

己内酰胺蒸馏重组分回收工艺对比分析

晋华飞

(山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司)

摘 要:介绍了在运己内酰胺生产装置的蒸馏工艺、蒸馏重组分的来源及其现有回收处理方式,对比分析了分子蒸馏、熔融结晶、悬浮+熔融结晶三种蒸馏重组分回收处理新工艺,从增加产品收率、提升产品质量、降低生产成本的角度确定合适的重组分回收工艺。目前在运己内酰胺生产装置均采用加碱蒸馏工艺对粗己内酰胺进行精制,蒸馏重组分主要成分为己内酰胺(质量分数为99.7%),其余为高碱度、高消光值、高挥发性碱杂志及氢氧化钠。蒸馏重组分现有处理方法主要是返回中和结晶系统、聚合生产低档次聚己内酰胺、单独进行苯萃取后返回主装置萃取系统,这些处理方法仍存在杂志系统富集、影响装置产能等问题。分子蒸馏工艺具有收率高、能耗小、不易聚合、设备投资少、占地面积少、产品质量好等特点,适用于己内酰胺蒸馏重组分5t/h规模以内的处理装置;熔融结晶、悬浮+熔融结晶处理工艺均存在收率低、产品质量差等问题,且难以实现工业化。

关键词:己内酰胺;蒸馏工序;重组分;回收工艺

己内酰胺主要用于生产聚酰胺6,下游聚合装置对其质量要求极其严格.蒸馏重组分作为己内酰胺成品精制工艺中蒸馏工序的底部出料,富集了己内酰胺各精制工序较难去除的多种痕量重组分杂质(高碱度、高消光、高挥发性碱物质)对己内酰胺成品质量有较大影响。己内酰胺蒸馏重组分主要包括己内酰胺(约99.7wt%)、有机杂质(约0.3wt%)、无机碱(约70mmol/kg)。目前国内在运己内酰胺生产装置

均存在蒸馏重组分回流量大、重组分管道易堵塞等影响生产成本及长期稳定运行的实际问题。

目前国内在运己内酰胺装置均采用加碱高真空升膜蒸馏方式粗己内酰胺进行精制。在液相贝克曼重排反应工序产品收率提升空间受限等因素制约下^[1],蒸馏工序也逐渐成为影响成品质量及产量的关键控制点。作者对蒸馏重组分进行了物性分析,并进行高真空二次蒸馏、结晶等分离试验,结合装置

运行及试验情况详细分析了不同分离工艺原理、主要设备组成、生产成本等方面的优缺点,对蒸馏重组分回收工艺提出建议。

1 己内酰胺蒸馏重组分的来源及现有处理方式

1.1 重组分来源

环己酮肟与发烟硫酸进行液相贝克曼重排反应,所得重排酯与气氨在中和结晶器内反应制备己内酰胺水溶液(酰胺油)并副产硫酸铵;酰胺油与苯按比例萃取得己内酰胺苯溶液(苯己液),苯己液经稀氢氧化钠碱洗后进行冷凝液反萃+汽提制备己内酰胺水溶液(粗己水溶液);粗己水溶液经离子交换树脂去除苯萃工序残余的微量硫酸铵、重排副反应物等大部分水溶性杂质,经加氢、蒸发后得质量分数99.9%粗己内酰胺,此时仍含有较多痕量杂质(碱度0.28mmol/kg、消光值0.12、挥发性碱0.47mmol/kg),未达到成品指标要求;加入氢氧化钠后进入真空蒸馏,杂质随氢氧化钠由蒸馏塔底部排除,塔顶轻组分冷凝后作为成品。蒸馏重组分为己内酰胺、夹带氢氧化钠吸附痕量反应杂质的高碱度液体,杂质主要源自反应工序;因己内酰胺物性特殊,目前加碱蒸馏工艺对粗己内酰胺进行精制尚无法取代。

1.2 蒸馏工艺

国内在运装置蒸馏工艺均采用高真空升膜蒸馏方式。高真空可降低泡点温度并尽可能避免高温段停留,减少低聚物产生。

蒸馏原理如下:①根据物料化学性质加氢氧化钠降低挥发性碱并调节碱度;②高真空升膜利用沸点差减少杂质夹带;③三级串联连续抽提轻组分(成品),减少单级过度高温蒸馏导致聚合堵塞,最大限度提高产品收率。

