

技术进展

国外聚酰胺 6 生产技术的发展现状 与经济分析

曹荣 周莺 俞康庄

(南京化学工业有限公司, 江苏南京 210048)

摘要: 目前国外从事聚酰胺 6 (PA-6) 生产技术开发的公司主要有 5 家, 这些公司围绕降低 PA-6 切片生产中的消耗开发了各自的专有技术, 采用这些技术生产的 PA-6 切片侧重适用于不同的应用领域。NOY、Aquafil、Zimmer 公司的技术优势分别在民用丝用 PA-6 切片、膨体地毯丝用 PA-6 切片以及轮胎帘子线用 PA-6 切片上; PE 公司的技术优势主要是可同时生产中、高黏度 PA-6 切片, 且在生产膜用 PA-6 切片上世界领先; Invent-Fischer 公司技术优势在于既可生产高质量的民用丝级 PA-6 切片, 又可通过串联固相后缩聚工序生产高黏度 PA-6 切片。建议新建 PA-6 装置时应针对不同的应用领域选择相应的聚合技术, 国内应追踪国外先进技术, 开发自主专有技术。

关键词: 聚酰胺 6 (PA-6); 工程塑料; 生产技术; 技术经济

中图分类号: TQ342.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0001-03

Present situation and economic analysis of polyamide 6 technology at abroad

CAO Rong, ZHOU Ying, YU Kang-zhuang

(Nanjing Chemical Industry Company Limited, Nanjing 210048, China)

Abstract: Five engineering companies that have undertaken production technologies for polyamide 6 (PA-6), as well as the characteristics of various processes and facilities abroad were introduced. Technical and economic comparisons among the production technologies for PA-6 were made. These corporations have respectively developed their own proprietary technology for reducing consumption in PA-6 process. The PA-6 chips produced by these technologies are applicable to different application fields. The technical advantage of NOY company is in civil yarn chip; that of Aquafil is in bulk carpet filament (BCF) chip; that of Zimmer is in tyre cord yarn chip; while that of PE is in the capability of producing middle and high viscosity of PA-6 chips simultaneously, and in the world advanced chip for membrane; and that of Invent-Fischer is in the capability of producing both high quality PA-6 civil chip, and high viscosity of PA-6 chip through the solid condensation polymerization process in series. It is recommended that for newly established plants, select the polymerization technology according to different application field; and for domestic corporations, develop their own proprietary technologies by trailing foreign advanced technologies.

Key words: polyamide 6 (PA-6); engineering plastics; production technology; technical economics

聚酰胺 6 (PA-6) 工程塑料具有良好的综合性能, 如耐高温、耐磨、自润滑性好、密度小、冲击韧性优异、耐化学腐蚀。PA-6 工程塑料的性能既与 PA-6 基础树脂的质量有关, 又与 PA-6 树脂的改性技术、助剂合成技术和塑料应用加工技术的发展有关, 笔者仅就国外 PA-6 基础树脂的生产技术特征作一介绍, 并进行技术经济分析。

1 生产技术

1.1 意大利 NOY 公司

NOY 公司用于民用丝制造的 PA-6 生产装置是

采用一步法聚合工艺, 聚合管采用三段列管换热器进行控制加热, 并在聚合管的下段设有 Sulzer 公司的聚合管专用静态混合器, 它使聚合物熔体流动均匀分布并接近活塞流状态。聚合物切粒进入萃取工段, 萃取塔分成五级并采用特殊的内构件, 因萃取操作温度较高并在湿切片储槽中进行了预萃取, 所以萃取效果比较好, 萃取水中单体和低聚物的质量分数可达 12% ~ 14%。萃取后的切片首先进入脱水机脱水再进入干燥塔, 干燥塔分两段 (上段为干燥段, 下段为冷却段), 在干燥段内切片和热的氮气接触进行干燥, 然后进入冷却段, 用氮气冷却至 50℃。

萃取水中己内酰胺的回水采用三效顺流蒸发浓缩萃取水和间歇蒸馏工艺,蒸馏釜底残渣中己内酰胺和低聚物各占一半^[1-2]。

1.2 德国 Aquafil 工程公司

Aquafil 工程公司生产的 PA-6 切片主要用于制造 PA-6 长丝、膨体地毯丝(BCF 丝)、渔网丝和注射模塑等,它采用两段法连续聚合和己内酰胺直接循环(lactam direct recycling, LDR)新工艺^[3]。

该工艺聚合反应器采用一个特殊结构设计的立式、带夹套的耐压容器,确保反应物料在预聚管中呈活塞式流动,出预聚管的物料相对黏度控制在 1.5 左右。然后进入 VK 管(垂直连续聚合管,德文 *Verienfachtes Kontinuierliches* 的简称),在 VK 管内采用先加压、后减压操作,在反应过程中蒸发出一些水和己内酰胺,集中进行循环利用。

