



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01100018.X

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152017C

[22] 申请日 2001.1.4 [21] 申请号 01100018.X
[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院
[72] 发明人 杨克勇 江雨生 汪 颖 闵恩泽
宗保宁 付锦晖 王 宣
审查员 何小平

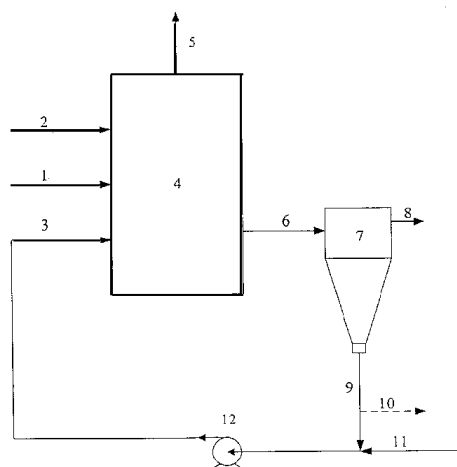
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 催化剂循环的己内酰胺加氢精制方法

[57] 摘要

催化剂循环的己内酰胺加氢精制方法, 是在淤浆床反应器中通过催化剂的连续循环加入使含杂质的己内酰胺水溶液与氢气接触, 将其中的不饱和物质加氢生成饱和物质, 然后通过旋液分离设备将催化剂从加氢后的反应流出物中分离出来并循环使用。该方法提高了催化剂的利用率, 同时有效地解决了催化剂与液体产物的分离问题。



1、一种催化剂循环的己内酰胺加氢精制方法，将含杂质的己内酰胺水溶液在淤浆床反应器中在固体颗粒加氢催化剂存在下与氢气接触，在温度为 20~200℃、压力为常压至 10.0MPa、停留时间为 1~300 分钟、反应器中催化剂浓度为 0.001~10 重%的反应条件下反应，其特征在于加氢后含固体颗粒催化剂的己内酰胺水溶液经旋液分离设备将催化剂从溶液中分离出来，分离出的催化剂全部或部分返回至反应器循环使用，根据催化剂的活性水平取出用过的催化剂，并补充新鲜催化剂。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的淤浆床反应器为能使固体颗粒催化剂悬浮于反应物料中的任何搅拌床或悬浮床反应器。

3、按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所述的淤浆床反应器可以是一个，也可以是由二至四个串联或并联。

4、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的反应条件为：温度 70~150℃，压力为 0.3~5.0MPa，停留时间为 5~120 分钟，反应器中催化剂浓度为 0.005~2 重%。

5、按照权利要求 4 的方法，其特征在于所述的反应条件为：压力为 0.4~1.2MPa，停留时间为 10~35 分钟，反应器中催化剂浓度为 0.01~1 重%。

6、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的旋液分离设备是由圆筒部分和圆锥部分构成，在圆筒的中上部有进料口，上部有溢流口，在圆筒的中间有消涡锥，在圆锥下面有底流口。

7、按照权利要求 1 或 6 的方法，其特征在于所述的旋液分离设备可以是一个，也可以是由二至四个串联或并联。

8、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的旋液分离设备在 0.05~2.0MPa 的差压动力下操作。

9、按照权利要求 8 的方法，其特征在于所述的旋液分离设备在 0.1~1.2MPa 的差压动力下操作。

10、按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的旋液分离设备在 0.15~0.45MPa 的差压动力下操作。

11、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的固体颗粒催化剂可以是 Raney 镍催化剂，也可以是以镍为主要活性组分的非晶态合金催化剂，还可以是以镍、钨或铂为主要活性组分的负载型加氢催化剂。

12、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的催化剂颗粒尺寸为 5~300 μm 。

13、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的己内酰胺水溶液的浓度为 10~95 重 %。

14、按照权利要求 1 的方法，其特征在于用过的催化剂取出方式和新鲜催化剂的补充方式可以是间断周期性的，也可以是瞬时连续性的。

催化剂循环的己内酰胺加氢精制方法

本发明涉及一种己内酰胺加氢精制方法。

在己内酰胺生产过程中，除己内酰胺产品外，还会生成一些不饱和的副产物。这些不饱和副产物的物理性质与己内酰胺的非常接近，难以通过萃取和蒸馏的方法除去，而这些杂质的存在将影响己内酰胺聚合过程，直接关系到尼龙-6产品的质量，因此必须除去这些杂质。己内酰胺加氢精制是在催化剂存在下通过加氢过程使不饱和杂质饱和，使其物理性质与己内酰胺分开，然后经萃取和蒸馏除去这些杂质。

