

废料液中己内酰胺的回收研究

Study on the recovery of Caprolactam from Waste Solution

学科专业：化学工程

研 究 生：刘 静

指导教师：许春建 副研究员

天津大学化工学院

二零零七年六月

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

中文摘要

己内酰胺（CPL）是制造聚酰胺 6 纤维（尼龙 6）的重要原料。SNIA 甲苯法是生产 CPL 的一种较为先进的方法，但是过程中产生大量富含苯、甲苯、CPL 的有机废液，既污染环境又造成产品的流失，因此采用合适方法对 CPL 进行回收有着重要的现实意义。本研究通过萃取、真空精馏的方法对其进行回收精制。

化纤杂质种类多，论文首先针对萃取水相、萃余油相及精馏得到的 CPL 产品建立了气相色谱分析方法，色谱条件为：柱温 180℃、进样器 280℃、检测室 250℃。

通过 11 组单级萃取实验，考察了稀释比与萃取相比对萃取过程的影响，优选得到了该物系合适的萃取条件：水为萃取剂、萃取相比（剂料比）1: 1、温度 30℃。

分别在萃取温度 30℃与 45℃，稀释比 4: 1 与 2: 1 条件下测定了四组 CPL(稀释原料)－水－苯三元体系的液液平衡数据。用 Hand 公式对实验数据进行关联，结果较为满意。进行了多级逆流萃取实验，通过多级逆流萃取公式计算理论值，与实验值比较，验证了相平衡数据的可靠性，预测了多级逆流萃取的结果，可为实际过程开发提供基础数据。

将单级与多级萃取得到的己内酰胺水溶液浓缩后进行间歇真空精馏，在回流比 6、操作压力 1~1.5KPa(绝)条件下可得单段纯度达 97.8%的 CPL 产品。

关键词：己内酰胺 萃取 液液平衡 真空精馏 残液

ABSTRACT

Caprolactam is the most important raw material to polymerize Nylon6. SNIA method is an advanced technics. But lots of waste oil companied by the process, including C_6H_6 , C_7H_8 , CPL, have a negative effect on the environment and the product ratio. Therefore, recovery CPL form the waste solution with suitable method is the requirement for industrial production. Extraction and vacuum distillation to purify CPL were studied in this paper.

Optimized gas chromatography (GC) conditions suitable for the extraction phase, raffinate phase and CPL product were established: Column temperature $180^{\circ}C$, injection temperature $280^{\circ}C$ and detective temperature $250^{\circ}C$.

The influences of solvent ratio and dilution ratio on the extraction process were studied by the extraction experiments. Preferable extraction conditions was: water as extractant, solvent ratio 1:1 and extraction temperature $30^{\circ}C$.

In the paper, four groups of liquid-liquid equilibrium (LLE) data were measured in the CPL-water- C_6H_6 system at $30^{\circ}C$ and $45^{\circ}C$, dilution ratio 4:1 and 2:1. The LLE data were correlated by Hand equation to obtain a practical formula for the design of industrial continuous extraction process. Multi-stage countercurrent extractions were studied compared by the academic result.

The water phase from extraction and multi-stage extraction were concentrated and then refined in a vacuum distillation column. With the reflux ratio 6 and absolute pressure 1~1.5KPa, the one-pass purity of CPL was up to 97.8%.

KEY WORDS: Caprolactam, extraction, liquid-liquid equilibrium, vacuum distillation, waste solution

目 录

前言	1
第一章 文献综述	2
1.1 概述	2
1.1.1 己内酰胺生产工艺	2
1.1.2 新技术开发与应用前景	4
1.2 甲苯法 (SNIA) 工艺概述与杂质分析	6
1.2.1 SNIA 工艺介绍	6
1.2.2 己内酰胺精制	8
1.3 萃取回收与液液平衡	10
1.3.1 萃取剂及其选择	10
1.3.2 萃取方法	11
1.3.3 液液平衡概述	13
1.3.4 己内酰胺萃取平衡研究现状	14
1.4 真空蒸馏精制己内酰胺	15
1.4.1 热敏物料及其热稳定性	15
1.4.2 真空精馏	15
1.4.3 己内酰胺的热敏性分析	17
1.5 本论文工作	17
第二章 己内酰胺萃取实验	18
2.1 药品与条件	18
2.1.1 实验药品与设备	18
2.1.2 萃取条件的选择	19
2.2 实验方法	20
2.2.1 分析方法	20
2.2.2 实验步骤	23
2.3 实验结果与讨论	24
第三章 液液相平衡与多级逆流萃取	28
3.1 实验试剂与设备	28
3.2 液液相平衡实验	28
3.2.1 实验装置图	28

3.2.2 实验条件与过程·····	28
3.2.3 分配系数与选择性系数·····	29
3.3 实验结果与分析·····	30
3.4 液液平衡数据的关联·····	34
3.4.1 关联方法·····	34
3.4.2 平衡数据的关联·····	37
3.5 多级逆流萃取·····	40
3.5.1 二级逆流萃取实验·····	40
3.5.2 二级逆流萃取计算·····	42
3.5.3 多级逆流萃取的预测·····	44
3.6 本章小结·····	45
第四章 真空蒸馏精制己内酰胺·····	46
4.1 萃取液浓缩·····	46
4.1.1 实验装置与流程图·····	46
4.1.2 减压浓缩·····	47
4.2 真空精馏塔精制己内酰胺·····	47
4.2.1 实验流程图·····	47
4.2.2 塔设备的安装与洗涤·····	50
4.2.3 真空精馏操作·····	50
4.2.4 精馏结果讨论·····	51
第五章 结论·····	54
参考文献	
发表论文与科研情况说明	
致谢	

前 言

己内酰胺是一种重要的有机化工原料，主要用于制造聚己内酰胺纤维（俗称锦纶-6）；其次用于制造塑料、薄膜、涂料等；另外，它还可以合成多种衍生物，有着比较广阔的应用前景。

己内酰胺的生产源于欧洲，经过几十年的发展，其工业化生产技术不断提高，但以环己酮作为中间体的生产工艺仍是最主要的生产路线。1962年，意大利SNIA公司成功的开发了以甲苯为原料生产CPL的工艺路线，我国于1994年引进该项技术，在石家庄建成5万吨/年的生产装置。目前，己内酰胺在国内外需求旺盛，销售形势良好。但SNIA法生产过程中会产生含己内酰胺约为30%左右的废液，既污染环境，又损失了己内酰胺产品。

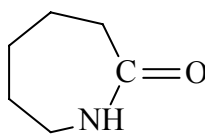
废液中己内酰胺含量较低，且杂质较多、状态复杂，目前尚缺乏有关该条件下废液和苯的液液平衡数据，给设计萃取塔并优化其操作带来很大困难。因此，测定液液相平衡数据并对其分析验证显得十分重要。己内酰胺属于热敏性物质，过热易发生聚合，生产中采用真空蒸馏以降低操作温度。

本课题的内容主要分四部分：筛选适合该体系的萃取条件，如温度、原料稀释比、萃取相比等；测定(CPL)稀释原料-水-苯三元体系的液液平衡数据，并对数据进行关联；进行多级逆流萃取模拟实验，与理论公式计算值对比；浓缩萃取液，间歇真空蒸馏精制己内酰胺。

第一章 文献综述

1.1 概述

己内酰胺，全称 ϵ -己内酰胺（CPL），英文 ϵ -caprolactam，分子式是 $C_6H_{11}NO$ ，



分子量113.16，结构式为。在室温下为白色片状晶体或结晶性粉末，熔点 69°C ，沸点 266.9°C ，易吸湿，具有特殊气味，极易溶于水及大多数有机溶剂，微溶于高级脂肪烃。己内酰胺是一种环酰胺，可以发生水解、氧化、卤化等反应，并在受热时易于聚合为高分子量线型高聚物，还可转化为生物营养所必需的氨基酸—L-赖氨酸。其相对密度(70%水溶液)，融体密度为 1020kg/m^3 ，单体结片密度 $600\text{--}700\text{kg/m}^3$ 。

己内酰胺是一种重要的有机化工原料，主要用于制造聚己内酰胺纤维（俗称锦纶-6）；其次用于制造塑料、薄膜、涂料等；另外它还可以生成多种衍生物，有着比较广阔的应用前景。己内酰胺的工业化生产在我国已有十几年的历史。目前，我国己内酰胺生产企业主要有中国石化巴陵石化公司、南化东方化工公司、石家庄化纤公司和巨化集团公司^[1]。

1.1.1 己内酰胺生产工艺

1899年，Cabriel加热 ϵ -氨基酸首次合成了CPL，1943年德国FANBEN公司建成了总生产能力为 3500t/a 的CPL装置，当时大都采用苯酚为原料生产环己酮，以拉西法生产羟胺硫酸盐的环己酮—羟胺工艺路线生产CPL。1960年BASF公司首次采用以苯为原料的环己烷氧化法工艺。1962年意大利SNIA Viscose公司开发了以甲苯为原料，经六氢苯甲酸硝化得CPL。1963年日本东丽公司开发了环己烷光亚硝化法的工艺路线。1971年荷兰DSM公司开发了HPO法生产技术。80年代以后，传统技术趋于稳定。90年代以后，CPL新工艺的开发取得进展，并逐步取代传统工艺^[2-3]。

目前, 生产CPL的起始原料主要是苯 / 环己烷(环己烷是由苯加氢制得的)^[4], 其次是苯酚和甲苯。三种原料所占生产能力的比例分别为 78.60%、19.90%、1.5%。

目前CPL生产技术主要有以下几种^[5-7]。

1. 传统拉西法

世界上约有95% 的CPL是通过源于拉西法的“酮-肟”工艺路线生产的。它们的共同特点是都经过环己酮和环己酮肟这两个中间产物: 环己酮与羟胺反应, 生成环己酮肟; 环己酮肟再在发烟硫酸作用下, 发生贝克曼重排反应, 生成CPL。该工艺在羟胺合成、肟化反应、重排反应三道工序都使用硫酸, 氨中和后产生大量的副产物硫酸铵, 而硫酸铵的经济价值较低。对传统拉西法的改进, 主要着眼于降低硫酸铵的副产量。

2. Allied异丙苯 / 苯酚工艺

该工艺主要特点是用异丙苯法生产的苯酚为原料。苯酚加氢生成环己酮, 环己酮与硫酸羟胺经肟化反应生成环己酮肟, 环己酮肟在发烟硫酸作用下经贝克曼重排反应生成CPL。硫酸羟胺是用硫磺、氨、二氧化碳和水经多步工艺生产的, 硫酸铵副产量仍然较高。

3. 巴斯夫一氧化氮还原工艺

该工艺的硫酸羟胺是控制氨氧化生成一氧化氮, 再在硫酸中用氢气还原而生成的, 硫酸铵副产量比传统拉西法少得多。

4. CAPROPOL工艺

该工艺在环己烷氧化制环己酮环节有一定特点, 使用了钨催化剂, 降低了氢氧化钠的消耗量和废碱液的生成。环己酮与硫酸羟胺经肟化反应生成环己酮肟, 环己酮肟在发烟硫酸作用下经贝克曼重排反应生成CPL。硫酸羟胺是用一氧化氮还原工艺生产的。

5. DSM/HPO工艺

该工艺的羟胺合成和环己酮肟化两个阶段都是在循环使用的磷酸缓冲液中完成的, 不产生硫酸铵。首先用磷酸缓冲液吸收氨氧化产生的二氧化氮气体, 然后用氢气还原磷酸缓冲液中的硝酸根离子, 生成羟胺; 富含羟胺的磷酸缓冲液再与环己酮逆流接触, 经肟化反应生成环己酮肟。该工艺的优势在于仅在环己酮肟重排反应阶段使用硫酸, 因而大大降低了硫酸铵副产量。该工艺设备复杂, 分离精制环节多, 工艺控制难度大, 催化剂较为昂贵。

6. 东丽光亚硝化工艺

在水银灯照射下, 环己烷与亚硝酰氯和氯化氢生成氯化氢肟, 再重排生成CPL。尽管有人认为这项工艺生产CPL的成本最低, 但迄今只有日本东丽公司采

用该工艺建有两套共190 kt / a的生产装置, 且多年来没有扩产的报道。

7. SNIA甲苯法工艺

该工艺用甲苯氧化生成苯甲酸, 苯甲酸加氢生成环己烷羧酸, 环己烷羧酸经中和、脱羧及重排生成CPL。该工艺硫酸铵副产量很高, 而且原子经济性不佳, 有较大的局限性, 在我国仅有石家庄化纤有限公司的一套原设计生产为50 kt / a的装置在运行。

上述各工艺的特点是以苯、苯酚或甲苯为起始原料, 而且要使用大量的硫酸。对于芳烃供应较为紧张、硫资源紧缺的地方来说, 目前有采用以丁二烯为起始原料的新工艺倾向, 该工艺于1996年由BASF和Du Pont共同开发, 其特点是原料易得、流程短、联产品价值高产品成本低、能源利用好、而且没有副产物硫酸铵所带来的麻烦。传统的生产工艺在一定的环境下仍具有竞争力, 而新工艺更具有诱惑力, 从而抑制了采用传统工艺建厂的计划。因此, 近几年来己内酰胺的生产能力不会增加, 这就意味着生产厂商有高利润可图, 也使得己内酰胺萃取回收显得非常必要。

1.1.2 新技术开发与应用前景

降低生产成本、采用绿色工艺, 减少环境污染一直是开发CPL生产新技术的重点。CPL新技术概括起来, 可分为丁二烯工艺路线和“酮一肟”工艺路线^[8-10]。

1. 丁二烯工艺路线的研究

近十几年来, 国际上一些大公司积极研究以非芳香族化合物为原料的工艺路线。DSM、杜邦合作推出了一项以丁二烯和一氧化碳为原料生产CPL的工艺, 巴斯夫公司也申请了类似的专利。巴斯夫公司和杜邦公司合作开发的丁二烯 / 甲烷工艺, 在德国建成了1 kt / a的丁二烯 / 甲烷工艺的工业实验装置。丁二烯路线生产CPL的工艺开始发布时, 曾宣称每吨CPL生产成本可降低300美元, 当时在业界引起了较大的反响。巴斯夫公司和杜邦公司曾于1995年计划在我国海南省以丁二烯 / 甲烷工艺建设一套联产150 kt / a CPL、150 kt / a己二胺的大型装置, 但该计划一再被推迟, 迄今没有实施。DSM公司也多次表示要在南京采用丁二烯路线扩大生产能力, 尚未付诸行动。

2. “酮一肟”工艺路线的研究^[11]

在拉西法技术基础发展起来的“酮一肟”工艺, 在过去三十年来一直比较稳定, 但最近有了重大的突破。环己酮肟化工艺、环己酮肟气相重排工艺、环己烷仿生催化氧化工艺进入了工业化试验阶段。

(1) 环己烷仿生催化氧化工艺

环己酮的生产, 一般是用空气氧化环己烷, 生成环己醇和环己酮, 再经分离、

环己醇脱氢和精制工序得到成品。环己酮装置目前普遍采用环己烷液相空气无催化氧化工艺，其不足之处是环己烷单程转化率低、醇酮选择性不高，导致物耗能耗较高，并产生大量废碱液。仿生催化氧化工艺保留了目前环己烷氧化工业生产中直接使用空气作为氧源的优点，降低了反应温度和压力，提高了单程转化率和总收率，减少了过程能和压力，提高了单程转化率和总收率，减少了过程能耗和废液排放量，氧化副产物由多种复杂组分变为以己二酸为主要组分，己二酸的回收利用可以提高经济效益。因此，环己烷仿生催化氧化制环己酮技术在物耗、能耗、环保等方面具有明显的优势。2003年，中石化股份公司在巴陵分公司环己酮装置上进行了环己烷仿生催化氧化工艺的工业试验，经评议，认为该工业试验运行安全可靠，技术指标先进，技术具有独创性，并编制了《12.4万吨/年环己烷仿生催化氧化制环己酮工艺包》，不久该技术将会在工业生产装置实施。

(2) 环己酮氨肟化工艺

该工艺将环己酮、氨、过氧化氢置于同一反应器中，一步合成环己酮肟。与其他工艺相比，具有流程短、环境友好、反应条件温和、设备投资低的优势。该工艺自20世纪60年代就受到关注，但直到最近，由于钛硅分子筛催化剂和过氧化氢生产技术的改进，才具备了工业化的经济可行性。中国石化股份公司和意大利Enichem公司近年来大力开展该工艺的研究，各自拥有相关专利和技术，并且都完成了中间试验，在2003年分别用于日本住友公司的60 kt/a装置和中国石化巴陵分公司的70 kt/a装置。

(3) 环己酮肟气相重排工艺

该工艺是在固体酸催化剂作用下，环己酮肟经气相重排成CPL，由于不使用硫酸和氨，也就不产生副产物硫酸铵，可以大幅度降低生产成本。国外多家公司对该工艺进行了研究，中国石化股份公司正在积极开展研究，重点是提高催化剂的转化率、选择性和寿命。日本住友化学公司采取流化床反应器，环己酮肟/甲醇/氮气在高温下通过分子筛，转化率为99.3%，CPL的产率为95.3%。

(4) 六氢苯甲酸一环己酮肟联产CPL组合工艺

“六氢苯甲酸一环己酮肟联产CPL组合工艺”是利用原SINA甲苯法CPL工艺，将原酰胺化反应液中SO₃催化环己酮肟重排，在新增负荷150%时，环己酮肟转化率达99.78%，CPL选择性达98.90%，六氢苯甲酸损失率仅为0.81%，产品质量、技术指标达到并优于原SINA甲苯法CPL工艺。

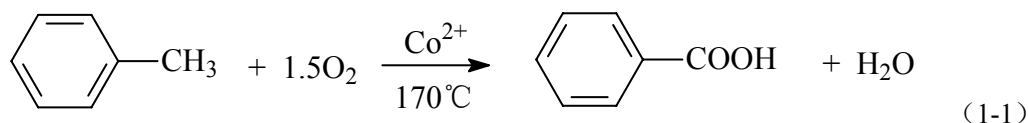
1.2 甲苯法 (SNIA) 工艺概述与杂质分析

1.2.1 SNIA工艺介绍^[12-15]

石家庄化纤有限责任公司 1995 年采用意大利 SNIA 生产工艺, 以甲苯为原料, 建设规模为 5 万吨/年, 1999 年一次投料试车成功。但存在着制约发展的技术问题, 如副产硫酸铵过高、酰胺化反应收率低、精制路线长、能耗大、产品质量不稳定等问题。甲苯法生产己内酰胺的精制过程比较复杂^[16]。将氨中和后的酰胺油用苯萃取出己内酰胺和部分有机物, 此过程可除去中和过程中产生的铵盐; 接着用水萃取苯中的己内酰胺, 除去溶于苯中的有机副产物, 得到 32% 左右的己内酰胺水溶液; 32% 的己内酰胺水溶液在非晶态镍催化剂作用下加氢除去己内酰胺中的不饱和副产物; 加氢后的己内酰胺水溶液进行三效蒸发、真空脱水等步骤得到产品。基本生产步骤如下^[17]:

