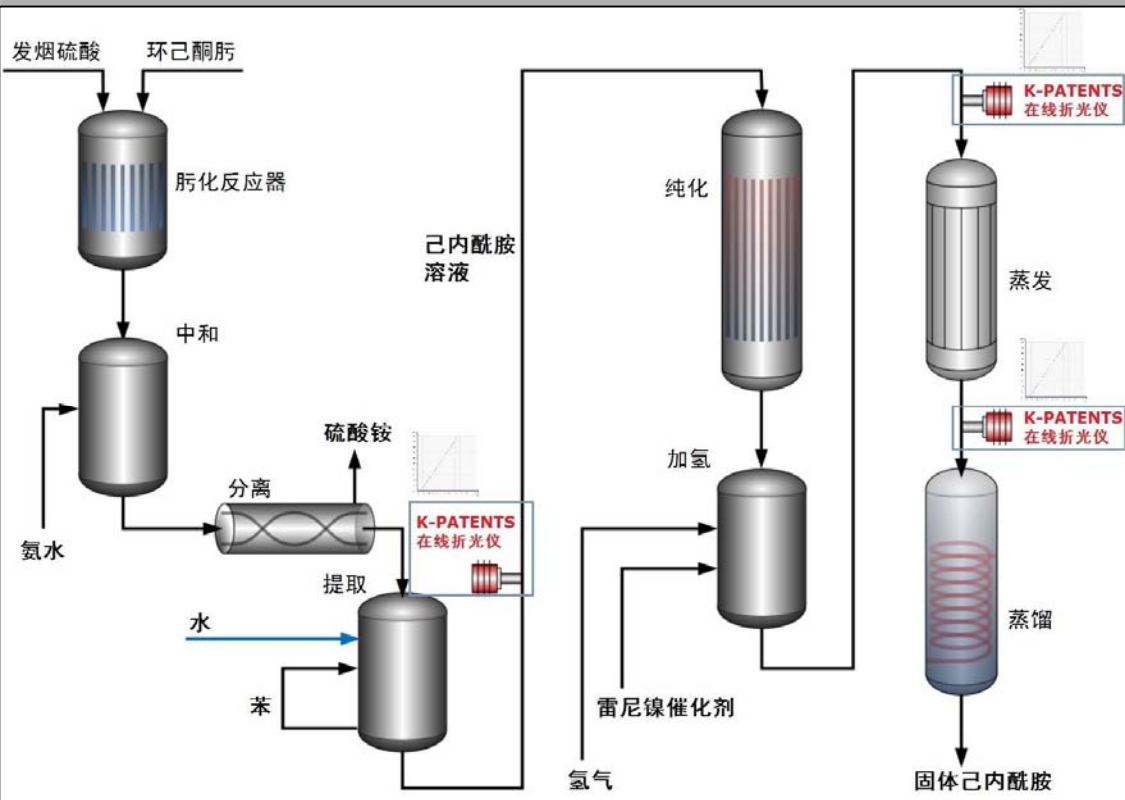


在线折光仪应用于己内酰胺精制的浓度测量

李宝华



2014. 7

K-Patents 中国代理：
南行仪器有限公司
北京市南行中仪器仪表有限公司

北京市南行中仪器仪表有限公司

摘要：工业生产中对过程介质（溶液）浓度测量分析的方法有很多，其中折射率法简单实用，在线折光仪在石化、化工、化纤、制药、轻工、食品、饮料、生物等行业应用广泛，可测量的过程介质种类很多，本文介绍 K-Patents PR-23 在线折光仪的工作原理和应用于己内酰胺装置中精制生产过程己内酰胺溶液的浓度测量。

关键词：浓度测量；在线折光仪；PR-23；己内酰胺

在线折光仪应用于己内酰胺精制的浓度测量

引言

工业生产中对过程介质（溶液）浓度测量分析的方法有很多，其中折射率法简单实用，检测原理是基于光在溶液中的折射，利用溶液浓度与溶液折射率之间的对应关系，通过在线折光仪对临界折射角进行光学测量，结合测量的介质温度和预置的过程条件，计算出溶液浓度。当过程介质含有气泡、悬浮物或结晶物质时，折光仪根据光线在溶液中折射的物理现象测量浓度比其它测量方法更便利更准确。

在线折光仪在石化、化工、化纤、制药、轻工、食品、饮料、生物等行业应用广泛，可测量的过程介质种类很多。结合典型应用范例，本文介绍 K-Patents PR-23 在线折光仪的工作原理和应用于己内酰胺装置中精制生产过程己内酰胺溶液的浓度测量。