现有的己内酰胺加氢精制方法使用淤浆床反应器，以骨架镍（阮内镍，英文名为 Raney Ni）为催化剂。淤浆床反应器要求所用催化剂颗粒粒度一般不大于 200 μm ，最好不大于 100 μm ，使催化剂均匀地悬浮在反应物料中，淤浆床虽然基本消除了反应内扩散的影响，可充分利用催化剂的有效活性，但同时也带来了固液分离问题。

目前为解决固液分离问题，常规的方法是采用带过滤介质的过滤器或采用具有高分离因数的离心过滤机，这两种方法都存在动力消耗高、投资大、操作复杂等缺点。现有的以 Raney Ni 为催化剂的淤浆床己内酰胺加氢工艺中，催化剂为一次性通过方式，催化剂在反应物料中的停留时间仅 10~30 分钟，并且过滤出来的催化剂不循环利用，作为废弃物处理。现有技术的缺点是对原料的适应性差，催化剂利用率低，设备费用高，且工艺复杂，工人劳动强度大。

本发明的目的是提供一种催化剂循环的己内酰胺加氢精制方法，以降低催化剂消耗。

本发明提供的己内酰胺加氢精制方法包括：

（1）、含杂质的己内酰胺水溶液在淤浆床反应器中在一种固体颗粒加氢催化剂存在下与氢气接触，在温度为 20~200℃、压力为常压至 10.0MPa、停留时间为 1~300 分钟、反应器中催化剂浓度为 0.001~10 重%的条件下反应；

（2）、加氢后含固体颗粒催化剂的己内酰胺水溶液经旋液分离设备将催化剂从溶液中分离出来，使己内酰胺水溶液中基本不含固体催化剂；

（3）、分离出的催化剂全部或部分返回至反应器循环使用，

根据催化剂的活性水平取出用过的催化剂，并补充新鲜催化剂。

本发明所用的原料为含杂质的己内酰胺水溶液，可来自不同的己内酰胺合成工艺，其中己内酰胺的浓度为 10~95 重量%。如果己内酰胺浓度过低，则会导致下游蒸馏工序大量水的蒸发汽化而耗能。

淤浆床反应器是指本领域普通技术人员所熟知的将固体颗粒催化剂悬浮在反应液体物料中的反应容器，如机械搅拌釜、气体搅拌釜以及靠液体流速使固体催化剂悬浮在反应容器中的液相悬浮床反应器，淤浆床反应器可以是一个，也可以是由二至四个串联或并联。

固体颗粒加氢催化剂是具有一定颗粒尺寸的、适用于不饱和键加氢的任何催化剂，如阮内镍催化剂、以镍为主要活性组分的非晶态合金催化剂以及以镍、钨或铂为主要活性组分的负载型加氢催化剂。

根据本发明所提供的方法，新鲜催化剂的加入方式和用过的催化剂取出方式可以是间断周期性的，也可以是瞬时连续性的。

加氢反应温度与所用催化剂活性有关，一般为 20~200℃，最好为 70~150℃。过低的反应温度将降低加氢反应速度，而过高的温度又会对己内酰胺的质量产生不利影响。

反应压力一般为常压至 10.0MPa，优选 0.3~5.0MPa，最好为 0.4~1.2MPa。高的反应压力可以提高己内酰胺的精制效果，但压力的提高将会增加装置的投资。

