

离子交换法脱除己内酰胺产品中的无机盐

刘后芝, 刘耀驰

(中南大学 化学化工学院 湖南 长沙 410000)

摘 要: 采用不同的阴阳离子交换树脂, 对己内酰胺产品进行了精制研究, 脱除了产品中微量的硫酸铵等无机杂质。通过静态和动态实验对比考察了不同树脂对硫酸铵的吸附性能。结果表明, 离子交换反应是吸热的过程, 树脂的吸附量随温度、初始浓度和接触时间的增加而增加。动态穿透曲线能很好地符合 Adams-Bohart 和 Thomas 模型, 并得到树脂的最大交换容量。阳离子交换树脂 D001 对 NH_4^+ 的最大交换容量为 61.51 mg/g, 阴离子交换树脂 717 对 SO_4^{2-} 的最大交换容量为 7 640.4 mg/g。在吸附过程中, 己内酰胺的含量稳定不变, 且电导率的测定可用于检测实际己内酰胺溶液中硫酸铵的浓度变化。

关键词: 己内酰胺; 精制; 硫酸铵; 离子交换树脂; 吸附

中图分类号: TQ 028.1⁺5; TQ 028.3⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2016)05-0920-04

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2016.05.001

Removal of inorganic salts in the caprolactam product by using ion exchange resins

LIU Hou-zhi, LIU Yao-chi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410000, China)

Abstract: Anion and cation exchange resins were used for the removal of trace ammonium sulfate from caprolactam product. Static and dynamic experiments were performed to investigate the adsorption performances of different resins. The results indicated that ion exchange process was an endothermic one. Adsorption capacity was increased with the increase of temperature, initial concentration and contact time. Dynamic breakthrough curves were fitted well with Adams-Bohart and Thomas models, giving information about maximum exchange capacity of resins. maximum exchange capacity of ammonium removal on D001 resin was 61.51 mg/g, and sulfate removal on 717 resin was 7 640.4 mg/g. The concentration of caprolactam keep stable in adsorption process, and electrical conductivity measurement can be applied well in the determination of ammonium and sulfate concentration.

Key words: caprolactam; purification; ammonium sulfate; ion exchange resin; adsorption

己内酰胺是生产尼龙-6 的重要原料, 被广泛应用于纺织、电子、机械和汽车行业。己内酰胺生产流程长, 生产过程中副反应产生多种杂质, 其中的硫酸铵盐等无机盐杂质严重影响最终产品质量^[1]。因此, 精制己内酰胺产品以除去硫酸铵在生产中占据着举足轻重的位置。

林少炜等^[2]研究了己内酰胺的萃取精制过程, 结果表明萃取可以降低电导率, 但易造成己内酰胺的部分流失。李识寒等^[3]对己内酰胺的精制工序包括萃取、离子交换、催化加氢和蒸发精馏精制进行了论述, 其中离子交换法适用于己内酰胺水溶液中微量无机盐的去除。寇建朝等^[4]研究了不同吸附剂对己内酰胺溶液中有机杂质的脱除, 指出强碱性

离子交换树脂的吸附容量高于弱碱性离子交换树脂。瞿亚平等^[5-6]探讨了离子交换系统在己内酰胺生产中的作用, 通过对酸碱度、电导率和消光值的测定, 对比了进口与国产离子交换树脂的精制效果。但该研究更偏向于离子交换工艺的改进, 未比较不同条件下树脂实际吸附量的大小, 缺少对静态和动态吸附模型等理论方面的研究, 且选用的进口树脂价格较贵, 未考察对比当前国产中应用较广的大孔型和凝胶型树脂。

本文采用四种国产中应用广泛的离子交换树脂来脱除己内酰胺产品中的硫酸铵等无机盐。通过静态和动态吸附实验, 考察了温度、浓度、时间和流速等的影响, 对比研究了不同树脂的吸附量大小, 并对

收稿日期: 2015-08-08 修改稿日期: 2015-09-10

作者简介: 刘后芝 (1991-), 女, 湖南邵阳人, 在读硕士, 师从刘耀驰教授, 主要从事金属和无机盐的吸附研究。电话: 18373129205, E-mail: 439087181@qq.com

通讯联系人: 刘耀驰, 博士, 教授。E-mail: liuyaochi72@163.com

其吸附等温线和穿透曲线模型进行探讨, 以期为己内酰胺产品的精制与生产提供依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

