

# 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

朱泽华<sup>1</sup>, 慕旭宏<sup>2</sup>, 宗保宁<sup>2</sup>, 闵恩泽<sup>2</sup>

(1. 巴陵石油化工有限公司 鹰山石油化工厂, 岳阳 414003; 2. 石油化工科学研究院)

**摘要** SRNA-4 非晶态合金催化剂在鹰山石油化工厂己内酰胺加氢精制中的工业应用结果表明, SRNA-4 催化剂的加氢活性高于 Raney Ni 催化剂, 己内酰胺产品的 PM 值由使用国产 Raney Ni 时的 20 000 s 增加到 30 000 s 以上, 杂质含量显著下降; 催化剂单耗下降了 0.01~0.04 kg/t, 降低了己内酰胺生产成本。

**关键词:** 非晶态合金; 己内酰胺; 加氢精制; 催化剂; 工业规模

## 1 前言

己内酰胺加氢精制是生产己内酰胺的重要步骤。鹰山石油化工厂引进荷兰 DSM 公司的专利技术用 HPO 法生产己内酰胺。生产步骤包括苯加氢制环己烷, 环己烷氧化制环己酮, 环己酮肟化制环己酮肟, 环己酮肟转位重排生成己内酰胺等过程。在重排过程中, 除己内酰胺以外, 还会生成一些不饱和的副产物。这些不饱和副产物的物化性质与己内酰胺非常相似, 难以通过萃取和蒸馏的方法除去。而这些杂质的存在又影响己内酰胺的聚合过程, 直接关系到尼龙-6 的产品质量, 因此必须除去。己内酰胺加氢精制就是通过加氢过程使不饱和杂质加氢饱和, 增加杂质与己内酰胺沸点和溶解度的差距, 以便通过萃取和蒸馏过程将这些杂质除去<sup>[1]</sup>。

鹰山石油化工厂己内酰胺加氢精制催化剂原设计使用进口 Raney Ni 催化剂。进口剂不仅价格昂贵, 而且进货手续复杂, 占用流动资金多, 应用中也时常出现质量不稳定现象。1997 年, 鹰山石油化工厂用国产的 Raney Ni 催化剂代替进口 Raney Ni 催化剂, 虽能满足当时的生产需要, 但产品 PM 值(PM 值用于表征产物中不饱和杂质的含量, PM 值高, 杂质含量低, PM 值低, 杂质含量高)无法与国外先进水平相比。

非晶态合金具有“长程无序”和“短程有序”的结构特征, 同时它的组成可以在较大范围内变化, 非晶态合金没有三维空间原子排列周期性, 易于形成具

有某些特点的催化活性中心; 非晶态合金组成的可调变性使人们便于通过改变组成有效地控制其电子性质, 以此来制备合适的催化活性中心。石油化工科学研究院从 1985 年开始进行非晶态合金用作加氢催化剂的研究工作, 研究开发了能替代 Raney Ni 的 SRNA 系列非晶态合金催化剂, 本文报道 SRNA-4 催化剂在鹰山石油化工厂己内酰胺加氢精制过程的工业应用结果。

## 2 实验

### 2.1 催化剂性质<sup>[1]</sup>

采用急冷技术制备催化剂, 活化后催化剂的密度为  $7.5 \text{ g/cm}^3$ , BET 比表面积大于  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , 活性镍表面积为  $22.5 \sim 24.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $0.10 \sim 0.12 \text{ mL/g}$ 。

### 2.2 模型反应评价方法

采用环己酮加氢为探针反应, 在 250 mL 高压釜中评价了催化剂的羰基加氢活性。评价条件为反应温度  $90^\circ\text{C}$ , 反应压力  $4.0 \text{ MPa}$ , 反应时间  $30 \text{ min}$ , 搅拌速度  $630 \text{ r/min}$ 。原料为含 30% 环己酮的环己酮-环己烷溶液(环己酮和环己烷为化学纯, 北京化工厂生产)。每次用 100 mL 反应料液、2 g 催化剂。通过色谱分析计算环己酮的转化率, 以此反映羰基加氢活性。