反应停留时间与反应温度、反应压力及催化剂浓度有关，一般为 1~300 分钟，优选为 5~120 分钟，最好为 10~35 分钟。

步骤（2）是利用旋液分离设备将固体颗粒催化剂从加氢后的己内酰胺水溶液中分离出来，使己内酰胺水溶液中基本不含固体催化剂，从而可省去常规的过滤设备。所述的旋液分离设备泛指靠流体压力为动力，利用离心分离原理，通过流体的高速旋转而使固体从溶液中分离出来的分离设备。因其靠流体自身的压力为动力，因此可利用加氢后己内酰胺水溶液自身的压力作动力，实现催化剂与反应液的分离，不需增加任何额外动力，同时还具有操作连续简单、处理能力大、投资小、维护方便等特点。为了提高固液分离效率，可采用几级如二至四个串联或并联的方式或与其它分离设备配合使用。

旋液分离设备的基本结构如图 1 所示，它是由圆筒部分 a 和圆锥部分 b 构成，在圆筒 a 的中上部有进料口 c，上部有溢流口 d，在圆筒的中间有消涡锥 e，在圆锥下面有底流口 f。推荐结构尺寸见表 1。

加氢后的含催化剂颗粒的己内酰胺水溶液由圆筒部分的进料口以切线方向进入，作旋转运动产生离心力，下行至圆锥部分更加剧烈。溶液中的催化剂颗粒受离心力的作用被抛向器壁，并沿器壁按螺旋线下流至圆锥部分下面的底流口，澄清的己内酰胺水溶液则上升经消涡锥由圆筒部分的溢流口出去。

表 1

圆筒部分直径 D_c , mm	10~1200
进料口直径 D_i	$(0.1\sim0.33)D_c$
溢流口直径 D_o	$(0.1\sim0.33)D_c$
底流口直径 D_u	$(0.02\sim0.33)D_c$
进料口与溢流口的高度差 H_i	$(0.5\sim1.5)D_c$
消涡锥长度 H_c	$(0.2\sim1.5)D_c$
消涡锥底部直径 D_e	$(0.17\sim0.33)D_c$
消涡锥顶部直径 D_t	$(1.5\sim3.0)D_c$
圆锥部分夹角 θ	$5^\circ\sim20^\circ$

旋液分离设备的进出口压力降是一个重要操作参数，直接涉及旋液分离设备的分离效率。本发明推荐的进出口压差为 0.05~2.0MPa，较好为 0.1~1.2MPa，最好为 0.15~0.45MPa。

催化剂的颗粒尺寸也将对旋液分离设备的分离效率产生影响，一般颗粒尺寸、密度越大，越有利于固液的分离，但过大颗粒尺寸将会带来悬浮及输送方面的困难；过细的颗粒尺寸又会导致旋液分离的困难。适宜的颗粒尺寸为 5~300 μm ，最好为 15~100 μm 。

希望旋液分离设备的进料状态为液相，如果加氢反应是利用溶解氢进行，则反应液可直接进旋液分离设备；如果加氢反应所用氢气超过溶解氢，物料进旋液分离设备前，最好将超出溶解氢部分的气体脱除。

本发明的旋液分离设备有两个作用，一是使加氢后的己内酰胺溶液澄清；二是回收用后的催化剂，以便实现催化剂的循环利用。

步骤（3）将催化剂循环使用，因此可充分提高催化剂的利用效率。现有的以 Raney Ni 为催化剂的淤浆床己内酰胺加氢工艺中，催化剂为一次通过方式，催化剂在反应物料中的停留时间仅 10~30 分钟。我们发现

在如此短的时间内催化剂活性并没有太大损失，因此有必要将其循环利用，以便降低工艺的催化剂消耗。催化剂的循环可通过下述方式实现：

方式之一：旋液分离设备放置于反应器液相出料管线之上，从反应器出来的液相物料进入旋液分离设备后，将溢流物料和底流物料的压力均降至常压，含催化剂的底流再经提压泵送回反应系统。

方式之二：从反应器出来的液相物料先经泵提压后，再送入旋液分离设备分离，分离出的底流物料即催化剂直接送回反应系统，而溢流物料即加氢后的己内酰胺溶液经减压送至下游装置。

