

环己酮肟气相贝克曼重排反应产物己内酰胺的精制研究

谢 丽, 程时标, 张树忠, 慕旭宏

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要:以环己酮肟气相贝克曼重排反应得到的粗己内酰胺为原料,采用蒸馏、苯溶解、水萃取、离子交换、加氢和三效蒸发等现有液相贝克曼重排反应产物的精制路线,对气相重排产物粗己内酰胺进行精制研究,考察己内酰胺在各个提纯精制步骤中的纯度、消光值(UV)、挥发性碱值(VB)、高锰酸钾吸收值(PM)和色度等产品质量变化情况。结果表明,气相重排粗产品经过精制后纯度可达到 99.950%,产品 PM 值和色度达到优级品水平,UV 值和 VB 值分别达到一等品和合格品要求。

关键词:己内酰胺 环己酮肟 气相贝克曼重排反应 精制 工艺

ϵ -己内酰胺(ϵ -Caprolactam,简称 CPL)是一种重要的基础有机化工原料,广泛用于尼龙 6 工程塑料和锦纶 6 纤维的工业生产。近年来,随着我国经济的快速发展,CPL 需求量也逐年攀升,2012 年我国 CPL 表观消费量达到 1.415 Mt,国内产量达到 0.715 Mt^[1]。世界上约 90% 的 CPL 由环己酮肟胺法生产,也就是以苯为原料的生产路线,包括苯加氢制备环己烷、环己烷氧化制备环己酮、环己酮肟胺化制备环己酮肟、环己酮肟胺贝克曼重排得到 CPL 等步骤。其中环己酮肟胺贝克曼重排反应是制备 CPL 重要的反应过程,目前工业生产上采用以发烟硫酸作催化剂的液相重排工艺,生产 1 t CPL 副产 1.6 t 廉价的硫酸铵,同时该工艺存在设备腐蚀和环境污染等问题。中国石化石油化工科学研究院(简称石科院)开发的气相贝克曼重排反应新工艺是无硫酸化、绿色化和环境友好的技术^[2-3],被列为 CPL 生产第三代技术^[4]。CPL 作为聚合单体,其产品质量要求非常严格,对杂质的控制要求达到百万分之一级,因此经过重排反应得到的粗 CPL 需要采用分离提纯精制手段脱除杂质^[5]。气相重排作为新开发的工艺,其产物的分离提纯精制优先选择与现有液相重排的分离提纯精制工艺路线相结合,可以节省设备投资,缩短开发周期。因此本研究拟采用现有液相重排工艺路线,提出的产物分离提纯精制路线包括反应溶剂的回收、蒸馏、苯溶解、水萃取、离子交换、加氢和蒸发等步骤,考察各步骤对 CPL 纯度、消光值(UV)、挥发性碱值(VB)、高锰酸钾吸收值(PM)

和色度等指标的影响,为气相重排产物的分离提纯精制提供依据。

1 实 验

1.1 原料与试剂

苯,分析纯,纯度大于 99.5%,国药集团化学试剂有限公司产品;阴离子树脂和阳离子树脂分别采用 Amberlite IRA402 型号和 Ambersep S500 型号,均由中国石化巴陵分公司己内酰胺事业部提供;非晶态 Ni 合金加氢催化剂 SRNA-4,中国石化催化剂分公司生产。

气相重排产物粗己内酰胺原料由实验室评价装置取得^[2-3],评价装置为 80 mL 固定床反应器,装填剂型 RBS-1 催化剂,反应压力 0.1 MPa,催化剂床层反应温度 365~385 °C,环己酮肟质量空速 2 h⁻¹,反应溶剂为乙醇。重排反应产物质量组成为:乙醇约 60%,CPL 约 36.5%,轻杂质(色谱出峰在 CPL 之前)约 2%,重杂质(色谱出峰在 CPL 之后)约 0.5%,其中环己酮肟转化率 99.93%,CPL 选择性 95.73%。

