

己内酰胺副产轻质油分离工艺探索

杨小燕¹, 施小红², 伍凯飞¹

(1. 南京化工职业技术学院, 江苏 南京 210048; 2. 南化集团研究院, 江苏 南京 210048)

摘要:通过色谱分析确定了轻质油的各组分含量,通过精馏操作确定了各组分的切割温度,探讨了精馏塔板数对分离的影响,研究了富氧化环己烯馏分的分离方法和分离技术参数。采用常压精馏和减压精馏等分离技术得到了环己烷、环己酮、正戊醇及氧化环己烯 4 种产品,确定了己内酰胺副产轻质油的精馏分离流程。

关键词:己内酰胺; 轻质油; 精馏; 塔板数; 分离

中图分类号: TQ028.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0071-03

Exploration of separation process for light oil from byproducts in caprolactam production

YANG Xiao-yan¹, SHI Xiao-hong², WU Kai-fei¹

(1. Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing 210048, China;

2. Research Institute of Nanjing Chemical Industrial Group, Nanjing 210048, China)

Abstract: The main components of the light oil from byproducts in caprolactam production are introduced, the content of each component is determined through the chromatograph analysis. The cutting temperature of each component is determined by rectification. The influence of the plate number on its separation performance is investigated. The separation method for rich oxidized tetrahydrobenzene fraction and its technical parameters are studied. Through the experiment, the cyclohexane, cyclohexanone, amyl alcohol and oxidized tetrahydrobenzene are obtained by atmospheric distillation and vacuum rectification. The rectification separation flow for light oil from byproducts in caprolactam production is determined.

Key words: caprolactam; light oil; rectification; plate number; separation

在己内酰胺生产工艺流程中,环己烷氧化制环己醇后产生了副产轻质油,以己内酰胺 5 kt/a 生产能力计算,约有近 1 000 t/a 的副产轻质油。在己内酰胺副产轻质油中,存在着多种有利用价值的化工产品,如正戊醇、正丁醇、氧化环己烯等,另外还夹带有环己烷、环己酮等。现有的己内酰胺生产厂一般将轻质油作为热量平衡烧掉,造成资源的浪费。如将它们从轻质油中分离出来并加以利用,将显著地增加经济效益和社会效益。尤其是其中的正戊醇、正丁醇、氧化环己烯等化工产品,国内生产能力很小,如能分离出来符合市场要求的合格产品,将有助于以上产品衍生产品的开发。

国内部分机构对轻质油的综合利用进行过研究,从不同角度对分离后衍生产品进行了探索。笔者对己内酰胺副产轻质油进行了分离研究,探索其分离工艺条件及流程,并得到能实际应用的化工产品^[1-3]。

1 实验部分

1.1 主要实验原料及装置、仪器

己内酰胺副产轻质油,淡黄色透明液体,密度

(12℃)为 0.8420 g/mL,有特殊异味,南京东方化工有限公司。

精馏塔,填料高度为 600 mm,相当于 24 块塔板数;填料高度为 1 800 mm,相当于 70 块塔板数,填料采用不锈钢螺旋填料。气相色谱仪, TG-402,西安泰戈分析仪器有限公司。

1.2 实验操作

己内酰胺副产轻质油计量后加入精馏釜中,投入沸石,开始升温至沸腾,液泛 1~2 次,使填料充分湿润,再经过一段时间全回流后,在不液泛的情况下,控制回流比、真空度、顶温,开始接收各馏分产品。

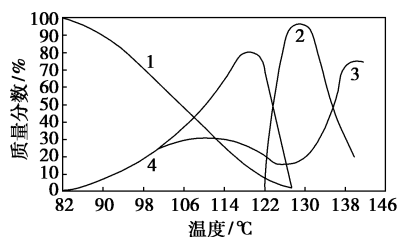
2 实验结果与讨论

2.1 原料成分分析及塔顶馏分组成变化

轻质油原料经色谱分析,其主要成分质量分数如下:环己烷 44%,正戊醇 17%,氧化环己烯 12%,环己酮 20%,其他成分 7%。由于生产工艺变化,轻质油成分也会发生相应的变化。

在常压状况下对轻质油进行精馏操作,通过对

塔顶组分进行采样并检测,组分含量随塔顶温度变化的分布曲线见图 1。



1—环己烷;2—氧化环己烯;3—正戊醇;4—未知成分 A

图 1 塔顶馏分组成随温度的变化

从图 1 可知,环己烷拖峰时间长,造成部分物料损失,也对后面馏分的分离造成一定的困难,实验结果显示,约有 4% 的环己烷损失掉。正戊醇从 99°C 开始夹带馏出,一直到 142°C 才基本出完峰,也有约 15% 的损失。