当催化剂的活性降到特别低时，取出用过的催化剂，并同时补充新鲜催化剂。

根据本发明所提供的催化剂循环利用的己内酰胺加氢方法，反应器中催化剂的浓度可根据需要进行调节。原则上，当原料质量较差或需提高加氢效果时，往往需要提高催化剂的浓度，反之则需降低催化剂浓度。在现有淤浆床工艺中，催化剂浓度的增加只能靠提高新鲜催化剂的加入量来实现，由此会导致催化剂消耗的大幅增加；而本发明的方法是靠改变催化剂的循环量来实现的，不存在大幅增加新鲜催化剂用量的问题，因此具有很好的操作灵活性和原料适应性。催化剂浓度的调节需考虑原料质量、加氢精制效果、所用催化剂性能、催化剂置换周期以及旋液分离设备的分离效果等多种因素，催化剂浓度范围一般为 0.001~10 重%，较好为 0.005~2 重%，最好为 0.01~1.0 重%。

下面结合附图对本发明所提供的方法进行进一步的说明。

附图 2 是本发明所提供的方法实施方式之一。

含杂质的己内酰胺水溶液作为原料经管线 1 进入淤浆床反应器 4，同时循环的催化剂溶液经管线 3 也进入反应器 4，氢气则经管线 2 进入反应器 4 底部与反应器内的物料充分混合并进行加氢反应，剩余的气体则经管线 5 从反应器 4 顶部排出，加氢后的己内酰胺水溶液与催化剂一起靠自压经管线 6 进入旋液分离器 7，澄清液从旋液分离器 7 顶部的溢流口经管线 8 送出装置；固体催化剂和少量液体物料由旋液分离器 7 底部经管线 9 出来，与经管线 11 补充的新鲜催化剂一起依次经泵 12、管线 3 循环回反应器 4。当催化剂的活性降到特别低时，通过管线 11 可间断或连续补入新鲜催化剂，同时通过管线 10 间断或连续取出催化剂，通过调节催化剂循环泵 12 的循环量即可改变反应器内催化剂的浓度。

附图3是本发明所提供的方法实施方式之二。

含杂质的己内酰胺水溶液作为原料经管线1进入淤浆床反应器4，氢气则经管线2进入反应器4，与反应器内物料充分混合并进行加氢反应，剩余的气体则经管线5从反应器4顶部排出，加氢后的己内酰胺水溶液与催化剂一起依次经管线13、泵12和管线6进入旋液分离器7，澄清液从旋液分离器7顶部的溢流口经管线8送出装置，固体催化剂和少量液体物料从旋液分离器7底部经管线9自流回反应器4。当催化剂的活性降到特别低时，可通过管线11可间断或连续补入新鲜催化剂，同时通过管线10可间断或连续取出催化剂。

本发明提供的方法优点在于：

1、利用旋液分离设备实现催化剂与己内酰胺水溶液的分离，不需增加任何额外动力，操作连续简单，处理能力大，投资小，维护方便。

2、催化剂循环使用，因此可充分提高催化剂的利用效率，降低催化剂消耗。

3、因为催化剂循环使用，因此加氢反应效果的调节可以通过改变催化剂的循环量来实现，不存在大幅增加新鲜催化剂用量的问题，该方法具有很好的操作灵活性和原料适应性。

下面的实施例将对本方法予以进一步的说明，但并不因此限制本方法。

实施例中所用的催化剂牌号为SRNA-4，由湖南建长石化股份有限公司非晶态合金加氢催化剂厂生产，其性质如表2所示。实施例中所用的旋流器型号为BSDF-150B，由北京古生代非金属矿工程设备有限责任公司生产，其结构尺寸（单位均为mm）如表3所示。

实施例1

本实施例说明本发明所用旋流器对固液分离的效果。

将500g非晶态合金催化剂放入预装了1000kg水的1.5m³搅拌釜中，通过搅拌使催化剂悬浮在液体中，利用泵将悬浮液打入旋流器中，通过调节泵流量来考察旋流器进出口压差变化时的固液分离效果。

固液分离效果是通过取样分析旋流器分出的溢流和底流中镍的含量判别，结果见表4。从表4中可以看出，在所用试验压差范围内，旋流器可将进料中的固体催化剂几乎全部分离到底流中。