1. 甲苯氧化

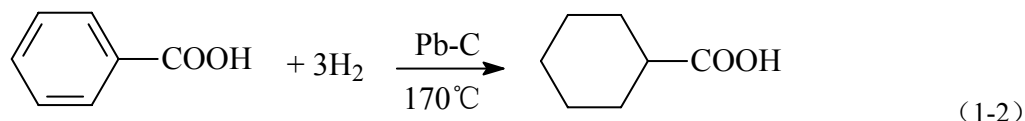
甲苯氧化生成苯甲酸是在钴催化剂存在下进行的, 它是一个强放热反应, 大部分反应热是通过换热气循环带走, 同时副产低压蒸汽。主反应如下:



将甲苯与催化剂醋酸钴、空气送入带搅拌的反应器中, 反应压力 $8\text{kg}/\text{cm}^2$, 反应温度 170°C , 停留时间 1 小时, 生成苯甲酸。该反应理论收率为 90%。氧化反应排出的尾气主要为甲苯、氮气以及少量的氧、二氧化碳和一氧化碳。

2. 苯甲酸加氢

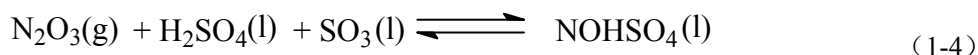
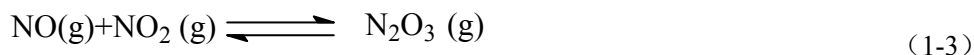
苯甲酸通过加氢反应使芳环饱和, 生成环己烷羧酸。反应式如下:



该反应是在压力 $16\text{kg}/\text{cm}^2$ 和温度 170°C 左右下进行的, 催化剂为负载在活性炭上的钯, 转化率和收率均可达 99% 以上。加氢过程副反应产生的 CO 对催化剂有毒化作用, 故操作中应控制气相中 CO 含量不超过 100ppm。

3. 亚硝基硫酸制备

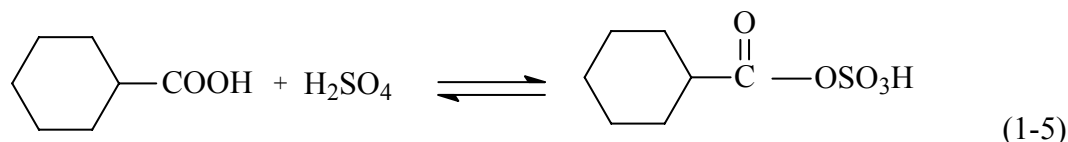
亚硝基硫酸的制备过程依照下列反应进行:



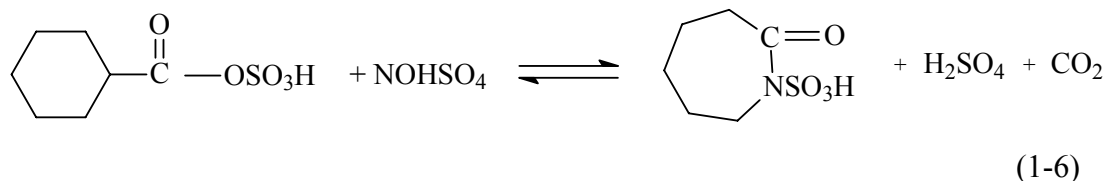
所制备的物质为混合物, 含有亚硝基硫酸、硫酸、 SO_3 。工业上亚硝基硫酸的组成为: NOHSO_4 70%–73%, SO_3 2%–5%, H_2SO_4 22%–28%。

4. 亚硝化反应

亚硝化反应是甲苯法合成己内酰胺的关键步骤。在进行亚硝化反应之前, 环己烷羧酸/正己烷溶液与发烟硫酸进行预混合。反应生成环己基羧酸硫酸酯(即所谓的“混合酸酐”)。反应式如下:



亚硝化反应是在发烟硫酸及正己烷存在的条件下, 环己基羧酸硫酸酯与亚硝基硫酸发生的反应, 在硫酸中生成 ϵ -己内酰胺硫酸盐、二氧化碳和硫酸。水解后可得产物己内酰胺硫酸溶液。其主反应是:



反应生成 CO_2 为气体, 伴随主反应发生的副反应生成少量的其它气体(CO 、 NO 、 SO_2 、 N_2)。反应产物进行低温水解, 水解的目的在于: (1)从己内酰胺硫酸盐制得己内酰胺, (2)形成能分离的两相系统即轻相和重相。轻相由正己烷和环己烷羧酸组成, 可以通过沉降槽分离; 重相为己内酰胺硫酸溶液, 由稀硫酸、己内酰胺和少量环己烷羧酸组成。含过量硫酸的己内酰胺溶液用氨水中和, 形成两层液层: 一层是饱和的硫酸铵水溶液, 另一层是浓己内酰胺水溶液。饱和硫酸铵溶液经结晶得到硫酸铵, 己内酰胺水溶液去后工序精制。

5. 硫铵结晶

己内酰胺硫酸溶液用泵打入硫铵结晶器中, 气化的氨连续喷入结晶器中, 使其中溶液PH值维持在3.8左右。设备内温度 50°C , 顶部抽真空45mmHg。中和反应热用于蒸发结晶器内的水, 使硫铵过饱和呈结晶状。连续地从结晶器底部抽取25%的晶体至增稠器, 部分返回结晶器作为晶种。增稠的结晶液经离心分离得到含水量为2%的硫铵, 再经 250°C 热风在转筒干燥器内干燥。

中和过程生成一种油状液体(含己内酰胺58%–60%)送入沉降槽, 使结晶液和己内酰胺分离, 母液返回结晶器, 己内酰胺溶液送去萃取。

1.2.2 己内酰胺精制

1. 己内酰胺的精制

从硫铵结晶器来的己内酰胺油状液体，用烧碱或氨水进行苛化，使副产物生成不溶于甲苯的盐，然后送入甲苯萃取塔。顶部与溶剂甲苯逆流接触，在塔底部得到弱酸性杂质送去焚烧。含约10%的己内酰胺及微量杂质的甲苯物料进入水萃取塔，己内酰胺被水从甲苯中萃取出来，其浓度为含己内酰胺30%。甲苯送去蒸馏，循环使用，其杂质送去焚烧。

在己内酰胺水溶液中加入高锰酸钾，加入量为每吨己内酰胺3kg。在过滤鼓上过滤。将反应生成的二氧化锰和有机物处理掉。己内酰胺水溶液真空蒸发脱水，然后在真空填料塔中依次脱除低沸物和高沸物后，加入烧碱，再送入成品精制填料塔，获得己内酰胺成品溶液^[18]。

目前全球CPL生产行业间竞争激烈，各企业致力于开发降低成本的生产技术。在SNIA法中，苯萃取己内酰胺和有机物，水对该有机相进行反萃取，残余的苯相中仍含有一定数量的己内酰胺，回收该废料液中的己内酰胺有一定的工业意义。表1-1列出了甲苯法工艺中产品的杂质情况。

表 1-1 甲苯法生产己内酰胺废料中杂质

Tab1-1 Impurities of the wasted solution produced by SNIA

序号	名称	保留时间	原料杂质含量
1	己内酰胺	30.76	25.03
2	2, 5-二甲基-1-甲氧苯基吡咯	49.99	10.59
3	环己烷甲酰胺	33.34	10.03
4	5-乙基二氢-2-呋喃酮	20.62	8.37
5	苯	4.97	7.03
6	乙烯基环己烷	28.05	6.69
7	3-（2-甲基丙基）-环己烯	27.95	4.69
8	环己烷庚酸	28.35	3.19
9	3-甲基己内酰胺	29.45	3.03
10	苯酚	26.61	1.87
11	环己酮	10.77	1.55
12	环戊烷	22.58	1.52
13	1-甲基己内酰胺	28.72	1.42
14	3-羟基-2-吡啶甲醇	36.94	1.36

15	1H-Purine-2,6-dione, 3,7-dihydro-3,7-dimethyl	47.65	0.97
16	5-氨基-3-甲基吡唑	48.57	0.85
17	水	5.84	0.83
18	3-甲基环戊酮	31.22	0.82
19	环己烷	3.89	0.74
20	5-甲基己内酰胺	31.69	0.73
21	5-甲基-六氢化己内酰胺	36.66	0.63
22	6-甲基-3-苯基-邻二氮杂 萘	41.55	0.56
23	联二环己烷-2-酮	26.02	0.51
24	二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮	18.38	0.49
25	环己烷甲醇	16.73	0.47
26	二氯辛酰胺	36.2	0.45
27	Piperidine,1,1-methylenebis	69.41	0.44
28	苯甲酰胺	43.6	0.43

2. 杂质对己内酰胺的影响^[19-21]

甲苯法生产的己内酰胺中杂质的成分经气相色谱鉴定有醇、酮、酸、酯、酰胺、脒等30多个色谱峰,甚至还有螺环化合物和苯二甲酸二丁酯的谱峰,其中还有众多的尚未能定性的未知成分。有人估计,己内酰胺商品中的杂质种类超过50种。许多学者各自用不同的方法分析了己内酰胺中的杂质。紫外光谱法测得其中有环己酮、苯胺、八氢吩嗪、邻二甲苯胺、苯基异脒等杂质。薄层色谱法测得其中有环己酮、环己胺、硝基环己胺、环己醇、苯胺、八氢吩嗪等。气相色谱定性出16种杂质,有几种是其他方法未能检出的,如: *n*-丁基乙酰胺、环己烯酮-2、6-2-甲基-2-吡啶酮。最有代表性的是用气-液色谱法对己内酰胺中杂质进行定量分析。

己内酰胺中杂质将影响其聚合速度,降低聚合物的粘度和相对分子质量。大多数研究者认为,这些杂质能参与聚合反应,与分子链中的酰胺基、羧基或胺基和羰基结合,封闭端基,终止链增长。这种作用与聚合过程中加入的链调节剂的作用类似。

能参与聚合的杂质是一些具有酸性或碱性的化合物,或者是经过某些化学反应能转化成这类物质的化合物。例如:胺类、酰胺类、羧酸及酯、苯酚、环己醇等。通过氧化,环己酮、环己醇可转化为己二酸,也将影响聚合。

带有能吸收可见光波的生色基团的杂质将影响聚合物的色度。这类杂质有：芳香族胺、杂环化合物、偶氮化合物、肟、硝基化合物等，硝基苯会使聚合物变成黑褐色。己内酰胺被氧化而产生的甲基己内酰胺、苯胺、八氢吩嗪、己二酰亚胺等能使己内酰胺聚合物染上不同的颜色。

总之，己内酰胺的各项质量指标都会影响聚合物的粘度、相对分子质量、相对分子质量分布、色泽等，从而影响最终产品的强度、色泽和使用寿命。

1.3 萃取回收与液液平衡

溶剂萃取分离法是通过物质由一个液相（通常为水相）转移到另一个基本不相混溶的液相（有机相）这一传质过程来实现物质的提取与分离的。被提取、分离的物质是有机化合物，成为有机萃取。

该技术在 20 世纪得到迅速发展，首次有重要意义的工业应用是 20 世纪初在石油工业中的芳烃抽提，随后又用于菜油的提取和青霉素的纯化等。第二次世界大战期间在原子能工业中成功地应用萃取法分离铀和放射性同位素，促进了溶剂萃取的研究和应用。60 年代以来，溶剂萃取用于大规模的工业生产，如石油化工中的润滑油精制、芳烃抽提和湿法冶金中稀土元素的分离等。随着萃取技术日益广泛的应用工业生产，溶液萃取理论研究也越来越引起人们的重视，每隔两到三年召开一次国际溶剂萃取化学会议，会议出版的论文集内容十分丰富，国内外已经出版了一些有关溶剂萃取的专著，如Morrison^[22]等著的《分析化学中的溶剂萃取》，关根达^[23]等著的《溶剂萃取化学》，徐光宪^[24]等著《萃取化学原理》。

对于残液中己内酰胺的回收，液液萃取是一种重要的方法。液液萃取包括萃取分离技术的类型与萃取剂两部分，从该残液中回收己内酰胺，首先应选择合适的萃取剂。

1.3.1 萃取剂及其选择

为实现物质的萃取分离首先要选择合适的萃取剂，萃取法应用的效果、经济效益在很大的程度上取决于萃取剂的性能^[25-26]。1980 年国际溶剂萃取会议曾指出，溶剂萃取研究中突出的两个方面是萃取剂和萃取设备。

萃取剂种类繁多，从实际应用方面考虑，应该满足下述一些要求^[27-28]：

1. 有较大的萃取容量，即单位浓度的萃取剂对某种被萃取物有较大的萃取能力。
2. 选择性好，即对欲分离的有关物质具有较大的分离数。
3. 易于反萃；不易发生乳化，不生成第三相。

4. 比重小、粘度低、表面张力较大（分相迅速的要求）；沸点高、挥发性小、闪点高（使用安全的要求）；在水中溶解度小（减少损失和环境保护方面的要求）。

5. 化学稳定性好、毒性小。能耐各种酸、碱及氧化剂和还原剂的作用。对于设备的腐蚀性小，具有一定的热稳定性。在原子能工业中还要求萃取剂有较高的抗辐射稳定性。

6. 容易制备、来源丰富、价格便宜，从而有利于工业应用。

1.3.2 萃取方法^[29]

用溶剂萃取法提取、分离物质，欲要获得良好的效果，一方面要选择适合的萃取体系，控制萃取条件，一方面要掌握萃取分离技术。

根据萃取操作方式不同，可分为单级萃取、错流萃取、逆流萃取、分馏萃取等多种形式。

1. 单级萃取

单级萃取是水相和有机相仅经过一次接触的萃取过程，它适用于分配比和分离系数较大的物质的萃取分离。但是当两种被分离的物质的分离系数不大时，采用单级萃取往往达不到要求。可使水相与有机相多次接触，即通过多级萃取来达到分离要求。

2. 错流萃取

错流萃取的操作方式如图 1-1 所示。图中每一个格子代表一个分液漏斗（或萃取器）。萃取时，将水相与有机相按一定的相比加入到一个分液漏斗中，经混合、澄清与分相后，分出有机相，而水相进入另一个分液漏斗，按相同的相比再加入一份新的有机相。然后再混合、澄清与分相，如此重复操作多次，直到萃余液达到要求为止。每次用新的有机相处理水相一次，称为一个萃取级。图 1-1 为三级错流萃取的操作示意图。图中 F 表示料液，S 表示萃取剂，E 表示萃取液，R 表示萃余液。

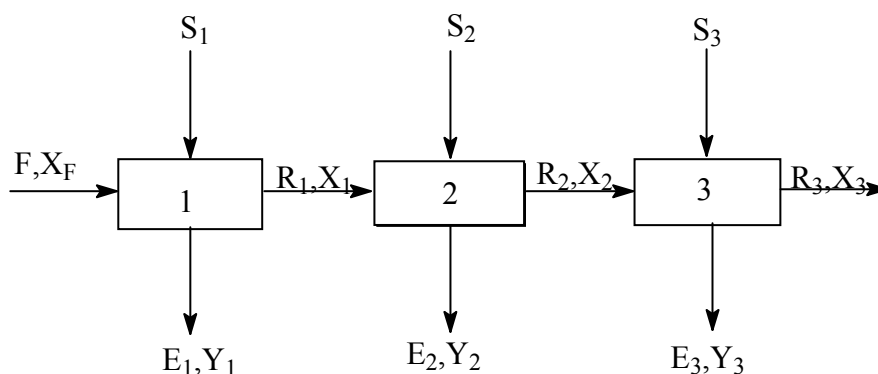


图 1-1 三级错流萃取流程示意图

Figure1-1 The flowsheet of three-stage cross-current extraction

错流萃取用于提纯分离系数较大的物质效果很好，一般经过 3 至 5 级即可获得纯度很高的物质。其缺点是：①从两种混合物中一般只能分离得到一种纯物质 ②每级都需要加入一份新的萃取剂，萃取剂用量大 ③若被提纯的物质纯度愈高，则其收率愈低。由于上述缺点，这种萃取方式在工业生产中应用不广，主要用于分析化学中。

3. 逆流萃取

错流萃取萃取剂用量大、得到多份萃取液、反萃取和萃取剂回收工作量大，若采用逆流萃取可克服这些缺点。

在逆流萃取中，有机相从第 1 级加入流向第 n 级，而水相从第 n 级加入流向第 1 级，即两相逆向流动，故成为逆流萃取。如图 1-2 为三级逆流萃取的操作示意图。