2.2 切割温度点的确定

切割温度的确定原则是:在正常精馏情况下,保证各馏出物质量的前提下,确定各组分的切割温度,中间物料进行循环使用。根据使用要求,各馏分的质量分数要求是:环己烷, $\geq 98.5\%$; 环己酮, $\geq 98.0\%$; 正戊醇, $\geq 92.0\%$; 氧化环己烯, $\geq 95\%$ 。

实验采用的塔板数为 24,在常压条件下对轻质油进行分离操作,具体结果见表 1。

表 1 切割温度对轻质油组分变化的影响

精馏塔顶温度/°C	塔顶产品及组成质量分数/%	精馏塔釜温度/°C	回流比	产品及收率/%
68 ~ 83	环己烷, 100.0	80 ~ 126	9	环己烷, 92
83 ~ 128	未知成分 A, 55.1 正戊醇, 29.6 环己烷, 15.3	126 ~ 144	15	未知成分 A, 95
128 ~ 142	氧化环己烯, 52.8 正戊醇, 47.2	144 ~ 146	12	正戊醇, 60 氧化环己烯, 95
142 ~ 146	正戊醇, 81.0 环己酮, 19.0 环己酮含量, 100.0	146 ~ 148	10	环己酮, 92

从表 1 得知,在回流比为 9 时,塔顶温度为 68 ~ 83°C,环己烷质量分数可达 100%,且收率大于 92%,塔釜料环己酮质量分数 100%,收率也在 92% 以上。在 83 ~ 128°C 的馏分中,含有未知 A 成分质量分数 55.1%,还有正戊醇及环己烷,此馏分返回生产厂作为热量平衡烧掉。在 128 ~ 142°C 馏分中,主要含有氧化环己烯和正戊醇,在常压情况下,很难得到合格的氧化环己烯产品。142 ~ 146°C 馏分作为循环料使用。

(上接第 70 页)

合成气,还原温度在 400°C 以内,反应温度 390°C,汽气比 1.4,空速在 $2\ 450\ \text{h}^{-1}$ 以内,可以得到合格稳定的甲醇合成气。

参考文献

- [1] 金锡祥,刘金成.一氧化碳变换技术及进展[J].小氮肥,1998,8(8):1-8,21.
- [2] 程远忠.一氧化碳变换工艺的选择与应用[J].化工设计通讯,1997,23(2):11-16.
- [3] 张建宇.一氧化碳变换催化剂的特性与选用[J].化工催化剂及甲醇技术,2001(5):1-6.
- [4] Edwards M A, Whittle D M, Rhodes C, et al. Microstructural studies of the copper promoted iron oxide/chromia water-gas shift catalyst[J]. Phys Chem Chem Phys, 2002(4):3902-3908.
- [5] Ruettinger W, Ilinich O, Farrauto R J. A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications[J]. Journal of Power Sources, 2003(118):61-65.
- [6] 谈冲.一氧化碳变换的数学模拟[J].化肥设计,1999,37(3):11-15.
- [7] 严平.从世界磷化工贸易来看国内黄磷行业面临的挑战[J].磷酸盐工业,2005(4):1-14.
- [8] 陈善继.中国黄磷生产现状与可持续发展战略[J].无机盐工业,2005,37(11):1-3.
- [9] 宁平,任丙南.黄磷尾气的综合利用及净化途径探讨[J].云南环境科学,2003,22(增刊):149-151.
- [10] 陈善继.中国黄磷生产现状与消费途径[J].化工进展,2002,21(10):776-778,790.
- [11] 曾之平.黄磷生产尾气净化现状与改进建议[J].无机盐工业,1992(5):28-31.
- [12] 陈中明,武立新,魏玺群,等.变温和变压吸附法从黄磷尾气净化回收一氧化碳[J].天然气化工,2001,26(4):24-26,39.
- [13] 黄焱球.柱撑蒙脱石研究现状[J].材料导报,1999,5(13):31-33.
- [14] Akitt J W, Farthing A. Aluminium-(27) nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis aluminum(III), part 2-5 Gel-permeation chromatography[J]. J Chem Soc Dalton trans, 1981,7:1606-1624.
- [15] Andres A M de, Merino J, et al. Synthesis of pillared clays assisted by microwaves[J]. Materials Research Bulletin, 1999,34(4):641-651.
- [16] Anne G, Anis B, Pinnavaia T J. Porous clay heterostructures formed by gallery templated synthesis[J]. Nature, 1995,374:529-531.
- [17] Barman S, Venkataraman N V, et al. Phase transitions in the anchored organic bilayers of long-chain alkylammonium lead iodides ($C_nH_{2n+1}NH_3$) $2PbI_4$; $n = 12, 16, 18$ [J]. J Phys Chem: B, 2003, 107: 1875-1883. ■

2.3 塔板数对组分分离影响

一般情况下,随着塔板数的增加,各馏分中有效组分的含量明显提高,回流比也相应降低,符合精馏分离的常规结论。但对于 128 ~ 142℃ 馏分精馏操作,实验结果与常规结论不相符合,具体的结果见表 2。