硫酸铵、氢氧化钾、碘化钾、二氯化汞、铬酸钾、氯化钡、氨水、盐酸均为分析纯; 实验所用的己内酰胺产品溶液由中国石化巴陵分公司生产; 四种不同的离子交换树脂分别为 732(强酸性凝胶型阳离子交换树脂)、D001(强酸性大孔阳离子交换树脂)、717(强碱性凝胶型阴离子交换树脂)和 D201(强碱性大孔阴离子交换树脂)。732 和 D001 阳离子树脂表面含有 H^+ , 可与溶液中的 NH_4^+ 发生交换, 从而达到吸附 NH_4^+ 的目的; 717 和 D201 阴离子树脂表面含有 OH^- , 可与溶液中的阴离子 SO_4^{2-} 发生交换, 从而达到吸附 SO_4^{2-} 的目的。

TU-4901 双光束紫外可见分光光度计; DDB-303A 电导率仪; 2WJ 阿贝折光仪。

1.2 实验方法

1.2.1 测量方法 NH_4^+ 的浓度采用纳氏试剂分光光度法测定; SO_4^{2-} 的浓度通过铬酸钡分光光度法测定; 电导率于 298 K 通过电导率仪测得; 己内酰胺的含量通过阿贝折光仪测定。

1.2.2 吸附方法 静态吸附实验在锥形瓶中进行, 取一定浓度的 NH_4^+ 或 SO_4^{2-} 溶液 100 mL, 分别加入一定量的树脂, 于恒温水浴锅中搅拌(120 r/min)进行; 动态吸附实验在离子交换柱(10 mm × 300 mm)中进行, 将树脂湿法装柱, 再用一定浓度的 NH_4^+ 或 SO_4^{2-} 溶液以一定流速进入柱内, 每隔一定时间测定流出液的浓度直至吸附饱和。树脂的吸附率和吸附量由以下公式进行计算:

$$Y = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) V / W \quad (2)$$

式中 Y ——吸附率, %;

Q_e ——平衡吸附量, mg/g;

C_0 ——初始浓度, mg/L;

C_e ——平衡浓度, mg/L;

V ——溶液体积, L;

W ——吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 静态实验

2.1.1 接触时间的影响 在 NH_4^+ 的吸附中, 称取 732 和 D001 树脂各 1.000 g, 分别置于 100 mL 浓度为 150 mg/L 的 NH_4^+ 溶液, 在 298 K 下搅拌反应至吸附平衡, 结果见图 1。

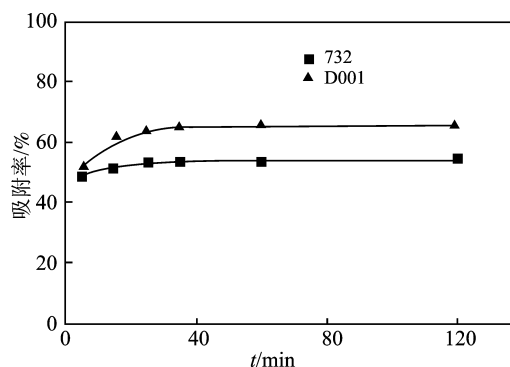


图1 铵根离子的吸附率随时间的变化曲线

Fig. 1 Effect of contact time on the adsorption rate of ammonium

在 SO_4^{2-} 的吸附实验中, 称取 717 和 D201 树脂各 1.000 g, 分别置于 100 mL 浓度为 200 mg/L 的 SO_4^{2-} 溶液中, 298 K 下搅拌吸附, 结果见图 2。

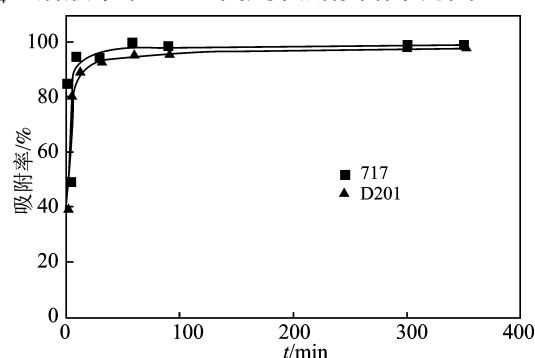


图2 硫酸根离子的吸附率随时间的变化曲线

Fig. 2 Effect of contact time on the adsorption rate of sulfate

由图 1、图 2 可知, 在一定范围内, 吸附率均随着反应时间的增长而增加。离子交换反应在前 30 min 内进行很快, 大概在 2 h 内达到了吸附平衡。对比树脂的吸附效果, D001 对 NH_4^+ 的吸附率达到 65.07%, 要明显高于 732 树脂; 717 对 SO_4^{2-} 的吸附率达到 98.56%, 较高于 D201 树脂。因此, D001 和 717 树脂分别被选作脱除 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的吸附剂。