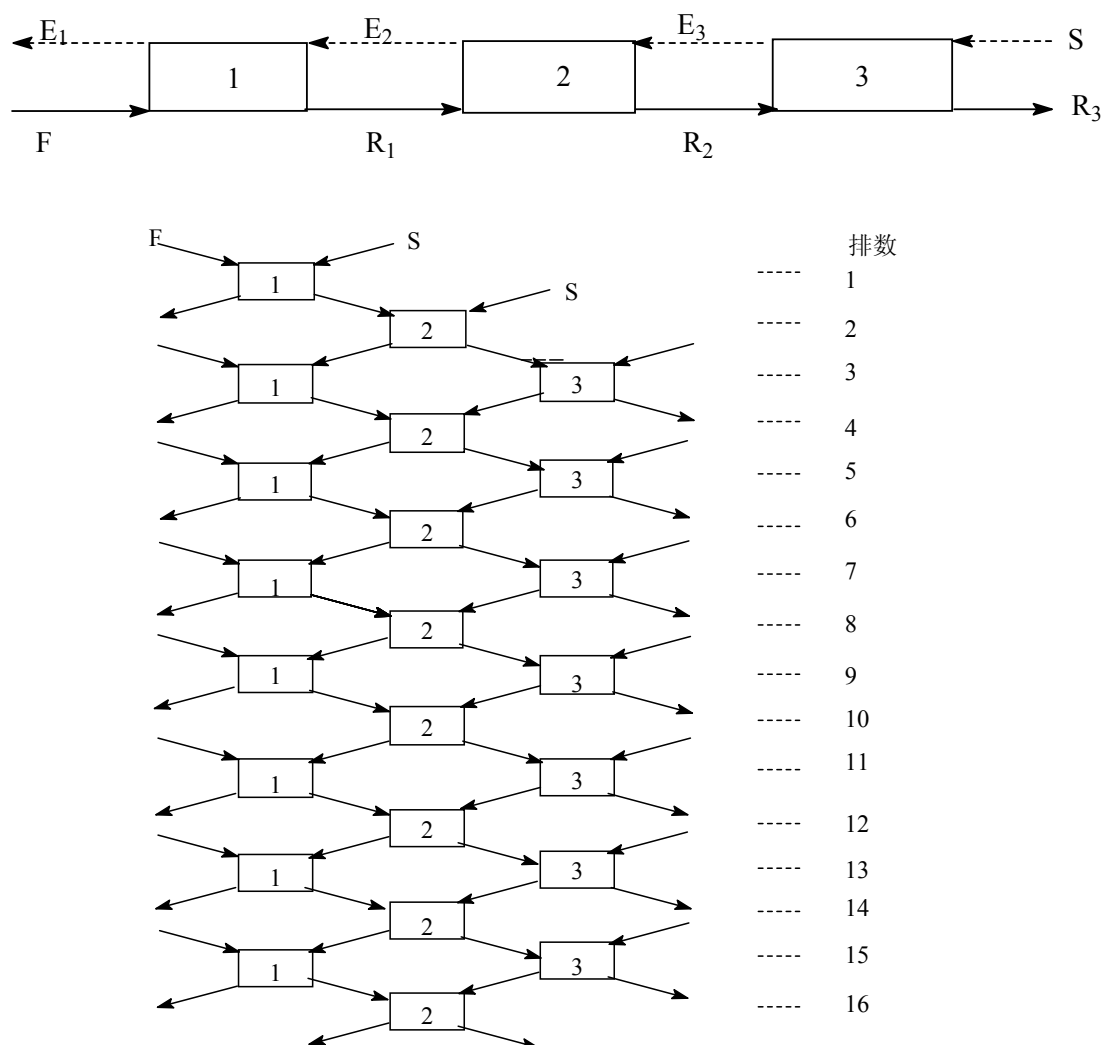


图 1-2 三级逆流萃取流程实验示意图

Figure1-2 The flowsheet of three-stage counter-current extraction process

这种萃取方式只需在第1级加入一份萃取剂,因而可减少萃取剂用量,最终也只得到一份负载有机相,因此反萃取的工作量也小些。

一般来说,逆流萃取的级数越多,达到稳定状态所需的排数越多(首尾两只分液漏斗各排出一份萃取液和一份萃余液为一排)。试验的经验表明,达到稳定状态所需的排数一般为萃取级数的两倍左右。

4. 分馏萃取

采用逆流萃取可减少有机试剂的用量,并可获得纯度高的难萃组分产品,但由于也有一定数量的难萃组分被萃入到有机试剂中,因此从萃取液中得不到纯度高的易萃组分产品。同时易萃组分的收率一般也不高。为解决这些问题,可在逆流萃取流程中增加洗涤段,即把经过多级逆流萃取后排出的萃取液,用某种洗涤液经多级洗涤把萃入到有机试剂中的难萃组分洗涤下来(相当于反萃取),从而使出口的有机相中易萃组分的纯度大大提高。这种萃取方式称为分馏萃取。

1.3.3 液液平衡概述

当前以相平衡为基础的过程设计的理论和实践不断地发生着变化,绝大多数的工业过程是在近平衡条件下进行设计和运行的,因此知道在平衡时将会发生什么情况是很重要的,它对工业过程的设计有着指导意义,而相平衡问题的精确解或唯一解却经常不能得到,很少有任何一个特定的方法是最优越的,因此对多个现有模型进行比较是很有必要的。

LLE数据的积累量远较VLE要少。许多工业组织也在建立数据库,如英国的物理性质数据服务库(PPDS)就含有LLE数据。在LLE数据库中,用UNIQUAC和NRTL方程等来关联。该库的LLE数据,还用实验测定的LLE数据来拟合,以便推算LLE数据所需要的UNIFAC基团参数。有关的LLE数据也列入了丛书《液液平衡数据汇集》。液体通常只能有限地相互溶解,这是一种非理想的现象。液液互溶度的测定方法大部分概念简单,主要有两类^[30]:

第一,用向一个已知组成的溶液中逐渐加入已知量的一种物质直到开始浑浊为止的方法,或用一些其他测量饱和度的方法求得溶解度极限;第二,开始充分搅动一个已知总组成的混合物,然后将各相分离,取样并进行分析,取其合理的平均值,以得到平衡组成。

具体来说,主要有下面三种方法:

1. 浊点法

浊点法是属于第一类的方法,具体来讲的过程是称取组分1放入浊点釜,在恒温搅拌下用微量进料器滴加组分2,直至液相由清变混,用减量法确定组分2的滴加量。稳定一定时间之后,再用组分1返滴,使液相变清,取变混变清时两溶度

的平均值为一次测定值。浊点法只能测定二元系液液平衡。这种方法测定简单,不需要用其他方法分析组成,可较准确地测定溶解度稍大系统的互溶度数据。但是该种测定方法不易测定溶解度较小的系统。

2. 变温法

变温法是在定组成的情况下迅速升温(或降温),粗略判断出浊点温度,然后在浊点附近缓慢升温(或降温),以确定该温度下的溶解情况。变温法比较灵敏,不需其他方法分析组成,对于溶解度不太小、随温度变化也不很小的系统测定可靠。对于有毒、易挥发、溶解度随温度变化较小的系统不适用。但该方法测定有乳化现象的系统较为可靠。

3. 平衡法

平衡法是属于第二类的方法,充分搅动一个已知总组成的混合物并恒温静置促使各相达到平衡,然后将各相分离,取样并进行分析,取其合理的平均值,以得到平衡组成。该测定方法操作简单、测定快速,可同时测定两相的液液平衡数据,适用性较广,对溶解度小的系统也能准确测定。但这种测定方法需要其他的分析手段来确定互溶度,且不能测定容易乳化的系统。

1.3.4 己内酰胺萃取平衡研究现状

目前对于己内酰胺萃取回收的研究工作主要侧重于萃取剂的选择与优化、多元体系液液平衡数据的测定等方面。

Kuipers等^[31]使用良性混合溶剂庚烷/庚醇替代苯、甲苯等传统溶剂对己内酰胺进行萃取,效果良好;Mathijs等^[32]也使用该溶剂降低了生产中杂质的含量。

蔡锐、管国锋^[33]以磷酸三丁酯(TBP)作为络合剂,三氯乙烯为稀释剂,研究了相比、络合剂浓度、溶液pH值等条件的改变对络合萃取处理己内酰胺废水效果的影响,结果表明:在相比为1:3(水相体积:有机相体积)、络合剂质量分数为30%、pH=5的条件下用络合萃取法^[34-35]处理己内酰胺废水的效果较好。

目前有关己内酰胺液液平衡的基础数据不多。Morchevskii和Sabinin^[36-37]测定了20℃下己内酰胺-水-苯体系的液液平衡数据,且水相中己内酰胺含量较大,若直接用于面向废水处理的萃取塔设计,将带来较大的误差。

Mathijs^[38]等测定了20℃、40℃、60℃下水-己内酰胺-硫酸铵-苯+甲苯体系的液液平衡数据,并进行了热力学关联。

Wijtkamp^[39]等通过测定己内酰胺-水-有机相与体系中盐浓度的关系,论述了盐浓度的高低对液液平衡的影响。

姜文选、车五一等^[40]在从废水中萃取回收己内酰胺的过程中,测定了4套己内酰胺-水-硫酸铵-苯体系的液液平衡数据(水相己内酰胺质量分数小于

13%)。实验结果表明,用苯从废水中萃取回收己内酰胺时, pH 在2~5.7 范围内, pH 值升高对回收有利。同时提出了一个简单的关联式并成功地关联上述平衡数据,已用于萃取塔的设计计算。

刘建青^[41]、谢方友^[42]测定了7套与己内酰胺残液回收有关的液液平衡数据: 20℃、30℃、40℃下己内酰胺一水一苯体系; 20℃、30℃下己内酰胺一水一硫酸铵一苯体系; pH=2、4下己内酰胺一水一硫酸铵一硫酸一苯体系。测定结果表明,在20~40℃范围内,温度升高对己内酰胺萃取回收有利;在pH=2~6范围内, pH升高对己内酰胺萃取回收有利;在己内酰胺水溶液中加入硫酸铵,对己内酰胺萃取回收有利。

1.4 真空蒸馏精制己内酰胺

1.4.1 热敏物料及其热稳定性^[43-44]

热敏物料是指在较高温度下受热易发生分解、氧化、裂解、聚合等化学反应的物质。许多的高沸点有机物单体和中间体、精细化工产品、医药、香料等都具有热敏性,如塑料和合成纤维工业中的一些不饱和单体和中间体。为了解决精馏分离提纯热敏物料过程中存在的问题,前人已做了许多研究。影响热敏物料稳定性的两个主要因素是受热温度和受热时间。在精馏分离时,液相物料的停留时间要比气相物料长得多,尤其是在塔釜这一温度最高区。因此在研究热敏物料的受热状况时,主要考虑液相物料在塔釜内的受热状况及其变质反应。

1.4.2 真空精馏

高沸点热敏性物质本身的热不稳定性给分离提纯带来了障碍,应根据热敏性物质的具体性质及其生产工艺采用相应的分离工艺和分离设备。减压精馏成为最常用的热敏性物料蒸馏技术,真空度较高时也称为真空精馏。

1. 分离工艺

在进行热敏物料的精馏分离提纯时,分离工艺的选择应综合考虑热敏物料的物理化学性质及设备的处理能力等因素。

(1) 汽化与冷凝相结合的卧式真空精馏

在普通减压精馏中,因受到压降的限制,采用汽化和冷凝相结合的卧式真空精馏双塔串联提纯热敏物料。如工业提纯维生素E(V_E)时,由于在 V_E 粗产品中除 V_E 外,还含有少量的低沸物和高沸物,因此采用双塔卧式串连进行连续精馏。物料从上塔中间进入,上塔顶端采出低沸物,下塔顶端采出 V_E 产品,下塔釜端

回收高沸物。克服了间歇精馏塔釜容量大、生产批量小、不稳定等缺点。

(2) 选用正立塔或倒立塔流程

对于常规间歇精馏，釜容量大，物料的蒸煮时间长，导致物料的受热破坏量大。为缩短热敏组分的受热时间，根据原料组成的特点，应选择不同的塔型。倒立塔，其塔身类似于连续精馏塔的提馏段，而塔釜一般为存料较少的降膜釜，贮料罐在塔顶，产品自塔底馏出。如果热敏组分在原料液中为高沸点物质，则采用倒立塔，塔顶贮料，塔釜首先馏出重组份，可大幅度地缩短热敏组分的受热时间。如果热敏组分为低沸点物质，则采用正立塔，先从塔顶馏出轻组分产品。两种塔均采用循环釜式间歇精馏，可最大限度地降低热敏物料的受热时间。

(3) 惰气真空精馏

在高真空下，通入惰性气体降低热敏物料的塔釜分压以降低其平衡温度，从而可在较低的温度下分离热敏组分，且惰性气体氮的存在可防止热敏组分的氧化变质。

(4) 分子蒸馏

分子蒸馏的特点是高真空度，液相表面的气体密度减少，使得分子运动的平均自由程大于蒸发表面与冷凝器壁间距离，物料温度降至足够低，氧化和热分解的影响也减少。

2. 分离设备

(1) 分子蒸馏器，适合于分离极不稳定的热敏物料，但其投资较大、操作费用高、能耗大。

(2) 板式塔和填料塔

板式塔较长的发展历史，通过不断改造，采用各种低压降塔板，使釜温降至许可温度。这些改进曾使板式塔得到广泛应用，但板式塔无论如何改造，总是由于塔板持液量大和压力降高而造成温度高、停留时间过长，从而使得物料热解或聚合现象严重，目前已很少使用。而填料塔由于结构简单、压降小等特点，特别是近代新型填料的研究和开发，填料塔的“放大效应”得到了很大改善，使得填料塔在热敏物料分离中的优势日益明显，在工业生产中已得到广泛应用。

填料塔结构简单，传质表面大，特别是由于近几年来新型填料的研究和开发，大大降低了流体阻力，使得填料塔在热敏物料的蒸馏中的优势越来越明显，在工业生产中应用日益广泛。降低填料层的压降和减小料液在塔釜中的停留时间是填料塔的关键所在。为了减小料液在塔釜中的停留时间，一般采用具有特殊结构的塔型或再沸器，如循环釜式间歇精馏塔、半连续真空精馏塔、冷存料复合式真空分批精馏塔等。

(3) 膜式塔

膜式塔压降小,塔温度变化小,采用降膜塔可大大降低热敏物料的停留时间,湿壁塔是一种降膜塔。此外,还有非绝热薄层精馏塔和细流膜塔等都是用于热敏物料真空精馏的塔设备,但由于膜式塔分离效率较低,限制了它在热敏物料分离方面的广泛应用。

(4) 脉冲塔

萃取己内酰胺的过程中,为了提高萃取设备的传质效率,通常需要补给能量,如搅拌、脉冲、振动等,这些手段可以使液滴得到良好的分散。

1.4.3 己内酰胺的热敏性分析

己内酰胺在微量水存在被加热时,易水解生成氨基己酸,并进而会引起己内酰胺聚合。当加热到 130-140℃时己内酰胺便开始聚合。随温度升高,聚合反应速度加快,温度每提高 20℃,反应速度加快一倍。在有空气存在的情况下加热己内酰胺,己内酰胺还会因氧化而变黄。

故在己内酰胺的精制过程中采用真空法,尽量保证其性质稳定。

1.5 本论文工作

本论文工作主要包括如下几个方面:

1. 针对萃取水相、萃余油相及精馏得到的己内酰胺产品建立气相色谱分析方法。
2. 进行单级萃取实验确定萃取过程合适的工艺条件,如萃取相比、稀释比等。
3. 进行液液相平衡实验研究,测定萃取分配系数;进行多级逆流萃取串级模拟实验,依照平均萃取分配系数计算多级逆流萃取收率,将实验值与理论值作比较。
4. 萃取水相浓缩后通过真空蒸馏制取己内酰胺,确定合适的精馏条件。

第二章 己内酰胺萃取实验

2.1 药品与条件

2.1.1 实验药品与设备

实验药品：废料（石化纤）、己内酰胺产品（石化纤）、去离子水、环己烷、二甲基亚砷、二苯甲酮、苯、乙醇等，具体见表 2-1 所示：

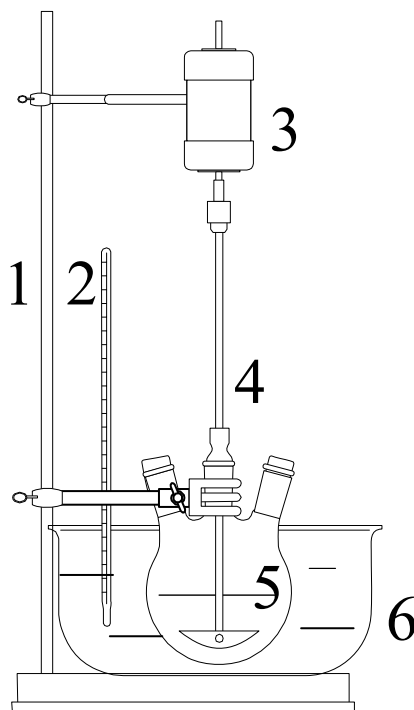
表 2-1 萃取实验药品

Table2-1 Experimental materials for extractive process				
药品名称	分子式	分子量	物性	来源
环己烷 (cyclohexeme)	C_6H_{12}	84.16	无色液体,特殊气味; $t_b > 5^\circ C$ 能与乙醇、甲 醇、苯、乙醚和丙酮 等混溶,不溶于水	天津大学科威 公司
二甲基亚砷 (Dimethylsulfoxide)	$(CH_3)_2SO$	78.14	无色粘稠液体、有吸 湿性;凝固点 $18-20^\circ C$	天津市光复精 细化工研究所
苯(Benzen)	C_6H_6	78.11	无色透明液体,不溶 于水,能与乙醇、乙 醚、丙酮互溶	天津大学科威 公司
乙醇(Ethanol)	C_2H_5OH	46	无色透明液体,与水 互溶	天津市江天化 工技术有限公 司
二苯甲酮(Diphenyl Ketone)	$C_6H_5COC_6H_5$	182.22	白色有光泽菱形结 晶,玫瑰香味;溶于 乙醇、乙醚等,不溶 于水,能升华	天津市博迪化 工有限公司

实验设备：

1. 超级恒温水浴：LB801 型，辽阳市恒温仪器厂；最高温度 $95^\circ C$ ，电压 220v，周率 50Hz，功率 1.9kw。
2. JJ-1 精密增力电动搅拌器（共五档，选一档）。

3. 普通电热套(DRT-4型):北京中兴伟业仪器有限公司;电压220v,规格1000ml,功率500w,最高使用温度380℃。
4. 萃取平衡釜:三口烧瓶+电动搅拌器。见图2-1。



1-铁架台 2-温度计 3-电动搅拌 4-搅拌桨 5-平衡釜 6-恒温槽

图 2-1 萃取平衡装置

Figure2-1 Experimental equipment for extraction equilibrium

2.1.2 萃取条件的选择

萃取过程要选择合适的萃取剂、原料稀释比、萃取温度、剂料比等。

由于己内酰胺的合成步骤较多,产生的废料中除了己内酰胺外还含有较多杂质,故需要经过一系列的精制步骤才能回收其中的CPL。SNIA甲苯法中用苯萃取反应后的液体,接着通过水对该苯相反萃取,得到30%左右的己内酰胺溶液,但残余油相中仍含有一定量的己内酰胺,该油相为本实验要处理的物料^[45]。

本实验废料液来自石化纤,其中主要含有苯、甲苯、己内酰胺、各种有机杂质。己内酰胺单体在水中无固定溶解度^[46-47],可以和水以任意比例互溶,其聚合物与其它有机物在水中的溶解度很低,故选用水为萃取剂回收己内酰胺^[48]。

由化纤厂直接得到的废液为深褐色粘稠液体,由表1-1我们可以看出其中芳香族化合物杂质含量较多,为了与水相得到更好的分层效果,需对原料进行稀释,本实验使用废液中含量较多的苯为稀释剂,并在之后的实验中优选出较合适的稀释比例。