收稿日期: 2000-03-07; 修改稿收到日期: 2000-05-19。

作者简介: 朱泽华(1962—), 男, 高级工程师, 现任鹰山石油化工厂总工程师。

2.3 小试评价方法

在鹰山石油化工厂的催化剂质量监控装置上进行了催化剂的小试评价。评价时,反应料液为 1 000 mL 工业己内酰胺水溶液(含己内酰胺 30%),催化剂用量 1 g,反应温度 90 ℃,反应压力为常压,氢气流量 50 L/h,反应时间 30 min,搅拌速度 540 r/min。通过测定 PM 值来反映加氢效果。

2.4 工业试验方法

在鹰山石油化工厂的己内酰胺加氢精制工业装置上试用了 SRNA-4 催化剂,该装置的工艺控制指标为:氢气在标准状态下的耗量大于或等于 14 m<sup>3</sup>(14 m<sup>3</sup> 为满量程),加氢反应温度(95±1) ℃,加氢系统压力(表压)700 kPa,加氢单元处理量为 27~28 m<sup>3</sup>/h 己内酰胺水溶液(含己内酰胺约 30%)。

3 结果与讨论

3.1 模型反应评价结果

由于己内酰胺加氢精制过程中的主要反应是环己二酮和 β-羟基环己酮的饱和加氢反应,因此首先以环己酮加氢生成环己醇为探针反应,考察了催化剂的羰基加氢活性。表 1 列出 SRNA-4 催化剂及几种 Raney Ni 催化剂的环己酮加氢转化率。由表 1 可见,SRNA-4 催化剂的加氢效果大大好于 Raney Ni 催化剂,其环己酮加氢转化率约是国产 Raney Ni 的 1.6 倍、进口 Raney Ni 的 1.4 倍。这说明 SRNA-4 催化剂具有良好的羰基加氢活性,可用于己内酰胺加氢精制过程。

表 1 不同催化剂的环己酮加氢转化率

催化剂	转化率/%
Raney Ni (国产)	60.2
Raney Ni (进口)	72.2
SRNA-4	98

3.2 小试评价结果

采用 SRNA-4 催化剂,以工业己内酰胺水溶液为原料,进行了催化剂的小试评价,评价结果见表 2。由表 2 可以看出,SRNA-4 催化剂用于己内酰胺加氢精制过程的加氢效果均优于国产和进口 Raney Ni 催化剂,加氢后 PM 值为国产 Raney Ni 催化剂的 3 倍多、进口 Raney Ni 催化剂的 1.7 倍。这说明非晶态合金催化剂用于己内酰胺加氢精制过程是可行的,同时加氢效果大大好于现有工艺中使用的 Raney Ni 催化剂。

表 2 催化剂用于己内酰胺加氢精制过程的小试评价结果<sup>①</sup>

催化剂	试验编号	PM 值/s	PM 平均值/s
SRNA-4	1	1210	1 065
	2	920	
Raney Ni(进口)	3	531	618
	4	704	
Raney Ni(国产)	5	319	314
	6	309	

① 原料 PM 值为 120 s。

3.3 工业试验结果

SRNA-4 催化剂用于己内酰胺加氢精制的工业试验在鹰山石油化工厂进行。试验进行了两次:第一次使用催化剂 0.21 t,试验周期为 7 d;第二次使用催化剂 1.2 t,试验周期为 33 d。工业试验的主要结果如表 3 所示。

表 3 SRNA-4 催化剂用于己内酰胺加氢精制过程的工业试验结果

项 目	SRNA-4 (第一次)	SRNA-4 (第二次)	Raney Ni (国产)
原料 PM 值/s	397	203	144
加氢后 PM 值/s	9 974	8 894	1 478
产品 PM 值/s	30 000	30 000	20 000
催化剂单耗/kg·t <sup>-1</sup>	0.18	0.21	0.22