出聚合管的物料经水下切粒、振动筛分、热水槽送入萃取塔,在萃取塔顶部切粒与水分离后自上而下流向塔底,并与自下而上的水流接触进行萃取,萃取后的切片分离出水后入干燥塔。

干燥塔采用特殊的内件,确保切片在氮气流中活塞式相向流动。

装置中所有含己内酰胺的水统一集中处理,处理装置采用三效蒸发使己内酰胺质量分数达到 80% 左右,并与新鲜原料混合进预聚合反应器^[2]。

1.3 德国 Zimmer 公司

Zimmer 公司开发的一段法聚合工艺生产的 PA-6 切片用于民用丝制造,其开发的两段法聚合工艺生产的 PA-6 切片主要用于轮胎帘子线的制造,迄今世界上大部分用于帘子线制造的聚合装置都采用该公司的两段法聚合工艺,以下着重就两段法聚合工艺简述其 PA-6 生产工艺及技术特点^[4]。

该工艺的前聚合反应器是加压操作,绝对压力为 0.25 MPa,后聚合反应器是减压操作,绝对压力为 0.045 MPa。聚合反应器内装有联苯换热器以满足各部位加热和移热的需求,反应器不设置静态混合反应器,反应器结构简单,不易泄漏。

其萃取工艺流程与 NOY 公司的相似,萃取塔内设有多个(一般为 10 组)锥形挡板,各上锥体由一根垂直长轴联结起来,此轴可上下移动,以调节环形空隙满足萃取工艺需求。

出萃取塔的切片物流经立式脱水机后进干燥塔,并向干燥塔内通逆向热氮气流接触完成干燥操作。干燥塔内设有上、下 2 个气流分布器,并采用 3 个环形分布套的结构,以保证气流分布均匀和切片

均匀下降的工艺要求。

萃取水回收采用先经两效蒸发器浓缩再通过间歇蒸馏的工艺,间歇蒸馏在减压下操作^[4]。

1.4 德国 PE 公司

PE 公司研究开发的 PA-6 生产新工艺已用于 Bayer 公司制膜用 PA-6 生产装置的改扩建。该新工艺的主要特点是采用多段两步法聚合新工艺。采用该工艺使生产装置可同时生产 2 种不同黏度的 PA-6 切片,并可用于 PA-6 和 PA-66 共聚品种的切片的生产。该工艺是利用从己内酰胺聚合成 PA-6 的反应过程随时处于平衡状态的概念进行设计的,因此能保持聚合物的质量稳定不变(即使因事故中断生产,也不致影响产品质量)。该工艺解决了低聚物在线解聚,并采用改进的 PA-6 连续萃取工艺,萃取液直接重复用于聚合过程,这既大幅度降低了料耗,同时使产品中低聚物(尤其是二聚物)的含量降至极低,以保持 PA-6 切片用于制膜和工程塑料行业的工艺要求^[3-4]。

1.5 瑞士 Invent-Fischer 公司

Inventa-Fischer(EMS Inventa)公司采用一步法聚合工艺生产 PA-6 切片,该切片主要用于高速纺民用丝的制造,并拥有相应的固相后缩聚技术与一步法聚合工艺配套,用于生产帘子线和工程塑料制造的高黏度 PA-6 切片。

该工艺是将液体己内酰胺和分子质量稳定剂及其他助剂在静态混合器混合均匀后进入聚合管。聚合管顶部设有填充柱,以便通过其分馏作用排出一部分水蒸气,聚合管内分 3 段换热,以保证管内轴向温度分布均匀。自聚合管流出的聚合物熔体,经水下切粒机切片,并通过泥浆泵水流输送至高位槽,经振动筛分水后落入萃取塔。切片在萃取塔内与逆流的热脱盐水接触进行萃取。萃取塔内设有 8~9 组上、下锥体组成的内构件,通过其环隙来增加切片表面水流更新速度,以提高萃取效率。萃取后的物料经脱水机脱水后进入干燥塔,切片在干燥塔内与热氮气逆流接触进行干燥,干燥系统需要补充的新鲜氮气纯度要求高达 99.999%。

该公司萃取水回收采用三效蒸馏和间歇蒸馏相结合的工艺,其三效蒸馏工艺及设备与 NOY 公司相似,间歇蒸馏工艺及其设备与 Zimmer 公司类同^[1-2]。

2 技术经济比较

以上各家聚合工艺的主要技术特征及其产品的主要质量指标见表 1 和表 2。

表1 各公司聚合工艺的主要技术特征^[2-4]