己内酰胺工艺流程和浓度测点

己内酰胺（CAPROLACTAM $C_6H_{11}NO$ ，简称 CPL）是一种重要的化工原料，作为聚合单体用于生产聚酰胺 6（通常叫尼龙-6 或锦纶-6），可进一步加工成锦纶纤维、工程塑料、塑料薄膜，在纺织、汽车、电子、机械、医药等领域具有广泛的应用。近二十多年来我国己内酰胺消费量年均增长 16%，同时己内酰胺生产能力快速增长，从 1990 年的 2 万吨产能发展到目前的 181 万吨产能（有效产能 150 万吨），预期产能急迫市场需求上限，国内在建和拟在建项目还有很多。

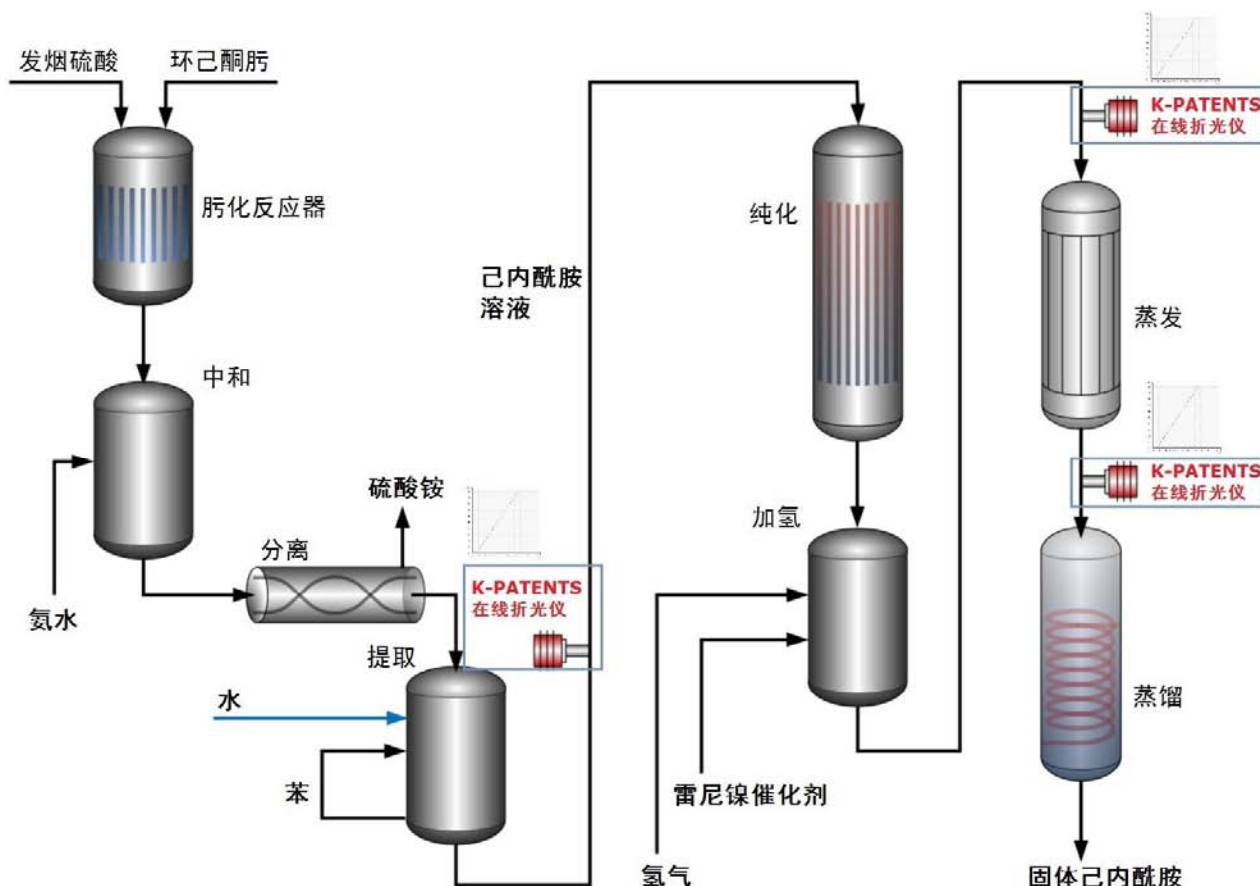


图 1 己内酰胺肟化、重排、精制工艺流程

经过多年的发展，己内酰胺工业化生产有多种技术和原料路线，主要技术方法有环己酮-羟胺法、甲苯法和光亚硝化法等，主要工艺路线分别以苯酚、甲苯和苯为不同起点。参见图 1，是己内酰胺肟化、液相贝克曼重排、精制的工艺流程。环己酮肟由环己酮与硫酸羟胺在前一工序缩合反应生成，进入肟化反应器，并以发烟硫酸为催化剂，在 80-110℃ 温度下经液相贝克曼重排转位为粗己内酰胺。再用氨水中和多余的发烟硫酸，生成出硫酸铵并加以分离。粗己内酰胺进入精制过程，通过萃取、纯化（离子交换）、加氢、蒸发、蒸馏等工序，制得高纯度己内酰胺。

在己内酰胺精制的萃取（抽提）后、蒸发/蒸馏过程中，己内酰胺溶液浓度是重要的工艺技术指标，需要设置采样测点进行在线测量分析以便有效执行过程控制，调节进入纯化或蒸发/蒸馏工序的己内酰胺溶液流量，典型应用是选择在线折光仪，传感器直接安装在主流程管道。此外，也可应用在线折光仪对环己酮、发烟硫酸进行浓度测量。在线折光仪选用范例为 K-Patents PR-23-GP， $n_D=1.32-1.53$ （0-100%重量浓度）。

在线折光仪的工作原理

当光线自一种透明介质进入另一种透明介质时，由于光线在不同介质中行进的速度不同，会产生折光现象，光线在空气中传播的速度与在其它物质中传播速度之比值称为折光率。在钠光谱 D 线、20℃ 的条件下，空气中的光速与被测物中的光速的比值或光自空气通过被测物时的入射角的正弦与折射角的正弦的比值。

