

N-甲基吡咯烷酮生产中一甲胺 净化回收工艺开发与工业化生产

宋国全^{1*}, 柴勇利², 杨 理¹

(1. 迈奇化学股份有限公司, 河南 濮阳 457000;

2. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052)

摘要:为实现一甲胺的高效回收利用,以迈奇化学自产的二次甲胺溶液为研究对象,提出了加压精馏和冷凝吸收连续工艺,通过流程模拟优化设计、小试试验验证以及工业化生产,证明了该工艺的可行性和实用性。此工艺方法甲胺回收率为 98% 以上,二甲胺及三甲胺质量分数满足 40% 甲胺水溶液标准。该技术的开发成功可以大幅减少甲胺废气对环境的污染,同时提高企业经济效益。

关键词: NMP 胺化; 甲胺回收; 流程模拟; 加压精馏分离

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0222-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.047

Process development and industrial production of monomethylamine recovering from *N*-methyl pyrrolidone production

SONG Guo-quan^{1*}, CHAI Yong-li², YANG Li¹

(1. MYJ Chemical Co., Ltd., Puyang 457000, China;

2. Henan Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450052, China)

Abstract: In order to realize the efficient recovery and utilization of monomethylamine from *N*-methyl pyrrolidone production, a continuous pressurized distillation and condensation absorption process is proposed for the secondary methylamine solution produced by MYJ Chemical Company Limited. Through process simulation, design optimization, test verification and industrial production, it is proved that this process is feasible and practicable. The recovery rate of methylamine can exceed 98% by this process, and the contents of both dimethylamine and trimethylamine in the recovering solution meet the standard of 40% methylamine aqueous solution. This process can greatly reduce the environmental pollution by methylamine-containing exhaust gas and improve the enterprise's economic benefit.

Key words: NMP amination; recovery of methylamine; process simulation; pressurized distillation separation

N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为一种良好的极性溶剂和化工中间体,广泛应用于锂离子电池、半导体、液晶面板、超级电容电解液等行业。吡咯烷酮传统生产工艺以 1,4-丁二醇或顺酐为原料制备,大部分厂商采用 1,4-丁二醇为原料的工艺路线,生产流程一般为:1,4-丁二醇首先脱氢为 γ -丁内酯,再将粗 γ -丁内酯净化后与一甲胺反应为粗吡咯烷酮,最后经过精馏后得到产品。*N*-甲基吡咯烷酮和 γ -丁内酯沸点仅相差 2℃,单纯靠普通精馏提纯难度较大。为使 γ -丁内酯完全转化,绝大部分以 γ -丁内酯与一甲胺制备 *N*-甲基吡咯烷酮的工艺都选择廉价的一甲胺水溶液过量,以达到生产高品质 NMP 的目的^[1-6]。

NMP 胺化合成中一甲胺一般控制过量 3% 左右,NMP 粗产品进入精馏工艺处理,NMP 粗产品中

过量一甲胺经后续脱胺塔处理,一般以 30%~40% 的二次甲胺溶液形式回收,溶液中(简称二次甲胺)含有氨、二甲胺、三甲胺、乙烷、乙胺、甲醇、丙酮、四氢呋喃、环乙胺、哌啶、正丁醇、*N*-甲基吡咯烷、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁内酯、1,4-丁二醇等杂质。目前 *N*-甲基吡咯烷酮行业内大多直接将二次甲胺按废液进行处理或直接用于生产普通级产品,未见对二次甲胺溶液回收净化再利用的有关研究文献报道^[7]。

为解决二次甲胺的杂质去除问题,迈奇化学在胺化制备 *N*-甲基吡咯烷酮行业内率先进行 NMP 清洁化生产技术方面研究,一方面对生产工艺进行优化,合成过程中精准控制一甲胺过量,从源头控制一甲胺水溶液的产生总量;另一方面和天津大学精馏技术国家工程研究中心合作开展一甲胺的回收净化