一般萃取温度不宜在高温下进行,而温度过低又会使液体粘度过大,界面张力增大,扩散系数减小。因而,萃取操作温度应作适当选择。姜文选^[40]、谢方友^[42]等在从己内酰胺的废水中回收己内酰胺的实验中,测定了不同温度下己内酰胺—水—硫酸铵—苯四元体系的液液平衡数据,结果均显示,萃取回收己内酰胺时宜维持 30℃ 左右操作。故在本萃取实验中采用 30℃ 为萃取温度。

剂料比 ($V_{\text{水}}:V_{\text{油}}$) 对萃取效果的影响较大,相关文献中并未就此问题做过深入研究,本实验将对不同剂料比进行实验分析。

2.2 实验方法

2.2.1 分析方法

采用气相色谱分析,内标法定量^[49-50]。

(1) 色谱条件

采用 SP3420 气相色谱仪:毛细管柱,柱长 60m,固定相为 HP INNOWAX;载气为氮气,流速 30ml/min,氢气 30ml/min,空气 300ml/min;氢火焰检测器,无分流比;柱温 180℃,气化室 280℃,检测器 250℃;每次进样量 0.2μl^[51]。

(2) 校正因子的测量^[52]

当试样中所有组分不能全部出峰,或者试样中各组分含量悬殊,或仅需要测定其中某个或某几个组分时,可采用内标法。其作法是准确称取一定量试样,加入一定量的选定的标准物(称为内标物),根据内标物和试样的质量以及色谱图上相应的峰面积,计算待测组分的含量。内标物应该是试样中不存在的纯物质,加入的量应接近待测组分的量。内标物的色谱峰应位于待测组分色谱峰附近或几个待测组分色谱峰的中间。

待测组分含量可计算如下:

设称取的试样质量为 W , 加入的内标物质量为 w_s , 待测物和内标物的峰面积分别为 A_i 、 A_s , 质量校正因子分别为 f'_i, f'_s 。

$$\text{由于 } \frac{m_i}{m_s} = \frac{f'_i A_i}{f'_s A_s}$$

$$\text{故 } \%c_i = \frac{m_s \frac{f'_i A_i}{f'_s A_s}}{W} \times 100\% \quad (2-1)$$

内标法中常以内标物为基准,即 $f'_s=1.0$, 则

$$\%ci = \frac{m_s \cdot f'_i \cdot A_i}{W \cdot A_s} \times 100\% \quad (2-2)$$

内标法的优点是定量准确，进样量和操作条件不要求严格控制，试样中含有不出峰的组分时亦能应用，但每次分析都要称取试样和内标物的质量，所需步骤较多。

在用水对稀释后原料进行萃取过程中，上层有机相主要含有苯与己内酰胺，以环己烷为内标物；下层水相主要含有水与己内酰胺，采用乙醇、二甲基亚砷为内标物；鉴于工厂分析产品时用到二苯甲酮为内标物，故在本实验中测量 CPL 产品同样用二苯甲酮。

在所设定的分析条件下得到水相与有机相的气相色谱分析图 2-2、2-3：

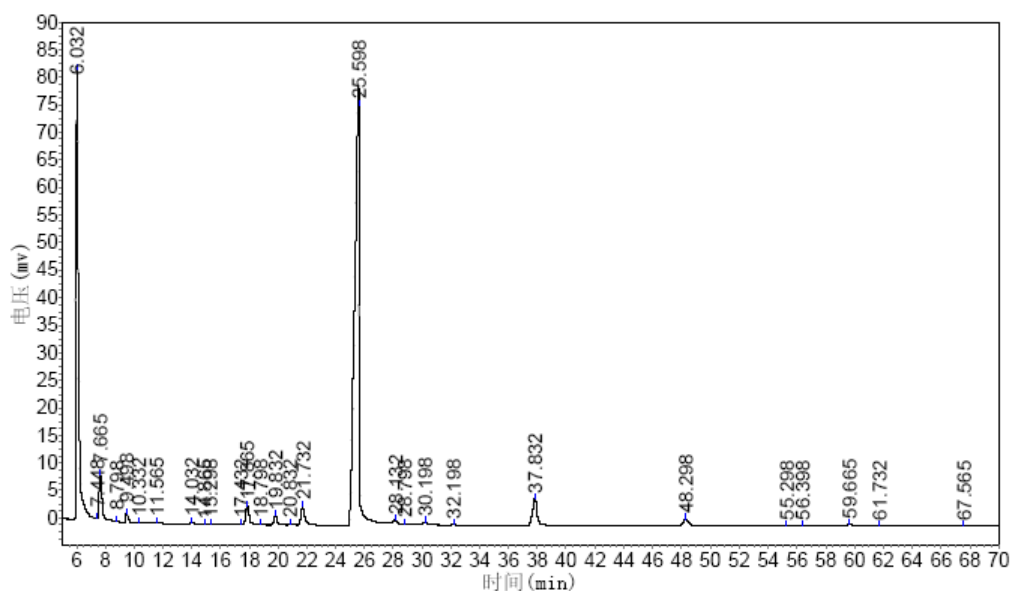
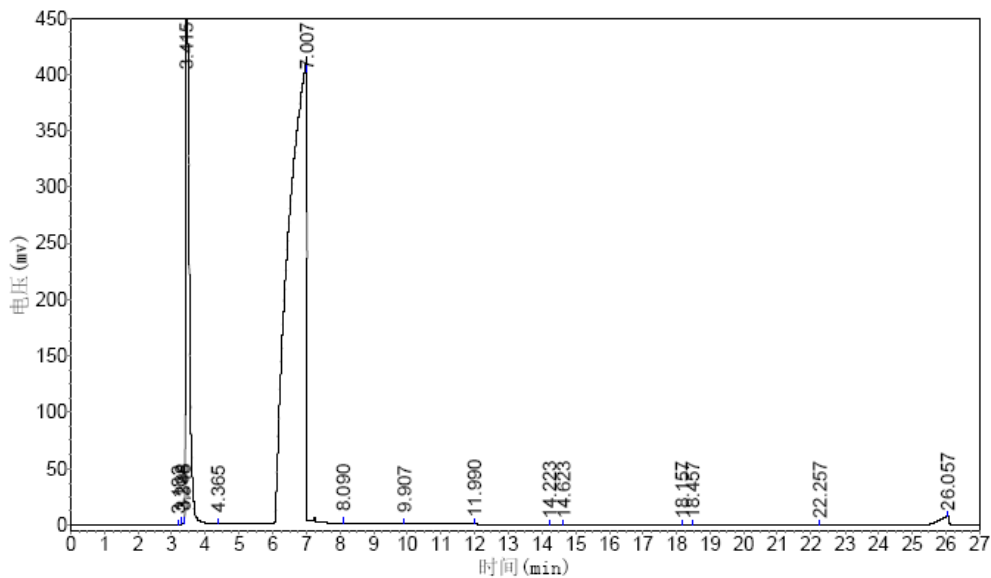


图 2-2 水相气相色谱分析图

Figure2-2 GC analysis figure of the water phase

在图 2-2 中，己内酰胺 28.082min 出峰，内标物二甲基亚砷(DMSO)6.173min 出峰，峰型较好。最初选择乙醇为内标物，但是考虑到乙醇较容易挥发，内标物质量的损失对实验结果有很大影响，故换为 DMSO。在己内酰胺前出峰的物质为轻杂质，后出峰的为重杂质，由于重杂质的存在，所以尽量保证水相每次出峰时间达到 70min，以免对下次实验结果造成影响。



图

2-3 有机相气相色谱分析图

Figure2-3 GC analysis figure of the oil phase

图 2-4 为萃余相出峰图，己内酰胺 26.057min，内标物环己烷 3.222min，稀释剂苯 3.415min，7.007min 出峰物质为配制样品时用于稀释萃余相的 DMSO。不溶于水的杂质都保留在此相中，故该油相中杂质比水相多，尤其重组分杂质较多，必须保证每次的出峰时间达到 90min。

在此条件下测定 CPL—乙醇、CPL—二甲基亚砷、CPL—环己烷、环己烷—苯、CPL—二苯甲酮五组校正因子，如表 2-2 所示：

表 2-2 组分相对校正因子

Table2-2 Data of relative correction factors

组分 1	组分 2	f_{12}
苯 (benzene)	环己烷	0.94
己内酰胺(Caprolactam)	环己烷	1.81
己内酰胺(Caprolactam)	乙醇	0.884
己内酰胺(Caprolactam)	二甲基亚砷	0.6244
己内酰胺(Caprolactam)	二苯甲酮	1.694

(3)原料组成分析：

原料色谱分析见图 2-4：

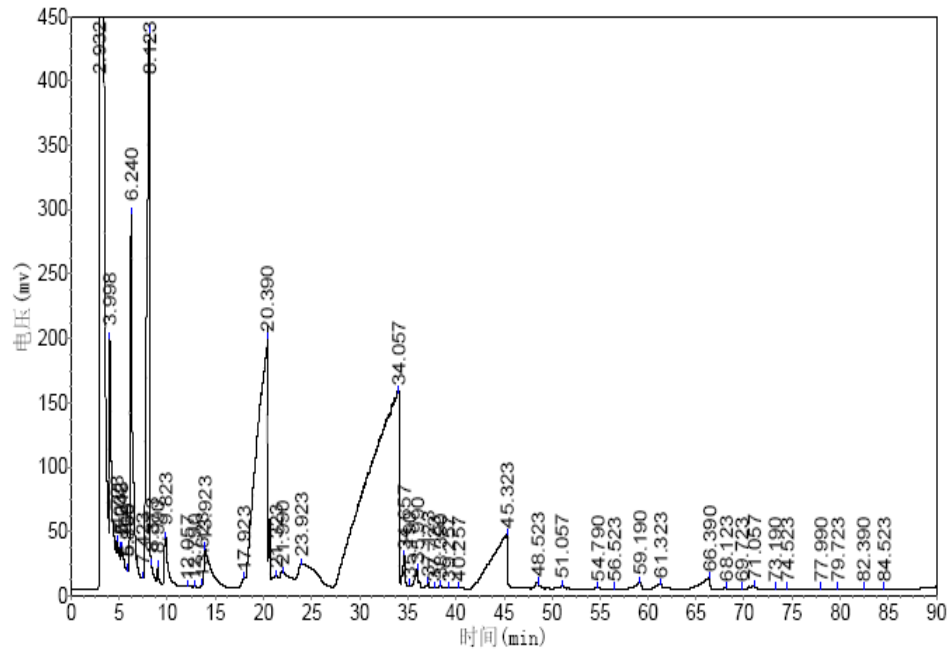


图 2-4 原料气相色谱分析图

Figure2-4 GC analysis of the raw material

图 2-4 中 30min 左右出峰的物质为实验的目标物质—己内酰胺，从色谱图中看到 CPL 占原料的比例不能忽略，将其回收必然会提高产率、增加效益。原料组成结果见表 2-3 所示，

表 2-3 原料分析结果

Table2-3 The analysis of the raw material

	苯	CPL	杂质	精馏难分离杂质
组成(wt%)	26.7	25.0	48.3	15.04

分析结果表明，原料中己内酰胺质量分率约为 25%，主要杂质为苯，故原料稀释剂选用苯不会增加杂质，同时会使得分层清晰，用水萃取的目的就在于除去大量的苯及有机物；对于萃取过程中不能除去的杂质，考虑能否在精馏过程中除去。

2.2.2 实验步骤

分组实验步骤：

- 1. 调整平衡水浴温度，使之稳定在 30℃；
- 2. 安装平衡釜及搅拌装置；
- 3. 按照不同的稀释比、剂料比加料；搅拌 1h 后静置 1h；
- 4. 对萃取相、萃余相分别取样，加入内标物配制样品以待分析。

该过程中水相采用乙醇为内标物，有机相采用环己烷为内标物。

具体条件如表 2-4:

表 2-4 分组实验条件

Table2-4 Conditions of each experiment

实验 号	稀释比 ($V_{\text{原料}}/V_{\text{苯}}$)	萃取相比 ($V_{\text{水}}/V_{\text{油}}$)	分相后	
			水相体积	有机相体积
1	40/10	25/50	28	40
2	40/10	50/50	55	45
3	40/10	75/50	78	42
4	40/20	30/60	35	55
5	40/20	60/60	68	52
6	40/20	90/60	100	50
7	1000/500	1480/1480	1700	1255
8	2000/1000	2960/2960	3120	2530
9	40/30	35/70	39	65
10	40/30	70/70	78	62
11	40/30	105/70	115	60

从表 2-4 中可以看到，两相静置分层后体积发生变化：由于废料液中更多的己内酰胺被萃到水中，故水相体积均增大，约增加原来的 10%—15%；水量过少萃取效果较差，但并非水量越大体积增加越多，因为所加原料量有限，同时水量过多会很大程度的稀释水相中的 CPL，给后续的真空蒸馏精制增加能耗，选择萃取相比 1: 1 较为合适；油相因损失 CPL 分相后体积减小。

表中还出现了水相与油相体积之和少于萃取前的情况，如 1、7、8 号等，这是由于萃取容器中会有液体挂壁残留等因素，造成损失，容器越大可能损失越多，如 8 号在分两次萃取的条件下完成，损失最多。在 7、8 号大体积实验中，量筒过大而恒温槽空间有限，故静置分层是在室温下完成的，两相中的 CPL 含量与其它单级萃取的结果可能会有所不同。

2.3 实验结果与讨论

现将 11 组实验数据列表如下，E 代表萃取水相，R 代表萃余油相，按式(2-2)分别计算两相中 CPL 的质量分率，分别用 y_{CPL} 和 x_{CPL} 表示，内标物分别为乙醇、环己烷。结果见表 2-5、2-6:

表 2-5 分组实验结果(E)

Table2-5 The results of the experiments(E)

实验号	水相内标物（乙醇）		水相 质量/g	CPL	
	质量/g	面积含量 /%		面积含量/%	Y _{CPL} wt%
1	0.0349	22.4217	0.4974	57.2356	0.1583
2	0.0395	33.6809	0.4976	46.9627	0.09784
3	0.0332	32.7072	0.5022	44.3293	0.07920
4	0.0381	33.0805	0.5066	48.4762	0.09742
5	0.0366	33.4218	0.4994	45.6734	0.08853
6	0.034	39.9929	0.5002	42.0169	0.06312
7	0.0332	32.8869	0.4972	45.0358	0.08083
8	0.0355	29.155	0.5059	50.2122	0.1068
9	0.03	26.9305	0.5032	58.0305	0.1135
10	0.0386	35.213	0.4965	43.821	0.0855
11	0.0327	37.0983	0.4995	47.157	0.07356

表 2-6 分组实验结果(R)

Table2-6 The results of the experiments(R)

实验号	有机相内标物 (环己烷)		有机相 质量/g	CPL	
	质量/g	面积含量 /%		面积含量/%	X _{CPL} wt%
1	0.0355	1.3166	0.4572	1.4186	0.1514
2	0.0322	1.5579	0.4674	0.9768	0.07818
3	0.0351	1.3843	0.4514	0.7498	0.07623
4	0.0328	1.9754	0.457	1.3621	0.08957
5	0.0315	1.8188	0.4761	0.8367	0.05509
6	0.0318	2.9986	0.1652	0.652	0.07575
7	0.0331	1.9099	0.4883	0.86	0.05524
8	0.0315	1.7113	0.4712	0.8991	0.06357
9	0.0287	1.1262	0.4655	1.0553	0.1045
10	0.0329	1.5018	0.4595	0.7906	0.06822
11	0.0303	1.2546	0.4561	0.6846	0.06561

从表 2-5、2-6 可以得到:

单级萃取后,除个别实验外,水相与油相中己内酰胺质量分率在 10% 以下, y_{CPL} 略大于 x_{CPL} , 因原料体系中杂质较多,故分配系数与文献中纯 CPL 时测得数据相差较大,体现出实验的真实性。1—3 号、4—6 号、9—11 号三组实验分别为原料稀释比为 4: 1、2: 1、4: 3,随着稀释剂苯量的增多,萃余相中苯回收的能耗也会逐渐加大,苯为毒性有机物,应尽量减少其用量。

三大组之间的剂料比(萃取相比 $V_{水}/V_{油}$,此时油相为稀释后原料)分别为 1: 2、1: 1、3: 2。结果显示,随着水量的增多,两相中 CPL 的质量分率均呈现下降趋势:剂料比 1: 2 时,水量较少, CPL 浓度高,但是分层效果不佳,很难得到较为准确的两相体积, y_{CPL} 与 x_{CPL} 相差很小; 1: 1 时萃取剂水较多,萃到水相中的 CPL 总量增加,同时由于水量增加溶液被稀释, y_{CPL} 比 1: 2 时低,但 y_{CPL} 与 x_{CPL} 相差大,即 CPL 的分配系数较大; 3: 2 时水相中 CPL 浓度最低,虽然萃取剂水量增多,但每次进料固定为 40ml, CPL 总量有限,且大量水稀释作用强,此低浓度的溶液在后面 CPL 的提纯中需蒸去大量的水,耗能多,不适宜采用。

萃取的目的主要为了除去杂质提纯己内酰胺,11 组实验杂质分析见表 2-7:

表 2-7 单级萃取实验结果

Table2-7 Results of the extraction experiments

实验号	杂质/CPL	精馏难分离杂质/CPL	收率(%)
原料	1.932	0.602	
1	0.356	0.097	45.8
2	0.412	0.106	55.13
3	0.518	0.139	60.8
4	0.374	0.110	45.2
5	0.402	0.080	56.6
6	0.497	0.123	61.3
9	0.491	0.075	48.5
10	0.478	0.108	56.2
11	0.253	0.093	63

由表 2-7 可以看出,单级萃取的收率最高达到 63%,原料稀释程度对收率影响不大;在相同稀释比下,剂料比越大收率越高,由于萃取剂水增多使得己内酰胺在水相中的总量增多,故收率也随之增高,但鉴于单级萃取平衡的局限性,想要达到更高的收率需采用多级萃取。

经过单级萃取,萃取水相中的杂质/CPL 含量由原料中的 1.932 降低到 0.4 左右,其中精馏难分离杂质/CPL 在 0.1 左右。相同的稀释比下,剂料比增大杂质质量

增加，水的增多会溶解更多的有机杂质，故应选择合适的比例，结合表 2-5、2-6 的结果，下步实验采用剂料比 1：1。

第三章 液液相平衡与多级逆流萃取

液液相平衡是萃取过程的基本问题，它决定了萃取效果的优劣，决定了萃取过程中溶质在两相间传质推动力和分配极限，同时可以将所得数据关联回归出参数模型应用于多级萃取过程的模拟。