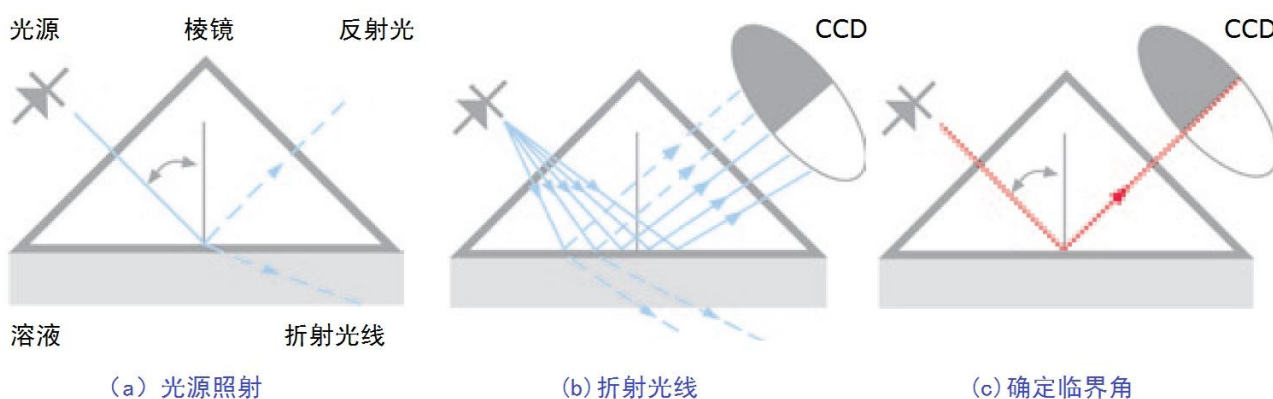


图 2 光折射和临界角

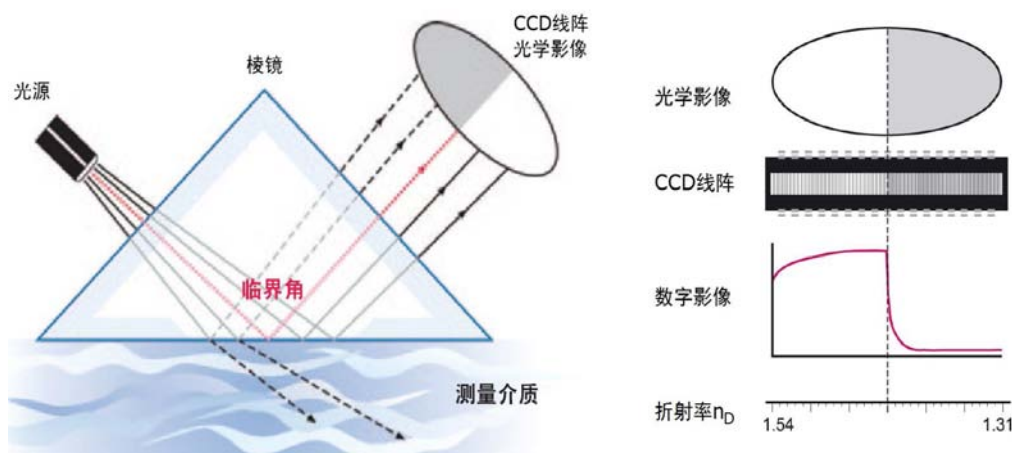


图 3 折光仪工作原理

参见图 2 和图 3，光源发出固定波长的光以不同角度照射到棱镜和被测溶液界面处，因射入角的不同，一些光线被全部反射，一些光线被部分反射，大部分折射进入溶液之中，由此产生亮区和暗区组成的光学图像。亮区和暗区分界线所对应的入射角被称作“临界角”，是折射率的函数，而溶液浓度与折射率成正比关系，因此测出临界角就可测得溶液浓度。采用 CCD（电荷耦合元件，或称图像传感器）线阵检测光学图像和分界阴影线，将图像信息逐点转换成数字信号，测量出分界阴影线的确切位置，从而通过预置的溶液浓度与溶液折射率间对应关系和计算程序测得折光率 n_D 。折射率随着溶液的浓度和温度的变化而变化。当浓度升高时，折射率升高。而当温度升高时，折射率反而降低。而溶液的颜色，气泡或者不溶性的颗粒都不会影响分界阴影线。使用 Pt1000 温度传感器测出界面处的溶液温度，这样在线折光仪的变送器根据获得的折光率 n_D 和温度 T ，计算并显示出该温度下的溶液浓度，以及远传输出。

K-Patents PR-23 在线折光仪

芬兰 K-Patents 公司是在线折光仪的专业生产厂家，PR-23 有多种型号和传感器，适用于不同行业生产加工过程的众多溶液浓度测量分析，出厂时使用国际认可的 Cargille 标准折光率溶液进行校准。PR-23-GP 为常规型，折射率范围 $n_D=1.32-1.53$ （对应 0-100%重量浓度），准确度 $\pm 0.0001n_D$ （ $\pm 0.1\%$ 浓度），用于大管道和罐体安装，法兰（DN80/PN40）或 88mm 卡箍连接，可选防爆型，适用于化工和石化及轻工等行业。