实施例 2

本实施例说明本发明所用催化剂的循环利用情况。

在容量为 2000mL 的四口瓶中加入 1500g 己内酰胺水溶液（含己内酰胺 30 重%，下同）和 3g 非晶态合金催化剂，在常压下通入氢气，流量为 50L/h，通过加热套加热并保温在 90℃，搅拌 30 分钟（转速 540r.p.m）后，只将反应后的澄清液取出来测定 RIC 值，催化剂存留在反应瓶内，为重复使用 1 次。再加 1500g 己内酰胺水溶液至反应瓶内，用以上条件反应，测定反应后的澄清液体的 RIC 值，催化剂为重复 2 次使用，依此类推。所得结果见表 5。从表 5 可以看出，催化剂经 6 次重复使用后仍有很高的加氢活性。

RIC 值用于表征产品中可氧化还原性物质的含量，为意大利 SNIA 公司采用的方法。RIC 值越大，表明可氧化还原性物质的含量越高。其测定方法为：在 100mL 烧杯中称取 10g 己内酰胺（精确到 0.01g），加 50mL 水，用 0.1N H_2SO_4 把溶液 PH 值调到 5~6，然后将溶液转入 1000mL 容量瓶内，用水稀释到刻度，取 50mL 该溶液置入 100mL 烧杯，边加入 1.0mL 0.002M KMnO_4 边搅拌，并迅速按下秒表，当反应时间达到 180 秒时，测定吸光值（分光光度计，波长 410nm）。 $\text{RIC} = 10R_f/w$ （其中 R_f 为 RIC 系数，w 为样品重量）。

表 2

BET 比表面积, m^2/g	145
孔容, mL/g	0.11
平均孔径, 埃	29.4
粒度分布, %	
<200 目	0
200~300 目	80
>300 目	20

表 3

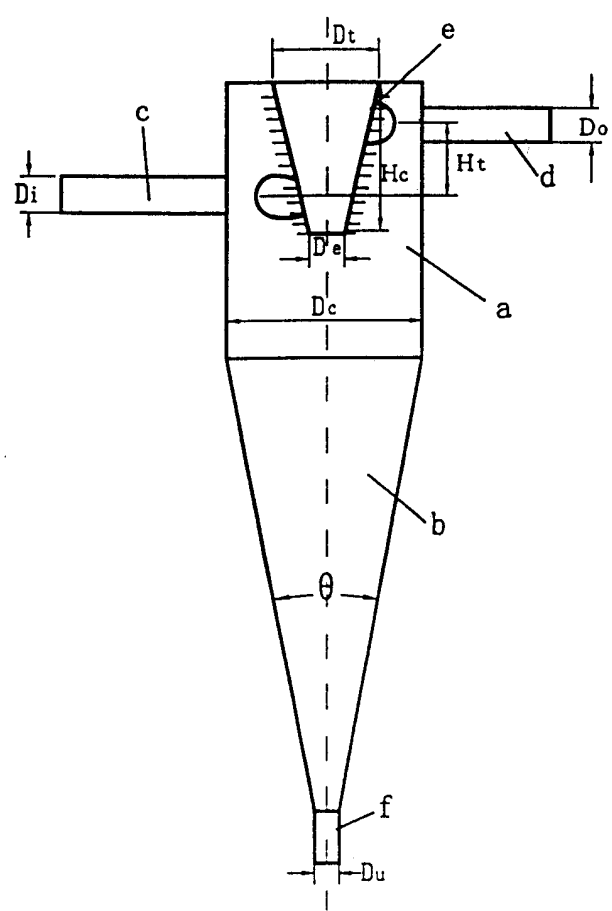
D_c	D_i	D_o	D_u	H_t	H_c	D_e	D_t	θ
200	50	50	8	150	150	40	80	15