2.1.2 初始浓度和温度的影响 NH_4^+ 的实验取初始浓度为 50, 100, 150, 200, 250 mg/L 的 NH_4^+ 溶液各 100 mL, 均加入 D001 树脂 1.000 g, 在 298 K 和 323 K 下吸附至饱和。 SO_4^{2-} 的实验取 1.000 g 717 树脂和 100 mL SO_4^{2-} 溶液, 同样按上述步骤进行。得出 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的吸附等温线, 见图 3、图 4。

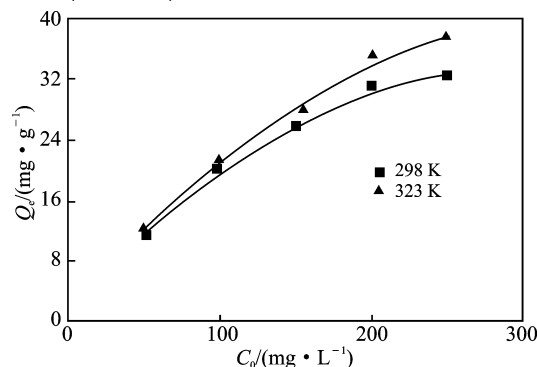


图3 D001 树脂对铵根离子的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of ammonium

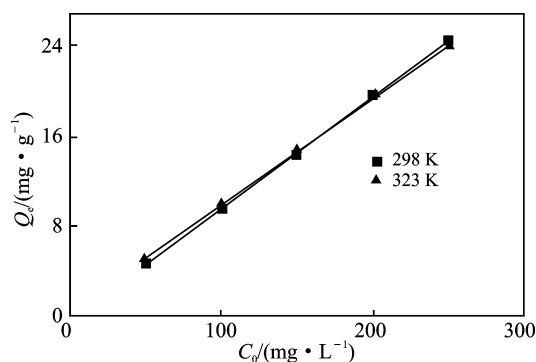


图 4 717 树脂对硫酸根离子的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of sulfate

由图可知,初始浓度和温度均对吸附效果有较大影响。初始浓度越大,吸附量越大。温度越高,吸附量越大,离子交换反应为吸热过程,故将实际己内酰胺溶液的吸附设置在 323 K 条件下进行。

2.2 动态实验

2.2.1 动态吸附实验 NH_4^+ 的吸附实验首先准确称取 732 和 D001 树脂各 2.000 g 并湿法装柱,再将浓度为 150 mg/L 的 NH_4^+ 溶液以 0.5 BV/min 的流速进入柱内吸附,测定流出液浓度直至饱和。再分别更改流速为 1.0 BV/min 和 1.5 BV/min,对 D001 树脂进行上述实验。 SO_4^{2-} 的吸附实验为称取 717 和 D201 树脂各 2.000 g 并装柱,然后将浓度为 200 mg/L 的 SO_4^{2-} 溶液以 1.0 BV/min 的流速进入柱内吸附至饱和。再更改流速为 1.5 BV/min 重复上述实验。得到实验结果分别见图 5、图 6。

