

# 磁稳定床在己内酰胺加氢精制中的工业应用

齐世锋, 曹志广, 赵承军, 刘 岚

(石家庄化纤有限责任公司, 石家庄 050032)

**摘要** 磁稳定床反应器首次在甲苯法己内酰胺加氢精制装置实现工业化, 设计能力为 35 kt/a, 在增大磁场强度的条件下, 处理能力可以达到 67 kt/a, 完全达到装置扩容要求, 可以取代现有搅拌釜加氢精制工艺。装置运行结果表明, 磁稳定床加氢精制工艺与原有的搅拌釜加氢精制工艺相比, 加氢反应稳定, 己内酰胺产品质量提高, 催化剂消耗降低 33%, 经济效益显著。

**关键词:** 磁稳定床 己内酰胺 加氢精制 甲苯法 工业规模

## 1 前 言

石家庄化纤有限责任公司(简称石化纤)的己内酰胺生产工艺是从意大利引进的, 采用甲苯法, 生产能力为年产己内酰胺 50 kt。由于甲苯法生产的粗己内酰胺中杂质多而复杂, 所以精制过程冗长繁琐, 包括甲苯萃取、水反萃取、高锰酸钾氧化、三效蒸发、脱水浓缩、预蒸馏(薄膜蒸发)、轻副产物蒸馏、重副产物蒸馏等 16 个工序, 精制技术相对落后, 物耗能耗高。

在己内酰胺生产中, 粗己内酰胺中含有一些物理性质与己内酰胺相近的不饱和物质, 这些不饱和化合物的存在严重影响了己内酰胺产品的质量, 并且难以用常规的分离方法将其除去。工业上一般采用催化加氢或氧化的方法除去这些不饱和化合物。甲苯法己内酰胺精制过程是采用高锰酸钾氧化法除去己内酰胺中的不饱和物质, 该方法存在很多缺陷, 如: 氧化法在氧化除去不饱和物质的同时, 也会氧化部分己内酰胺, 造成己内酰胺收率降低; 高锰酸钾氧化法产生大量废水、废渣, 污染严重。2000 年石化纤将甲苯法己内酰胺精制过程中的高锰酸钾氧化工艺改为釜式加氢工艺(简称釜式工艺)<sup>[1]</sup>, 既简化了流程, 又避免了己内酰胺损失和环境污染。但是在运行中发现, 釜式加氢工艺的加氢效果较差而且催化剂耗量大, 随着装置长时间的运行, 搅拌釜加氢精制过程中搅拌器故障率高, 严重影响高负荷生产。同时, 由于搅拌釜式反应器采用全混床操作, 加氢效率不高, 当原料杂质组成复杂、波动较大的情况下, 即使反应器内保持较高的催化剂浓度, 加氢对 *RIC* 值(*RIC* 值表示可氧化物质的

含量, 是己内酰胺中不饱和物质的指标)的降低也十分有限。近年来, 石油化工科学研究院(简称石科院)与巴陵分公司合作开发了气液固三相磁稳定床反应器己内酰胺加氢精制工艺和采用溶解氢的液固磁稳定床己内酰胺加氢精制工艺, 这两种工艺加氢效果好, 催化剂耗量低, 展现出良好的应用前景<sup>[2]</sup>。

磁稳定床是以磁性颗粒为固相, 在轴向、不随时间变化的空间均匀磁场下形成的只有微弱运动的稳定床层, 它是磁场流化床的特殊形式。磁稳定床兼有固定床和流化床的许多优点<sup>[3]</sup>。它可以像流化床那样使用小颗粒固体而不造成过高的压力降, 外加磁场可以控制相间返混、改善相间传质; 细小颗粒的可流动性使得装卸固体非常便利; 使用磁稳定床不仅可以避免流化床操作中经常出现的固体颗粒流失现象, 也可以避免固定床中可能出现的局部热点。作为导向性基础研究, Exxon 公司对气-固磁稳定床基础理论及应用进行了大量的研究<sup>[4]</sup>。中科院化工冶金研究所也对液-固和气-液-固三相磁稳定床进行了研究<sup>[5]</sup>。然而, 由于磁稳定床要求有空间均匀的磁场, 流化颗粒具有良好的磁性, 系统必须在较低温度下操作。因此, 虽经过多年的努力, 但磁稳定床反应器还未在化学工业和石油加工领域实现工业化。