1.2 重排产物分离提纯精制实验流程简介

气相重排产物分离提纯精制简单实验流程示意图见图 1。CPL 的乙醇溶液首先通过蒸馏分别进行乙醇回收、脱除轻、重杂质等操作工序;得到的

收稿日期:2014-09-10;修改稿收到日期:2014-12-21。

作者简介:谢丽,硕士,工程师,主要从事环己酮肟气相贝克曼重排产物精制研究工作。

通讯联系人:谢丽,E-mail:xiel.ripp@sinopec.com。

粗 CPL 进行苯溶解和水洗,然后用水萃取,得到 CPL 的水溶液;之后再分别用阴离子树脂和阳离子树脂进行离子交换,得到纯度较高的 CPL 水溶液;采用非晶态 Ni 合金加氢催化剂进行加氢;之后再蒸发脱水和蒸馏精制,最后获得 CPL 产品。分析样品在每一步的纯度、UV 值、VB 值、PM 值和色度等主要产品质量指标的变化情况。

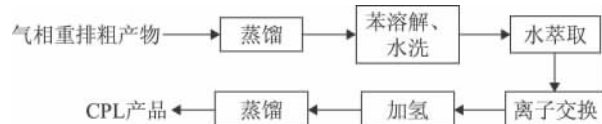


图 1 气相重排产物精制流程示意

1.3 CPL 产品的分析测试

CPL 纯度分析在 Agilent 6890GC 气相色谱仪上进行,采用 HP-innowax 强极性色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),FID 检测器。利用石家庄旺佳科技有限公司生产的 WYA-2WAJ 型阿贝折光仪分析水溶液中 CPL 含量。利用上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产的 UV2400 紫外可见分光光度计分析 CPL 水溶液的 UV 值和色度。利用蒸馏和酸碱滴定法测定 CPL 的 VB 值,评价产品中低沸点碱性杂质含量。利用比色法测定 CPL 的 PM 值,评价产品中还原性杂质含量。

2 结果与讨论

对气相重排反应得到的 CPL 乙醇溶液产物进行分离提纯精制,包括蒸馏、萃取、离子交换和加氢等主要步骤,分析每一步骤的产品指标及物料衡算情况。

2.1 CPL 工业产品主要质量指标

CPL 作为聚合单体,对其产品质量要求非常严格,对杂质的控制要求达到百万分之一级,CPL 工业产品质量指标分为合格品、一等品和优级品 3 个等级。CPL 工业合格品指标:UV≤0.2,VB≤

1.5 mmol/kg,PM≥10 000 s;CPL 工业一等品指标:UV≤0.1,VB≤0.8 mmol/kg,PM≥10 000 s,色度≤5;CPL 工业优级品指标:UV≤0.04,VB≤0.4 mmol/kg,PM≥10 000 s,色度≤3。

2.2 蒸馏精制

采用乙醇质量分数 57.050%、CPL 质量分数 40.720%的气相重排反应产物 1 000 g 作原料进行分离提纯精制实验。首先在常压下加热,控制釜温不大于 140℃,塔顶温度为 74℃,脱除气相重排产物中的乙醇溶剂,直到不再有乙醇蒸出为止。然后减压到 1.0 kPa,控制釜温 140℃,塔顶温度 85℃,继续蒸发脱除轻杂质,直到不再有馏出物为止,进一步升高釜温至 150℃,塔顶温度至 135℃,馏出的产物为 CPL,重杂质留在塔釜被脱除。表 1 为在各蒸馏步骤中主要物料的组成和色谱分析有机物组成情况。由表 1 可知:以 1 000 g 重排产物为原料进行蒸馏,经过共沸蒸馏回收乙醇后,塔釜料剩余 421.50 g,乙醇在产品中的残留量仅为 0.470%,脱除率达到 99.7%,剩余 1.98 g 乙醇在后续的脱轻杂质步骤中除去;产品经过回收乙醇后,轻杂质和 CPL 分别由 20.00 g 和 407.20 g 降到 12.56 g 和 403.50 g,而重杂质由 2.30 g 增加到 3.46 g,这是因为蒸馏脱乙醇过程是在常压、高温下进行,部分轻杂质和 CPL 随乙醇蒸出损失,其余在高温下转化成重杂质,导致重杂质增加;产品经过脱轻杂质后塔釜料剩余 403.10 g,轻杂质质量分数由 2.000%降到 0.130%,脱除率达到 97.4%,CPL 由 403.50 g 减少到 398.50 g,重杂质由 3.46 g 增加到 4.07 g,说明在脱除轻杂质过程中,仍有部分 CPL 随着轻杂质馏出而损失,也有部分轻杂质在高温下转变成重杂质,使重杂质含量增加;最后脱除重杂质,塔顶出料 390.20 g,重杂质质量分数从 1.010%降为 0.330%,脱除率达到 68.3%,轻杂质质量分数为 0.120%,CPL 质量分