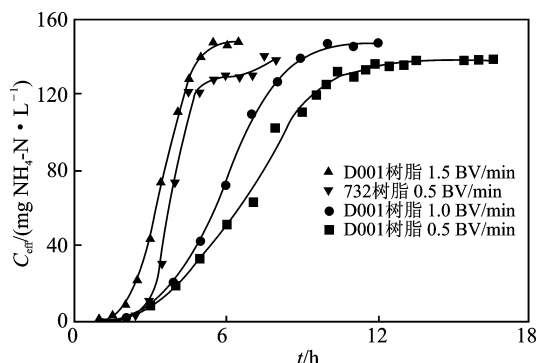


图 5 不同条件下吸附铵根离子的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of ammonium

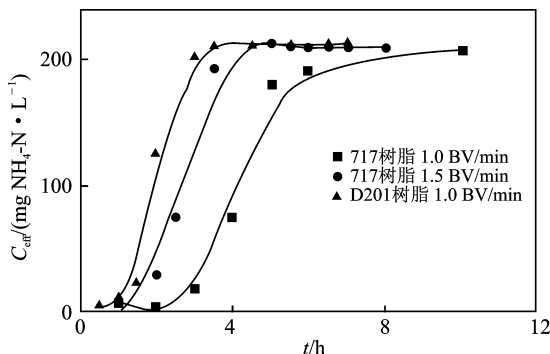


图 6 不同条件下吸附硫酸根离子的穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough curves of sulfate

由图可知,在相同条件下,D001 的最大吸附量

远远高于 732 树脂,717 的最大吸附量明显高于 D201 树脂。结合之前的静态实验结果,D001 和 717 被选为脱除己内酰胺溶液中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的最佳吸附剂。在不同流速下,穿透曲线的穿透点均不一样,流速越慢者其穿透点越靠后,更有利于吸附。

2.2.2 穿透曲线模型 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的吸附穿透曲线均可用 Adams-Bohart^[7] 和 Thomas^[8] 方程进行模型拟合,其方程分别见式(3)和式(4):

$$\ln(C_{\text{eff}}/C_0) = k_{\text{AB}} C_0 t - k_{\text{AB}} N_0 Z / U_0 \quad (3)$$

式中 C_0 和 C_{eff} ——流入液和流出液的浓度,mg/L;

k_{AB} ——Adams-Bohart 模型常数, L/mg · min;

t ——时间, min;

N_0 ——固相中的浓度, mg/L;

Z ——柱床的高度, cm;

U_0 ——线性流速, cm/min。

$$\ln(C_0/C_{\text{eff}} - 1) = k_{\text{Th}} q_0 x / Q - k_{\text{Th}} C_0 V_{\text{eff}} / Q \quad (4)$$

式中 k_{Th} ——Thomas 常数, L/mg · min;

q_0 ——最大吸附量, mg/g;

Q ——体积流速, L/min。

四种树脂的 Adams-Bohart 和 Thomas 穿透曲线模型拟合见图 7、图 8。相关系数 R^2 均在 0.87 ~ 0.99 之间,其中 Adams-Bohart 模型拟合地更好。数据分析表明,732 和 D001 树脂对 NH_4^+ 的最大吸附量分别为 37.74 mg/g 和 61.51 mg/g,717 和 D201 树脂对 SO_4^{2-} 的最大吸附量分别为 7 640.4 mg/g 和 3 932.9 mg/g。

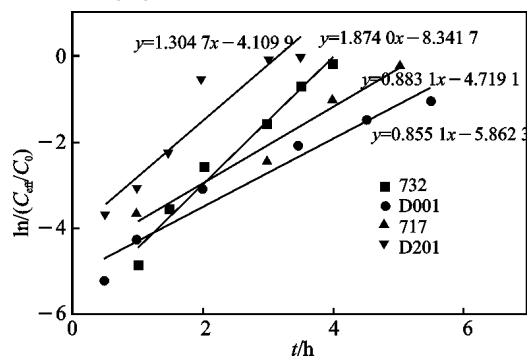


图 7 Adams-Bohart 模型拟合曲线

Fig. 7 Adams-Bohart breakthrough curve model

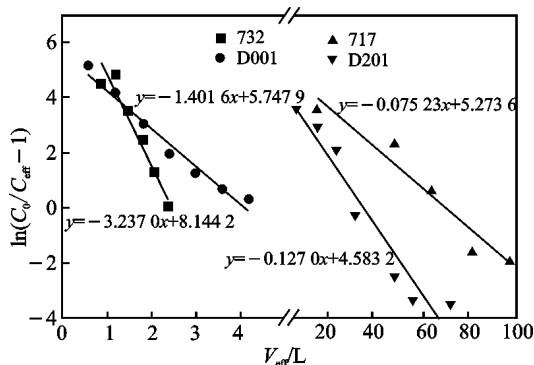


图 8 Thomas 模型拟合曲线

Fig. 8 Thomas breakthrough curve model

2.3 实际己内酰胺产品溶液的吸附

实际溶液的吸附实验选用的是中国石化巴陵分公司生产的己内酰胺溶液。工业生产对己内酰胺含量和溶液电导率均有严格的要求,且其值可用于监测溶液中离子交换的过程,因此对己内酰胺含量以及电导率的测定有重要意义。

