

生产技术

# 己内酰胺精制工艺改进

刘冬然, 邢亚峰

(沧州旭阳化工有限公司, 河北 沧州 061113)

**摘 要:** 由于己内酰胺中含有较多的杂质, 因此现行工艺中均采用多种方法相结合的工艺进行精制, 随之就会出现工艺路线长、能耗大、产品损失严重以及质量不稳定的问题。因此需要对己内酰胺的精制工艺进行改进, 将原工艺苯萃取之后的水反萃、离子交换、加氢、蒸发、蒸馏等操作改为: 碱洗、脱苯、脱轻、脱重。不仅缩短了己内酰胺精制的工艺流程, 达到优等品己内酰胺的要求, 同时提高了产品的 PM 值。

**关键词:** 己内酰胺; 杂质; 萃取; 精制

中图分类号: TQ028.3

文献标志码: B

文章编号: 1001-9677(2017)02-0123-03

## Improvement of Caprolactam Refining Process

LIU Dong-ran, XING Ya-feng

(Cangzhou Xu Yang Chemical Co., Ltd., Hebei Cangzhou 061113, China)

**Abstract:** Caprolactam contains more impurities, so a variety of methods combined are used in the current process. The long process route, higher energy consumption, product loss and the quality of the problem of instability will be followed. Therefore, the refining process of caprolactam must be improved. The original process after benzene extraction, such as water stripping, ion exchange, hydrogenation and evaporation distillation, were replaced by washing with alkali, removing of Benzene, light, restructuring component. Changing the process not only shortened the caprolactam refining process, to achieve the requirement of the class article caprolactam, but also raised the PM value of the product.

**Key words:** caprolactam; impurities; extract; refine.

### 1 己内酰胺生产工艺及杂质来源

己内酰胺是合成尼龙 6 和工程塑料的单体, 同时在纺织行业里, 高速纺的用户不仅要求己内酰胺的质量达到优级品, 而且对其挥发性碱含量、吸光度等指标还有更加苛刻的要求<sup>[1]</sup>。

世界上 90% CPL 的生产采取的都是以苯为原料的生产路线, 主要包括: 苯加氢制环己烷、环己烷氧化制环己酮、环己酮经胺肟化生成环己酮肟, 环己酮肟贝克曼重排生成己内酰胺, 再经过精制得到己内酰胺产品。生产过程复杂, 工艺路线长, 且引入和生成了大量的杂质, 对己内酰胺的质量造成了威胁。其中杂质来源主要有三种<sup>[2]</sup>, 一是有原料引入; 二是在反应过程中产生, 如: 环己烷氧化、肟化、重排等, 且在后期的精制过程中, 辅助原料之间或与己内酰胺之间会发生降解、低聚等副反应。同时在己内酰胺除杂的过程中会产生游离醛、酮、成色的金属盐, 以及单官能团酸或胺及其聚合物等起链终止作用的杂质; 三是在成品的储运过程中由于温度等条件变化导致的变质产生。

### 2 现有的精制工艺及其改进措施

#### 2.1 现有精制工艺

己内酰胺依据工艺路线不同, 原料及过程的差异性, 其所含杂质的种类及数量也有所不同, 贝克曼重排工序是产生杂质的主要工序, 其中水溶性杂质、苯溶性杂质、无机离子、有机杂质分别通过苯萃取、水反萃、离交、蒸馏的方式除去。萃取是己内酰胺杂质的最大出口。其中, 温度、相比、料液 pH 值, 苯己液中己内酰胺浓度均会影响水溶性杂质在苯己液中的含量<sup>[3]</sup>。萃取工序主要有: 苯萃/水反萃、甲苯萃取/水反萃两种, 离交主要是阴/阳/阴三段, 但是离交工序存在操作过程复杂, 再生费用高, 会产生大量工业废水等问题, 对环境造成了很大的压力。加氢精制工序主要采用三种方法: 连续淤浆床、磁稳定床、固定床等。后续工序还包括预蒸, 蒸发, 蒸馏、脱重。

#### 2.2 国内外改进措施

国内己内酰胺的精制工艺大多路线长<sup>[4]</sup>, 但都对部分精制工艺进行了研究和改进。瞿鑫<sup>[5]</sup>采用中空纤维更新液膜法对己内酰胺进行精制, 并对精制后的己水液的电导率进行测定, 结果表明此种方法去除了硫氢等无机离子, 降低了己水液的电导率。湘潭大学专利将水反萃的己内酰胺水溶液先经过加氢之后