## 2 磁稳定床己内酰胺加氢精制装置

石科院与石化纤合作开展了磁稳定床用于甲

收稿日期: 2006-11-06; 修改稿收到日期: 2006-12-08。

作者简介: 齐世锋(1973—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事技术改造项目的开发与管理工作。

苯法己内酰胺加氢精制工艺的开发研究,小试结果表明,磁稳定床用于甲苯法己内酰胺加氢精制,加氢效果明显优于釜式工艺。在磁稳定床用于己内酰胺加氢精制小试研究、磁稳定床冷模研究<sup>[6]</sup>、磁稳定床用于 HPO 法己内酰胺加氢精制中试研究的基础上<sup>[7]</sup>,2003 年在石化纤建成设计能力为 35 kt/a 磁稳定床甲苯法己内酰胺加氢精制工业装置,这是世界上第一套工业化的磁稳定床生产装置。

2.1 工艺路线

磁稳定床用于己内酰胺加氢精制有三种工艺路线,即气液固三相磁稳定床、采用溶解氢的液固磁稳定床和搅拌釜与液固磁稳定床串联。考虑到石化纤现有的己内酰胺加氢精制采用釜式工艺,若改为磁稳定床工艺,可充分利用现有的两个搅拌釜反应器,于是选择了搅拌釜与液固磁稳定床串联工艺<sup>[8]</sup>。搅拌釜既作为预加氢反应器又可作为溶氢釜,当搅拌釜停用搅拌器用作溶氢釜时,可转化为溶解氢的液固磁稳定床的工艺,磁稳定床既作为加氢反应器又作为催化剂分离器。

己内酰胺水溶液的加氢效果用溶液的 *RIC* 值来评价,*RIC* 值越低,表明己内酰胺水溶液中的不饱和和杂质含量越低,加氢效果越好。

2.2 工艺流程

石化纤磁稳定床己内酰胺加氢精制工艺流程见图 1。磁稳定床工艺可以分成 4 个部分,即原料混氢、磁稳定床加氢精制、催化剂配制和循环、催化剂卸料等。主要操作条件见表 1。

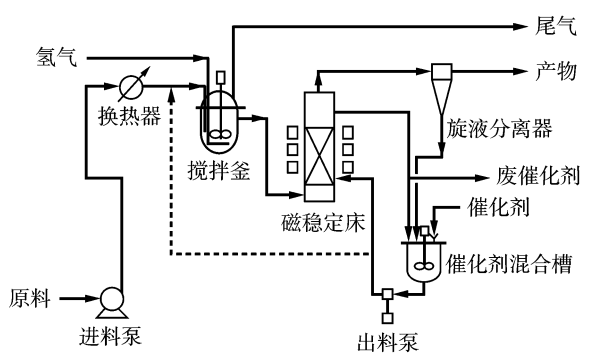


图 1 磁稳定床己内酰胺加氢精制工艺流程

加氢精制反应是在搅拌釜和磁稳定床中串联完成的。搅拌釜反应器中氢气、己内酰胺水溶液和催化剂颗粒充分混合,进行初步的加氢反应,并使氢气溶解在己内酰胺水溶液中,停留时间为 30 min。未溶解的氢气在搅拌釜液面处与液体分离,并通过尾气出口排出搅拌釜反应器。

表 1 主要操作条件

项 目	数 据
搅拌釜	
操作温度/℃	90
压力/MPa	0.7~0.8
$w(\text{催化剂})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	1 000
磁稳定床	
操作温度/℃	70~90
压力/MPa	0.6~0.7
空速/ $\text{h}^{-1}$	20~30
$w(\text{催化剂})/\%$	20~30
磁场强度/ $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$	28