3.1 实验试剂与设备

本实验所用试剂来源与第二章同。

3.2 液液相平衡实验

3.2.1 实验装置图

实验装置见图 2-1

3.2.2 实验条件与过程

1. 平衡温度：

相关文献中^[36、37、41]己内酰胺—苯—水体系的萃取相平衡温度为 30℃ 与 45℃，过高过低对相平衡不利，本实验选择测量 30℃ 与 45℃ 的平衡数据。

2. 原料稀释比：

本实验中为达较好的分相效果同样对原料进行稀释，稀释比 2：1 与 4：1。

3. 分析手段：气相色谱分析，内标法（与第二章相同）。

4. 相平衡实验过程：

浊点法、平衡法、变温法都可用于测定液相部分互溶系统的互溶度数据。但是浊点法和变温法一般适用于溶解度稍大的液液部分互溶系统才准确，由于本工作所测定的溶解度属于含量较低的系统，因此采用了平衡法。

液液平衡的测定在一个置于恒温槽中的平衡釜（250ml 的三口烧瓶）中进行。

(1) 调节恒温槽的温度，使之稳定在目标温度。

(2) 原料稀释。将含有己内酰胺约为 25% 左右的废料液进行稀释，苯为稀释剂，稀释比为 $V_{\text{原料}}: V_{\text{苯}}: 2: 1$ 与 $4: 1$ ，每次原料取料为 100ml，故稀释后原料

体积分别为 150ml 与 125ml, 作为相平衡的油相。

- (3) 将稀释过的原料(油相)加入到平衡釜中, 逐次往釜中加入水, 每次加水 25ml, 共加入八次。搅拌 30min 后静置 30min。
- (4) 用移液管小心吸取一定量的油相(轻相)液体, 加内标物配样后进行气相色谱分析; 同时, 用另一只移液管吸取一定量的水相(重相)液体, 配样后气相色谱分析。由于两相中己内酰胺含量均较低, 苯在水相中以及水在苯相中的含量可忽略不计, 故分析时只需测定两相中己内酰胺的含量。

3.2.3 分配系数与选择性系数

1. 分配系数^[53]

在一定温度下, 当三元混合液的两个液相达到平衡时, 溶质在萃取相(E)与萃余相(R)中的组成之比成为分配系数, 以 k_A 表示, 即

$$k_A = \frac{\text{组分A在E相中的组成}}{\text{组分A在R相中的组成}} = \frac{y_A}{x_A} \quad (3-1)$$

其中: y_A , x_A 为组分A在两相中的质量分数。

k_A 值表达了某一组分在两个平衡液相中的分配关系。 k_A 愈大, 萃取分离的效果愈好; 不同物系的 k_A 随温度而变, 恒温下 k_A 随A的组成变化; 只有在一定A组分范围内温度变化不太大或恒温条件下 k_A 才近似视为常数。

2. 选择性系数

选择性是指萃取剂S对原料液中两个组分的溶解能力的差异。若S对溶质A的溶解能力对比稀释剂B的溶解能力大的多, 即萃取相中 y_A 比 y_B 大的多, 萃取相中 x_B 比 x_A 大的多, 那么这种萃取剂的选择性就好。

萃取剂的选择性可用选择性系数表示, 即

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\text{A在萃取相中的质量分率}}{\text{B在萃取相中的质量分率}} \bigg/ \frac{\text{A在萃余相中的质量分率}}{\text{B在萃余相中的质量分率}} \\ &= \frac{y_A}{y_B} \bigg/ \frac{x_A}{x_B} = \frac{y_A}{x_A} \bigg/ \frac{y_B}{x_B} \end{aligned} \quad (3-2)$$

代入可得

$$\beta = k_A / k_B$$

式中 β — 选择性系数, 无因次;

y — 组分在萃取相 E 中的质量分率;

x — 组分在萃余相 R 中的质量分率;

k—组分的分配系数；

下标A表示组分A，下标B表示组分B。 β 值直接与 k_A 有关， k_A 值越愈大， β 值也愈大，凡是影响 k_A 的因素也同样会影响 β 。

3.3 实验结果与分析

为了便于与文献中关于 CPL-水-苯体系的平衡数据进行对比，现将文献值列表如下：

表 3-1 己内酰胺—水—苯体系液液平衡数据文献值(20℃)

Table3-1 Literature data for LLE of CPL-H₂O-C₆H₆ system at 20℃

文献值 ^[36]			文献值 ^[37]		
y _{CPL} ,%(wt)	x _{CPL} ,%(wt)	k _{CPL}	y _{CPL} ,%(wt)	x _{CPL} ,%(wt)	k _{CPL}
15.099	1.5	10.066	11.496	2.2	5.225
22.494	3.2	7.029	27.993	6.0	4.666
31.096	6.601	4.711			

表 3-2 己内酰胺—水—苯体系液液平衡数据文献值(30℃、45℃)^[41]

Table 3-2 Literature data for LLE of CPL-H₂O-C₆H₆ system at 30℃、45℃

30℃			45℃		
y _{CPL} ,%(wt)	x _{CPL} ,%(wt)	k _{CPL}	y _{CPL} ,%(wt)	x _{CPL} ,%(wt)	k _{CPL}
0.53	0.0734	7.220	0.77	0.14	5.5
1.46	0.262	5.572	1.55	0.271	5.719
2.05	0.362	5.662	2.00	0.417	4.796
2.26	0.465	4.860	2.84	0.557	5.098
2.76	0.592	4.662	3.29	0.768	4.283
3.68	0.728	5.054	4.02	0.845	4.757
6.80	1.12	6.071	6.35	1.304	4.869
8.22	1.532	5.365	7.94	2.044	3.885
11.00	2.344	4.692	9.98	2.665	3.744
12.35	2.796	4.417	11.79	3.475	3.392

由于水、苯互溶度很小，故水相中苯量、苯相中水量可忽略，文献^[36、37、41]测定的是纯己内酰胺—水—苯，所以得到分配系数较大，均在 3 以上。而本实验中所测体系为稀释后的工厂废料液，含杂质较多，与简单物系所测的平衡数据会存在误差。虽然杂质会影响己内酰胺的分配系数，且给分析过程带来不便，但可反

映真实物系的特性,有关该体系的液液平衡数据还未见有报道,本实验将填补该数据空白。

实验分别测定了稀释比 4: 1、2: 1 在温度 30℃、45℃ 下己内酰胺—水—苯体系的液液平衡数据,将四组液液平衡数据所得己内酰胺的分配系数 k_{CPL} 与萃余油相中剩余己内酰胺质量分率 x_{CPL} 作图,见图 3-1~3-4。

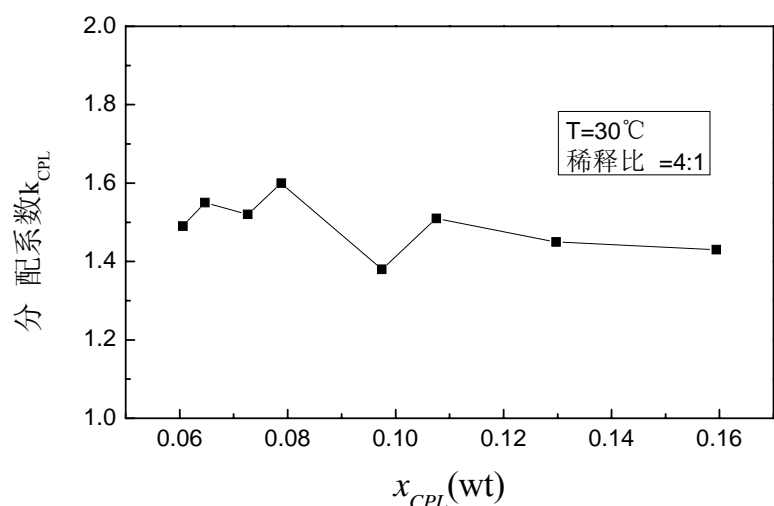


图 3-1 分配系数 k_{CPL} 与萃余油相中CPL浓度 x_{CPL} 关系图(30℃, 稀释比 4: 1)

Figure3-1 Relation between the distribution parameter and mass fraction of CPL in the raffinate oil (30℃,dilution ratio 4: 1)

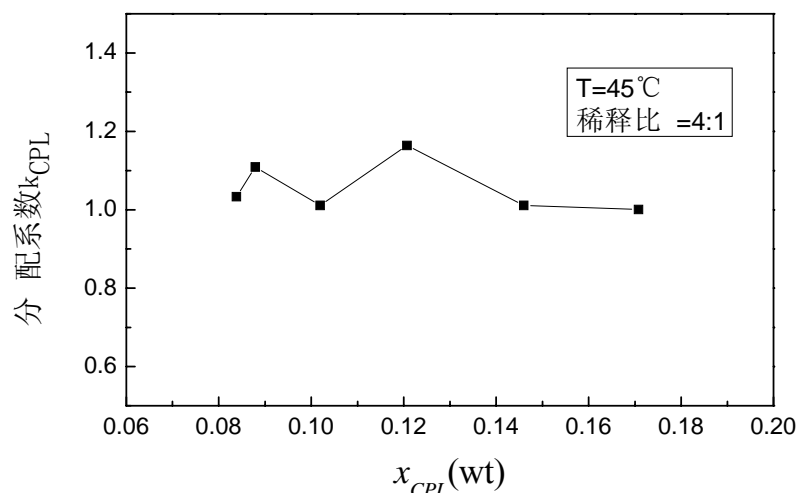


图 3-2 分配系数 k_{CPL} 与萃余油相中CPL浓度 x_{CPL} 关系图(45℃, 稀释比 4:1)

Figure3-2 Relation between the distribution parameter and mass fraction of CPL in the raffinate oil (45℃,dilution ratio4:1)

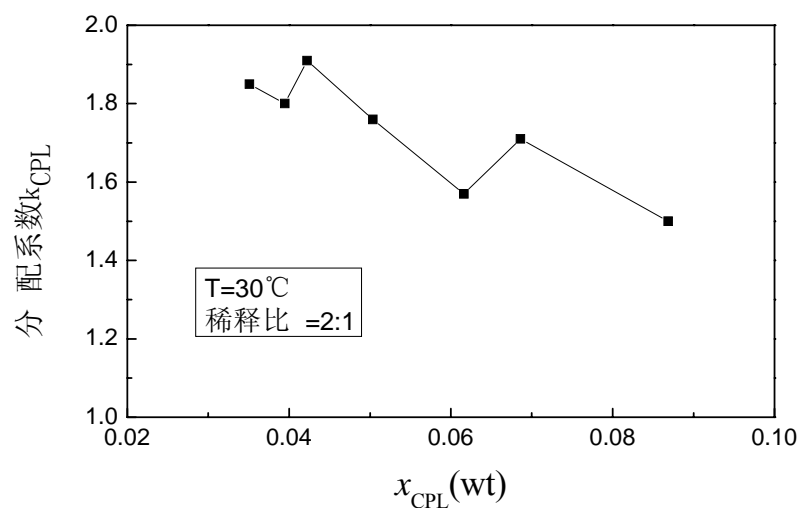


图 3-3 分配系数 k_{CPL} 与萃余油相中CPL浓度 x_{CPL} 关系图(30°C, 稀释比 2:1)

Figure 3-3 Relation between the distribution parameter and mass fraction of CPL in the raffinate oil (30°C, dilution ratio 2:1)

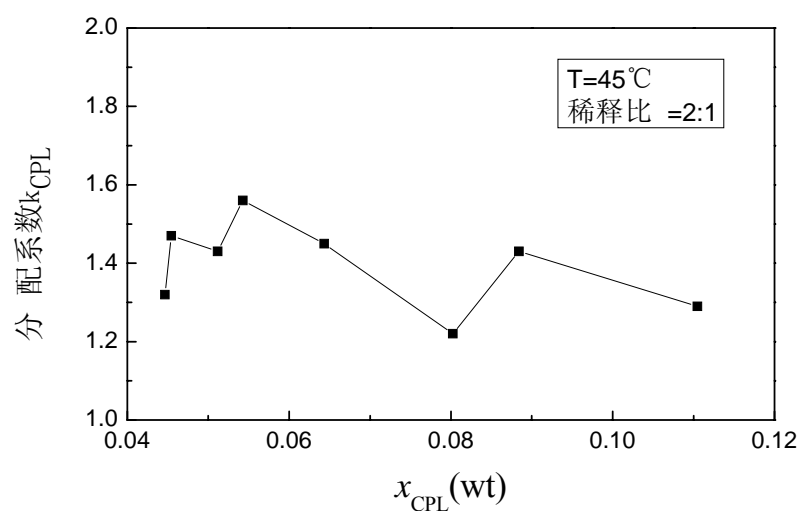


图 3-4 分配系数 k_{CPL} 与萃余油相中CPL浓度 x_{CPL} 关系图(45°C, 稀释比 2:1)

Figure 3-4 Relation between the distribution parameter and mass fraction of CPL in the raffinate oil (45°C, dilution ratio 2:1)

从图 3-1~3-4 可以看出, 在每组相平衡测定中, 分配系数 k_{CPL} 虽稍有波动, 但偏离不大, 可取平均值进行下步多级逆流计算。

现分别作相同稀释比下 30℃、45℃时的萃取效果对比图，见图 3-5 与 3-6：

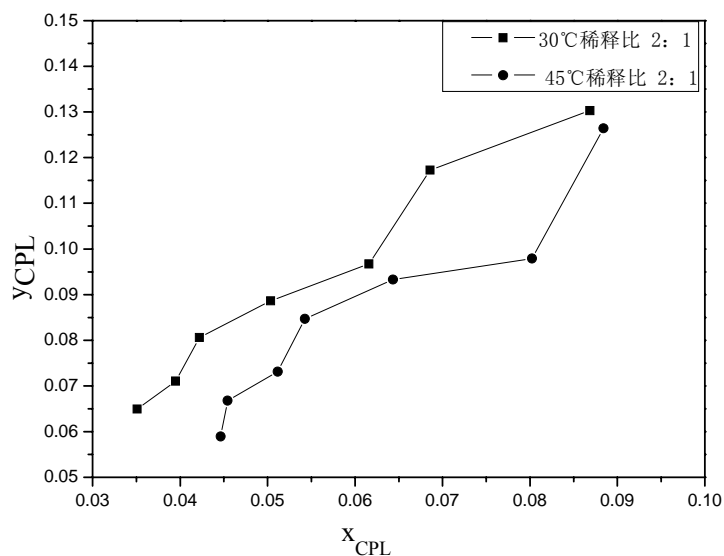


图 3-5 萃取温度对萃取效果的影响（稀释比 2：1）

Figure3-5The influence of temperature on extraction effect (dilution ratio 2:1)

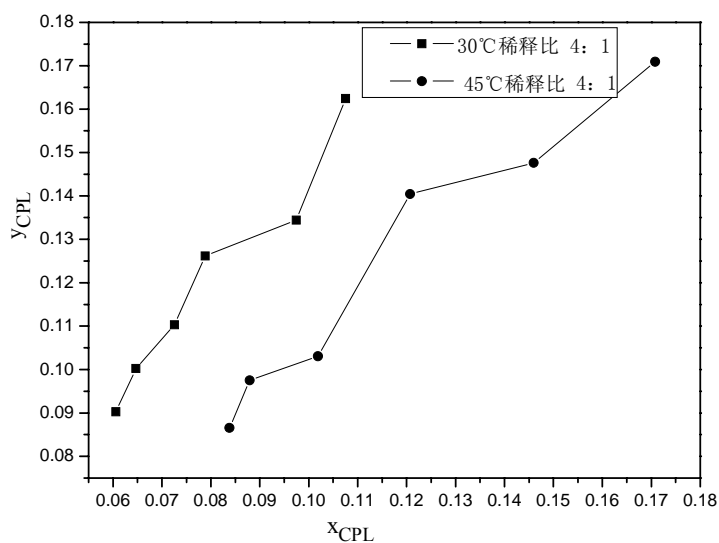


图 3-6 萃取温度对萃取效果的影响（稀释比 4：1）

Figure3-6The influence of temperature on extraction effect (dilution ratio 2:1)

从图 3-5、3-6 可以看到，在相同的稀释比下，温度不同萃取效果也不同，结果表明低温更适宜萃取平衡，30℃时的效果要优于 45℃。这与文献^[36-37]所得结论相一致。

3.4 液液平衡实验数据关联

3.4.1 关联方法

热力学本身虽不能提供所需要的平衡性质的值，但是我们可以通过测量某些平衡性质和有关热力学原理计算其它的平衡性质。从分子运动论角度考虑，系统达到相平衡的条件是要系统各项中分子间相互作用与分子热运动相互平衡。因此当一个系统中分子的相互作用及热运动能被较好的描述时，相平衡的研究就容易的多。要解决这些问题，就必须建立起来好的计算模型。目前在相平衡领域，关于液液相平衡数据关联模型主要以马居斯方程、Hand 方程、NRTL 方程和 UNIQUAC 方程为代表。它们的模型方程分别介绍如下：

1. 马居斯方程^[54]

现在仍然普遍使用的最古老的方程式马居斯方程。它是一个比较好的活度系数关联式，开始导出时完全是经验的，即将活度系数（对数）展开为分子分数的多项式：

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= A_1 x_2 + B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 + L \\ \ln \gamma_2 &= A_2 x_1 + B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3 + L\end{aligned}$$

但是 $\ln \gamma_1$ 和 $\ln \gamma_2$ 之间并不是相互独立的，它们应该收到吉布斯—杜亥姆方程的限制，下面的式子必须得到满足：

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = 0$$

又因为 $x_2 = 1 - x_1$ ，因此可以得到：

$$\begin{aligned}x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} &= 1 - (A_1 + 2B_1 + 3C_1)x_1 + (2B_1 + 6C_1)x_1^2 + L \\ x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} &= (A_2 - 1) - (A_2 - 2B_2)x_1 - (2B_2 - 3C_2)x_1^2 + L\end{aligned}$$

这两个式子适用于 x_1 任何数值，将吉布斯—杜亥姆方程的限制式与上述两个方程相加后各幂次项的系数应等于零，这样就得到下列式子：

$$\begin{aligned}A_1 + 2B_1 + 3C_1 + A_2 - 2B_2 &= 0 \\ 2B_1 + 6C_1 - 2B_2 - 3C_2 &= 0 \\ 3C_1 + 3C_2 &= 0\end{aligned}$$