表 1 气相重排产物蒸馏精制各步骤的产物组成

提纯过程	质量组成/g				质量分数/%			
	乙醇	轻杂质	CPL	重杂质	乙醇	轻杂质	CPL	重杂质
重排产物	570.50	20.00	407.20	2.30	57.050	2.000	40.720	0.230
回收乙醇	1.98	12.56	403.50	3.46	0.470	2.980	95.730	0.820
脱轻杂质	0	0.52	398.50	4.07	0	0.130	98.860	1.010
脱重杂质	0	0.47	388.40	1.29	0	0.120	99.550	0.330

注:脱乙醇塔,玻璃塔 Φ22 mm×440 mm,填料为压延孔 3 mm×3 mm,塔板数 7 块,回流比 1:2;脱轻重杂质塔,玻璃塔 Φ20 mm×990 mm,填料压延孔 2 mm×2 mm 和 3 mm×3 mm,塔板数 16 块,回流比 1:1。

数为 99.550%,蒸馏过程 CPL 总收率为 95.4%。综上所述,气相重排产物经过蒸馏精制后 CPL 纯度由 94.810%提高到 99.550%,UV 值 11.86,VB 值小于 13.35 mmol/kg,PM 值暂无法测出。蒸馏脱除杂质效果明显,但是样品的 UV 值、VB 值和 PM 值等主要指标与工业产品质量的要求差距甚远。

2.3 萃取精制

液相重排产物脱除硫铵后变为约 70% CPL 的水溶液,加入苯进行萃取除去苯溶性杂质。气相重排产物经过粗蒸馏后产品为熔融态,直接加入相当于 CPL 质量 4 倍的苯溶解而无需配成水溶液,苯溶解后加入相当于 CPL 质量约 0.1 倍的水洗涤除去水溶性杂质,减少了水的用量,提高了 CPL 收率。经洗涤后的 CPL 苯溶液再加入相当于 CPL 质量 2.3 倍的水进行萃取,除去苯溶性杂质。萃取精制过程物料质量和产品质量指标见表 2。由表 2 可知:234.70 g 纯度为 99.550%的萃取原料 CPL,经过水洗、水萃取后 CPL 纯度增加到 99.830%(除去苯含量),轻杂质质量分数从 0.230%降到 0.087%,重杂质质量分数从 0.220%(质量 0.54 g)降到 0.083%(质量 0.16 g),轻、重杂质脱除率分别为 70.4%和 71.2%;水萃取后 CPL 水溶液中 CPL 质量分数为 24.80%,实验过程