收稿日期:2020-07-17;修回日期:2020-07-23

作者简介:宋国全(1974-),男,本科,高级工程师,从事新产品开发及企业管理工作,通讯联系人,0393-4421707, songguoquan2008@163.com。

研究。在本文中,研究人员创新提出加压精馏-冷凝吸收连续工艺脱除回收甲胺水溶液中的杂质,并在 Aspen Plus 中建立了二次甲胺水溶液净化回收模拟流程,利用单参数变量优化法,重点对加压塔的回流比、塔板数和进料板位置进行了优化设计,获得了最优的流程工艺条件。之后通过小试实验和工业生产装置的运行,验证了模拟结果的准确性。模拟和实验结果证明,通过此工艺可有效实现二次甲胺溶液中杂质的去除,获得接近一甲胺水溶液质量标准的 40% 一甲胺水溶液,提高了原料利用率,亦大幅削减了废水中 COD、氨氮浓度等,有利于废水后续生化处理,提高可生化性,为后续污水处理后回用打下了良好的基础,实现了清洁化工业生产。

1 原料与模拟流程

1.1 原料组成

原料来自于迈奇化学 γ -丁内酯及 *N*-甲基吡咯烷酮联合装置所产生的二次甲胺溶液;采用气相色谱法和气相色谱-质谱检测方法分别对其检测,原料组成如表 1 所示。

表 1 二次甲胺溶液组成 %

物质	质量分数	物质	质量分数
一甲胺	36.40	<i>N</i> -甲基吡咯	1.80
二甲胺	4.70	<i>N</i> -甲基甲酰胺	1.00
三甲胺	1.50	乙胺	1.50
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮	1.18	1,4-丁二醇	1.00
<i>N</i> -甲基吡咯烷	3.66	氨	0.06
四氢呋喃	2.68	水	43.32
环己胺	1.20		

1.2 模拟流程与方法

二次甲胺回收的加压精馏-吸收工艺流程模拟见图 1。二次甲胺溶液进入 B1 加压精馏塔,塔釜采出有机废水去生化处理装置,塔顶采用部分冷凝

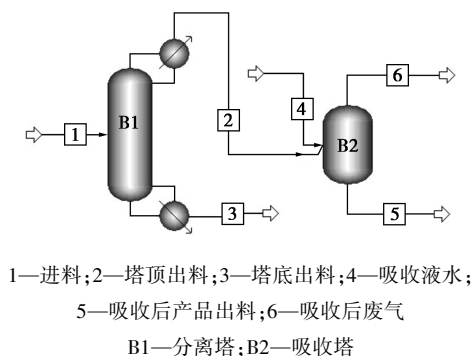


图 1 加压-吸收工艺模拟流程

回流,采出的气相直接通入 B2 吸收塔用水吸收;吸收塔塔釜为合格的一甲胺水溶液,少量不凝气则从吸收塔塔顶排出。

加压精馏塔初始操作参数:塔板数 55 块理论板,第 34~35 块板进料,回流比 2,进料量 0.3 L/min,馏出量 0.13 L/min,压力 0.6 MPa;吸收塔顶吸收液水的初始进料量 0.123 L/min。模拟采用的热力学方法为 NRTL 模型,加压塔和吸收塔采用严格计算的 Radfrac 模型。

2 模拟结果及讨论

2.1 初始条件计算结果

采用初值对模拟流程进行计算,所得产品流股信息如表 2 所示,除三甲胺不满足要求外,其他组分组成均已满足要求,需进一步对加压精馏塔进行模拟优化设计。

表 2 产品出料计算值和要求值比对 %

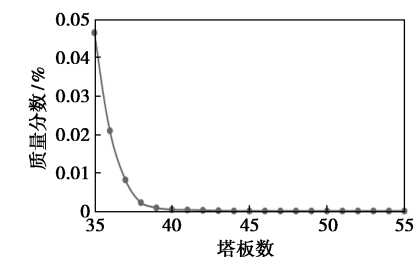
物质	CH ₃ N	C ₂ H ₇ N	C ₃ H ₉ N	NH ₃
测定值	40.0	0.014	0.71	0.062
产品合格要求值	40.0	0.450	0.25	0.120

