

熔融态己内酰胺加氢的中试研究

王海军, 罗 岩, 周学军

(湖北三宁化工股份有限公司, 湖北 枝江 443206)

摘要:以己内酰胺精制工序中水萃取塔萃取得到的 30% (质量分数) 己内酰胺水溶液为原料, 通过精馏、闪蒸制得浓度为 99.5% (质量分数) 的熔融态己内酰胺, 经固定床加氢, 在 -99.9 kPa 的压力下蒸馏得到产品己内酰胺。试验结果表明, 熔融态己内酰胺加氢是可行的, 产品己内酰胺各项指标除 PAN 略高(为 5 左右), 其他指标均达到了 GB/T 13254—2017 优等品水平。

关键词:己内酰胺; 加氢; 固定床

中图分类号: TQ062.1

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2019)02-0057-03

己内酰胺加氢工艺在国内的研究比较多, 但是研究的主要方向都是 30% 己内酰胺水溶液加氢工艺的优化, 即压力、温度、氢/液比、空速等对加氢效果的影响及最优化的控制指标^[1-2]。只有罗耀邦等^[3]对高浓度己内酰胺水溶液进行了研究, 但是他们在试验中只注重加氢后的 PM 值, 即以 PM 的提高来判定最终产品的质量, 而没有分析其他己内酰胺指标的变化。本文使用己内酰胺精制工序中水萃取塔萃取后的 30% 己内酰胺水溶液为原料制取熔融态己内酰胺, 再经过加氢、预

蒸馏、蒸馏直接制得产品己内酰胺。通过对产品己内酰胺各项指标的分析来研究熔融态己内酰胺加氢工艺的可行性以及对产品己内酰胺质量的影响。

1 试验部分

1.1 中试原料及设备

原料: 己内酰胺中间品(湖北三宁化工股份有限公司)、氢气、加氢催化剂, 具体参数如表 1 所示。

表 1 试验药品一览表

Table 1 List of experimental drugs

药品名称	分子式	分子量	规格	来源
己内酰胺水溶液	C ₆ H ₁₁ NO	113.1	30%	工业装置
氢气	H ₂	2	≥99.5%	工业装置
加氢催化剂	-	-	FAMC-1900A	上海盛邦化工

中试设备: 精馏塔、分离罐、闪蒸罐、固定床加氢塔、预蒸馏塔、蒸馏塔等, 具体参数如表 2 所示。

1.2 中试步骤

原料以稳定的流量连续送入精馏塔; 精馏塔缓慢升温至塔釜温度 120 ℃; 精馏塔釜液进入分离罐前被加热至 125 ℃, 物料在表压为 -82 kPa 的分离罐内分离绝大部分水分; 分离罐内的物料通过压差被送至表压为 -98 kPa 的闪蒸罐, 闪蒸后的己内酰胺浓度达到 99.5%; 闪蒸后的己

表 2 中试设备一览表

Table 2 List of pilot test equipment

设备名称	材质	规格/mm	备注
精馏塔	S0304	φ273/426 × 1 700	
分离罐	S0304	φ426 × 1 000	
闪蒸罐	S0304	φ480/426 × 1 000	夹套
固定床加氢塔	S0304	φ159/219 × 2 010H	夹套
预蒸馏塔	S0304	φ377 × 2 940H	
蒸馏塔	S0304	φ325/530 × 2 729H	