基于上述原理,通过高处串联布置三个升膜蒸

馏器,配套五级真空装置、热水冷凝系统来实现粗CPL蒸馏;整个蒸馏过程中杂质通过第三级蒸馏器底部排出作为蒸馏重组分,顶部冷凝轻组分作为成品。蒸馏工艺流程见图1。

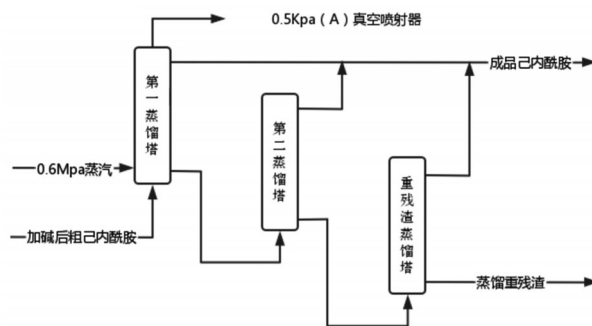


图1 己内酰胺蒸馏工艺流程示意图

1.3 蒸馏重组分分析

蒸馏重组分主要成分为己内酰胺(质量分数为99.7%),其余为高碱度、高消光值、高挥发性碱杂质及氢氧化钠。杂质组成种类繁多,质谱分析因高碱度易损坏色谱柱原因无法进样。分析判断主要以杂环、低聚物及氢氧化钠为主,目前可知组分倾向于5-己烯腈、氨基己腈为主。蒸馏重组分及成品分析见表1。结果分析:(1)色度高,因转位过反应副产物富集、蒸馏前加NaOH反应造成,可经蒸馏脱除;(2)高锰酸钾值(PM值)高:转位反应原料夹带杂质及转位过程中副产不饱和物(易被氧化的物质)在加氢工序中未有效处理导致,多为脂肪族胺、芳香胺、环己酮肟等其它不饱和杂质;(3)290nm波长吸光度(UV)高:肟中残留环己酮参与转位发生过反应、精制残留的其它苯环类物质、蒸馏过程高温缩聚产生低聚物(含有生色基团的杂环化合物及偶氮化合物);(4)碱度高,因残留有机碱、蒸馏塔雾沫夹带等所致;(5)环己酮肟含量高,因转位转化率低;(6)有可见机械杂质:黑色粉末状,加氢催化剂(雷尼镍)泄露。

表1 重组分及蒸馏成品指标分析对比

| 试样 | 外观 | 50%水溶液 哈森色度 | 结晶点 ℃ | 高锰酸钾 吸收值 | 挥发性碱 (mmol/kg) | 290nm波长 吸光度 | 碱度 (mmol/kg) | 环己酮肟含量 (mmol/kg) |
|-----------------|------|----------------|----------|-------------|-------------------|----------------|-----------------|---------------------|
| 成品 ^① | 无色透明 | 0.5 | 68.9 | 2.1 | 0.25 | 0.018 | 0.04 | 9 |
| 重组分 | 黄色浑浊 | 74.7 | 68.7 | 6.0 | 0.76 | 0.547 | 42.0 | 27.6 |

执行标准: GB/T13254-2017^②

工业上对己内酰胺质量要求极其严格,尽管成品中己内酰胺的质量分数达到99.9wt%以上,但其中所存在的痕量杂质仍然会影响纤维的强度、耐热性和染色效果等^[3]。如挥发性性碱杂质参与聚合反应,与分子链中的酰胺基、羟基、氨基或羧基结合,封闭端基,终止链增长;环己酮肟的存在会导致聚合物的粘度显著降低,影响纤维的强度;甲基己内酰胺、苯胺、八氢吩嗪会使聚合物色泽变差。

1.4 蒸馏重组分现有回收处理方法

蒸馏重组分现有处理方法主要有以下3种。

(1)返回中和结晶系统。重组分返回中和结晶工序与酰胺油混合后经萃取+脉冲反萃取+离子交换树脂工序^[4],将其中己内酰胺溶入酰胺油,杂质通过转盘萃取塔底废水、苯蒸馏残渣、离交再生废水这三种形式排出系统。此工艺为国内在运装置的通用工艺,优点是己内酰胺回收彻底,蒸馏重组分不作为等外品外售;缺点是增加中和结晶器负荷,降低产能,如反应及精制过程控制不好,易造成高碱度、高挥发性碱、高消光值等杂质系统富集,最终影响成品质量,闪蒸换热器及蒸馏器除沫网易聚合堵塞导致装置运行周期缩短。

(2)重组分聚合生产低档次聚己内酰胺。蒸馏重组分作为己内酰胺单体在高温下水解得氨基己酸,然后在高温下聚合制得聚己内酰胺。此工艺为国内个别厂家采用,优点是不返回中和结晶器,蒸发负荷低,杂质无富集,主装置可适量增产;缺点是聚合装置投资大,占地面积大,运行维护成本高,产品档次低,实际经济效益差。