工业应用结果表明,采用 SRNA-4 非晶态合金催化剂,加氢后产物 PM 值明显高于 Raney Ni 加氢催化剂,成品己内酰胺的 PM 值达到 30 000 s,属优级品。使该厂的己内酰胺产品不仅可用于生产帘子布,还可作高速纺织的原料。同时,在两次 SRNA-4 催化剂试用期间,催化剂单耗为 0.18 kg/t 和 0.21 kg/t,低于使用国产 Raney Ni 催化剂时的单耗。

4 结 论

(1) 非晶态合金催化剂用于己内酰胺加氢精制工业生产过程具有较好的加氢效果,加氢后己内酰胺水溶液的 PM 值是国产 Raney Ni 催化剂的 3 倍多,成品己内酰胺的质量得到大大改善,PM 值达到 30 000 s 左右,不仅可用于生产帘子布,而且可用于纺丝绸。

(2) 非晶态合金催化剂用于己内酰胺加氢精制过程,可以减少催化剂消耗,降低己内酰胺生产成本,提高己内酰胺质量,拓宽己内酰胺的用途。

参 考 文 献

[1] 宗保宁,闵恩泽,朱永山.ZL91111807

# COMMERCIAL APPLICATION OF AN AMORPHOUS ALLOY CATALYST (SRNA-4) IN THE PURIFICATION OF CAPROLACTAM

Zhu Zehua<sup>1</sup>, Mu Xuhong<sup>2</sup>, Zong Baoning<sup>2</sup>, Min Erze<sup>2</sup>

(1. Yingshan Petrochemical Plant of Baling Petrochemical Company, Yueyang 414003;

2. Research Institute of Petroleum Processing)

**Abstract** The SRNA series catalysts were commercially tested in the purification of caprolactam in Yingshan Petrochemical Plant. The commercial results showed that the hydrogenation activity of SRNA-4 catalyst was about 3 times of that of Raney Ni catalyst. The PM value of the caprolactam product was subsequently increased up to 30 000 s in contrast with 20 000 s when Raney Ni was used, and the amount of impurities also obviously decreased. The catalyst consumption reduced by 0.01~0.04 kg/t, which lowered the production cost of caprolactam.

**Key Words:** amorphous alloy; caprolactam; hydrofining; catalyst; full scale

## 国外动态

### 一类可把极性单体引入聚乙烯的催化剂

加州技术研究院研制开发出镍基催化剂系列,它们不同于金属茂和 Ziegler-Natta 催化剂,而可以把极性单体(如降冰片烯等)加入到聚乙烯(PE)中去。这类催化剂具有可与金属茂相媲美的聚合特性,而且还可以在诸如醚类、酮类和酯类等杂质存在的条件下运行。上述杂质通常是金属茂和 Ziegler-Natta 催化剂的毒物。研究者用这类催化剂正在生产线性高相对分子质量 PE 产品。但是,尚未聚合出高相对分子质量聚丙烯。

极性单体的这种掺合作用,在 PE 与性质不同的尼龙类聚合物的混合物中是有作用的。这也就有可能产生出新型的水溶性和生物降解的聚合物。这类催化剂可容纳杂质的性能可节省原材料投资费用。

〔摘译自 Chemical Week, 2000, 162(4):50〕

中国知网 <https://www.cnki.net>

### 一座用金属茂催化剂生产蜡的中试装置投用

德国 Frankfurt-Höchst 的 Clariant 公司一套新的金属茂制蜡中试装置已开始运转,其投资相当于 500 万德国马克(263 万美元)。可以预期,这项新工艺可以直接地获得技术上和投资成本方面优势。近来,对于合成蜡的需求已导致常规工艺的装置满负荷运行。

该中试装置是世界上采用金属茂催化剂生产蜡的第一套装置。随着蜡的化学结构的不同,金属茂催化剂能够调控蜡产品的热特性、硬度和透明度。

Frankfurt-Höchst 的这套装置在通向工业化规模的生产装置的进程中是一个关键阶段。因为,该中试装置包含了未来生产装置的所有单元设备。

〔摘译自 European Chemical News, 1999, 71(1886):40〕