表 2 不同塔板数对馏分组成的影响

塔板数	精馏塔顶温度/℃	精馏塔塔顶成分及组成(质量分数)/%	回流比
24	128 ~ 142	氧化环己烯, 52.8 正戊醇, 47.2	12
52	128 ~ 142	氧化环己烯, 56.4 正戊醇, 43.6	12
70	128 ~ 142	氧化环己烯, 63.5 正戊醇, 36.5	12

从表 2 可以看出,在馏出温度和回流比不改变的情况下,随着塔板数的提高,塔顶组成变化较小,说明富氧化环己烯馏分中,氧化环己烯与正戊醇在常压情况下不易分离,只有采取其他办法对这一馏分进行分离,才能分离出合格的产品。

2.4 富氧化环己烯及正戊醇馏分的精馏操作

由于氧化环己烯和正戊醇的沸点相近,且在常压下有共沸现象,通过常压精馏基本上很难得到符合要求的产品。实验中采用减压精馏措施,具体的操作条件:精馏塔塔板数 24 块,真空度为 - 0.08 MPa,富氧化环己烯馏分组成(质量分数)如下:氧化环己烯 59%,正戊醇 41%。实验结果见表 3。

表 3 富氧化环己烯馏分精馏结果

精馏塔顶温度/℃	精馏塔塔顶成分及组成(质量分数)/%	精馏塔釜温度/℃	回流比	收率/%
68 ~ 73	氧化环己烯, 95 正戊醇, 5	82 ~ 90	15	67
73 ~ 87	氧化环己烯, 85 正戊醇, 15 氧化环己烯, 5 正戊醇, 95	90 ~ 94 94	10	82

从表 3 可以得知,采用减压精馏可以将氧化环己烯和正戊醇分离开,在回流比为 15,塔板数为 24 块条件下,收集的 68 ~ 73℃ 馏分中,氧化环己烯质量分数大于 95%。釜底料中正戊醇的质量分数

也大于 95%。68 ~ 73℃ 馏分可作为循环料使用。

2.5 轻质油精馏操作流程

根据以上的常压精馏及减压精馏结果,根据轻质油分离特点,确定了轻质油精馏操作流程,见图 2。

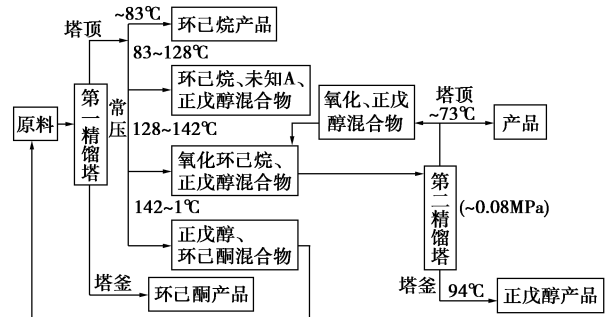


图 2 轻质油精馏操作流程

在第 1 精馏塔中,采用常压操作,可以得到环己烷产品和环己酮产品,因 83 ~ 128℃ 馏分其成分复杂且不易精馏,暂时作为热量平稳返回工厂利用。第一塔中分离的含正戊醇与环己酮混合物馏分返回原料中循环利用。在 68 ~ 83℃ 馏分前,有少量水馏出,约占馏分总量的 2%。富氧化环己烯和正戊醇馏分进入第 2 塔进行分离。第 2 精馏塔采用减压精馏,可以得到氧化环己烯产品和正戊醇产品,中间馏分返回到第 2 塔的原料中,循环作用。

3 结语

所用原料己内酰胺轻质油组成(质量分数):环己烷 44%,正戊醇 17%,氧化环己烯 12%,环己酮 20%,其他成分 7%。确定了各成分分离具体工艺流程图。通过实验得到具体产品分离结论如下:环己烷,沸程 68 ~ 83℃,常压,回流比 10,质量分数 ≥ 98.5%,收率 ≥ 90%;环己酮,釜料 148℃,常压,质量分数 ≥ 98%,收率 ≥ 90%;正戊醇,釜料 94℃ (- 0.08 MPa),质量分数 ≥ 92%,收率 ≥ 80%;氧化环己烯,沸程 68 ~ 73℃ (- 0.08 MPa),质量分数 ≥ 95%,收率 ≥ 90%,回流比 15。

参考文献

[1] 王吉红,赵海峰,罗良,等.高纯环氧环己烷的精馏分离设计[J].化工进展,2003,22(11):1210 - 1212.
 [2] 李俊辉.环己烷氧化副产物的综合利用[J].化工环保,2002,22(2):88 - 89.
 [3] 吕亮,吾国强.环己烷氧化副产物 X 油的综合利用[J].精细石油化工,2000(5):1 - 4. ■