将解得的参数代入活度系数的展开式中可以得到：

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 = [(B_1 + C_1) + C_1 x_1] x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= \left(B_1 + \frac{3}{2} C_1 \right) x_1^2 - C_1 x_1^3 = \left[\left(B_1 + \frac{C_1}{2} \right) + C_1 x_2 \right] x_1^2\end{aligned}\quad (3-3)$$

上面两个式子就是马居斯方程。马居斯方程的建立完全是经验的，然而它也可以从某种理论模型上进行推导，例如晶格模型理论只考虑近邻分子对的相互作用，并略去过量熵则可以推导马居斯方程。一般来说，系统的分子数愈多，参数亦愈多，与实验的符合必定更好，但由此而带入的经验性也就愈强。马居斯方程中将活度系数用组成的多项式展开，幂次愈高，拟合一定愈好。

2. Hand公式^[55-57]

Hand 公式为液液相平衡常用的经验关联式，其形式如下：

$$\lg\left(\frac{X_1^{\text{II}}}{X_3^{\text{II}}}\right) = A \lg\left(\frac{X_1^{\text{I}}}{X_2^{\text{I}}}\right) + B \quad (3-4)$$

式中，II 表示萃取相，I 表示萃余相，1 代表溶质，2 代表稀释剂，3 代表萃取剂。

3. NRTL 方程

NRTL方程属于局部组成方程，它是在系统地研究了局部组成问题之后提出的一个方程。与威尔逊方程有类似的性质，但威尔逊方程不能应用于液相部分互溶系统，而NRTL方程克服了这一缺陷。推导NRTL方程的过量吉布斯能的模型双胞理论^[58]。

超额吉布斯自由能变为：

$$\frac{G^E}{RT} = xx \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22}) / RT$$

$$\text{其中：} \quad \tau_{21} = (g_{21} - g_{11}) / RT$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

得到活度系数为：

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]\end{aligned}\quad (3-5)$$

NRTL 方程在表示二元和多元系统的液液平衡方程是相当好的, 它比马居斯方程优越, 这是由于它能仅以二元参数应用于多元混合物, 且对水溶液系统常比其他方程更好。它在形式上比 UNIQUAC 方程简便, 但它有一个缺点, 那就是对每一组分包含有三个参数。第三参数 α_{12} 往往可以从组分的化学本性中估算出来, 本实验考查的是 α_{12} 在 0.1-0.4 之间对模型关联的影响。

4. UNIQUAC 方程^[59]

UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Equation 的缩写) 方程是在似晶格模型和局部组成概念的基础上, 采用双液体理论推导出的一个理论性较强的方程。UNIQUAC 是一个比 Wilson 和 NRTL 更为复杂的方程, 但它可用于各种溶液, 包括分子大小相差悬殊的聚合物溶液和有分层的溶液。因此, 又称它为通用化学模型。

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \left(\frac{Z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}}$$

式中,

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^N q_j x_j}$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^N r_j x_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$$

对于二元溶液, 可简化为:

$$\frac{G_C^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right)$$

$$\frac{G_R^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left(\frac{Z}{2} \right) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \\ \ln \gamma_2 &= \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \left(\frac{Z}{2} \right) q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \end{aligned}$$

(3-6)

UNIQUAC方程把活度系数分为组合及剩余两部分,分别反映分子大小和形状对 γ 的贡献及分子间交互作用对 γ 的贡献。此式精度高,通用性好。其缺点是要有微观参数 r_i 和 q_i ,而这些参数对于某些化合物是无法提供的。

3.4.2 平衡数据的关联

用较常用的液液相平衡经验关联方法 Hand 公式对所得相平衡数据进行拟合。

$$\lg\left(\frac{X_1^{\text{II}}}{X_3^{\text{II}}}\right) = A \lg\left(\frac{X_1^{\text{I}}}{X_2^{\text{I}}}\right) + B \quad (3-7)$$

式中, X_1^{II} 为 CPL 在萃取水相中的质量分率, X_3^{II} 为萃取水相中其它物质的质量分率, X_1^{I} 为 CPL 在萃余有机相中的质量分率, X_2^{I} 为萃余有机相中其它物质的质量分率。在使用该公式过程中,对物系进行的适当的近似处理。拟合结果见图 3-7~3-10:

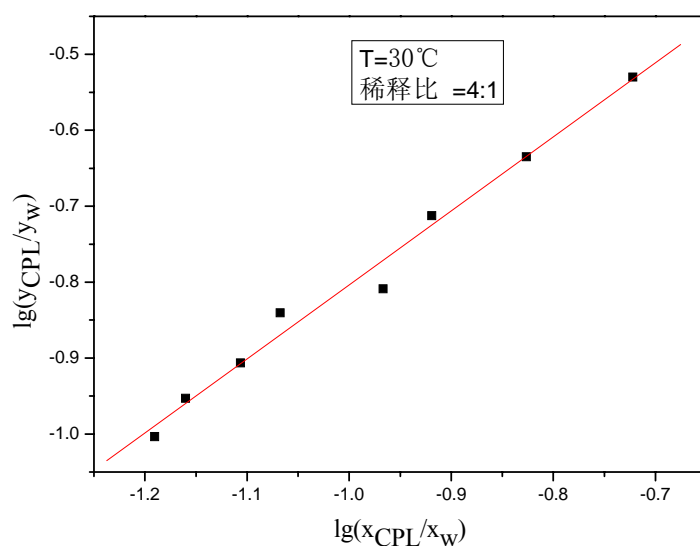


图 3-7 CPL—水—苯 Hand 公式拟合曲线(30°C,稀释比 4: 1)

Figure 3-7 The fitting curve of Hand model in CPL-water-benzene system
(30°C, dilution ratio 4:1)

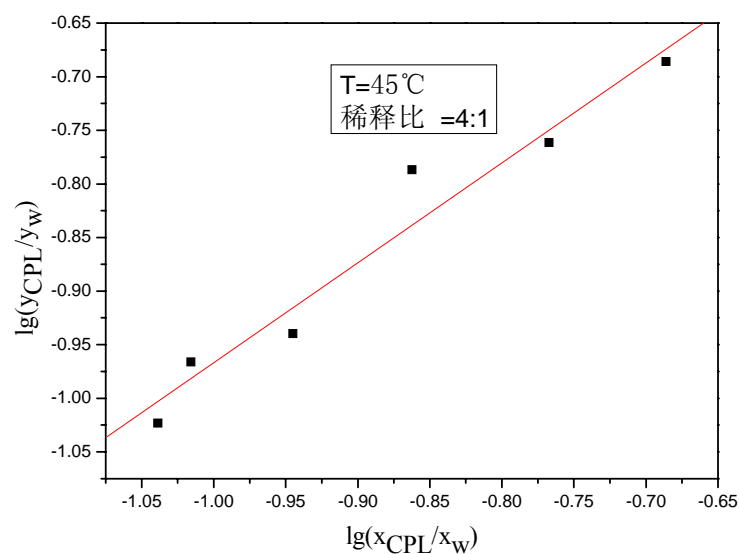


图 3-8 CPL—水—苯 Hand 公式拟合曲线(45°C,稀释比 4: 1)

Figure 3-8 The fitting curve of Hand model in CPL-water-benzene system
(45°C,dilution ratio 4:1)

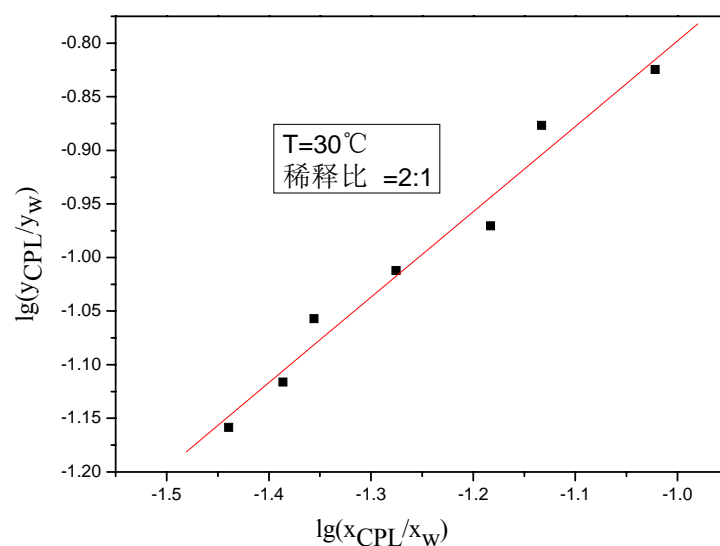


图 3-9 CPL—水—苯 Hand 公式拟合曲线(30°C,稀释比 2: 1)

Figure 3-9 The fitting curve of Hand model in CPL-water-benzene system
(30°C,dilution ratio 2:1)

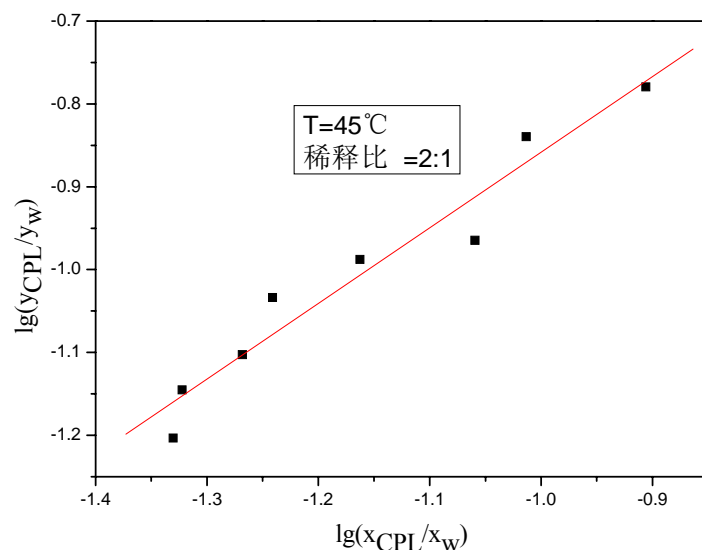


图 3-10 CPL—水—苯 Hand 公式拟合曲线(45℃,稀释比 2: 1)

Figure 3-10 The fitting curve of Hand model in CPL-water-benzene system
(45℃,dilution ratio 2:1)

由图 3-7 至 3-10 可以看到,不同温度不同稀释比下,己内酰胺—水—苯体系 Hand 公式的拟合曲线均近似为直线,可见该体系实测结果与 Hand 公式吻合较好,可用于萃取过程计算。用最小二乘法回归求得系数 A、B,见表 3-3:

表 3-3 最小二乘法回归 Hand 方程参数

Table3-3 The parameters fo Hand model by Least Squares method

条件	A	B	ErrorA	ErrorB
30℃、稀释比 4: 1	0.17125	0.97492	0.04814	0.04781
45℃、稀释比 4: 1	-0.03432	0.93264	0.09232	0.10314
30℃、稀释比 2: 1	-0.00103	0.79691	0.07494	0.05929
45℃、稀释比 2: 1	0.05455	0.91285	0.10394	0.08869

3.5 多级逆流萃取

从上一节的单级萃取平衡的讨论中可以看到，一次萃取的效果是有限的，得到己内酰胺的含量约在 10%左右，低浓度的萃取液显然不能满足工业生产过程的要求，提高萃取效果的办法是采取多级萃取。多级萃取中主要包含“逆流”和“错流”，错流萃取一般是将一次萃余液再次和新鲜萃取剂接触，逆流是将多次萃取串连起来，实现水相与有机相的逆流接触。根据本实验的要求，采用多级逆流操作较为适宜。本实验主要进行二级逆流萃取的研究。

3.5.1 二级逆流萃取实验

表 3-4 二级逆流萃取条件

Table3-4 Conditions of two-stage countercurrent extraction			
实验号	萃取条件		
	萃取级数	原料稀释	萃取相比
		$(V_{\text{原料}}/V_{\text{苯}})$	$(V_{\text{水}}/V_{\text{油}})$
12	2	4: 1	1: 1
13	2	2: 1	1: 1

在实验室中用分液漏斗是不能实现严格的多级逆流萃取操作的，但是按照图 3-11 所示的方法，可以用两支分液漏斗模拟二级逆流萃取实验。按 4: 1、2: 1 稀释原料后，油相中的己内酰胺浓度由原来的 0.25 降低到 0.2、0.1667。

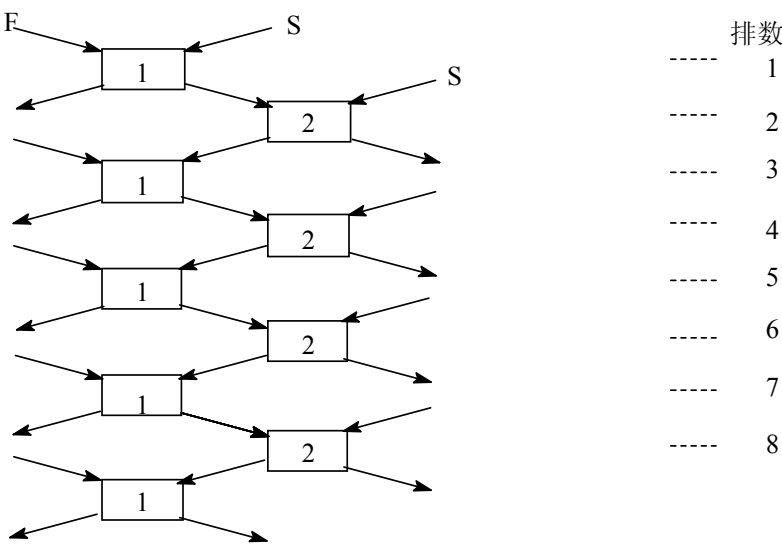


图 3-11 二级逆流萃取串级流程

Figure3-11Series simulation process of two-stage countercurrent extraction

二级逆流萃取实验结果见表 3-5、3-6 与图 3-12、3-13。

表 3-5 二级逆流萃取实验结果表（稀释比 4：1）

Table3-5 Results of two-stage countercurrent extraction(dilution ratio4:1)

排数	第一级		第二级	
	y(wt%)	x(wt%)	y(wt%)	x(wt%)
1	0.1096	0.0760		
2~3	0.1294	0.0795	0.0497	0.0301
4~5	0.1341	0.0807	0.0630	0.0436
6~7	0.1339	0.0811	0.0696	0.0448
8~9	0.1382	0.0816	0.0683	0.0478
4~9 平均值	0.1354	0.0811	0.0670	0.0454

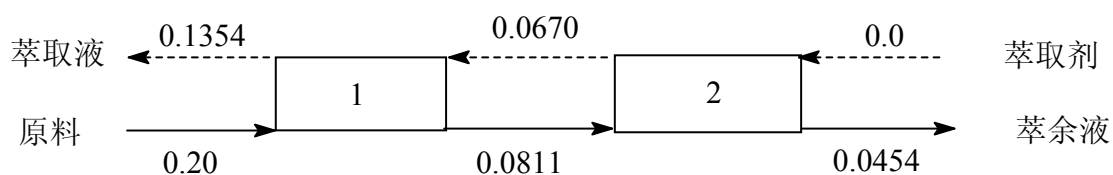


图 3-12 二级逆流萃取实验结果示意图(稀释比 4：1)

Figure3-12 Experimental data of two-stage countercurrent extraction
(dilution ratio4:1)

表 3-6 二级逆流萃取实验结果表（稀释比 2：1）

Table3-6 Experimental results of two-stage countercurrent extraction
(dilution ratio2:1)

排数	第一级		第二级	
	y(wt%)	x(wt%)	y(wt%)	x(wt%)
1	0.1071	0.06263		
2~3	0.1165	0.06982	0.05564	0.03865
4~5	0.1260	0.07751	0.05960	0.03901
6~7	0.1273	0.07646	0.06102	0.04019
8~9	0.1269	0.08073	0.06058	0.04086
4~9 平均值	0.1267	0.07823	0.06040	0.04002

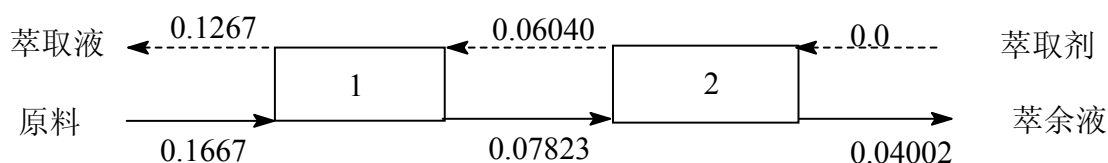


图 3-13 二级逆流萃取实验结果示意图(稀释比 2: 1)

Figure3-13 Experimental data of two-stage countercurrent extraction
(dilution ratio2:1)

与单级萃取相比，二级逆流萃取所得水相中己内酰胺的质量分率较高，12号实验 y_{CPL} 达到了 15%，现将两次实验水相进行杂质分析和收率计算，见表 3-7：

表 3-7 二级逆流萃取杂质与收率

Table 3-7 Purity and yield of the two-stage counter current extraction

实验号	杂质/CPL	精馏难分离杂质/CPL	收率
原料	1.932	0.602	
12	0.584	0.1432	74.3
13	0.49	0.1142	79.5

二级逆流萃取后，CPL 收率增加到 79%，较单级萃取高出十几个百分点，达到采取多级逆流萃取的目的；稀释比 4: 1 时的收率略低于 2: 1 的收率，这一点与单级萃取趋势相同，可见稀释程度高在多级萃取中也有较好效果，但考虑到回收能耗大且收率相差不大，工厂实际可采用较小的稀释比。

水相中杂质/CPL 由原来的 1.932 降低为 0.5 左右，稀释比 4: 1 时杂质含量高于 2: 1 时；二级萃取杂质含量比单级萃取稍高，因为级数和排数增多，不仅使 CPL 浓度增大，同时一些能溶于水的有机物的浓度也会随之增大，精馏难分离杂质增多，对 CPL 产品的纯度会造成影响。级数与排数越多，逆流萃取过程越复杂，生产产品的周期被延长，也不利于实际生产。

3.5.2 二级逆流萃取计算

在操作条件下，若稀释剂（B）、萃取剂（S）完全不互溶，则可用直角坐标图解法或解析法求解理论级数。图解法对画图准确性要求较高，而本实验进行二级逆流萃取，采用解析法可方便的得到计算值。

