西强 ,张衍胜 ,等. 双核酞菁铁催化 *t*-BHP 氧化环己烷性能研究[J]. *精细化工* 2008 25(12): 1240 – 1244.
- [24] 宋桂贤 ,吴雄岗. 乙酸环己酯的催化合成研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料* 2009 7(2): 31 – 33.

(上接第 32 页)

参考文献:

- [1] 柴兴云 ,陆亚男 ,任宏燕 ,等. 大风子科植物的化学和生物活性研究进展[J]. *中国中药杂志* 2006 31(4): 269.
- [2] Ishikawa T ,Nishigaya K ,Chen I S *et al.* Cochinelide ,a new gamma-alkylidene bicyclic butenolide with antiviral activity ,and its β -glucopyranoside from *Homalium cochinchinensis* [J]. *The Journal of Natural Products* 1998 61(4): 534 – 537.
- [3] Okokon J E ,Antia B S ,Ita B N. Antidiabetic effects of *Homalium letestui* (Flacourtiaceae) in streptozotocin induced diabetic rats [J]. *Research Journal of Medicinal Plant* 2007 1(4): 134 – 138.
- [4] 虞 俊 ,韩长日 ,宋小平 ,等. 广南天料木茎的化学成分研究 [A]. 海南省药学会 2010 年学术年会会议论文集 [C]. 海南: 海口 2010: 88.
- [5] 刘平怀 ,刘洋洋 ,时 杰 ,等. 加速溶剂萃取(ASE) 技术提取海南萝芙木活性成分[J]. *精细化工* 2009 26(11): 1120 – 1123.
- [6] Cheng Zhihong ,Jeffrey Moore ,Yu Liangli. High-throughput relative DPPH radical scavenging capacity assay [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2006 54: 7429 – 7436.
- [7] Zou Yanping ,Chang Sam K C ,Gu Yan *et al.* Antioxidant activity and phenolic compositions of lentil(*Lens culinaris* var. Morton) extract and its fractions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2011 59: 2268 – 2276.
- [8] Elena Ibanez ,Alena Kubatova ,Javier Senorans F *et al.* Subcritical water extraction of antioxidant compounds from rosemary plants [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2003 51: 375 – 382.
- [9] 吴 青 ,黄 娟 ,罗兰欣 ,等. 15 种中草药提取物抗氧化活性的研究[J]. *中国食品学报* 2006(1): 284 – 289.

(上接第 36 页)

参考文献:

- [1] 赵爱华. 己内酰胺的工艺现状及发展趋势 [J]. *河南化工* , 2010 27(9): 28 – 30.
- [2] 程立泉. 己内酰胺生产技术概述 [J]. *化工进展* 2005 24(5): 565 – 567.
- [3] 谢方友. 低浓度下己内酰胺-水-硫酸铵-苯体系的液液平衡 [J]. *化工进展* 2002 21(11): 839 – 841.
- [4] Liu Jian-qing ,Xie Fang-you ,He Chao-hong *et al.* Recovery of caprolactam from waste water in caprolactam production using pulsed-sieve-plate extraction column [J]. *Chinese J Chem Eng* , 2002 10(3): 371 – 373.
- [5] Gong Xing-chu ,Lü Yang-cheng ,Luo Guang-sheng. Distribution coefficient of caprolactam and methyl caprolactam using benzene or toluene as extractants: experiments and prediction [J]. *Chinese J Chem Eng* 2007 15(4): 463 – 467.
- [6] 张雪红 ,温学友. 甲苯法生产己内酰胺污水治理研究 [J]. *环境工程* 2004 22(4): 31 – 33.
- [7] 段正康 ,彭 欢 ,李彦春 ,等. 甲苯法生产己内酰胺废液的处理和综合利用研究 [J]. *精细化工* 2010 27(1): 74 – 79.
- [8] Chen Zhao-bo ,Hu Dong-xue ,Ren Nan-qi *et al.* Simultaneous removal of organic substances and nitrogen in pilot-scale submerged membrane bioreactors treating digested traditional Chinese medicine wastewater [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2008 62: 250 – 256.
- [9] 余 静 ,刘代俊 ,杜怀明 ,等. 反胶团萃取磷酸溶液中的镁 [J]. *高校化学工程学报* 2008 22(3): 401 – 406.
- [10] 王留成 ,张 展 ,赵建宏 ,等. 巯基乙酸萃取工艺的研究 [J]. *精细化工* 2007 24(10): 1000 – 1003.
- [11] 姚 忠 ,李家璜 ,韦 萍 ,等. 丙酮酸化学萃取的盐效应 [J]. *高校化学工程学报* 2001 15(6): 587 – 590.