PR-23-RP 的传感器无焊接全密封设计，适用炼油和石化的管道安装。PR-23-W 专用于腐蚀性液体介质或不允许使用金属件的高纯化学品，带 PTFE 衬里流通池的管道接入式在线测量，口径 DN50/80/100（NPS2/3/4），可选防爆型。PR-23-M 为测量腐蚀性液体介质和超纯化学品的紧凑型，连接方式为 G $\frac{1}{2}$ 或 $\frac{1}{4}$ NPT。PR-23-SD 有在线安全插拔设计，可用于碱回收工艺中黑液浓度和绿液密度或 TTA 的测量。PR-23-AC 为符合 3A 认证的卫生型，紧凑的传感器用于小管道安装。所有 PR-23 所配置的显示变送器 DTR 操作系统是相同的，可互换使用传感器，一个 DTR 可连接最多两个传感器即测量两点介质浓度。



图 4 K-Patents PR-23 在线折光仪

PR-23 的结构设计见图 5。从传感器的剖面图看到：测量棱镜嵌入式安装在传感器探头顶端，与表面齐平。包括棱镜和其他光学元件整合在一起，用盘式弹簧片压紧使其与棱镜密封完全密合。接液部件为不锈钢和尖晶石棱镜及 PTFE 密封圈。防护等级为 IP 67。光源为 LED 钠黄光光源，接收器为 3648 像素的 CCD 线阵。隔热片和散热片用于保护传感器的电子部件不受过程温度的影响，环境温度超过限值（45℃）的可选用带水冷夹套的罩盖（部件号 PR-10038，冷却水每分钟 0.1 至 0.5 升）。带微处理器的传感器主板电子部件，接收到 CCD 线阵和 Pt1000 温度传感器的原始数据，按存储的制造厂实验室对被测介质标定曲线线性化计算得到折射率 n_D 以及测出过程温度 T ，并将这些信息传输至显示变送器 DTR。显示变送器（图 6）机箱壁挂安装设计，防护等级 IP 66，界面为带背光的 LCD（320 x 240）和 18 个薄膜按键，可接收处理两个传感器的数据，两路独立的 4-20mA 输出，两个内置的继电器输出。