收稿日期: 2018-12-13

作者简介: 王海军(1982—), 男, 湖北荆门人, 工程师, 主要研究方向为己内酰胺生产工艺技术。

内酰胺送至固定床加氢塔并加入氢气反应;加氢后的己内酰胺送至预蒸馏塔,在高真空下蒸发部分己内酰胺并冷凝,取冷凝的馏分分析其品质;预

蒸馏塔釜液送至蒸馏塔,在高真空下蒸发部分己内酰胺并冷凝,取冷凝的馏分分析己内酰胺的质量。具体工艺流程如图 1 所示。

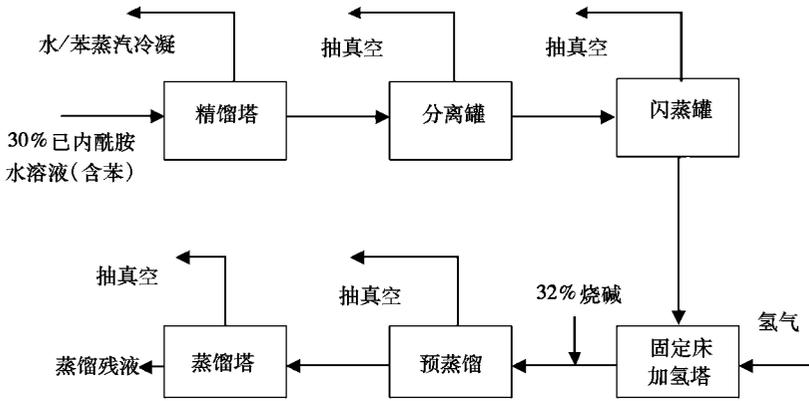


图 1 固定床加氢工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of fixed bed hydrogenation process

2 结果与讨论

在稳定固定床加氢塔的工艺条件下(具体指标见表 3),对加氢塔前后己内酰胺进行分析,详细数据见表 4。

表 3 固定床加氢塔工艺条件

Table 3 Process conditions of fixed bed hydrotreating tower

项目	指标
温度/℃	83
压力/MPa. G	0.65
液位/%	65
氢气/己内酰胺(体积比)	1/2

从表 4 数据可知:(1)加氢前己内酰胺 PM 值从 500 s 增加至 8 000 s 以上,即熔融态己内酰胺加氢后不饱和物质含量明显降低;(2)熔融态己内酰胺加氢后碱度和消光均上涨,但碱度的增加幅度较大,消光增加幅度较小。

经过固定床加氢塔加氢后的熔融态己内酰胺加入少量烧碱混合均匀后送入预蒸馏塔,在 -99.9 kPa 的压力下进行减压蒸馏,蒸发量控制在 10% 左右。预蒸馏塔釜液直接送至蒸馏塔,在 -99.9 kPa 的压力下进行减压蒸馏,蒸发量控制在 60% 左右。分别对预蒸馏塔和蒸馏塔馏分的一部分指标进行分析,详细数据见表 5。

上述馏分的分析数据与目前运行的工业装置的产品指标(具体数据见表 6)存在一定的差异,原因分析及解决方案如下:(1)精馏塔与预蒸馏

表 4 固定床加氢塔出口己内酰胺分析数据

Table 4 Analysis data of caprolactam at outlet of fixed bed hydrotreating tower

参数	碱度/ (mmol · kg ⁻¹)	PM 值/s	消光
加氢前	0.086	528	0.121
	0.087	557	0.120
	0.092	575	0.130
	0.108	558	0.116
	0.111	567	0.128
	0.099	544	0.120
	0.086	552	0.124
	0.103	548	0.120
	0.117	567	0.132
	0.086	589	0.122
	0.074	572	0.112
	0.095	547	0.116
	0.098	553	0.116
	0.107	547	0.115
0.112	564	0.128	
加氢后	0.206	8 726	0.16
	0.465	8 837	0.155
	0.277	8 954	0.164
	0.318	8 869	0.162
	0.292	8 758	0.160
	0.308	8 807	0.156
	0.338	8 736	0.162
	0.276	8 755	0.160
	0.302	8 675	0.168
	0.332	8 885	0.181
	0.396	8 766	0.176
0.383	8 758	0.166	
0.210	8 678	0.156	
0.206	8 815	0.156	
0.465	8 769	0.160	

表5 预蒸馏塔和蒸馏塔馏分分析数据
Table 5 Distillate analysis data of pre-distillation column and distillation column