第一作者: 刘冬然(1981-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事煤化工下游产品工艺开发。

再进行离子交换<sup>[6]</sup>；同时申请专利，将离交工序放到整个精制工艺的最后，两项研究都延长了离子交换树脂的使用周期<sup>[8]</sup>。另有专利在离交工序之前增加碱洗及脱水工序，降低了进入离交系统的己内酰胺中硫酸铵及有机杂质的含量<sup>[8]</sup>。中石化对己内酰胺精制也做了大量的研究<sup>[9-15]</sup>，如采用重结晶的方法，增加固定床吸附装置、增加碱洗装置等。石家庄化纤采用苯/环己烷混合溶剂代替甲苯进行萃取<sup>[16]</sup>，提高了塔的操作性能，同时提高了己水溶液的质量。DSM的发明专利<sup>[17]</sup>，精制工艺中包含碱洗、脱苯、氢化、脱水、萃取蒸馏残物、并且将包含己内酰胺的萃取物重新返回碱洗系统，大大降低了己内酰胺的损失。江苏三鼎石化在原有工艺的基础上，在苯萃之后也增加碱洗，其它工艺不变，延长了离交树脂的使用寿命<sup>[18]</sup>。巨化集团采用直接蒸汽脱苯的工艺<sup>[19]</sup>，可以充分利用装置副产的低压蒸汽提供热源，同时，还可以代替补加的脱盐水或工艺水起到共沸剂的作用。河北美邦在离交树脂工段引入层析树脂装置解决了阴离子树脂易被污染和再生困难的问题，但是仍然没有从根本上解决精制路线长、己内酰胺损失大的现状<sup>[20]</sup>。

### 3 本单位精制路线概述

为了解决上述己内酰胺精制工艺路线长，且产品损失严重的问题，结合国内外先进的精制工艺，特对本公司精制流程进行改造。

#### 3.1 本公司旧工艺概述

本公司旧装置工艺：由硫氨装置来的粗酰胺油首先经过苯萃取后得到苯己液，经过碱洗后进入到反萃取系统，利用三效蒸发蒸出的工艺水对苯己液进行反萃取，得到浓度为30%的己水液，然后经苯汽提塔脱除残余的苯后，己水液进入到离子交换工序，在阴阳离子的作用下脱除大部分无机杂质和部分有机杂质，然后进入到加氢工序，在镍催化剂作用下，不饱和杂质与氢气作用生成沸点高于己内酰胺的饱和烃，并且提高了产品的PM值；加氢后的己水液进入到三效蒸发及预蒸馏工序，经过预蒸馏后己水液的浓度由30%提升至99%；接着高浓度己内酰胺进入到脱轻塔脱除轻组分后，进入到己内酰胺蒸馏进行脱重操作，在进入脱重塔前，向己内酰胺中加碱，调整其中碱度和挥发性碱含量，同时中和其中的杂质酸，生成相应的盐经蒸馏除去，塔顶得到优级品己内酰胺。其工艺流程如图1所示。

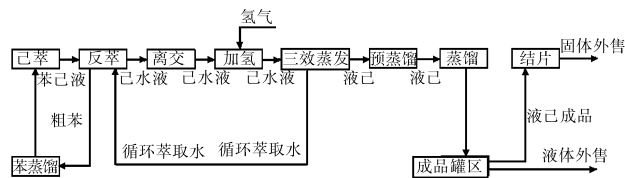


图1 己内酰胺精制工艺流程简图

Fig. 1 Caprolactam process flow diagram

#### 3.2 新工艺流程及概述

##### 3.2.1 工艺流程

苯萃取后得到苯己液，经过碱洗后直接进入到苯己蒸馏塔，进行蒸苯操作，利用精馏原理脱除苯，得到高纯度己内酰胺，然后经过脱水、脱轻组分后进入到己内酰胺蒸馏（脱重操作），脱除其中的重组分，得到优级品己内酰胺。其工艺流程如图2所示。