含有溶解氢的己内酰胺水溶液与催化剂的液固混合物从搅拌釜出来后,从底部进入磁稳定床反应器,在磁稳定床中,己内酰胺水溶液中的不饱和物质在催化剂作用下与溶解的氢气继续进行加氢反应,催化剂在磁场作用下在床层中富集,并与加氢后的己内酰胺水溶液分离。反应后的物料从磁稳定床顶部流出,在旋液分离器作进一步处理。

反应所需的催化剂由催化剂计量泵注入到己内酰胺水溶液加料管线中,与己内酰胺水溶液进行混合,进入反应釜,然后进入磁稳定床。

2.3 工业原材料

己内酰胺水溶液来自原精制装置,组成见表 2。

表 2 己内酰胺水溶液的组成

项 目	数 据
组成, %	
己内酰胺	32.61
水	66.12
甲苯	0.97
重副产品	0.13
轻副产品	0.05
六氢苯甲酰胺	0.12
<i>RIC</i> 值	12

催化剂是由石科院开发的 SRNA-4 非晶态合金催化剂<sup>[9]</sup>,催化剂物理性质见表 3。

表 3 SRNA-4 催化剂的物理性质

项 目	数 据
粒径/ $\mu\text{m}$	30~70
密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2 000
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	145
孔体积/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.11
平均孔径/ $\text{nm}$	2.94

2.4 磁稳定床

磁稳定床是一个立式反应器,外围线圈缠绕。

磁稳定床底部设有分布器,使进入磁稳定床的物料均匀分布。在磁稳定床中,催化剂颗粒的含量较高,可达 20%~30%,为了控制床层中催化剂的界面,磁稳定床顶部设有催化剂循环管线,催化剂可以从磁稳定床循环回催化剂混合槽。磁稳定床底部安装有催化剂卸出管线,用于失活催化剂的卸出。

3 磁稳定床己内酰胺加氢精制的工业应用

3.1 搅拌釜与磁稳定床串联工艺

己内酰胺水溶液先经搅拌釜初步加氢,然后再进入磁稳定床进一步加氢,磁稳定床进料量设计值为 15 m<sup>3</sup>/h。

**3.1.1 进料量对 RIC 值的影响** 当磁稳定床按设计值 15 m<sup>3</sup>/h 进料时,搅拌釜加氢后的己内酰胺水溶液经磁稳定床进一步加氢, RIC 值在原有基础上再降低 32.7%,优于原有加氢精制工艺,表现出良好的加氢精制性能。进一步提高磁稳定床处理量,进料量对加氢后己内酰胺水溶液 RIC 值的影响见表 4。由表 4 可见,提高磁稳定床进料量,加氢后己内酰胺水溶液 RIC 值降低的幅度减少。但当物料全部进入磁稳定床时(28.8 m<sup>3</sup>/h),加氢后己内酰胺水溶液 RIC 值降低的幅度为 18.1%,仍高于釜式工艺,说明磁稳定床的加氢效果优于原工艺,表明所建立的磁稳定床反应器在处理能力从 35 kt/a 提高到 67 kt/a 的情况下,加氢效果仍满足生产要求。

表 4 磁稳定床进料量对加氢后己内酰胺水溶液 RIC 值的影响

进料量/ m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	己内酰胺处理 量/kt·a <sup>-1</sup>	搅拌釜出口 RIC 值	磁稳定床出口 RIC 值	RIC 值降低 <sup>1)</sup> , %
15.0	35	12.98	8.74	32.7
21.0	49	14.35	10.48	27.0
25.0	59	14.87	11.85	20.3
28.8	67	16.22	13.28	18.1