公司名称	NOY	Aquafil	Zimmer	PE	Inventa
聚合工艺	常压一段聚合	加压/减压两段聚合	加压/减压两段聚合	多段连续聚合	一段连续聚合 + 固相后缩聚
聚合时间/h	20~22	—	13~14	6~10	
控制系统	DCS		DCS	DCS	
PA-6切片相对黏度	<2.7	≤2.7	≤3.5	2.7~3.6	约2.5, 加后缩聚可达4.0以上
主要应用领域	民用丝	BCF丝及民用丝	工业用丝	膜、工程塑料及BCF丝	民用丝、工程塑料及膜
萃取液回收系统	三效蒸发+蒸馏	萃取浓缩液直接回用(LDR工艺)	三效蒸发+蒸馏	设专门低聚物裂解器,回收液全部循环利用	三效蒸发+蒸馏
产业化规模/(t·d ⁻¹)	≤150	≤100	≤200	≤150	≤150
备注		切片 APHA 色号 ≤5		设有专门的加热及热量回收系统	工艺要求及设备造价较高,必须用高纯氮气

表2 各公司 PA-6 切片主要质量指标

公司名称	NOY	Aquafil	Zimmer	PE	Inventa
相对黏度	2.4~3.5	2.7	2.8~3.6	2.7~3.6	2.4~2.6
黏度偏差	±0.020	±0.020	±0.015	±0.020	±0.020
胺基摩尔质量浓度/(mol·t ⁻¹)	35~50	—	—	—	(35~45)±3
含水质量分数/%	—	≤0.06	≤0.08	≤0.60	≤0.03
TiO ₂ 质量分数/%	0~0.13	—	0~0.60	—	0.28~0.60
水可萃取物质质量分数/%	≤0.5	≤0.6	≤0.6	≤0.6	≤0.5

PA-6切片生产装置的生产操作费用主要取决于己内酰胺单耗及装置的吨能耗,现将已公开报道的各家技术的PA-6切片生产料耗及公用工程单耗数据列入表3和表4。

表3 各家技术的PA-6切片生产装置的原料单耗比较^[4]

公司名称	NOY	Aquafil	Zimmer	PE	Inventa
PA-6产量/(t·d ⁻¹)	20	24	25	65	25
己内酰胺单耗/(kg·t ⁻¹)	1030 ^①	1001 ^②	1030 ^①	1002 ^③	1028 ^①
醋酸单耗/(kg·t ⁻¹)	1.4	—	1.2	—	—
TiO ₂ 单耗/(kg·t ⁻¹)	4.00	—	3.05	—	—

注:①未包含己内酰胺回收量;②其LDR工艺声称无己内酰胺损失;③包含己内酰胺回收量。

表4 各家技术的PA-6生产装置的各项公用工程单耗

公司名称	NOY	Aquafil	Zimmer	PE	Inventa
PA-6产量/(t·d ⁻¹)	20	24	25	65	25
电单耗/(kW·h)	530	336	421	580	720
冷却水单耗/t	—	26.5	88.4	84.0	158.0
低温水单耗/t	45	—	65.2	10.0	67.0
脱盐水单耗/t	—	0.70	1.16	0.06	0.70
蒸汽单耗/t	2.500	1.123	1.690	1.022	1.820
压缩空气单耗/m ³	20.0	2.0	32.4	6.0	120.6
N ₂ 单耗/m ³	60.0	5.4	8.8	48.0	72.0
H ₂ 单耗/m ³	0.005	—	0.560	0.010	0.104

注:指每吨产品的耗用量。

3 结语

国外PA-6生产技术已向大型、低耗、无“三废”排放以及产品高质量和多元化的方向发展,各公司围绕此发展方向并结合切片的应用领域的适用性开发其各有侧重的专有技术,因此,在新建PA-6装置时应根据应用领域选择相应的聚合技术和生产规模,建议国内应追踪国外先进技术,加深基础理论及应用研究,开发自主专有技术。

参考文献

- [1] 颜焕敏. 尼龙-6切片生产技术的进展及加快实现国产化的途径[A]. 见:中国石化总公司聚酰胺技术开发中心. 1997年中国石化聚酰胺技术开发中心年会学术论文集[C]. 上海, 1997. 106-134.
- [2] 黄南薰,王朝生,唐志康. 尼龙-6生产工艺发展的几个新方向[A]. 见:中国工程塑料工业协会聚酰胺专业委员会. 2001年聚酰胺工程塑料发展战略研讨会学术论文集[C]. 长沙, 2001. 37-43.
- [3] 颜焕敏,刘国强,欧金华. 尼龙-6聚合中几种浓缩液直接回用工艺的对比[A]. 见:中国石化总公司聚酰胺技术开发中心. 2002新世纪聚酰胺链发展战略研讨会学术论文集[C]. 北海, 2002. 68-76.
- [4] 黄南薰,肖文华,唐志康. 尼龙-6聚合反应工程研究新进展[A]. 见:中国石化总公司聚酰胺技术开发中心. 中国聚酰胺链2000年学术研讨会论文集[C]. 昆明, 2000. 27-32. ■