中损失的主要为易挥发性苯,忽略取样损失的 CPL,得到 CPL 的萃取率为 77.1%。综上所述,萃取精制使 CPL 纯度由 99.550%提高到 99.830%,对比蒸馏精制过程杂质脱除率大于 3 百分点,杂质脱除量明显变少。这是因为蒸馏精制后残留杂质性质与 CPL 接近,在苯和水中的溶解性能和 CPL 也接近,要提高杂质的脱除率,必须加大苯和水的用量,这样会导致 CPL 的损失加大,因此必须综合考虑杂质脱除率和 CPL 回收萃取率。在萃取精制步骤中,经过萃取闪蒸后,CPL 的 UV 值和 VB 值分别从 11.86、13.35 mmol/kg 降到 0.90、3.41 mmol/kg,PM 值仍测不出,可以看出,CPL 样品的 UV 值、VB 值和 PM 值等主要指标距离工业产品质量要求仍有很大差距。

2.4 离子交换精制

经过水萃取后得到 CPL 质量分数为 24.80%的水溶液,水溶液中含有少量苯,这部分苯需要先通过闪蒸方法除去再进行离子交换,否则离子树脂易中毒失效。离子树脂在液相重排产物精制中的主要作用是除去无机离子,在气相重排产物中没有无机离子,使用离子树脂主要是利用树脂的吸附能力脱除部分杂质以提升产品质量。

水萃取后的产品进一步闪蒸除去苯,再经过离子树脂吸附精制,实验得到的物料质量和产品质量指标变化见表 3。由表 3 可知:经过闪蒸后有机相中苯质量分数从 1.640%降到 0.190%,再经离子交换后苯被完全脱除;CPL 水溶液经阴阳离子吸附后其纯度提高到 99.900%,其中的轻、重杂质质量分数分别降到 0.076%和 0.024%。通过对比发现,在离子交换步骤轻杂质几乎没有被脱除,重杂质质量分数由 0.090%(质量 0.165 g)降到 0.024%(质量 0.040 g),脱除率约为 75.8%(忽略取样损失),说明离子交换精制过程对重杂质的脱除效果明显。经过萃取和离子交换精制过程后,产品的质量指标得到明显改善,经过萃取闪蒸后原料 UV 值和 VB 值分别从 11.86、13.35 mmol/kg 降到 0.90、3.41 mmol/kg,经过离子交换后进一步下降到 0.41、1.15 mmol/kg,降幅明显,PM 值为 76 s,VB 值能达到工业品要求,但是 UV 值和 PM 值仍未达到工业品要求,需要进一步加氢和蒸馏优化。综上所述,CPL 纯度越高,杂质的脱除将变得更加困难。经萃取和离子交换精制步骤后,CPL 的 UV 值和 VB 值降幅明显,说明脱除的少量杂质对产品质量影响明显。

表 2 萃取和离子交换精制过程各步骤的产物组成

项 目	溶液组成		质量分数, %			
	质量/g	w(CPL), %	苯	轻杂质	CPL	重杂质
苯溶解						
CPL	234.70			0.230	99.550	0.220
苯	934.20					
水洗						
入方						
水	36.00					
CPL 苯溶液	1 121.00	20.00				
出方						
CPL 水溶液	35.00		6.430	0.054	93.430	0.086
CPL 苯溶液	1 116.00		79.650	0.030	20.280	0.040
水萃取						
入方						
水	545.00					
CPL 苯溶液	1 116.00					
出方						
CPL 苯溶液	872.80		94.770	0.014	5.200	0.016
CPL 水溶液	740.20	24.80	1.640	0.087	98.190	0.083

注:萃取和离子交换温度均为 30 ℃。

表 3 离子交换精制过程的产品组成

项 目	CPL 组成		质量分数, %				产品指标	
	质量/g	w(CPL), %	苯	轻杂质	CPL	重杂质	UV	VB/(mmol · kg ⁻¹)
闪蒸苯								
入方								
CPL 水溶液	740.0		1.640	0.087	98.190	0.083		
出方								
CPL 水溶液	700.0	26.20	0.190	0.080	99.640	0.090	0.90	3.41
苯和水	40.0							
离子交换								
入方								
CPL 水溶液	650.0	26.20						
出方								
CPL 水溶液	667.8	25.10	0	0.076	99.900	0.024	0.41	1.15