注:其余为水。

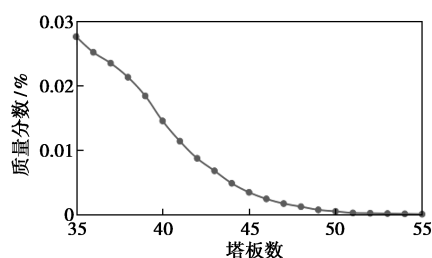
2.2 加压精馏塔优化设计

在保证产品中二甲胺和三甲胺质量分数达标的基础上,通过调节加压塔塔板数、进料板数、回流比和馏出率,使精馏塔的能耗降低,最终实现对加压精馏塔优化设计。

塔板数对杂质质量分数的影响见图 2。



(a) 二甲胺

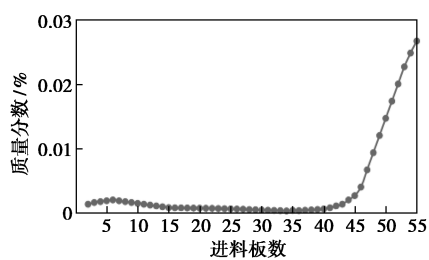


(b) 三甲胺

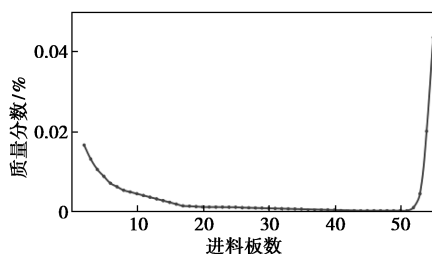
图 2 塔板数对杂质质量分数的影响

从图 2 可以看出,随着塔板数的增加,产品中杂质二甲胺和三甲胺的质量分数都是逐渐减小的,在塔板数增加到 55 时,二甲胺的质量分数为 0.01%,三甲胺的质量分数为 0.23%,达到产品合格要求值。

进料板数对杂质含量的影响见图 3。



(a) 二甲胺

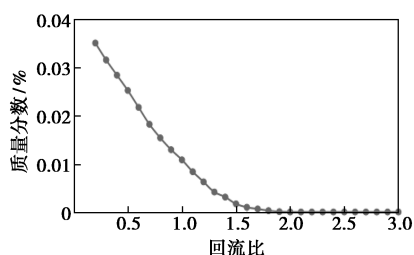


(b) 三甲胺

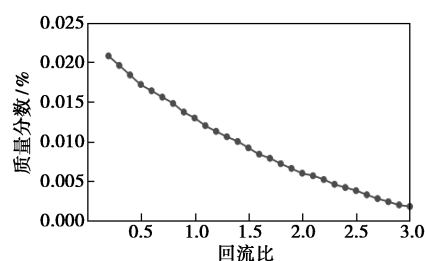
图 3 进料板数对杂质含量的影响

从图 3 可以看出,随着进料板数的增加,杂质二甲胺质量分数的变化规律是先减小后增加,三甲胺质量分数的变化规律是先稍微增加再减小,到进料板数为 45 左右时又急速地上升。综合考虑 2 种杂质的情况,在进料板数为 34~35 时,二甲胺和三甲胺的质量分数分别为 0.09% 和 0.18%,都能达到产品合格要求值。

图 4 是通过回流比的变化来调整产品中杂质的质量分数。随着回流比的增加,2 种杂质的质量分数都是逐渐减小的,考虑到能耗等情况,在回流比为 2~3 时,二甲胺和三甲胺的质量分数分别为 0.08% 和 0.19%,都能达到产品合格要求值。