(3)蒸馏重组分单独进行苯萃取,所得苯己、己水液返回主装置萃取系统,后续工艺与中和结晶之

后的处理工艺相同。此工艺厂家为国内新建己内酰胺装置采用,优点是不返回中和结晶器,蒸发负荷低,主装置可少量增产;缺点是仍为回流路线,无法彻底解决高碱度、高挥发性碱、高消光值杂质系统富集问题,因重组分杂质不稳定,萃取亦存在不稳定状态。

采用方法(2)、(3)的生产装置成品指标稳定度略优于采用方法(1)的生产装置,但未有本质区别。

综上所述:蒸馏重组分组成复杂,杂质接近微克级;如何低成本回收蒸馏重组分中己内酰胺后单独处理所剩少量超残渣或直接制作高附加值产品,是在运己内酰胺装置需要解决的重要问题。

2 蒸馏重组分回收处理新工艺

随着装置控制水平的提升,环己酮肟化反应及液相贝克曼重排反应收率接近极限,环己酮肟化收率达99.98%,液相贝克曼重排收率达99%,通过提升反应收率来提升产品质量的空间已相对有限。如何最大限度回收蒸馏重组分中己内酰胺并减少杂质系统内富集,是当前各生产装置亟需解决的问题。最低成本最大限度回收其中己内酰胺是解决此问题的第一步。

近年来,国内相关装置陆续开展分子蒸馏工艺、熔融结晶工艺、悬浮+熔融结晶组合工艺等分离的相关试验工作,并陆续验证了相应工艺路线的可行性。现对3种分离工艺进行分析对比。

2.1 分子蒸馏回收工艺

分子蒸馏回收工艺是使用高真空分子短程蒸馏进行分离,工艺流程见图2。己内酰胺质量分数99.7%的蒸馏重组分进入闪蒸罐完成恒温脱气后,经齿轮泵送分子蒸馏器进行高负压蒸馏(压力0.5Kpa),轻组分器内冷凝后经成品泵返回在运装置、超残渣由粗品齿轮泵送己水溶解工序后进入苯

萃取系统或焚烧系统;分子蒸馏器所需高真空由于干式螺杆真空泵提供。

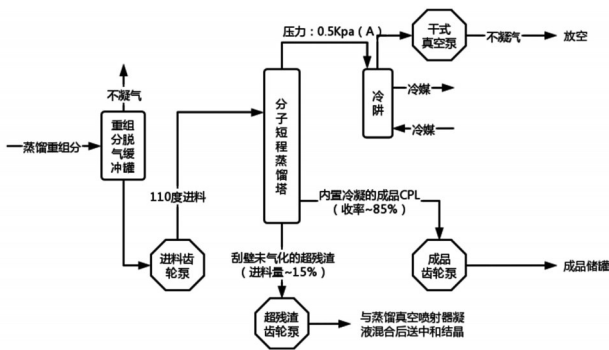


图2 分子蒸馏回收工艺流程示意

2018年9月,根据物料沸点性质和组分成分,山西兰花科创新材料分公司采用VKL70-5FDRR全加热全齿轮分子蒸馏装置对物料进行分离小试验,操作条件为真空压力0.5Kpa、进料温度112℃以上、连续进料量300g-400mg/h。操作条件下,轻组分蒸发比例为89.18%,满足85%的收率要求,产品一级品率30%、优级品率70%,满足成品掺混的质量要求。

2019年5月,在中试装置上进行中试验证,操作条件为真空压力0.5Kpa、进料温度112℃以上、用量400kg、用时48h。操作条件下,轻组分的蒸发比例为86.4%,满足85%的收率要求,产品一级品率23.5%、优级品率76.5%,与小试验证数据吻合,满足成品掺混的质量要求,质量超标项目主要为高收率情况下的挥发性碱超标,其余指标对收率没有影响。

行业内在运己内酰胺装置蒸馏重组分产量为3-4吨/小时,现有分子蒸馏设备处理能力为5吨/小时,满足30万吨/年装置蒸馏重组分处理能力,工艺成熟可靠、能耗低,具备工业化条件。

2.2 熔融结晶回收工艺

熔融结晶回收工艺是使用熔融结晶器进行分离,工艺流程图见图3。己内酰胺质量分数99.7%的

蒸馏重组分在氮气保护下控温后自上而下进入熔融结晶器,通过分布器在管壁形成液膜并建立循环;导热油经超级温控器进行温度线性控制后在结晶器套管内与物料进行交互换热,通过降温、结晶、发汗、熔融过程,进行组分分离。