1) 磁稳定床出口与搅拌釜出口相比, RIC 值降低的分数。

**3.1.2 进料量对能耗的影响** 表 5 是磁稳定床进料量与操作条件和线圈总功率的对应关系。由表 5 可见,增加磁稳定床进料量,为了保持床层稳定,则需相应地提高磁场强度,导致线圈的功率增大至 28.8 kW,增加 6 倍电能消耗。由装置运行结果表明,设计能力 35 kt/a 的磁稳定床反应器在提高磁场强度后生产能力可以达到 67 kt/a,完全达到装置扩容后的要求,并且加氢效果高于原有工艺,但能耗增大,产品的操作费用增加。基于以上原因,拟采用溶解氢的磁稳定床工艺,停用两个功

率为 15 kW 的搅拌器,降低能耗,利用搅拌釜溶氢,而不进行初步加氢。

表 5 磁稳定床进料量与操作条件和线圈总功率的对应关系

进料量/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	体积空速/h <sup>-1</sup>	线圈总功率/kW
15.0	20	4.8
21.0	28	7.2
25.0	33	11.3
28.8	38	28.8

3.2 溶解氢磁稳定床工艺

**3.2.1 溶解氢磁稳定床加氢** 己内酰胺水溶液进入磁稳定床之前,经过混合、搅拌及气液分离措施,充分溶解反应所需的氢气(达到饱和状态)。在磁稳定床反应器中,固体颗粒催化剂在外加磁场和自下而上的物流流体带动下,呈现非聚集、非离散的链状形态,催化剂浓度较高,使得存在于己内酰胺水溶液中非饱和和杂质进行高效的加氢反应,转化为容易清除的物质,从而达到提高己内酰胺纯度的目的。

根据磁稳定床用于 HPO 法己内酰胺加氢精制中试研究结果<sup>[10]</sup>,可以采用搅拌釜溶氢和静态混合器溶氢两种溶氢方式,两种方法的加氢效果相当,静态混合器稍好些。结合石化纤加氢精制装置的实际情况,采用搅拌釜溶氢,停用搅拌器,降低能耗。

**3.2.2 对产品 RIC 值的影响** 磁稳定床的操作条件为:磁稳定床进料量 28.8 m<sup>3</sup>/h,磁稳定床反应温度 85℃,压力 0.6 MPa,磁场强度为一特定值时,使用溶解氢磁稳定床反应器对甲苯法己内酰胺进行加氢精制,装置操作稳定,生产能力达到 67 kt/a,产品己内酰胺的质量优于原来的釜式工艺,而且在低温下操作,可以降低操作费用。尽管磁稳定床反应器的线圈增加能耗,但节省了两个搅拌釜反应器的搅拌用电,能耗与原有工艺持平。图 2 为搅拌釜入口与磁稳定床出口 RIC 值的对比。由图 2 可见,

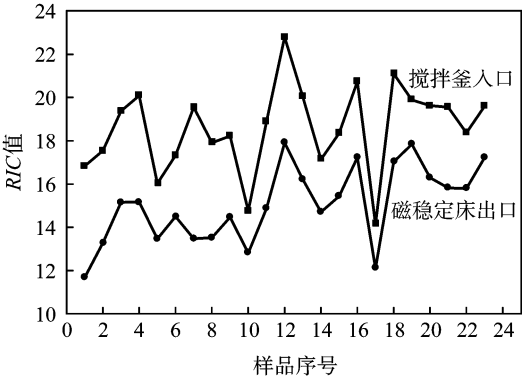


图 2 磁稳定床出入口 RIC 值对比

己内酰胺水溶液经过搅拌釜溶氢后,再经过磁稳定床反应器加氢精制,其出口产品的 *RIC* 值低于釜式工艺(原工艺加氢精制后的 *RIC* 值为 14~18)。表明采用溶解氢的磁稳定床工艺在保持能耗基本不变的情况下,仍在满足生产要求的情况下,产品质量提高。