表 4

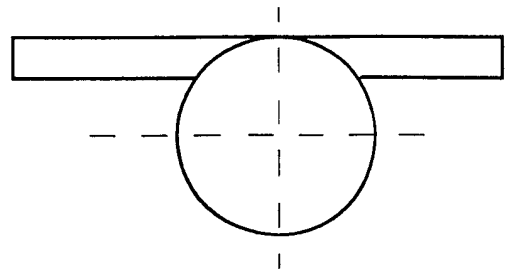
编 号	压 差	溢流流量	底流流量	催化剂含量	
	MPa	m^3/h	m^3/h	溢流	底流
1	0.4	20.3	0.095	4.1ppm	9.6%wt
2	0.2	14.0	0.09	7ppm	7.1%wt
3	0.12	9.0	0.087	12ppm	4.8%wt

表 5

催化剂重复使用次数	原料	1	2	3	4	5	6
RIC 值	15.58	5.73	7.75	7.7	7.84	7.97	8.57



主 视 图



俯 视 图

图1

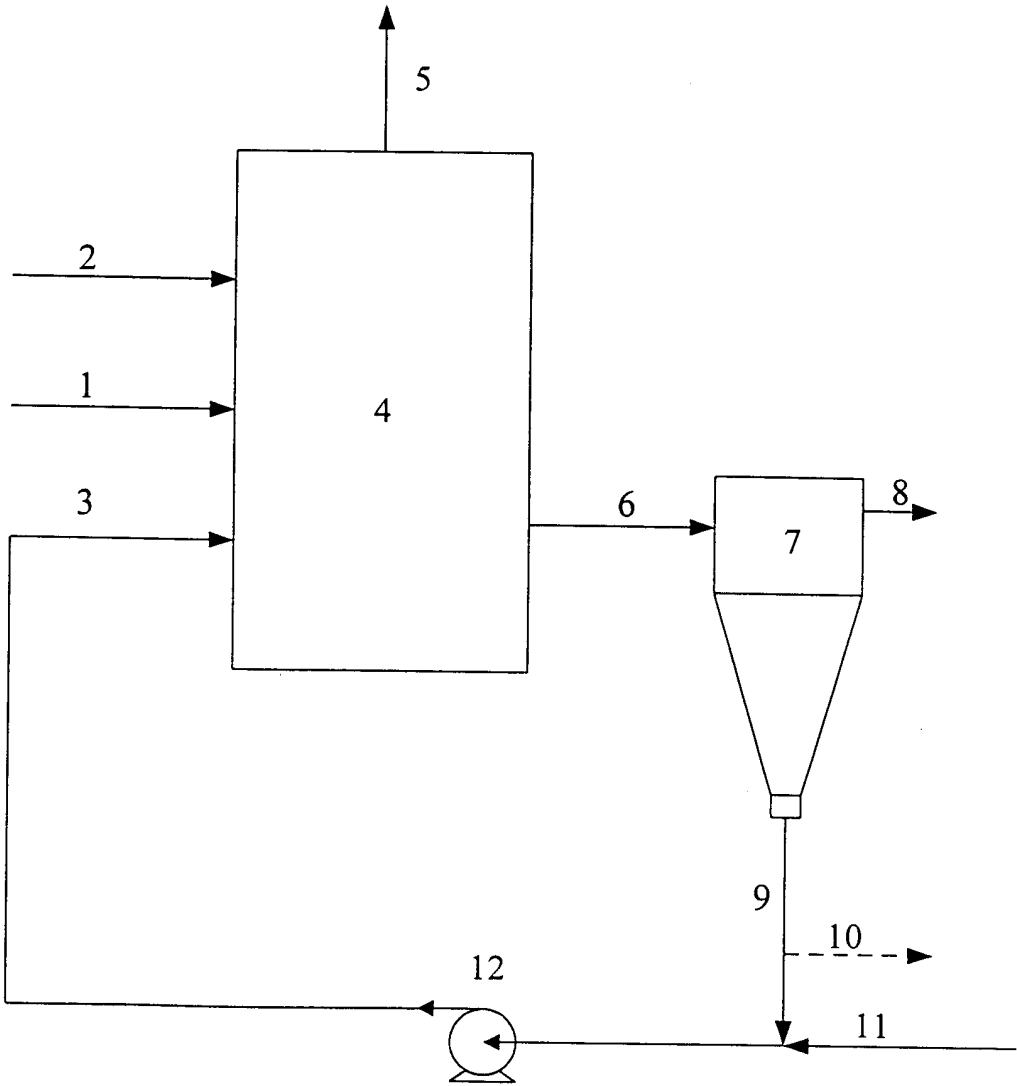


图2

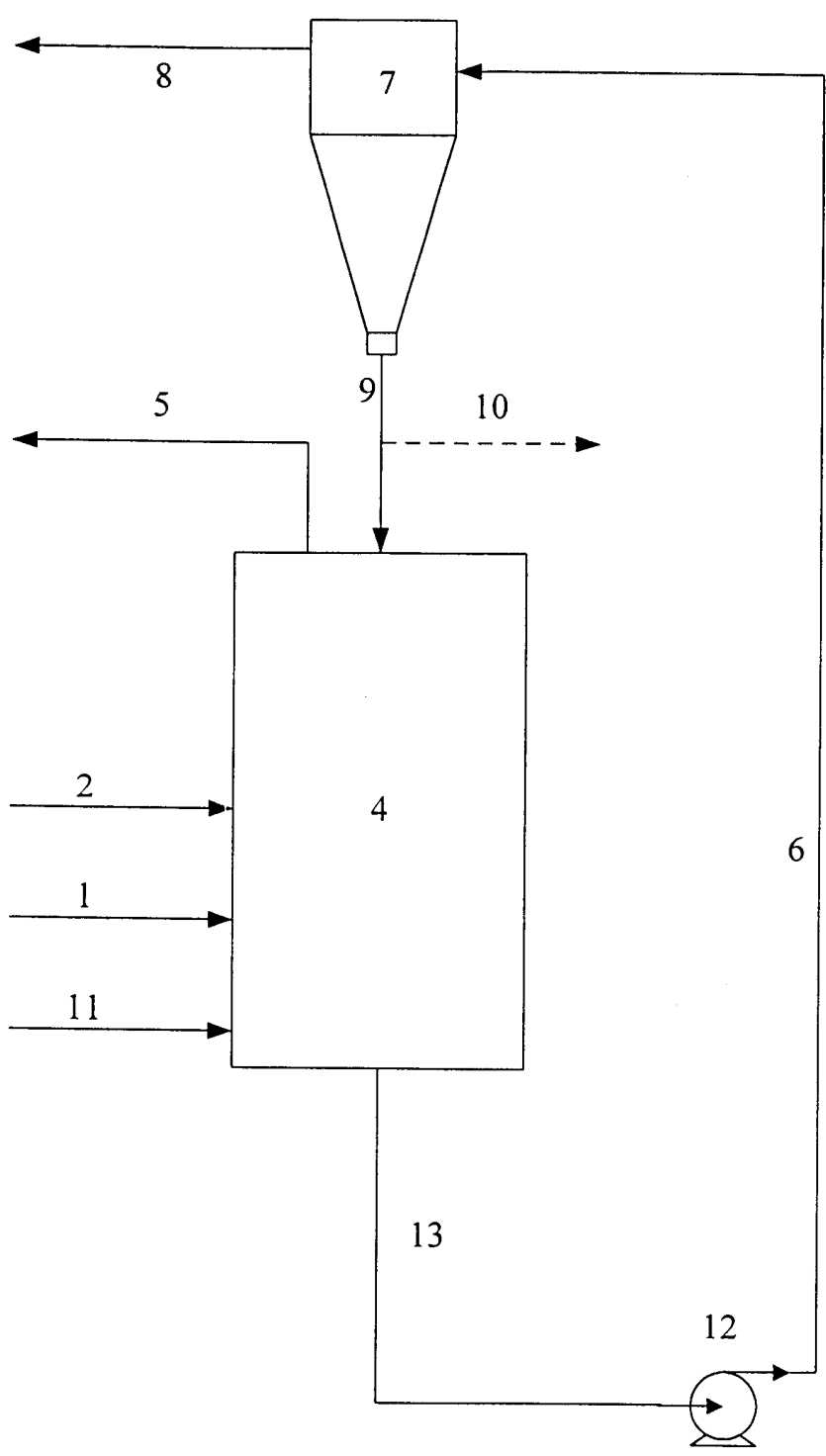


图3