参数	挥碱/ (mmol · kg ⁻¹)	碱度/ (mmol · kg ⁻¹)	消光	PAN
	-	0.277	0.028	5.10
	-	0.277	0.028	5.48
	0.14	0.246	0.027	6.80
	-	0.269	0.031	8.08
	-	0.284	0.026	5.93
	0.136	0.278	0.016	6.60
	-	0.216	0.024	8.13
预蒸馏	-	0.244	0.022	7.30
塔馏分	0.148	0.244	0.025	5.70
	-	0.211	0.024	7.12
	-	0.280	0.024	4.64
	0.120	0.227	0.024	6.42
	-	0.152	0.022	7.80
	-	0.185	0.020	5.15
	0.220	0.196	0.020	4.02
	-	0.106	0.017	4.36
	-	0.09	0.018	3.88
	0.077	0.078	0.021	4.17
	-	0.098	0.020	4.27
	-	0.108	0.022	5.13
	0.11	0.072	0.012	3.35
蒸馏	-	0.069	0.020	4.42
塔馏分	-	0.074	0.016	3.54
	0.086	0.076	0.021	3.76
	-	0.105	0.026	5.67
	-	0.087	0.022	5.62
	0.093	0.083	0.028	5.60
	-	0.088	0.019	4.51
	-	0.092	0.019	4.62
	0.109	0.086	0.016	3.25

塔、蒸馏塔在设计时负荷不匹配,精馏塔负荷低,而预蒸馏塔和蒸馏塔负荷太大,致使预蒸馏塔和蒸馏塔在实际运行中负荷过低,且进料流量不稳

参考文献:

- [1] 傅送保,朱泽华,罗耀邦,等. 磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制应用研究[J]. 石油化工,2004,33(4):364-367.
- [2] 赵承军,罗和安. SNIA 甲苯法制备己内酰胺水溶液加氢工艺优化[J]. 河北化工,2004,27(5):48-49.
- [3] 罗耀邦,傅送保. 高浓度己内酰胺在磁稳定床反应器中加氢精制研究[J]. 化工进展,2004,23(7):775-777.

Pilot Study on Hydrogenation of Molten Caprolactam

WANG Haijun, LUO Yan, ZHOU Xuejun
(Hubei Sanning Chemical Co., Ltd., Zhijiang Hubei 443206, China)

Abstract: Taking 30% (mass fraction) of caprolactam aqueous solution extracted by water extraction column in caprolactam refining process as raw material, melting caprolactam with a concentration of 99.5% (mass fraction) was obtained by distillation and flash distillation, and the product was distilled under the pressure of -99.9kpa after hydrotreating in fixed bed. The experimental results show that the hydrogenation of molten caprolactam is feasible, and all the indexes of caprolactam of the product reach the level of GB/T 13254—2017 excellent products except PAN, which is slightly higher, reaching about 5.

Keywords: caprolactam; hydrogenation; fixed-bed

(责任编辑:熊璐璐)

定,使得运行的连续性存在较大问题,最终影响了预蒸馏塔和蒸馏塔的馏分质量;(2)固定床加氢塔负荷较低,氢气鼓泡分布不均匀,存在局部的剧烈反应,致使杂质组分更加复杂。所以在工业化生产中需要对前后各工序的负荷进行核算,避免出现前后负荷不平衡的情况;加氢塔设计可采用中间段填充催化剂,氢气上进下出,从塔顶喷淋熔融态己内酰胺,塔底收集液态己内酰胺,形成液位并控制液位低于氢气出口,以充分利用氢气,提高传质效果。

表6 同时期工业装置产品质量

Table 6 Product quality of industrial equipment in the same period

项目	指标
挥碱/(mmol · kg ⁻¹)	0.09
碱度/(mmol · kg ⁻¹)	0.066
消光	0.022
PAN	1.54

3 结论

(1)己内酰胺加氢工艺主要是降低产品的PAN值,但是加氢会导致己内酰胺的消光和碱度上涨,所以加氢后的PM值不是越高越好的,要综合考虑产品碱度和消光,做好各指标的平衡;

(2)熔融态己内酰胺加氢后的PM值从500s增加至8000s以上,与目前30%己内酰胺水溶液加氢工艺反应效果比较接近;

(3)熔融态己内酰胺加氢工艺替代30%己内酰胺水溶液加氢工艺是可行的。