3.3 磁稳定床己内酰胺加氢精制工艺的催化剂消耗

原有的釜式工艺,每吨己内酰胺消耗催化剂 0.46 kg,采用磁稳定床加氢工艺,每吨己内酰胺消耗催化剂 0.31 kg。与搅拌釜加氢工艺相比,磁稳定床加氢工艺的催化剂消耗降低了 33%。磁稳定床加氢后产品己内酰胺的 *PM* 值(己内酰胺水溶液的高锰酸钾值, *PM* 值越高,表明不饱和杂质含量越低)和光密度基本不变,挥发性碱降低,产品质量提高。

3.4 经济效益

与现有釜式加氢精制工艺相比,磁稳定床加氢精制工艺可降低物耗和能耗,降低操作费用,减少劳动强度。对年处理己内酰胺 67 kt 的加氢精制装置,原来的釜式加氢精制装置,每年消耗催化剂 30 t,而磁稳定床加氢精制装置,每年消耗催化剂 20 t。磁稳定床加氢精制工艺与原有釜式工艺相比,每年可节省 10 t 催化剂,每吨非晶态合金催化剂 20 万元,则每年仅催化剂费用可节省 200 万元。

磁稳定床加氢精制工艺的加氢效果明显高于釜式工艺,己内酰胺产品质量提高,一级率和优级率上升 10%,提高了市场竞争力。同时,因为停用搅拌釜的搅拌器,降低设备故障率,减少非计划停车,使得加氢反应稳定,保障了产品质量稳定。

4 结 论

(1) 设计能力为 35 kt/a 的磁稳定床甲苯法己内酰胺加氢精制工业生产装置运行平稳、可靠;在国际上首次实现磁稳定床反应器工业化应用。

(2) 搅拌釜与磁稳定床串联工艺用于甲苯法己内酰胺加氢精制工艺,加氢反应稳定且效果优于原有工艺,产品质量提高。

(3) 设计能力 35 kt/a 的磁稳定床己内酰胺加氢精制装置,在增大空速和磁场强度后,实际生产

能力可达 67 kt/a,完全达到装置扩容后的要求,但能耗相对增加。

(4) 溶解氢的磁稳定床工艺在保持与原工艺能耗持平的情况下,仍表现出良好的加氢精制效果。两种磁稳定床加氢工艺可根据产品质量要求切换,保障产品质量稳定。

(5) 与釜式工艺相比,磁稳定床加氢工艺的催化剂消耗降低了 33%,物耗降低、产品质量提高,经济效益显著。

**致谢:**工业应用过程中得到石家庄化纤有限责任公司精制车间姜惠文等同志的通力合作,石油化工科学研究院的孟祥堃博士、张晓昕博士、宗保宁副总的技术支持与指导,特此致谢。

参 考 文 献

1 杨克勇,汪颖,赵承军等.一种非晶态合金催化剂加氢精制己内酰胺水溶液新工艺的开发·石油炼制与化工,2001,32(7):21~25

2 傅送保,朱泽华,孟祥堃等.磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制应用研究·石油化工,2004,33(4):364~367

3 孟祥堃,宗保宁,慕旭宏等.磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制过程研究·化学反应工程与工艺,2002,18(1):26~30

4 Rosensweig R E. Hydrocarbon conversion process utilizing a magnetic field in a fluidized bed of catalytic particles·US Pat Appl·US 4136016.1979

5 Liu Y A, Hamby R K, Collberg R D. Fundamental and practical developments of magnetofluidized beds·Powder Technology, 1991,64,3~41

6 孟祥堃,慕旭宏,江雨生等.液固磁稳定床流体力学特性·化工学报,2003,55(1):134~137

7 Meng X K, Mu X H, Zong B N, et al. Purification of caprolactam in magnetically stabilized bed reactor·Catalysis Today, 2003,79~80(1):21~27

8 汪颖,江雨生,孟祥堃等.磁稳定床己内酰胺加氢精制新工艺·精细化工,2003,20(8):472~474

9 宗保宁,慕旭宏,张晓昕等.镍基非晶态合金加氢催化剂与磁稳定床反应器的开发与工业应用·化工进展,2002,21(8):536~539

10 朱泽华.磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制过程研究:[博士学位论文].北京:石油化工科学研究院,2004