注: 取 50 g 闪蒸苯出料 CPL 水溶液用于分析。

2.5 加氢精制

CPL 主要质量指标中的 PM 值是反映 CPL 中还原性杂质质量的多少, 这部分杂质主要是与 CPL 性质接近的不饱和物质, 如环己二酮、羟基环己酮等, 用常规方法很难除去, 需要通过加氢精制脱除^[6]。离子交换后的 CPL 水溶液进入后续有加氢精制, 加氢催化剂选用 SRNA-4 型非晶态镍合金, 用量为 CPL 质量的 1%, 加氢工艺条件为: 反应温度 90 ℃, 反应压力 0.7 MPa, 搅拌速率 360 r/min, 结果见表 4。由表 4 可知, 经过加氢精制后 CPL 纯度进一步提高, 达到 99.940%, 轻、重杂质质量分数分别降到 0.052% 和 0.005%, 轻杂质含量高于重杂质含量, 产品指标除 VB 值外, UV 值和 PM 值均得到改善, PM 值达到 7 200 s。说明加氢主要脱除的是重杂质, 对轻杂质的脱除效果较差, 影响 VB 值的主要为轻杂质含量, 如何脱除轻杂质成为提升 VB 值的重要手段。

表 4 加氢精制实验的主要结果

项 目	数 据
质量分数, %	
轻杂质	0.052
CPL	99.940
重杂质	0.005
产品质量指标	
UV	0.22
VB/(mmol · kg ⁻¹)	1.45
PM/s	7 200

2.6 蒸水和蒸馏精制

加氢后物料中 CPL 质量分数约为 30%, 加氢

后还有极其微量的重杂质影响产品的 UV 值和色度, 需要通过蒸水和蒸馏 CPL 才能得到最终的成品 CPL。蒸水压力为 0.1 MPa, 温度为 60~90 ℃; 蒸馏压力为 0.003~0.005 MPa, 温度为 120~150 ℃, 实验结果见表 5。由表 5 可知, 通过蒸馏 CPL 纯度提升有限, 仅增加了 0.010 百分点, 达到 99.950%。说明通过蒸馏很难脱除轻杂质, 因为这些杂质与 CPL 沸点接近。最终轻杂质余量为 0.047%, 重杂质几乎脱除干净, 只剩 0.003%。产品质量 PM 值和色度达到优级品水平, UV 值降幅明显, 从 0.22 降到 0.07, VB 值降为 1.03 mmol/kg, 符合工业合格品要求。综上所述, 借鉴现有液相重排精制方法精制气相重排产物, 最终产品纯度达到 99.950%, 色度和 PM 值达到优级品水平, 而 UV 值和 VB 值分别达到一等品和合格品要求。影响 UV 值和 VB 值的杂质种类已有研究报道^[7-10], 影响 UV 值的杂质主要为芳香族胺类、杂环化合物、偶氮化合物及 CPL 的氧化产物等, 影响

表 5 蒸馏精制实验的主要结果

项 目	数 据
质量分数, %	
轻杂质	0.047
CPL	99.950
重杂质	0.003
产品质量指标	
UV	0.07
VB/(mmol · kg ⁻¹)	1.03
PM/s	10 800
色度	1.5

VB 值的杂质主要为脂肪族和芳香族胺类、脂肪族酰胺等。如何控制影响 VB 值杂质含量的方法也有研究^[11],主要是控制合成环己酮肟原料环己酮中己醛和 2-庚酮关键性杂质含量。最终成品 CPL 的色谱图见图 2。从图 2 可以看出,残留的杂质主要是与 CPL 结构、性质接近的杂质,通过常规的蒸馏萃取步骤均难以脱除,如 *N*-甲基 CPL、CPL 异构体和八氢吩嗪等杂质,文献中^[12]通过吸附加结晶的方法可有效脱除这些杂质,最终可得到高纯度 CPL。因此,需要增加吸附或者利用结晶的方法脱除与 CPL 性质接近的杂质,进一步提升 CPL 的产品质量。

