

# 己内酰胺精制各工序对产品质量的影响研究

董子良

(潞安化工太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030000)

**摘要:** 文章先分析了己内酰胺精制加工路线, 随后介绍了己内酰胺精制各个环节工艺处理对产品质量的影响, 包括预蒸馏和蒸馏、己水液加氢、离子交换以及萃取处理等环节, 最后介绍了己内酰胺精制的绿色生产技术研发应用, 希望能给相关人士提供有效参考。

**关键词:** 己内酰胺精制; 处理工序; 产品质量

**中图分类号:** TQ235

**文献标识码:** A

己内酰胺是一种十分关键的化工材料, 在社会各个行业领域中得到了广泛应用, 为此需要准确把握己内酰胺的制作工艺流程, 明确各个环节工艺对产品质量的影响, 形成有效的控制措施, 优化产品加工质量。

## 1 己内酰胺精制加工路线分析

来自硫铵装置酰胺油冷却器的粗酰胺油在转盘萃取塔中, 苯与粗己内酰胺逆流萃取, 形成苯己溶液。苯己与碱液在碱洗塔中逆流接触, 可有效降低苯己中盐类杂质, 同时降低将苯己液中的酸性有机杂质洗入碱液中, 洗涤后的苯己液经苯己聚结器、旋液分离器、苯己预过滤器后进入反萃装置内。利用三效蒸发的工艺冷凝液反萃取苯己液, 得到浓度约为 30% 的己水液, 将己水液中含有微量苯通过汽提脱除。

经萃取工序苯汽提塔后, 己水液经离子交换, 将大量有机和无机杂质脱除, 并开始加氢。添加雷尼镍催化剂, 提高了氢气和饱和杂质作用生成沸点, 超出己内酰胺的饱和烃, 能够进一步提升产品整体 PM 值。从加氢系统出来的己水溶液, 经三效蒸发和预蒸馏系统, 浓度进一步提高到 99%, 在己内酰胺蒸馏工序, 将重组分脱除。在进入己内酰胺蒸馏蒸发器前, 针对己内酰胺进行适量加碱, 调节内部碱度以及挥发性碱含量, 中和内部杂质酸, 通过蒸馏去除生成的盐分, 塔顶得到最终己内酰胺产品, 对应工艺流程如图 1 所示。

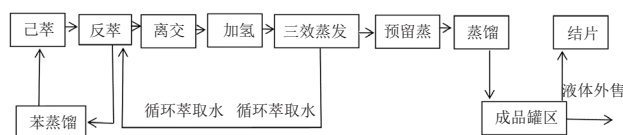


图 1 己内酰胺精制工艺流程

## 2 己内酰胺精制不同环节工序对产品质量影响分析

### 2.1 预蒸馏和蒸馏处理

实施预蒸馏主要是为了把浓度提升后内部己内酰胺含量为 98.84%wt 的己水液进行减压蒸馏处理, 得到浓度为 99.99%wt 的己水液, 顺便去除其中某些低沸点杂质。所去除的一部分低沸点杂质以及水分随真空泵气相重新进入己水溶液缓冲罐当中, 而大量溶液在冷却后直接流入预蒸馏塔的回流罐当中, 罐中材料属性能够体现出预蒸馏塔在生产制作己内酰胺中的杂质去除性能和对己内酰胺显示指标影响。下表数据可以将预蒸馏塔顶部位对应回流罐中各种材料属性直观体现出来, 对蒸馏进料指标进行综合对比分析, 可以发现影响己内酰胺挥发性碱、己内酰胺碱度以及过氧值的各项指标的杂质, 通过预蒸馏塔顺利将部分去除, 为了提升己内酰胺产品质量, 应该及时采出回流罐中轻组分 (表 1)。

蒸馏主要目的便是通过添加浓度为 32% 的适量氢氧化钠, 随后实施减压蒸馏处理, 将己内酰胺内的各种轻重杂质以及部分水分去除, 经过加碱整理处理后, 己水质量提升, 主要表现是色度从 4 降