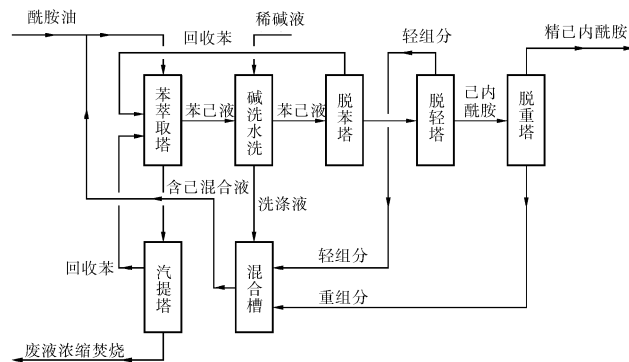


图2 己内酰胺精制新工艺流程简图

Fig. 2 The new caprolactam purification process flow diagram

##### 3.2.2 工艺概述

含水的粗酰胺油由中间灌区引入到苯萃取塔的上部，与由脱苯塔顶部过来的苯进行逆流接触，将水中的己内酰胺萃取到苯溶剂中，去除大部分的硫氨杂质，之后苯己液进入碱洗系统，而塔底得到的含苯废水进入汽提塔进行气提，得到的苯重新返回苯萃取塔作为溶剂使用，气提塔底部的废水经过废液浓缩后去焚烧系统。

32%的NaOH溶液和脱盐水由界区引入稀碱液罐，并按比例配成1%的NaOH水溶液，经稀碱液泵进入碱洗塔的上部，并与碱洗塔下部进入的苯己液进行逆向接触，经过碱洗后的苯己液由碱洗塔顶部溢流进入苯己槽，完成碱洗，碱洗塔底部含有苯己的洗涤液进入混合槽，并与由硫氨工段来的粗酰胺油混合重新进入苯萃取塔，回收其中的己内酰胺。

经过碱洗之后的苯己液进入脱苯塔，塔顶蒸出的苯与水的混合物经过二级冷却及油水分离之后，轻相一部分返回苯萃取塔，另一部分去精制。水相一部分作为塔顶的回流，一部分在塔底液位控制下采出进入混合槽，而塔底得到的是含有己内酰胺、水、有机杂质的混合物，此股物料被送入脱轻塔。

由脱苯塔来的主物料经脱轻塔进料泵增压后送至脱轻塔的上部，此塔采用减压操作，为了保证塔底物料的组成不含有轻组分杂质，塔顶采出的物料中除了含有轻组分杂质及水以外，还含有部分己内酰胺。物料经过冷凝后进入真空系统，并进入气液分离罐进行分离，含有己内酰胺的凝液进料返回脱轻塔，气相经过脱轻塔尾凝器后，进入混合槽，不凝汽排放。塔底得到含有重组分杂质的己内酰胺进入脱重塔。脱轻塔操作要控制好塔顶温度，防止过低引起己内酰胺结晶，温度过高引起塔顶己内酰胺含量增加，造成产品的损失。

物料经脱轻塔釜泵增压后进入脱重塔，塔顶气相经过冷凝器冷凝后得到己内酰胺产品，一部分作为回流，一部分作为产品采出，塔底得到是含有重组分杂质的己内酰胺混合溶液，被送至混合槽。

碱洗塔底含有苯己的洗涤液、脱苯塔顶水相部分采出、脱氢塔顶气相冷凝液、脱重塔釜液均进入混合槽，经过萃取送料泵重新返回苯萃取回收其中的己内酰胺，系统中的杂质通过苯精制去除。

## 4 新工艺优势

己内酰胺新精制工艺中不包含传统工艺中的水反萃、离子交换、加氢、三效蒸发及预蒸馏工序; 精制流程短, 设备投资低, 整体能耗物耗低, 且不存在离子树脂再生产生的难以生化的废水。新精制工艺无论从技术水平、生产规模还是产品质量在我国都处于领先水平, 且可获得很好的经济效益与社会效益, 其工艺具有如下优势:

(1) 操作可行, 工艺流程先进; 严格控制操作条件, 防止高凝点物料冷凝堵塞管路; 由于物料热敏, 易变色易聚合, 因此降低物料的停留时间, 摒除了物料由于流程较长而热敏聚合的缺陷。

(2) 过程操作弹性较大; 在较大的操作范围内保证了气液两相传质效率。

(3) 换热网络优化, 过程能耗较低; 根据物料特点充分利用系统热量, 采用系统内物料间换热, 节省能耗。

(4) 整个过程产品收率高; 在保证产品纯度的同时能够减少损失, 提高产品收率。

## 5 展 望

首先是对现有工艺加强技术改造, 使生产技术不断完善, 确保己内酰胺质量不断提高。其次由于己内酰胺生产路线长, 反应复杂, 熟悉每个反应过程中杂质生成的机理, 有效控制杂质的来源, 降低己内酰胺精制的费用势在必行。最后, 我国己内酰胺已经出现产能过剩, 盈利空间下降的局面, 市场竞争将更加激烈, 因此开发绿色环保节能的合成工艺来合理的扩建产能, 兼顾上下游产业链的畅通, 可以更好的增强市场竞争力。