设每一级的萃取剂加入量相等，则各级萃取相中的 S 的量与萃余相中的 B 量均可视为常数，萃取相中只有溶质 A 、 S 两组分，萃余相中只有 B 、 A 两组分。此时溶质在萃取相和萃余相中的组分分别用质量比 Y (kgA/kgS) 和 X (kgA/kgB) 表示，将分配系数近似为常数，故可得下式：

$$Y=KX \quad (3-8)$$

式中 K —以质量比表示组成的分配系数。此时可以用解析法计算理论级数。

引入萃取因子概念：

$$A_m=KS/B \quad (3-9)$$

第一级至第 i 级之间对溶质作衡算得

$$BX_F + SY_{i+1} = SY_1 + BX_i \quad (3-10)$$

式中 X_i —离开第 i 级萃余相中溶质的质量比组成， kgA/kgB ；

Y_{i+1} —离开第 $i+1$ 级萃取相中溶质的质量比组成， kgA/kgS 。

当分配曲线为通过原点的直线时，操作线也为直线，可用下式求解理论级数，即

$$n = \frac{1}{\ln A_m} \ln \left[\left(1 - \frac{1}{A_m} \right) \frac{X_F - \frac{Y_s}{K}}{X_n - \frac{Y_s}{K}} + \frac{1}{A_m} \right] \quad (3-11)$$

从液液相平衡实验的结果中发现，分配系数接近常数，根据二级萃取的条件，对图 3-1、3-3 中的分配系数取平均值表 3-8。

表 3-8 分配系数平均值

Table3-8 Average data of the partition coefficient

原料稀释($V_{\text{原料}}/V_{\text{苯}}$)	萃取相比 ($V_{\text{水}}/V_{\text{油}}$)	k_{CPL}
4: 1	1: 1	1.4913
2: 1	1: 1	1.7285

由下面三式对二级逆流萃取进行理论计算，所得结果见图 3-14、3-15 所示。

$$Y=KX \quad (3-8)$$

$$A_m=KS/B \quad (3-9)$$

$$n = \frac{1}{\ln A_m} \ln \left[\left(1 - \frac{1}{A_m} \right) \frac{X_F - \frac{Y_s}{K}}{X_n - \frac{Y_s}{K}} + \frac{1}{A_m} \right]$$

(3-11)

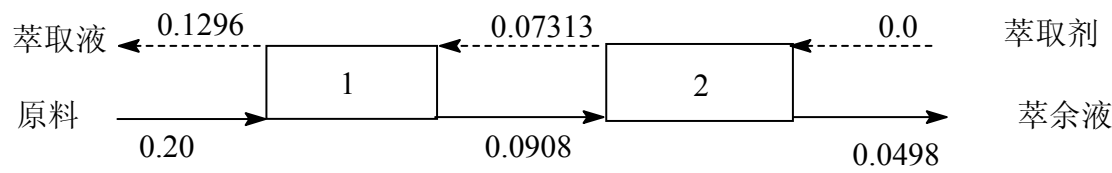


图 3-14 二级逆流萃取理论计算值(稀释比 4: 1)

Figure3-14 Calculate data of two-stage countercurrent extraction(dilution ratio 4:1)

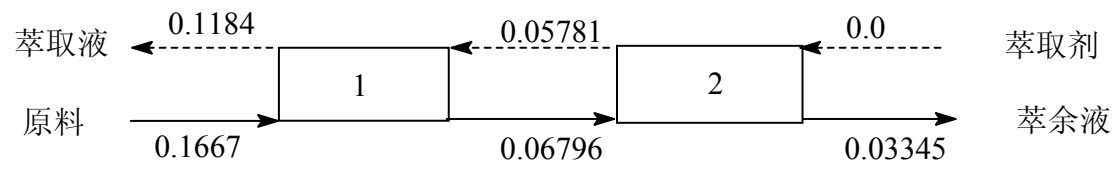


图 3-15 二级逆流萃取理论计算值(稀释比 2: 1)

Figure 3-15 Calculated data of two-stage countercurrent extraction(dilution ratio 2:1)

表 3-9 计算值与实验值比较

Table3-9 Comparison of the experiment data and the calculated data

	4: 1				2: 1			
	y ₁	x ₁	y ₂	x ₂	y ₁	x ₁	y ₂	x ₂
实验值	0.1354	0.0811	0.0670	0.0454	0.1267	0.07823	0.06040	0.04002
计算值	0.1296	0.0908	0.07313	0.0498	0.1184	0.06796	0.05781	0.03345

将理论计算结果（图 3-14、3-15）与实验结果（图 3-12、3-13）进行对比见表 3-9，可以看出两种方法所得结果吻合情况较好，说明可以采用分配系数平均值来进行多级逆流萃取的计算。

误差的原因是多方面的，除了两种方法本身就有误差之外，相平衡数据的测定与模拟实验中温度变化、取样误差、配样误差、色谱分析、萃取过程中人为因素都会对实验造成影响。尤其是取样误差，在平衡体系取样的过程中，移液管在取下层水相时必然经过上层油相，微量的油相附着对实验造成误差。

3.5.3 多级逆流萃取的预测

通过二级逆流串级模拟实验与理论计算结果的对比，对相平衡实验得到的分配

系数进行了验证,结果表明,可以将其应用于三级逆流萃取的预测中。现取稀释比 4: 1 时的 k , 采用解析式对多级萃取进行计算。

由式(3-8)、(3-10)得

$$\text{第一级: } B(X_F - X_1) = S(Y_1 - Y_2) = SK(X_1 - X_2) \quad (3-12)$$

$$\text{第二级: } B(X_1 - X_2) = S(Y_2 - Y_3) = SK(X_2 - X_3) \quad (3-13)$$

$$\text{第三级: } B(X_2 - X_3) = SY_1 = SKX_1 \quad (3-14)$$

经整理, 将 X_1 、 X_2 、 X_3 的计算式表达如下:

$$X_1 = X_F \times \frac{A_m^2 + A_m + 1}{A_m^3 + A_m^2 + A_m + 1} \quad (3-15)$$

$$X_2 = X_F \times \frac{A_m + 1}{A_m^3 + A_m^2 + A_m + 1} \quad (3-16)$$

$$X_3 = X_F \times \frac{1}{A_m^3 + A_m^2 + A_m + 1} \quad (3-17)$$

将所得 X_1 、 X_2 、 X_3 换算为质量分率 x_1 、 x_2 、 x_3 , 并计算 y_1 、 y_2 、 y_3 , 结果见图 3-16。

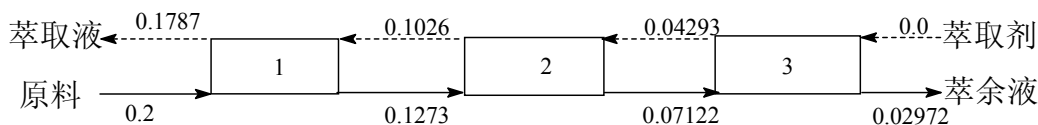


图 3-16 二级逆流萃取理论计算值(稀释比 4: 1)

Figure 3-16 Calculated data of three-stage countercurrent extraction(dilution ratio 4:1)

三级逆流萃取水相中 CPL 的质量分率可达 0.1787, 明显高于二级, 收率可达到 95%, 有很好的工业前景, 但流程复杂, 需权衡考虑。

3.6 本章小结

1. 在萃取温度 30℃、45℃, 原料稀释比 4: 1、2: 1 下测定了四套稀释原料—苯—水三元体系的相平衡数据。用 Hand 公式对相平衡数据进行了关联, 并用最小二乘法回归系数 A、B。
2. 进行二级逆流萃取实验研究, 并用解析法得到理论值, 与实验值对比共同验证了分配系数的可用性; 对多级逆流萃取进行了预测。

第四章 真空蒸馏精制己内酰胺

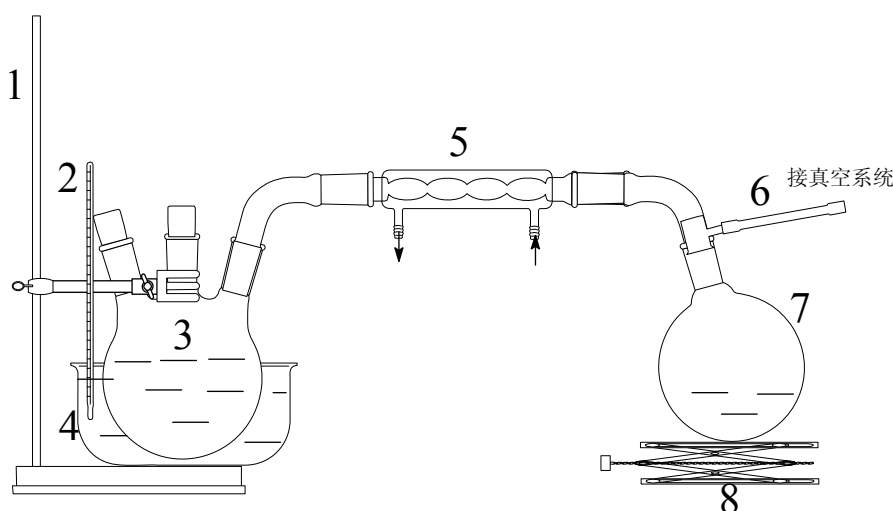
萃取相所得粗己内酰胺溶液中约含有 10% 左右的己内酰胺，其它主要是水与各种有机化合物杂质，为了尽可能的除去杂质，提高己内酰胺的品质，必须对该粗溶液进行精制。本次实验的精制过程分为两步，首先对粗己内酰胺溶液进行浓缩，接着在真空精馏塔中精制。

4.1 萃取液浓缩

萃取所得粗己内酰胺溶液中主要含有大量的水，若直接在真空精馏塔中精馏，实验周期长、塔负荷大、能耗多，故首先采用简易装置浓缩粗己内酰胺溶液。

4.1.1 实验装置与流程图

实验装置见图 4-1：



1-铁架台 2-温度计 3-三口烧瓶 4-恒温槽

5-冷凝管 6-真空管 7-收集瓶 8-升降台

图 4-1 预精馏装置图

Figure4-1Experimental equipment of pre-distillation

4.1.2 减压预精馏

浓缩采用的原料为萃取实验中的 7、8、12、13 号萃取水相，基本数据见表 4-1 所示，

表 4-1 预精馏基本数据

Table4-1 Basic data of pre-distillation					
实验号	稀释比	萃取相比	水相体积	油相体积	W _{CPL}
7	1000/500	1480/1480	1700	1255	0.08083
8	2000/1000	2960/2960	3120	2530	0.1068
12	600/150	750/750	820	675	0.1354
13	1000/500	1500/1500	1590	900	0.1267

其中，W_{CPL}为水相中己内酰胺质量分率。

实验步骤：

1. 按实验设备图安装仪器。开启冷凝水，设定恒温槽温度 80℃，开真空泵。
2. 烧瓶内液体逐渐沸腾，颜色逐渐变深，收集瓶中得水。
3. 待到收集瓶中出水量基本恒定时，关真空泵。烧瓶中得富含己内酰胺的浓缩液，色谱测定该浓缩液中 CPL 质量分率约为 60%。

4.2 真空精馏制 CPL

4.2.1 实验流程图

根据实验要求，定制了一套真空精馏装置如图 4-2，说明如下：

1. 精馏塔内径为 $\Phi 22\text{mm}$ ，塔高 1700mm，内装 2mm \times 2mm θ 环不锈钢丝网填料，材质 316L，填料装填高度为 1500mm。
2. 塔身由内到外采用电保温加热、玻璃保温层及石棉联合保温。电保温带加热功率由调压器控制，以补偿塔身的热损失。塔头冷凝蛇管以下的部分、塔釜露出保温包部分也缠有石棉布。
3. 塔釜、塔身、塔顶冷凝器以及附属设备都采用全玻璃结构，不仅可以清楚的观察到塔内气液流动的状况，而且也避免金属材料的某些成分与物料发生各种反应。塔釜为四口烧瓶，最大容积为 1000ml，在其中一个口上接测

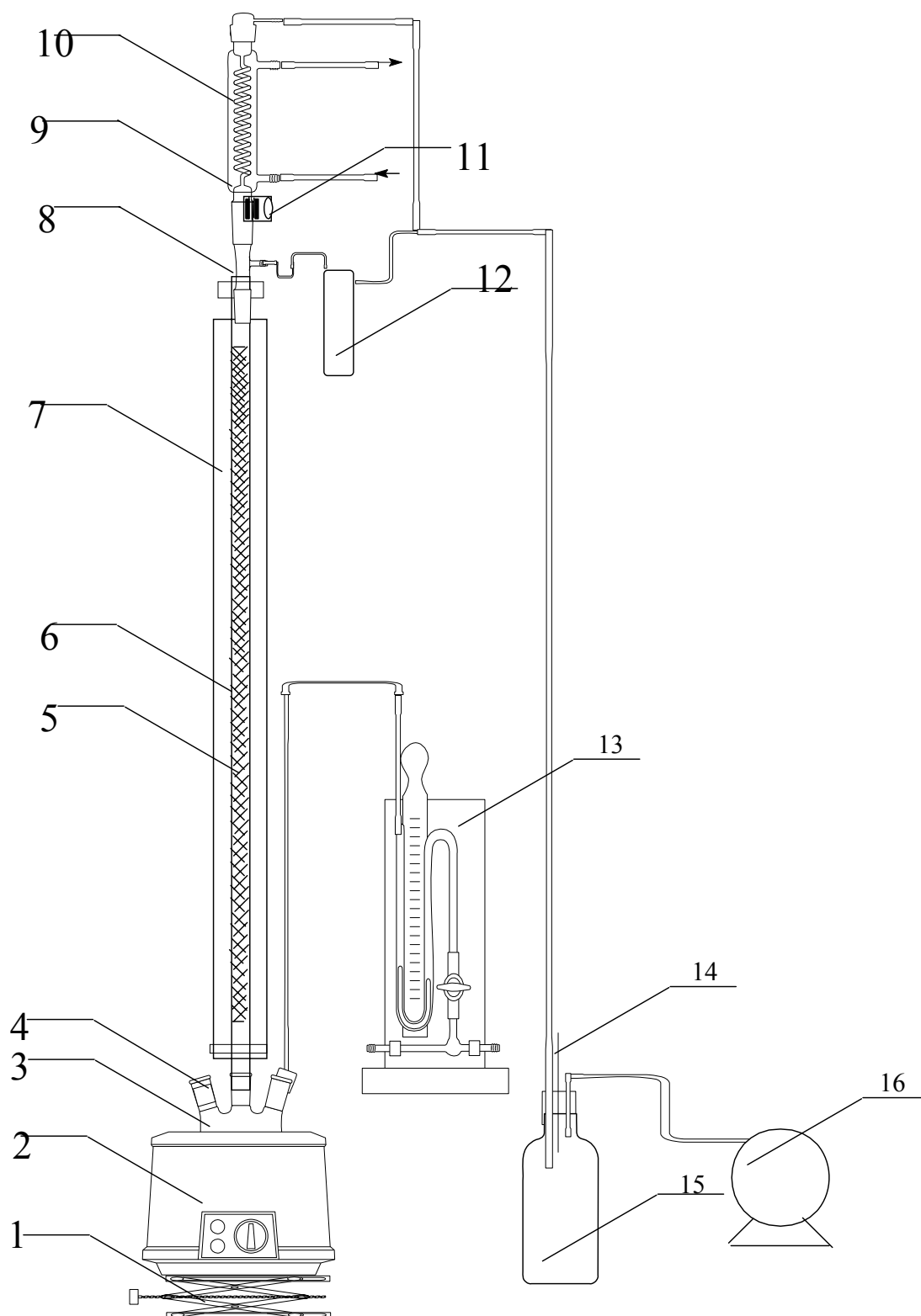
温热电耦，一个口与水银压差计相连测量釜压；另一个为釜液取样口。

4. 塔顶冷凝器是一蛇型冷凝器，上升蒸汽到冷凝管后全部冷凝，并流下到分配锤，通过回流比控制器及电磁铁控制分配锤的摆动，达到控制回流比与出料的目的；塔顶冷凝器壁由热电耦测温。
 5. 塔顶连接真空泵，可以控制塔顶操作压力，整个密封塔在可控压力下运行。
- 本实验中所用仪器见表 4-2:

表 4-2 实验仪器列表

Table 4-2 Experimental equipmen

仪器名称	型号	生产厂家
真空泵	2X-2 型旋片式真空泵， 极限真空 $6 \times 10^2 \text{Pa}$ ，抽气 速率 2L/S，转速 1400r/min，电机功率 0.37kw	上海沪冈真空泵制造 有限公司
气相色谱仪	SP3420, FID	北京分析仪器公司
电子天平	BP190s	Sartorius



1-升降台 2-电热套 3-塔釜 4-塔釜测温热电偶 5-填料 6-保温层
7-保温套管 8-塔顶测温热电偶 9-冷凝管外壁测温热电偶 10-塔顶冷凝管
11-回流比控制器 12-收集瓶 13-水银压差计 14-放空阀 15-缓冲瓶 16-真空泵

图 4-2 真空精馏装置

Figure4-2 The vacuum distillation apparatus

4.2.2 塔设备的安装与洗涤

填料在装填之前首先进行预处理：用乙醇浸泡，蒸馏水冲洗。若在精馏过程中发现填料颜色发生变化，同样应该进行洗涤，以保证传质效果。

在装填的过程中，用木棒轻轻的敲击塔壁，并轻轻填压，以防止填料装填不均。在塔身的底部用金属丝团填充，防止填料散落；装完填料后同样用金属丝团塞在填料上方，防止精馏过程中被上升蒸汽冲出塔身。

4.2.3 真空精馏操作

1. 本实验为减压间歇精馏操作过程，每次进料前用蒸馏水洗塔，抽干后，向塔釜中加入浓缩后的己内酰胺溶液和少量沸石；将塔按图 4-2 接好，检查气密性。开冷凝水，真空泵，电加热套，保温电压控制器，开车。
2. 首先采用全回流，加热釜液，上升蒸汽与塔顶冷凝回流的液体相遇，充分进行传质。
3. 在全回流一段时间后(约 1h)，开启回流比控制器进行采出，轻组分在不断的往塔顶移动，控制采出温度在 100℃ 以下，此时出料主要为水，收集水并称其质量，为之后物料衡算作准备。釜液的己内酰胺含量在逐渐增多。
4. 当塔顶出水速率变小时，更换收集器，塔顶温度控制在 130℃，准备采集己内酰胺。同时塔顶冷凝水换为 60℃ 的热水，用低温恒温水浴控制。热水冷凝可以防止己内酰胺遇到冷管附着到其内壁以及出料管上。
5. 精馏过程中记录温度、压力、回流比等参数随时间的变化。由真空泵在塔顶冷凝器的顶部和收集瓶侧口两处抽真空，以保持塔内的真空度。塔釜的四口烧瓶处插入热电偶以测量塔釜温度，另一口与水银压差计相连测量塔釜压强。
6. 停车时，先关闭加热套，待塔釜温度降至室温，关闭冷凝水；放空真空泵至常压。实验结束。
7. 将塔顶收集的水、己内酰胺，以及塔釜的残液分别取样，配制样品进行气相色谱分析，分析方法及条件与前面所述相同。
8. 分三段采集产品，称量各段质量。