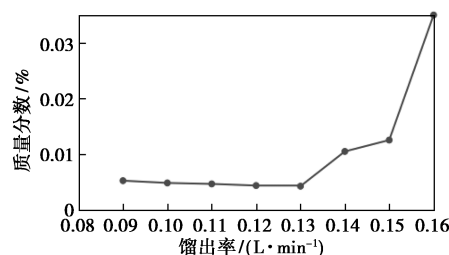
(a) 二甲胺



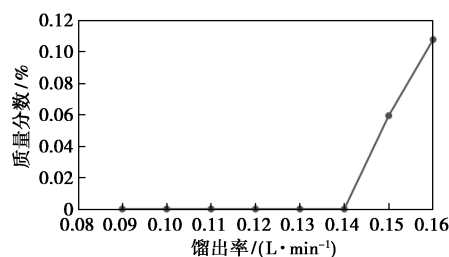
(b) 三甲胺

图 4 回流比对杂质含量的影响

图 5 表示的是馏出率对杂质质量分数影响。随着馏出率的增加,2 种杂质的质量分数最初都是基本不变的,当馏出率达到一定值时,2 种杂质的质量分数都有较大幅度的增加。综合考虑 2 种杂质的含量,在馏出率为 0.13 L/min 时,二甲胺和三甲胺的质量分数分别为 0.25% 和 0.20%,满足产品合格要求值。



(a) 二甲胺



(b) 三甲胺

图 5 馏出率对杂质含量的影响

通过以上的分析可知,回流比 2~3,塔板数为 55,进料板为 34~35,馏出率为 0.13 时,二甲胺、三甲胺杂质质量分数较为理想,满足产品合格要求值。

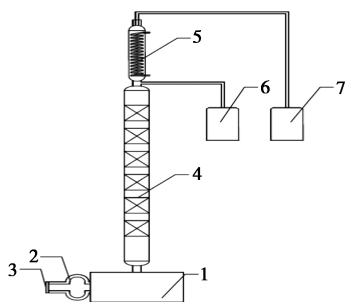
3 小试试验验证

3.1 试验方案

依据模拟流程及结果进行试验验证,在脱氨塔条件不变的情况下,回收二次甲胺溶液中的甲胺作为原料,采用加压间歇蒸馏蒸出甲胺液体与蒸馏水混合,加压蒸馏塔操作及结构参数依照模拟优化结果设置。

3.2 加压间歇精馏装置

加压间歇精馏塔塔釜为 1 500 mL 加热炉,精馏柱直径 $\Phi 38$ mm,填料类型为 $\Phi 3 \times 3$ 的 θ 环填料,填料高度 1.8 m;塔顶不锈钢蒸馏水瓶及安全瓶与塔体密封相连,装置外接压力控制器 1 套,如图 6 所示。



1—加热炉;2—加热棒;3—液位计;4—精馏塔;5—冷凝器;
6—塔顶蒸馏水瓶;7—安全瓶

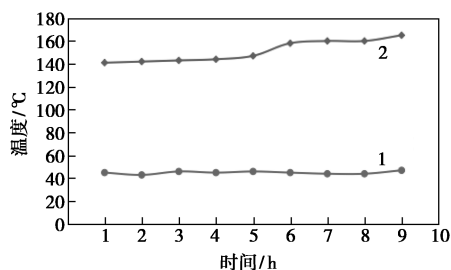
图 6 加压塔小试装置示意图

操作过程:36.4%二次甲胺溶液 1 200 mL 加入塔釜,对装置密闭进行密闭操作,高压氮气加压后,于 0.6 MPa 加压蒸馏;开启塔顶循环水冷凝,塔顶采出口接入蒸馏水瓶,蒸馏水瓶内装入 200 mL 蒸馏水用于吸收甲胺气体,过程中不断采集蒸馏水瓶内液体及塔釜液体进行分析测试。蒸馏至塔顶温度迅速上升时停止加热,塔体冷却后释放压力,关停冷凝水。