COMMERCIAL APPLICATION OF MAGNETICALLY STABILIZED  
BED REACTOR IN THE HYDROFINING OF CAPROLACTAM

Qi Shifeng, Cao Zhiguang, Zhao Chengjun, Liu Lan

(Shijiazhuang Chemical Fiber Co., Ltd, SINOPEC, Shijiazhuang 050032)

**Abstract** Magnetically stabilized bed (MSB) reactor was first applied in the hydrofining of caprolactam with toluene method. Although the unit was designed with a capacity of 35 kt/a, by increasing the magnetic field intensity, the processing capacity reached 67 kt/a, which well met the requirement of capacity expansion. The original slurry hydrogenation process could be substituted with this new process. As compared with the existing technology, the application of MSB in caprolactam purification exhibited stable hydrogenation reaction, improved product quality, less catalyst consumption (reduced by 33%) and better economic benefit.

**Key Words:** magnetically stabilized bed reactor; caprolactam; hydrofining; toluene method; full scale

国内简讯

江苏开发甘油直接制环氧氯丙烷工艺

江苏工业学院成功开发了由甘油直接生产环氧氯丙烷的新工艺。与传统丙烯高温氯化法和乙酸丙烯酯法相比,该新工艺具有明显优势,即不消耗丙烯,资源条件宽松;无需使用氯气和次氯酸,安全可靠;投资少,仅为丙烯法的 1/4;无需昂贵的催化剂,生产成本低,比丙烯法低 3 000 元/t;操作条件缓和,废水排放量仅为丙烯法的 1/10,污染大大降低等。

江苏工业学院采用该技术进行了间歇式放大生产,催化剂活性和反应效率均很高,目前已为该项技术申请了专利。若采用该技术建设 10 kt/a 生产装置,可实现年产值 2 亿元人民币,净利润约 2 000 万元人民币。

[中国石化有机原料科技情报中心站供稿]

Bayer 30 kt/a HDI 项目在沪投产

Bayer 在全球的第 4 个 HDI(六亚甲基二异氰酸酯)生产基地——位于上海化学工业园区的 30 kt/a HDI 生产装置于 2007 年 3 月建成投产。长期以来中国一直是 HDI 衍生物的进口国,随着多异氰酸酯实现本地化生产,中国以及亚太地区客户对高品质 HDI 需求紧张局面将得到

缓解。

Bayer 一体化基地自 2001 年初动工以来,涂料、聚碳酸酯和聚氨酯三大主体的原材料项目正稳步推进。目前 11.5 kt/a 聚异氰酸酯、11 kt/a 高端聚氨酯涂料德士模都(Desmodur)系列、30 kt/a HDI、100 kt/a 聚碳酸酯和 80 kt/a 粗 MDI(二苯基甲烷二异氰酸酯)等 5 套装置已顺利建成并实现工业生产。另外一套 350 kt/a MDI 项目正在施工之中,聚碳酸酯和 HDI 装置产能还将根据市场需求分别扩建到 200 kt/a 和 50 kt/a。

[中国石化有机原料科技情报中心站供稿]

天津大港苯抽提装置投运

中国石油天津大港石油化工公司投资 3 600 余万人民币新建的 50 kt/a 重整汽油苯抽提装置于 2007 年 1 月建成投产,苯产品纯度高达 99.99%。在试车投产过程中,该公司针对蒸汽减温减压器操作波动、抽提塔液位界位测量设计不合理等影响装置平稳操作的技术难题进行了攻关,使苯产品各项指标达到国家标准。

该装置通过抽提,将催化重整生成油中的芳烃与非芳烃进行分离,获取苯产品,不仅有效解决重整汽油产品中苯过量的问题,使生产的高标号清洁汽油产品达到欧Ⅲ汽油标准(即苯含量不高于 1%),而且抽出的苯还可以作为产品进行外销,既可提高产品档次,又实现效益最大化,加强了该公司的市场竞争能力。

[中国石化有机原料科技情报中心站供稿]