**作者简介:** 董子良 (1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 己内酰胺工艺及生产。

**收稿日期:** 2021-11-25

表 1 蒸馏对己内酰胺相关指标影响

处理环节	色度	水	高锰酸钾 吸收量	290 纳米 消光值	挥发性碱 (mmol · kg <sup>-1</sup> )	碱度 (mmol · kg <sup>-1</sup> )	样品电导体 (uS · cm <sup>-1</sup> )	过氧化物 (ppm)	高锰酸钾 值 (s)
预蒸馏塔内 回流物料	1	0.32	2.2	0.09	0.15	0.087	-	1.26	-
	1	0.3	1.2	0.012	0.37	0.064	-	6.22	-
不加碱蒸馏进料	4	0.02	-	0.084	0.37	0.103	-	3.27	-
加碱蒸馏进料	-	0.05	-1.3	-	-	3.528	-	-	-
蒸馏一塔馏分	1	0.02	1.4	0.09	-	0.022	-	-	-
蒸馏二塔馏分	1	0.02	1.4	0.08	0.1	0.005	-	-	-
蒸馏采出	1	0.02	-	0.09	0.12	0.02	-	0.3	-
蒸馏残液	-	-	6.8	-	-	25.59	-	-	-
加氢前	-	-	7.2	0.94	-	0.018	1.03	-	1150
	-	-	1.7	0.104	-	0.014	1.09	-	1120
加氢后	-	-	1.9	0.077	-	0.075	3.4	-	36000
	-	-	-	0.082	-	0.046	2.12	-	35000
离交前	-	-	-	0.225	-	0.141	5.2	--	-
	-	-	-	0.214	-	0.137	5.19	-	-
离交后	-	-	-	0.069	-	0.033	0.58	-	-
	-	-	-	0.071	-	0.03	0.64	-	-

低到 1，挥碱从一开始的 0.37 降低到 0.12 mol/kg，碱度从最开始的 0.103 降低到 0.02 mol/kg，消光值从最开始的 0.084 降低到 0.009，过氧化物值从最初的 3.27 降低到 0.3 ppm。证明蒸馏塔可以有效去除某些轻重杂质，调节产品的碱度、消光、色度。为进一步提升产品质量，应该结合预蒸馏按照比例添加采出蒸馏加碱，进行均匀混合，促进残液正常流动。定期蒸煮蒸馏系统，定期更换除沫网对于产品质量具有一定影响<sup>[1]</sup>。

2.2 己水液加氢处理

己水液加氢工序是为了将己内酰胺重排反应中形成环己烯酮以及环己酮等不饱和杂质通过加氢反应转化成饱和杂质，进一步拉大杂质和己内酰胺两者沸点差，确保在蒸馏蒸发工序处理中顺利脱除各种杂质，进而优化成品己内酰胺 PM 值。

生产实践中，己水液加氢不但会对己内酰胺产品 PM 值产生一定影响，甚至还会影响产品消光和碱度。通过分析发现，加氢处理后，己水对应 PAN 值从最开始的 7 进一步降低到 2，而 PM 从 1 000 s 进一步提升至 3 5000 s。碱度从 0.0185 提升至 0.0526，有所提高，加氢催化剂后，消光值从 0.102 减少到 0.084，有所降低，电导率从 0.13 提升到 2.59，有所提高。分析发现，己水液实施加氢处理后，对应消光值以及 PN 值明显下降，而电导以及碱度有所提升。己水液加氢处理不但会影响己内酰胺产品 PAN 数值，同时还会对其他指标产生影响，为了确保各项生产指标稳定性，需要对加氢反应参数实施合理控制，促进各个表征指标达到一种平衡状态，减少电导超高以及碱度超标等问题，从而影响产品质量。

2.3 离子交换处理

离子交换工序主要目的是将己水液内残留的硫酸铵离子顺利去除，同时经过树脂的交换吸附功能，直接去除各种有机杂质。因为阴离子交换装置和阳离子交换装置相比，整体规模缩小一半，在结束一次阳离子交换后，溶液内依然存在硫酸铵离子残留，同时己内酰胺溶液流入第二阴离子交换装置和第一个阴离子交换装置相同，溶液交换后变为碱性。如此，理论层面己内酰胺溶液在离子交换前对应酸度是 3 meq/kg，交换后的溶液碱度低于 0.5 meq/kg，290 nm 吸光度从 1.5 减少到 0.8，导电率从 25 uS/cm<sup>2</sup> 减少到 5 uS/cm<sup>2</sup>。溶液中的电导率以及酸度会被溶液中的各种盐类化合物所影响，有机杂质则会影响消光度。

己水溶液经过离子交换树脂后，整体碱度从最开始的 0.137 减少到 0.03，电导率从最开始的 5.2 减少到 0.6，消光值从最开始的 0.22 减少到 0.07，实际运行和理论研究相同，通过离子交换工序后，能够进一步改善己水液电导、消光以及碱度。

2.4 萃取处理

己内酰胺整体精制处理中的萃取环节可以进一步细分成水萃取以及苯萃取两种环节。苯萃取即把苯当成萃取剂，将粗酰胺油内己内酰胺有效提取出来，至于内含水溶性杂质的剩余部分通过冷凝液汽提塔实施处理后，回收其中少量的苯，废水送罐区酸性废液储罐后至浓缩装置实施浓缩焚烧处理。水萃取则是选择工艺水冷凝液充当萃取剂，对苯己液内己内酰胺进行有效萃取，促进己内酰胺溶液内的各种苯溶性杂质得以顺利去除。