根据物料结晶点不同,山西兰花科创新材料分公司采用自制玻璃夹套熔融结晶管对物料进行分离实验,操作条件为氮气微正压保护、进料温度81℃左右、进料量100ml/min、降温速率5℃/h、结晶终点温度67℃。发汗脱除杂质后熔融回收比例约30%,产品等外品率:22%,合格品率75%、一级品率3%,各项指标均较大偏离成品要求。

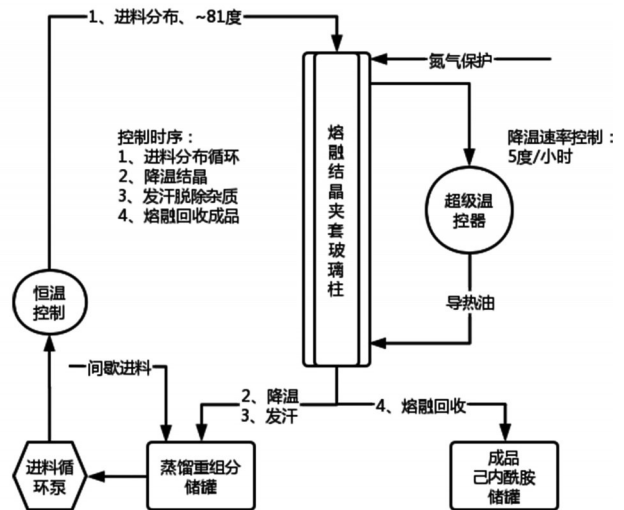


图3 熔融结晶工艺流程示意

实验过程中发现:晶核生长速度在临近结晶点时生长过快,不受温度调节的控制,分析认为杂质易结晶并对己内酰胺结晶介稳区有干涉影响,导致控制困难;发汗期间在管壁已成型的晶体结构强度差,极易坍塌,导致熔融成品收率低;从己内酰胺单晶晶型结构看,表现存在明显层析及晶型结合处易出现少量母液夹带^[5]。

2.3 悬浮+熔融结晶组合工艺

使用溶剂悬浮结晶+熔融结晶器对物料进行分离,工艺流程见图4。采用溶剂(水等混合物)调配后含己内酰胺质量分数94.41%的蒸馏重组分溶液,恒温进入一级悬浮结晶器;在搅拌作用下经热水降温后,底部晶浆送熔融刮刀结晶器进行熔融结晶;熔融刮刀结晶器配合成品洗涤后将刮取的晶体熔融后作为成品外送;发汗所得富含杂质的溶液进入二级悬浮结晶器,在搅拌作用下经冷冻水降温至结晶析出后送转鼓推料离心机;离心机分离固体送一级悬浮结晶器进行二次结晶,母液外送循环精制处理。

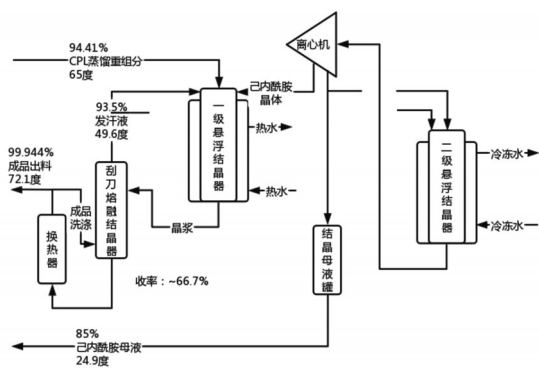


图4 悬浮+熔融结晶工艺流程示意图

山西兰花科创新材料分公司根据物料结晶点、溶解度不同,对物料进行分离,操作条件为温度65℃,一级悬浮结晶控温约49.6℃,二级悬浮结晶控温约24.9℃。产品收率约66.7%,产品己内酰胺纯度99.94%、290nm消光值0.09、色度14、高锰酸钾吸收值5.4、碱度:0.04,色度、消光值等指标均较大偏离成品要求。实验过程中,因己内酰胺极易吸潮,导致离心机下料管粘连吸潮晶体后堵塞,运行困难。

M.A.VAN DER GUN等^[5]研究了己内酰胺的熔融结晶过程,选择N-甲基-2-哌啶酮、1,4-环己二酮和N-甲基己内酰胺作为考察的杂质,结果表明熔融结晶过程可去除约94%的杂质,但所得己内酰胺颗粒是一种具有己内酰胺骨架的多孔聚集体,而非己内酰胺晶体,杂质存在与多孔结构的孔隙中,无法完全去除^[5-8],说明使用结晶工艺较难分离出合格的己内酰胺成品。