### 参考文献

- [1] 李识寒. 己内酰胺的精制[J]. 河南化工, 2013, 10(30): 17-20.
- [2] 晓铭. 己内酰胺精制技术研究进展[J]. 乙醛醋酸化工, 2016(2): 21-30.
- [3] 林少炜. 己内酰胺萃取精制过程研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [4] 谭捷. 我国己内酰胺生产技术进展及市场分析[J]. 上海化工, 2016, 41(5): 42-48.
- [5] 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.
- [6] 吴剑. 一种己内酰胺的精制工艺[P]. 中国: 201510399556.7, 2015-07-09.
- [7] 吴剑. 一种己内酰胺精制工艺的改进方法[P]. 中国: 201410362966.X, 2014-07-28.
- [8] 卢世健. 一种己内酰胺的精制工艺[P]. 中国: 201510498124.1, 2015-08-13.
- [9] 徐风华. 己内酰胺的精制方法[P]. 中国: 201410165552.8, 2014-04-24.
- [10] 谢丽. 一种己内酰胺加氢精制方法[P]. 中国: 201310516217.3, 2013-10-28.
- [11] 程时标. 一种己内酰胺的结晶精制方法和制备方法[P]. 中国: 201210150991.2, 2012-05-15.
- [12] 程时标.  $\epsilon$ -己内酰胺的提纯精制方法[P]. 中国: 200610080705.4, 2006-05-12.
- [13] 徐风华. 一种纯化己内酰胺结晶精制溶剂的方法[P]. 中国: 201210247290.0, 2012-07-18.
- [14] 肖光辉. 一种己内酰胺精制的方法和装置[P]. 中国: 201310479486.7, 2013-10-15.
- [15] 赵承军. 一种磁稳定床己内酰胺加氢精制的方法[P]. 中国: 200910075824.4, 2009-10-30.
- [16] 杨克勇. 一种己内酰胺的纯化方法和纯化装置[P]. 中国: CN104072419A, 2014-10-01.
- [17] M. L. C 德辛特-德洪德特. 从有机溶剂中回收和纯化己内酰胺的方法[P]. 中国: 02805784.8, 2002-02-27.
- [18] 卢世健. 一种己内酰胺精制的工艺[P]. 中国: 201540498124.1, 2015-08-13.
- [19] 周万荣. 己内酰胺萃取直接蒸汽脱苯新工艺[P]. 中国: 01116412.3, 2001-04-12.
- [20] 张玉新. 一种己内酰胺的精制工艺[P]. 中国: 201410426703.0, 2014-08-27.
- [10] Z Zhao, G Liu, B Li, et al. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Hierarchically Structured Porous  $\text{TiO}_2$  Filled With Nanoparticles [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015(3): 11320-11329.
- [11] C Y Cho, J H Moon. Hierarchically porous  $\text{TiO}_2$  electrodes fabricated by dual templating methods for dye-sensitized solar cells [J]. Advanced Materials, 2011(23): 2971-2975.
- [12] E S Kwak, W Lee, N G Park, et al. Compact Inverse-Opal Electrode Using Non-Aggregated  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells [J]. Advanced Functional Materials, 2009(19): 1093-1099.
- [13] S Ju-Hwan, K Ji-Hwan, J Woo-Min, et al. Facile synthesis of  $\text{TiO}_2$  inverse opal electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. Langmuir, 2011(27): 856-860.
- [14] H N Kim, J H Moon. ZnO-treated  $\text{TiO}_2$  inverse opal electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. Current Applied Physics, 2013(13): 841-845.
- [15] Lee S-H A, Abrams N M, Hoertz P G, et al. Coupling of Titania Inverse opals to Nanocrystalline Titania Layers in Dye-Sensitized Solar Cells [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112: 14415-14421.
- [16] Wang A, Chen S-L, Dong P. Rapid fabrication of a large-area 3D silica colloidal crystal thin film by a room temperature floating self-assembly method [J]. Materials Letters, 2009, 63(18/19): 1586-1589.

(上接第 85 页)