3.3 试验结果及讨论

3.3.1 塔顶、塔釜温度曲线

图 7 中展示了间歇精馏过程中塔顶塔釜的温度变化,甲胺蒸馏过程塔顶塔釜温度与模拟温度相差不到 2°C ,塔釜从 140°C 上升至 160°C ,塔顶保持在 45°C 左右,说明模拟计算结果与实际情况比较吻合。



1—塔顶;2—塔釜

图 7 实验过程塔顶塔釜温度随时间变化趋势

实验过程中,吸收瓶内气体管口应接气体分布

器,使气体以小气泡形式吸收,并且风速不可过大,保持在 $0.3 \sim 0.5$ m/s 为宜。塔顶蒸出的甲胺溶于水中放热量较大,若不进行冷却,水体温度最终可升至 100°C 。为避免释放压力时甲胺损失比较大,需要进行冷却吸收,吸收剂温度保持在 25°C 左右,甲胺就可以完全吸收,与模拟结果一致。

3.3.2 塔顶组成变化

表 3 中为最终吸收塔中的甲胺水溶液组成,甲胺水溶液中各组分比例均满足产品要求。从组分情况可以看出,甲胺各组分以及水之间不存在共沸,一甲胺收率(见表 4)最少的 1 次也达到了 97.9%。

表 3 吸收塔中的甲胺水溶液组成 %

物质	CH_5N	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	NH_3
测定值	40.5	0.16	0.12	0.07

表 4 工业化装置的收率 %

次数	第一次 小试试验	第二次 小试试验	第三次 小试试验	第四次 小试试验
收率	98.3	98.6	97.9	98.4

4 工业化生产

4.1 净化装置设计

二次甲胺回收系统包括二次甲胺加压精馏塔和吸收塔 2 部分。加压精馏塔采用整填料,塔顶气相出料,设置丝网除沫器,以除去塔顶气相中的小液滴;塔顶设置回流管和槽式液体分布器对塔顶进料进行初始分布。塔中下部进料,进料口以上设置两段规整填料,每段填料层之间设置 1 套液体收集器和再分布器对塔内液体进行收集再分布;回流比控制在 $2 \sim 3$,馏出量/进料量约为 0.4;塔顶温度保持在 $41 \sim 44^{\circ}\text{C}$,塔釜 $137 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。吸收塔冷却吸收净化的甲胺,采用循环水冷却,吸收塔吸收水的进料量为分离塔处理量的 40% 左右。

4.2 工业化装置产品分析结果

工业化装置在运行过程中分别抽取每 100 h 等间距时间段的一甲胺回收率,见表 5 所示;表 6 为工业化装置的运行结果。由表可见,工业化装置的产品优于模拟结果,同时,符合 HG/T 2972—1999 工业 40%—一甲胺水溶液标准中的一等品,个别指标接近或超过优等品要求。

表 5 工业化装置的收率

时间/h	0~100	100~200	200~300	300~400
收率/%	98.1	98.5	98.0	98.3

表 6 工业化装置产品分析结果 %

物质	测定值	一等品合格要求值	优等品合格要求值
CH ₅ N	40.9	40.0	40
C ₂ H ₇ N	0.012	0.25	0.20
C ₃ H ₉ N	0.11	0.15	0.10
NH ₃	0.05	0.08	0.02

5 结语

通过对二次迈奇化学二次甲胺溶液组成进行分析,与天津大学精馏技术中心合作提出了二次甲胺回收的加压精馏-冷凝吸收连续工艺,脱除甲胺水溶液中的杂质,实现了一甲胺的回收利用。通过流程模拟优化设计、小试试验验证以及工业化生产,证明了该工艺的可行性和实用性。迈奇化学工业化二次甲胺回收净化系统目前已在 2 套 GBL/NMP 联合装置中配套运行,经过多年优化脱胺及净化