经过上述两个工序的萃取和己水液汽提处理

后,能够将己水液内大部分杂质顺利去除,剩余杂质依然残存于工艺物料内,会影响己水液碱度、消光和电导,利用后期加氢、离交、蒸馏等工艺实施除杂提纯处理。

上述分析结果证明,己内酰胺生产过程中,精制系统中的预蒸馏、加氢、萃取和离交等处理工序会直接影响己内酰胺对应碱度指标,蒸馏、离交、加氢以及萃取等处理工艺会对己内酰胺吸收高锰酸钾量产生一定影响,蒸馏和预蒸馏等处理工艺会对己内酰胺的过氧值以及挥发碱等指标产生一定影响,蒸馏处理工艺也会对己内酰胺色度产生一定影响,所以在生产加工中,需要积极研究有效的控制参数,预防因为其中某个指标调整所形成的连锁反应,对其他分析指标产生不良影响,导致产品质量变化<sup>[2]</sup>。

### 3 己内酰胺精制绿色生产加工技术的研发应用

环己酮肟化技术创新主要可以分为两种层面,第一是诞生了微米级分子和 HTS 纳米筛配套研发的悬浮床反应器和膜分离器。研制的微米级和纳米级分子筛在催化剂制备中成本低廉,性能优良,应用后催化剂可以于产物中进行重新分离利用,并进一步减少成本支出。第二是能够有效减少催化剂流失,促进催化剂实现再生。环己酮肟化碱性反应阶段,分子筛催化剂因为酸性影响,容易导致反应流失,使催化剂失去活性。为此,相关技术核心特征便是能够有效改善催化剂反应加速形成的活性丧失等问题,能够进一步延长催化剂有效期,增加装置周期。此外,还可以提升催化剂再生力,实现控制损失的目标。我国研制的环己酮肟化主要工艺特征是氨原料具有较高利用率,生产中能够减少各种有害、有毒气体形成,在经济利益和环境保护等方面具有突出作用。

非晶态集成和磁稳定床等技术也相继应用到己内酰胺生产当中。为了进一步改善己内酰胺产品纯度,需要将杂质质量分数维持在  $5 \times 10^{-6}$  之间,需要针对合成技术实施细加工处理。我国新研制的

Ni 非晶态催化剂在实际应用中具有结构优良、稳定性强、表面比大以及催化性能突出等优势,针对烯烃、芳烃、硝基类等烃类产品拥有良好的饱和加氢功能。除此之外,结合 Ni 非晶态催化剂的良好磁性功能,进一步研制出磁稳床反应器装置,是对外加磁场的合理应用,能够对流动原料的扰动性实施合理控制,避免影响催化剂发挥,提升生产工艺的控制效果。

环己酮肟重排工艺创新研发方面,环己酮肟重排制备己内酰胺相关反应主要可以分成两种形式,分别是液相和气相两种重排反应。当前,重排反应液相工艺依然是现代化工业生产主流形式,所需各种辅助性材料包括催化剂和浓硫酸溶剂,反应后需要添加氨水针对其中的硫酸实施全面中和,所以会形成大量硫酸铵,该种产物利用价值较低,同时还会从不同程度上破坏环境和设备,形成大量副产物,影响己内酰胺综合纯度的有效提升。而我国新研制的气相重排反应具备环保绿色、无硫特征,技术改造升级包括在催化剂中应用高硅分子筛,通过磁稳定床实施加氢制备<sup>[3]</sup>。

### 4 结语

综上所述,在己内酰胺精制加工的过程中,相关生产企业应该准确把握各个生产环节的质量影响,形成有效的控制措施,保障产品加工质量,除此之外,还需要进一步联系现实生产要求,积极研发各种新型加工工艺,创新生产技术,在减少生产过程所形成的环境污染基础上,进一步改善整体生产质量。

#### 参考文献:

- [1] 张林初. 焚烧法处理己内酰胺生产废液技术经济探讨 [J]. 合成纤维工业, 2020,43(06):79-82.
- [2] 黄浩. 浅析蒸馏塔内己内酰胺产品的 PAN 超标及改进措施 [J]. 合成纤维工业, 2020,43(05):64-67.
- [3] 邵寒梅, 王辉. 己内酰胺生产技术与产业发展的现状与趋势 [J]. 化工设计通讯, 2019,45(09):139-140.

欢迎投稿, 欢迎刊登广告! zgbzyzl@cncic.cn