己内酰胺为热敏性物料，温度过高容易发生发应，精馏过程中应尽量保持全塔在低温状态下工作，尤其是塔釜，因此整套实验设备的真空度越大越好，本实验中操作压力达到绝压 1~1.5KPa。

己内酰胺的聚合和氧化变黄与随时间的增加而加重，所以缩短其精馏时间非常重要；采出在设备所能达到的最大回流比下操作。

表 4-3 真空精馏操作条件
Table4-3 Conditions of vacuum distillation

实验号	萃取条件			精馏条件	
	萃取级数	原料稀释 (V _{原料} /V _苯)	萃取相比 (V _水 /V _油)	回流比	操作压力 (KPa)
7	1	2: 1	1: 1	6	1~1.5
8	1	2: 1	1: 1	6	1~1.5
12	2	4: 1	1: 1	6	1~1.5
13	2	2: 1	1: 1	6	1~1.5

4.2.4 精馏结果讨论

所得己内酰胺产品为白色晶状固体，长时间在空气中放置变质、颜色发黄，应在收集后尽快配制样品，采用乙醇为稀释剂，二苯甲酮为内标物，产品色谱分析见图 4-3：

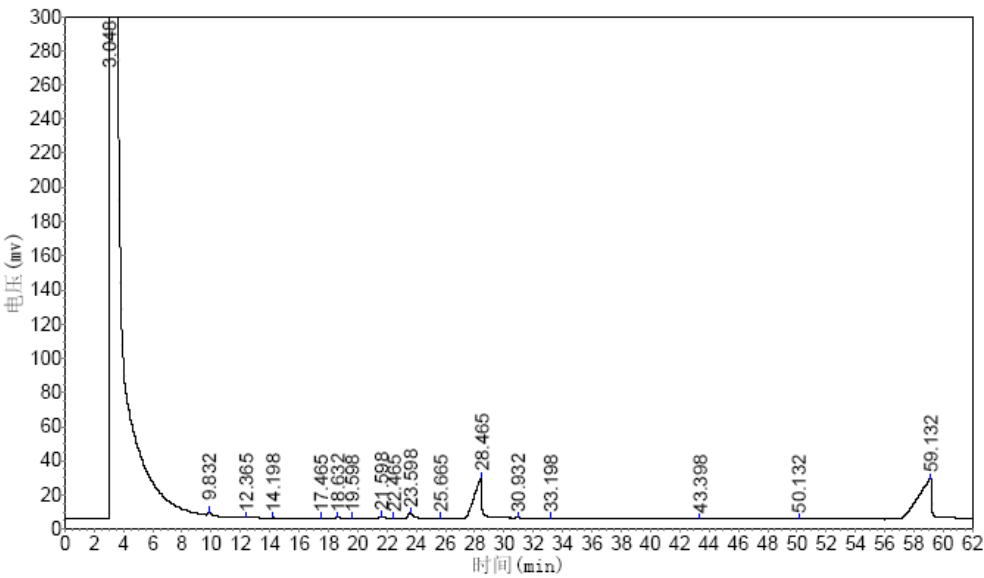


图 4-3 己内酰胺与二苯甲酮色谱分析图

Figure4-3 GC anaylsis graph of CPL and Diphenyl Ketone

从图 4-3 中可以看出精馏所得 CPL 产品的杂质明显减少，主要色谱峰有三个，按出峰顺序分别为乙醇、CPL、二苯甲酮。分三段采集 CPL 可以检验产品

质量的稳定性，计算各段纯度与收率见表 4-4:

表 4-4 真空精馏实验结果

Table 4-4 Results of Vacuum distillation

实 验 号	各阶段产品所占比例(%) 与 CPL 纯度(wt%)			CPL 产品 总纯度 (%)	精馏 收率 (%)	萃取精馏 总收率(%)
	1	2	3			
7	40.0/0.908	33.3/0.951	26.7/0.926	92.7	86	47.44
8	64.2/0.93	21.1/0.978	14.7/0.957	94.4	87	49.24
12	19.5/0.872	26.0/0.918	42.9/0.955	91.3	90	66.87
13	39.8/0.912	43.5/0.967	16.7/0.946	94.1	88	69.96

从表 4-4 中可以看出，各段产品的纯度均达到 90% 以上，最高可达 97.8%，1—3 段产品的纯度呈现规律性变化：低—高一低，单级、多级萃取所得产品纯度相差不大；精馏收率接近 90%，多级萃取所得水样的产品收率稍大于单级萃取；萃取精馏的全程收率有所不同，单级萃取+精馏约为 50%，多级萃取+精馏约 70%。纯度与收率可以满足实验最初设定的要求，从而验证了该项工艺的可行性。

三段产品纯度由低到高到低变化，第一段中轻杂质含量较多，第三段中重杂质较多，说明了采集的最佳阶段在第二段；也可将一、三段产品收集后再次进行精馏提高纯度，同时可以避免 CPL 浪费；萃取级数对产品纯度影响不大，但由于稀释比 4: 1 时水相中杂质含量较高，从而使得产品纯度较低(12 号)。

四组实验中，单纯精馏的收率差异不大，而在萃取精馏全称收率的对比中不难发现，多级萃取优于单级萃取，要达到较高的收率应该考虑多级萃取，同时考虑设备费用、操作周期等因素。

产品实物见图 4-4:



图 4-4 CPL 实验产品

Figure4-4 CPL produced from distillation

第五章 结 论

1. 根据萃取水相、萃取油相及 CPL 产品，确定了己内酰胺—苯—水体系的分析手段：采用 SP3420 气相色谱仪，毛细管柱，柱长 60m，固定相为 HP INNOWAX；载气为氮气，流速 30ml/min，氢气 30ml/min，空气 300ml/min；氢火焰检测器，无分流；柱温 180℃，气化室 280℃，检测器 250℃；每次进样量 0.2μl。在此条件下测定了相关的校正因子。
2. 不同的原料稀释比和萃取相比条件下，进行了 11 组单级萃取实验，条件分别为：稀释比 4：1、2：1、4：3，萃取相比（剂料比）1：2、1：1、3：2；实验温度 30℃。结果表明，适宜的剂料比为 1：1，所得萃取水相中己内酰胺的质量分率约为 10%。
3. 用自制平衡釜，分别在 30℃、45℃，稀释比 4：1、2：1 条件下，测定了四套常压下稀释原料—水—苯三元体系的液液相平衡数据，从实验数据中验证了最佳温度为 30℃，考虑到苯的毒性较大，稀释剂加入过多回收能耗必将加大，且 4：1 时萃取效果与 2：1 相差不大，可采用 4：1 为工业萃取条件。
4. Hand 公式对液液平衡数据进行了关联。己内酰胺—水—苯体系 Hand 公式拟合曲线均近似为直线，结果较为满意，用最小二乘法回归求得系数 A、B。
5. 用分液漏斗进行二级逆流萃取实验，并利用相平衡所得分配系数 k 与多级逆流萃取公式

$$n = \frac{1}{\ln A_m} \ln \left[\left(1 - \frac{1}{A_m} \right) \frac{X_F - \frac{Y_s}{K}}{X_n - \frac{Y_s}{K}} + \frac{1}{A_m} \right]$$

$$Y = KX$$

进行理论计算，实验值与理论计算值吻合较好，同时对多级逆流萃取结果做了预测计算。

6. 设计减压预精馏装置，对萃取水相进行浓缩；对浓缩液进行真空精馏，回流比为 6，操作压力 1~1.5KPa；分三段采集产品，最终己内酰胺单段纯度达到 97.8%。

参考文献

- [1] 徐兆瑜, 己内酰胺生产和市场前景分析, 杭州化工, 2003, 33(2): 16~20
- [2] 杨华, 国外己内酰胺工艺进展, 精细化工原料及中间体, 2003, 6: 34~35
- [3] 王雪梅, 己内酰胺生产技术及应用, 河北化工, 2005, 5: 27~29
- [4] 黄景汉, 加快发展国有己内酰胺技术进展评述, 石油化工动态, 1998, 23(2): 6~8
- [5] 程立泉, 己内酰胺的生产概述, 化工进展, 2005, 24(5): 565~567
- [6] 崔小明, 国内外己内酰胺生产工艺研究新进展, 中国石油和化工, 2005, 9: 56~60
- [7] 刘辉, 当代己内酰胺工业及技术, 化学工业与工程, 1996, 13(1): 53~60
- [8] Komatsu T, Takeya M, Tatsuaki Y, Kinetic study on the effect of solvent 'vapor-phase' Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime on silicalite-1, Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35-36: 173~180
- [9] 邓向阳, 环己酮肟贝克曼重排技术研究的进展, 合成纤维工业, 1999, 22(4): 43~44
- [10] 彭琳, 己内酰胺生产技术的发展动向, 国内外石油化工快报, 2005, 35(8): 7~8
- [11] 冷晓梅, 己内酰胺国内外概况及发展动向, 江苏化工, 1998, 26(4): 9~13
- [12] 魏文德, 有机化工原料大全(下卷)一第二版, 北京: 化学工业出版社, 1998
- [13] Baccella S, Cerichelli G, Biological treatment of alkaline industrial waste waters, Process Biochemistry, 2000, 35: 595~602
- [14] 朱服群, 无羟胺的己内酰胺生产方法介绍, 湖南化工, 1991, 21(4): 420~421
- [15] 张从容, 己内酰胺生产技术与进展, 化学工业与工程技术, 2000, 21(3): 33~36
- [16] 白会丽, 甲苯法生产己内酰胺精制工艺改进, 河北化工, 2004, 3: 43~44
- [17] 刘冲, 斯尼亚公司甲苯法己内酰胺工艺, 现代化工, 1990, 10(4): 46~51
- [18] Abraham H, De R, Process for separating lactams, US3859278, 1975-01-07
- [19] 彭赳赳, 唐立春, 己内酰胺中的杂质讨论, 合成纤维工业, 1999, 22(1): 39~42
- [20] 赵君红, 彭赳赳, HPO 法生产己内酰胺工艺中杂质剖析, 合成纤维工业,

- 2002, 25(6): 56~58
- [21] 于光欣, 高瑞娥, 肖光辉等, SNIA 法生产己内酰胺工艺中杂质分析, 分析测试学报, 2004, 23(增刊): 302~303
- [22] Liljenzin J O, Stary J, Investigation of complex formation between neptunium(IV) and acetylacetone by solvent extraction, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1970, 32(4): 1357~1363
- [23] 关根达也, 长谷川佑子, 溶剂萃取化学, 北京: 原子能出版社, 1981
- [24] 徐光宪, 王文清, 吴瑾光等, 萃取化学原理, 上海: 上海科技出版社, 1984
- [25] Philipa S, Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineer, New York: MCGRAW-HILL, 1979
- [26] Hampe M J, Selection of solvents in liquid—liquid extraction according to physico-chemical aspects, Ger.Chem.Eng, 1986, 9: 251~263
- [27] 王开毅, 成本诚, 舒万银, 溶剂萃取化学, 长沙: 中南工业大学出版社, 1991
- [28] 时均, 化学工程手册—萃取, 北京: 化工出版社, 1998
- [29] 李洲, 李以圭, 液液萃取过程与设备, 北京: 原子能出版社, 1985, 166~184
- [30] Stanley M W, Phase Equilibria in Chemical Engineering, Boston: Butterworth, 1985
- [31] Kuipers N J M, Delden M L, Caprolactam extraction in a pulsed disc doughnut column with a Benign mixed solvent, Department of Science & Technology, 2006, 78(9): 1293~1294
- [32] Mathijs L van Delden, Christian D, Impurity distribution behavior in caprolactam extraction with environmentally benign mixed solvents, Chem. Eng. Technol., 2006, 29(10): 1221~1226
- [33] 蔡锐, 管国锋, 络合萃取法处理己内酰胺废水, 南京化工大学学报, 2000, 22(5): 73~75
- [34] Curtis L M, Factors influencing solvent selection for extraction of ethanol from aqueous solution, Industrial & Engineering Product Research and Development, 1984, 23: 109~115
- [35] Dllip K, John J S, Solvent extraction for removal of polar -organic pollution from water, Industrial & Engineering Product Research and Development, 1984, 23: 748~754
- [36] Morachevskii A G, Sabinin V E, Liquid-liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, 1980, 5(3): 271
- [37] Tettamanti K, Nogradi M, Sawinsky J, Liquid-liquid Equilibrium Data Collection,

- Chemistry Data Series, 1980 ,5(3):271
- [38] Mathijs L, Norbert J M K, Liquid-liquid equilibria and physical properties of the quaternary systems water + caprolactam + ammonium sulfate +benzene and toluene, Chem. Eng. Data, 2004, 49:1760~1770
- [39] Wijtkamp M, Measurements of liquid - liquid equilibria of water-caprolactam-electrolyte-organic solvent systems,Fluid Phase Equilibria,1999,158: 939~947
- [40] 姜文选, 车五一, 王晓理, 低浓度下己内酰胺-水-硫酸铵-苯体系的液液平衡问题, 当代化工, 2003, 32(4): 196~198
- [41] 刘建青, 废液中己内酰胺的研究—液液平衡及萃取塔小试: [硕士学位论文], 浙江: 浙江大学, 2002
- [42] 谢方友, 脉冲筛板塔回收废液中己内酰胺的中试及工业化: [硕士学位论文], 浙江: 浙江大学, 2002
- [43] 陈春林, 工业规模连续减压精馏分离脂肪酸, 精细石油化工, 1996, 1: 50~53
- [44] 段占庭, 汪承藩, 汽化与冷凝结合的真空蒸馏, 石油化工, 1989, 18(3): 176~180
- [45] 龚全安, 赵承军, 甲苯法制己内酰胺萃取剂的研究, 河北化工, 2005(6): 57~58
- [46] 江群航, 倪福保, 尼龙 6 残渣回收工艺探索, 合成纤维工业, 2000, 23(4): 56~58
- [47] Allen J B, Margaret H, Low-temperature solubility of caprolactam in water, Journal of Chemical and Engineering Data, 1982,3(27):306~308
- [48] 吕阳成, 骆广生等, 一种从酰胺油中萃取提纯己内酰胺的方法, 中国专利, CN1629143A, 2005-06-22
- [49] 黎明, 气相色谱法测定车间空气中的己内酰胺, 中华劳动卫生职业病杂志, 1996(4), 14(2): 118~119
- [50] 陶钢, 季峰, 气相色谱法毛细管柱测定水中己内酰胺, 环境检测管理与技术, 1998, 10(5): 28~29
- [51] Francesco Z G, Giovanni M S, Paolo C, Direct determination of residual caprolactam in Nylon 6 by gas chromatography, Analytical Chemistry, 1969,41(3):1847~1849
- [52] 华东理工大学, 分析化学第四版, 北京: 高等教育出版社, 2001, 402~408
- [53] 姚玉英, 化工原理, 天津: 天津大学出版社, 2003, 192~237
- [54] Stanley M. Walas, Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth, 1985
- [55] 米冠杰, 张文林, 陈娜, 侯凯湖, 噻吩-正辛烷-二甲基亚砷液液平衡数据的

- 测定与关联, 石油炼制与化工, 2006, 37(10): 32~35
- [56] Hand D B, The distribution of consolute liquid between two immiscible liquid ,J Phys.Chem,1930, 34(9):1961~2000
- [57] 王成武, 戴杰, 齐鸣斋, 间二苯酚溶剂萃取液液相平衡研究, 上海化工, 2003, 6: 23~25
- [58] Prausnitz J M, State-of-the-Art Reviews of Phase Equilibria in Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, Eds,Storvick,Sandler,S.I.,ACS. Symposium series,60 , ACS Washington,1977,11.
- [59] Prausnitz J M,Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1980

发表论文和科研情况说明

发表的论文：

刘静、赵黎明、吕世军、许春建，“萃取精馏分离裂解 C5 的研究”，《化工进展》，2007 年增刊。已收录。

参与的科研项目：

本人参与了“混合溶剂萃取精馏分离裂解 C5”项目。

符号说明

英文大小写字母

f'_s	标准物质量校正因子
f'_i	待测组分 i 质量校正因子
A_i	待测组分i面积分率
A_s	标准物面积分率
f_{12}	组分 1、2 的相对校正因子
k_A	组分A的分配系数
y_A	组分A在萃取相E中的质量分率
x_A	组分A在萃余相R中的质量分率
Y	以质量比表示的萃取相中溶质浓度
X	以质量比表示的萃余相中溶质浓度
A_m	萃取因子
S	萃取剂
B	稀释剂，苯
V	体积
F	目标函数
G	吉布斯自由能
P	压力
R	摩尔气体常数
t	温度，℃
$g(i,j)$	NRTL模型组分间的相互作用参数， $J\ mol^{-1}$
$u(i,j)$	UNIQUAC模型组分间的相互作用参数， $J\ mol^{-1}$
$A、B$	模型参数
i,j	组分

希腊字母

β	相对挥发度
γ	活度系数

θ	面积分数
τ	NRTL 方程参数
ϕ	逸度系数

致 谢

本论文的工作是在恩师许春建副教授的悉心指导下完成的，许春建副教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。许老师为人正直、平易近人，不仅教我如何做工作，更加告诉了我如何做人，这必将是我终身受用的财富，在此衷心感谢两年来许老师对我的关心和指导！

周明老师严谨、平和、关心学生，对本论文给予了一定关心，在此表示感谢！

蔡旺锋副教授、张旭斌副教授悉心指导我完成了实验室的科研工作，在学习和生活上都给予了我很大的关心和帮助，在此向蔡老师、张老师表示衷心的感谢！

在实验室工作及撰写论文期间，课题组强爱红师姐、吕世军师兄、赵黎明师兄给予了我热情帮助，刘辉师傅在实验工作与生活中给予了全程的服务与帮助，在此对他们表示衷心的感谢！

感谢同实验室的宗丽、戴莉、王双平师姐、张莹莹师姐、刘莹师姐以及本科生卢艳、赵俊琦师妹，课题完成过程中我们结成了深厚的友谊，感谢她们！

感谢我亲爱的父母、弟弟以及关心我的老师、朋友，你们的理解和支持使我能够在学校专心完成我的学业。你们是我永远的力量之源！