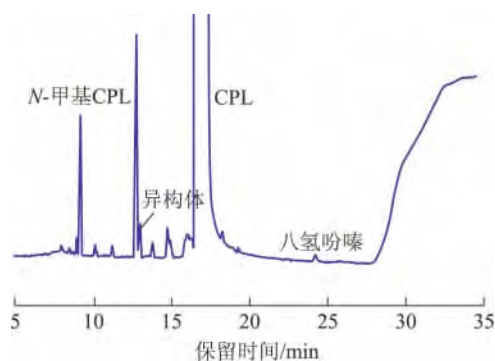


图 2 CPL 成品的色谱图

3 结束语

气相重排粗产品 CPL 经过回收溶剂、萃取、离子交换、加氢和蒸馏后纯度可达到 99.950%, 产品 PM 值和色度达到优级品水平, 而 UV 值和 VB 值分别达到一等品和合格品要求。剩余的 0.050%

的杂质主要为与 CPL 性质接近的物质, 严重影响了 CPL 的 UV 值和 VB 值, 如何脱除这部分杂质成为提升气相重排产品质量的重要方向。

参考文献

- [1] 李玉芳, 伍小明. 己内酰胺现状及发展前景分析[J]. 中国石油和化工经济分析, 2013(10): 42-47
- [2] 程时标, 汪顺祖, 吴巍. 环己酮肟在 RBS-1 催化剂上的气相 Beckmann 重排反应的研究[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(11): 1-4
- [3] 程时标, 张树忠, 孙斌, 等. 反应氛围对 RBS-1 催化剂上气相 Beckmann 重排反应的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(1): 33-40
- [4] 孙斌, 程时标, 孟祥堃, 等. 己内酰胺绿色生产技术[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(1): 40-45
- [5] 罗晓强, 任文杰, 张恒超, 等. 浅谈己内酰胺产品中的杂质[J]. 化工时刊, 2012, 26(7): 38-41
- [6] BASF Aktiengesellschaft. Continuous purification of caprolactam; The United States, US5032684[P]. 1991-07-16
- [7] 卢利清, 段正康, 余剑, 等. 甲苯法己内酰胺中 290 nm 吸光值的杂质分析[J]. 合成纤维工业, 2008, 30(6): 62-65
- [8] 尹学军, 李竞, 袁霞, 等. 己内酰胺联产工艺中影响成品 290 nm 处吸光度杂质的定性定量分析[J]. 石油化工, 2012, 41(6): 715-718
- [9] 彭赳赳, 唐立春. 己内酰胺中的杂质探讨[J]. 合成纤维工业, 1999, 22(1): 39-42
- [10] 胡合新, 孙斌, 王恩泉, 等. 己内酰胺成品中挥发性碱杂质的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(6): 84-87
- [11] 胡合新, 孙斌, 王恩泉, 等. 己内酰胺中挥发性碱杂质的控制[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(2): 225-230
- [12] 联合碳化物化学品及塑料技术公司. ϵ -己内酰胺从其异构体中的分离: 中国, CN1312798A[P]. 2001-09-12

STUDY ON REFINING OF CAPROLACTAM FROM VAPOR-PHASE BECKMANN REARRANGEMENT REACTION OF CYCLOHEXANONE OXIME

Xie Li, Cheng Shibiao, Zhang Shuzhong, Mu Xuhong

(SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract: The crude caprolactam was obtained by the vapor-phase Beckmann rearrangement. The product was successively refined by distillation, benzene dissolving, water extraction, ion exchange, hydrogenation and triple effect evaporation, similar to the liquid-phase Beckmann purification process. The changes of purity, UV number, color, volatile base number and potassium permanganate absorption values (PM) in each refining step were investigated. The results show that the purity of the refined product is up to 99.950%, PM and color meets the premium grade, the UV number and the volatile base value reaches the first class and the qualified class, respectively.

Key Words: caprolactam; cyclohexanone oxime; vapor-phase Beckmann rearrangement; refining; process