操作,目前精制后的甲胺达到新鲜甲胺的标准(HG/T 2972—1999),甲胺回收率可达到 98% 以上,且运行稳定。

该技术的开发成功可以大幅减少甲胺废气对环境的污染,同时提高了企业的经济效益,对胺化制备 *N*-甲基吡咯烷酮行业二次甲胺溶液再利用及其工业化具有重要意义。

参考文献

- [1] 李晶,张军. γ -丁内酯制备 *N*-甲基吡咯烷酮的研究[J].合成技术及应用,2014,29(1):10-14.
- [2] 贾太轩,姜雄华,冯世宏.*N*-甲基吡咯烷酮的最近研究进展[J].辽宁化工,2004,3(1):642-644.
- [3] 颜海龙,李言信,刘洪润.杂环化合物 *N*-甲基吡咯烷酮的合成研究[J].曲阜师范大学学报,2009,35(1):79-81.
- [4] 陈永生,孙春辉,李佳.*N*-甲基吡咯烷酮的制备研究[J].化工中间体,2008,(8):19-20.
- [5] 宋国全,刘俊广.*N*-甲基吡咯烷酮生产工艺影响因素分析[J].河南化工,2006,23(9):24-25.
- [6] 沈宸,周维友,陈群.ZSM-5 分子筛气相催化合成 *N*-甲基吡咯烷酮[J].石油炼制与化工,2013,44(1):51-55.
- [7] 隋红,宋国全,韩帆等.回收甲胺溶液的再生工艺方法及装置:CN,102942488B[P].2014-10-15.■
- [8] 纪钦洪,熊亮,于广欣,等.煤化工高盐废水处理技术现状及对策建议[J].现代化工,2017,37(12):1-4.
- [9] 崔黎黎,梁睿,罗霖,等.现代煤化工含盐废水处理技术进展及对策建议[J].洁净煤技术,2016,22(6):95-100.
- [10] 段锋,董卫果,田陆峰,等.煤化工高含盐废水去除有机物研究[J].煤炭加工与综合利用,2016,(4):21-24.
- [11] 王亮,蒋佩娟,刘华杰,等.煤化工高含盐废水中有机物去除方法探究[J].工业用水与废水,2017,48(2):24-27.
- [12] 牟伟腾,刘宁,卢清松,等.煤化工含盐废水“近零排放”技术进展[J].煤炭加工与综合利用,2018,(6):42-48.
- [13] 杨帅.宁东煤化工项目含盐废水零排放技术探讨[J].水处理技术,2015,41(7):121-123.
- [14] 俞彬,陈朝峰,赵亮,等.煤制油废水深度处理及回用工程案例[J].中国给水排水,2017,33(20):113-116.
- [15] 刘艳梅,苏志峰.煤制油含盐废水分质结晶技术的探索与建议[J].煤炭加工与综合利用,2017,(6):21-25.
- [16] 王彦飞,杨静,王婧莹,等.煤化工高浓盐废水蒸发处理工艺进展[J].无机盐工业,2017,49(1):10-14.
- [17] 方芳,吴刚,韩洪军,等.我国煤化工废水处理关键工艺解析[J].水处理技术,2017,(6):37-40,52.
- [18] 刘丹妮,吴越,侯文华.煤化工废水生物处理工艺研究进展[J].煤化工,2016,(5):33-37.
- [19] 韩洪军,李琨,徐春艳,等.现代煤化工废水近零排放技术难点及展望[J].工业水处理,2019,39(8):1-5.
- [20] 韩洪军,麻微微,方芳,等.煤制烯烃废水处理与回用技术解析[J].环境工程,2017,(2):24-27.
- [21] 张志东,张文博.煤制天然气碎煤气化高浓废水零排放及分盐结晶技术探索[J].煤化工,2019,(4):6-11.
- [22] 王浩飞,李耀武,刘侃.一种煤化工污水处理、分质结晶工艺的中试研究[J].化学工程,2019,47(8):66-71.
- [23] Xu Chunyan, Han Hongjun, Jia Shengyong, et al. Influence of phenol on ammonia removal in an intermittent aeration bioreactor treating biologically pretreated coal gasification wastewater[J].Acta Scientiae Circumstantiae, 2016,(5):99-105.■

(上接第 221 页)