综上所述分析,3种己内酰胺重组分处理工艺路线综合对比见表2。分子蒸馏回收工艺设备数量少,现有装置公用工程规格满足该工艺需要,无蒸汽

表2 蒸馏重组分处理工艺技术对比

| 项目工艺 | 分子蒸馏回收 | 熔融结晶 | 悬浮+熔融结晶 |
|--------|--|--|---|
| 工艺流程特点 | 较低温度、高真空,一次性蒸馏回收己内酰胺、流程短;流程内己内酰胺无形态转变 | 连续控制降温,结晶、发汗、熔融,较难实现连续化生产;己内酰胺结晶发汗过程易垮塌,影响正常生产 | 常压、阶段性降温,多级结晶组合工艺回收己内酰胺;溶剂须回收净化,流程较长;离心机晶体出料易堵塞 |
| 产品收率 | ≥85% | 约30% | 约67% |
| 产品质量 | 可达到优品级标准,满足成品掺混要求 | 未达到一等品,产品质量差 | 未达到优品级,产品质量较差 |
| 运行经济性 | 良好 | 较差 | 较差 |
| 技术评价 | 中试数据良好,业内已有成熟业绩;适用于己内酰胺蒸馏重组分5吨/小时规模以内的生产装置 | 小试数据不理想,工业化困难 | 中试数据不理想,工业化困难 |

消耗,设备投资低;熔融结晶工艺设备数量多且尺寸较大,冷媒使用量大,部分设备需进口,投资费用高;悬浮+熔融结晶组合工艺设备数量多,关键设备需进口,投资费用高。

表2蒸馏重组分处理工艺技术对比(见上页)

3 结论

(1)己内酰胺蒸馏重组分富集了己内酰胺生产过程中常用处理工艺无法去除的各类痕量重组分杂质(高碱度、高消光、高挥发性碱),现有处理方法主要是返回中和结晶系统、重组分聚合生产低档次聚己内酰胺、重组分单独进行苯萃取,所得苯己、己水液返回主装置萃取系统,所得苯己、己水液返回主装置萃取系统。这些处理方法仍存在杂质系统富集、影响装置产能等问题。

(2)对比分析分子蒸馏、熔融结晶、悬浮+熔融结晶3种新的蒸馏重组分回收处理新工艺,分子蒸馏工艺处理己内酰胺蒸馏重组分具有收率高、能耗

小、产品质量好等特点,产品收率大于85%,产品质量可达到优品标准,满足成品掺混要求;适用于己内酰胺蒸馏重组分5t/h规模以内的处理装置;熔融结晶、悬浮+熔融结晶处理工艺均存在收率低、产品质量差等问题,且工业化困难。

参考文献:

- [1]肖朝辉、李惠友、魏运芳,环己酮肟液相Beckman重排己内酰胺研究进展[J].合成纤维工业,2005,(6):56-37.
- [2]中国国家标准化管理委员会.工业用己内酰胺:GB/T13254-2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [3]彭赳赳、唐立春,己内酰胺中杂质探讨[J].合成纤维工业,1999,22(1):39-42.
- [4]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.
- [5]VAN DER GUN M A, BRUINSMA OS L, JANSSENS P J. Purification of polycrystalline 8-caprolactam particles [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(1):201-211.
- [6]李灵均,己内酰胺溶解度的测定以及杂质对其结晶过程的影响研究[D].天津:天津大学,2012.

(上接第31页)

4 结论

(1)设计推荐方案将3号煤层原设计的4个盘区边界进行了优化,井田中南部划分为一盘区,中北部划分为二盘区。同时,按照有利于瓦斯抽放和缓解采掘衔接紧张的要求,合理确定工作面参数,工作面长度由205m增加至250m,推进长度确定为2000m左右。盘区重新划分后,有利于煤体瓦斯抽放、工作面顺序接替,且减少了顺槽间煤柱留设,提高资源回收率,多出原煤约100万吨。

(2)二盘区增设专用回风立井,实现中央分列式

通风,降低通风阻力,使矿井通风系统更加可靠、高效,保证了安全生产。

(3)从企业经营管理角度出发,在保证3条开拓大巷既有功能的前提下,为了减少岩巷工程量,设计推荐方案将开拓大巷优化为2巷布置,节约岩巷工程量约800m,减少无效投入约2500万元。

参考文献:

- [1]史晓勇.王峰矿工业场地位置选择及开拓方式设计探讨[J].煤炭工程,2012年,7期:9-11.
- [2]马璐.煤与瓦斯突出矿井工业场地位置及开拓方式的选择[J].煤矿现代化,2020年,1期:74-76.