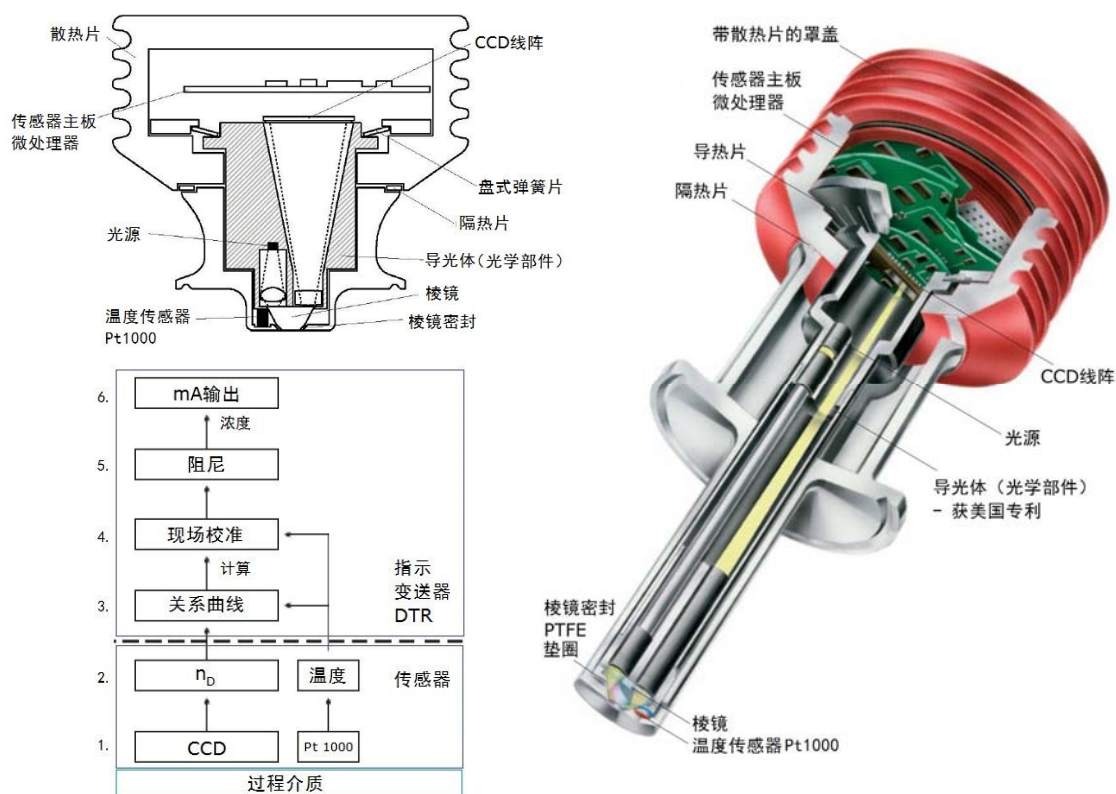


图 5 K-Patents PR-23 在线折光仪结构设计



图 6 K-Patents DTR 显示变送器

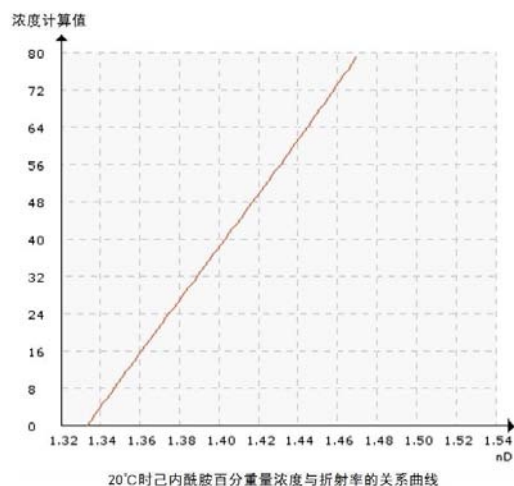


图 7 经计算的己内酰胺浓度与折射率的关系曲线

PR-23 直接安装在生产过程中,使用固定波长 589nm 的 LED 黄光光源发射出的钠 D 线检测折射临界角,在线测量过程溶液的折射率 n_D 。CCD 将反射明暗区转换成数字图像,并按特定介质标定的关系曲线将明暗分界线计算出折射率 n_D (例如图 7 所示经计算的己内酰胺浓度与折射率的关系曲线)。折射率信号和 Pt1000 测量的实时介质温度信号通过连接电缆传输至显示变送器 DTR,基于预设条件自动温度补偿和计算得到过程介质浓度,显示和 4-20mA 信号输出,也可连接以太网,提供智能诊断功能和数据存储。