在锥形瓶中,加入 D001 与 717 各 1.000 g 的混合树脂,然后加入 100 mL 己内酰胺产品溶液于 323 K 进行吸附,间隔一段时间测定各溶液中的电导率和阿贝折光率。实验测得原产品溶液中己内酰胺的质量浓度 35.8%,电导率值为 $14.30 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。吸附过程中,己内酰胺浓度始终保持不变,表明树脂的吸附不会影响己内酰胺含量。电导率的变化结果见图 9。

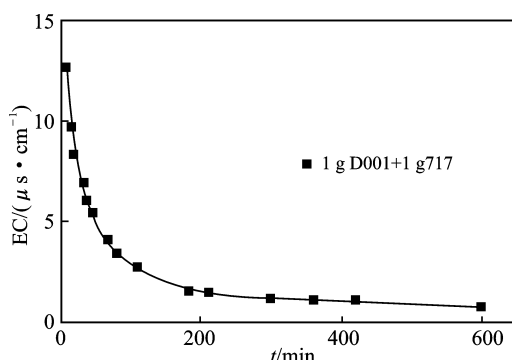


图9 吸附实际己内酰胺溶液的电导率变化曲线
Fig.9 Electric conductivity of caprolactam aqueous solutions in adsorption process

不同的离子有不同的极限摩尔电导率值,在离子交换的过程中,离子种类和浓度的改变导致了电导率的变化。298 K 时, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 和 OH^- 的极限摩尔电导率分别为 73.5, 159.6, 349.82, 198.0 $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ 。当加入 D001 和 717 混合树脂同时吸附硫酸铵时,吸附反应产生了 H^+ 和 OH^- ,而二者又发生中和生成水,故使溶液的电导率值不断下降。反应 4 h 吸附达到稳定,电导率由 $14.30 \mu\text{S}/\text{cm}$ 逐渐降至 $0.8 \mu\text{S}/\text{cm}$,达到了工业生产己内酰胺的要求。

3 结论

离子交换树脂精制己内酰胺产品中硫酸铵的实验研究表明,离子交换树脂的选择及使用条件对于

硫酸铵的脱除效果有着极大的影响。

(1) 732 和 D001 树脂对 NH_4^+ 的最大吸附量分别为 37.74 mg/g 和 61.51 mg/g; 717 和 D201 树脂对 SO_4^{2-} 的最大吸附量分别为 7 640.4 mg/g 和 3 932.9 mg/g。综合对比,选择了吸附效果较好的 D001 和 717 作为硫酸铵的吸附剂。

(2) 离子交换反应吸热,吸附量随温度、初始浓度和接触时间的增加而增加;动态吸附中,穿透曲线均能很好地满足 Adams-Bohart 和 Thomas 模型;流速越小,穿透点越晚,0.5 ~ 1.0 BV/min 的流速更利于工业上己内酰胺的精制。

(3) 实际己内酰胺产品的吸附实验中,电导率和阿贝折光率的测定均可用于监测精制过程,结果表明树脂对硫酸铵的吸附效果良好,且不会改变原己内酰胺在溶液中的浓度,适用于工业应用。

参考文献:

- [1] Ichihashi H, Sato H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ϵ -caprolactam [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221 (1): 359-366.
- [2] 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.
- [3] 李识寒, 任文杰, 杜卫民, 等. 己内酰胺的精制[J]. 河南化工, 2013, 30(17): 17-20.
- [4] 寇建朝, 于萍, 赵承军, 等. 甲苯法生产己内酰胺水溶液的吸附精制工艺试验研究[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 661-665.
- [5] 瞿亚平, 梁志武. 离子交换树脂在 HPO 法己内酰胺精制中的应用[J]. 合成纤维工业, 2003, 26(2): 48-50.
- [6] 瞿亚平. 离子交换法在己内酰胺精制脱硫酸铵过程中的应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- [7] Bohart G S, Adams E Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. I [J]. Journal of the American Chemical Society, 1920, 42(3): 523-544.
- [8] Thomas H C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system [J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, 66(10): 1664-1666.