PR-23 在线折光仪安装应用

PR-23 在线折光仪的传感器分探头型和紧凑型，安装应用参照图 8 所示。传感器承受的过程压力最大为 2.5MPa，适用过程温度为-20 至 150℃。管道安装时，选择流体流速不小于 1.5m/s。容器安装时，应保证插入点的介质充分混合均匀。传感器和 DTR 的电气连接为两芯屏蔽电缆，标准配置 10 米，最长可 200 米。对于在危险区域的安装应用，建议按图 9 设计，DTR 安装在非防爆区，配用安全栅与安装在防爆区的传感器相连接。当环境温度 PR-23 没有可动部件，不需机械调整，维护量极低。传感器内装有干燥剂，用于保证湿度水平，可定期在 DTR 上检查湿度状态，若出现湿度超过 60%的报警，请检查干燥剂或更换。建议每年检查一次棱镜和棱镜密封，日常维护关注棱镜窗口表面清洁情况。

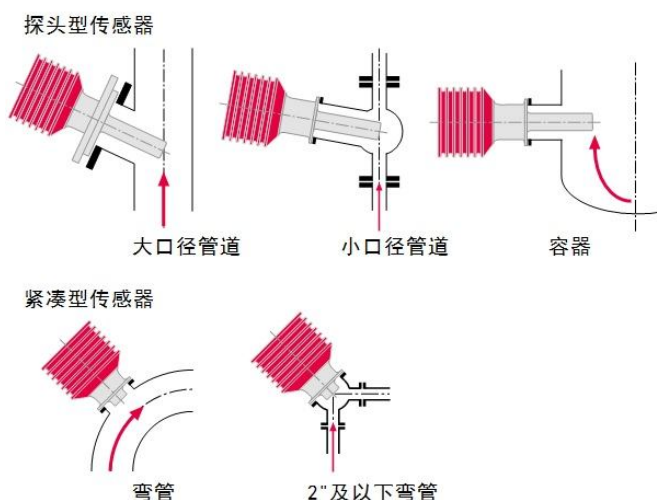


图 8 过程安装应用

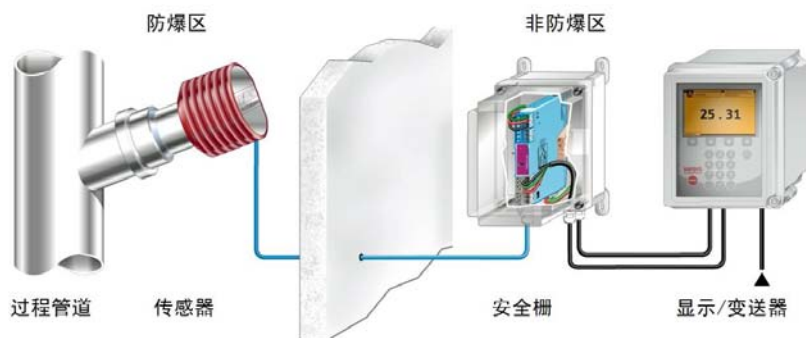


图 9 危险区域的安装应用



图 10 现场安装应用照片

结束语

折射率法在线测量溶液浓度简单实用，且不受气泡、结晶颗粒、管道振动、温度压力变化影响。K-Patents PR-23 在线折光仪具有 CCD 线阵高像素、测量高准确度、无信号漂移，无备件耗用，免维护等特点，实时测量过程介质浓度，有助于过程控制以及提高工艺指标和产品质量。PR-23 应用于包括己内酰胺精制生产过程的浓度测量在内的众多生产过程的溶液折光率或浓度测量，是工业企业推广过程分析技术（PAT）、过程优化控制、提高产品质量、降本增效的好选择。

参考文献:

- 1.K-Patents Process Refractometer PR-23-RP Brochure. SB: PR-23-GP/1
2. K-Patents Process Refractometer PR-23 Product Manual IM-EN-PR23 Rev.1.82
- 3.K-Patents Applications in Chemicals and Allied Industry. Ref. 4.03.06 Caprolactam Production Process.