

文章编号: 1005-8893 (2003) 03-0015-04

# 己内酰胺技术现状<sup>\*</sup>

杨 光, 张 跃

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 简述世界己内酰胺生产技术现状, 着重介绍现有工艺的改进和新工艺的开发, 指出 CPL 生产的发展方向是进一步降低现有装置的生产成本, 或开发新的能显著降低成本的工艺路线。

关键词: 己内酰胺; 工艺; 改进; 开发

中图分类号: TQ 236.2

文献标识码: A

## 1 生产现状

己内酰胺 (CPL) 是重要的化学纤维原料, 是制造聚酰胺 6 纤维、塑料和薄膜的重要原料, 广泛用于纺织、塑料和人造革等方面。己内酰胺的生产方法有多种, 目前, 环己酮-羟胺路线仍被广泛使用<sup>[1]</sup>, 拉西法 (HSO 工艺)、BASF-NO 还原工艺、DSM/HPO 工艺和 Allied Signal 工艺是具有代表性的环己酮-羟胺工艺。HSO 和 BASF-NO 工艺副产硫酸铵较多, DSM/HPO 工艺改进了 HSO 工艺中羟胺离子的生产方法, 在贝克曼重排前完全避免了硫酸铵的生成。Allied Signal 工艺以苯酚为原料, 生产安全, 产品质量好, 消耗低。SNIA (甲苯路线) 和日本东丽 (光亚硝化路线) 工艺是两种与环己酮-羟胺法完全不同的工艺。SNIA 甲苯工艺的精制过程复杂, 产品纯度较低, 副产硫酸铵较多, 目前已无工业装置运转。日本东丽公司开发的环己烷光亚硝化法, 工艺流程短, 收率高, 副产物少, 缺点是耗电量较大, 汞灯更换费用高, 需用耐强腐蚀材料。

## 2 现有工艺及局部改进

DSM/HPO 工艺主要步骤: 环己烷氧化脱氢制环己酮, 羟胺制备和环己酮肟化, 贝克曼重排与中

和, 硫酸铵萃取回收, 己内酰胺精制。Allied Signal 工艺主要步骤: 苯酚加氢制环己醇, 环己醇脱氢制环己酮, 羟胺制备和环己酮肟化, 贝克曼重排中和, 回收提纯, 硫酸铵结晶。SNIA 甲苯路线的主要工艺过程: 甲苯氧化制苯甲酸, 苯甲酸加氢得环己烷羧酸, 然后与亚硝酸硫酸反应生成己内酰胺。东丽光亚硝化法主要工艺过程: 环己烷与亚硝酸氯和氯化氢发生光亚硝化反应生成环己酮肟盐酸盐, 再经贝克曼重排得己内酰胺, 中和及精制后得纯己内酰胺。

### 2.1 环己烷氧化工艺的改进<sup>[2]</sup>

波兰 Polimex 公司开发的 Capropol 工艺主要是对环己酮<sup>[3]</sup>工艺的改进: 环己烷氧化在一个多级反应器里完成, 生产安全, 氧化后的物料先蒸馏再进行中和反应, 气相皂化, 减少了中和反应的停留时间, 从而减少环己酮损失, 同时大大降低了碱耗量及废碱排放量, 减轻了环保压力。

DSM 公司开发了无催化氧化工艺, 由于不加入钴盐催化剂, 在氧化过程中反应釜内几乎没有结渣, 氧化产物 95% 以上为环己基过氧化氢。DSM/HPO 法的主要改进是将环己基过氧化氢的分解改为低温分解, 过氧化物、醇、酮的收率达 95.6%。每吨己内酰胺耗环己烷 954 kg, 最低可降至

\* 收稿日期: 2003-05-06

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 杨光 (1978-), 男, 重庆人, 硕士。

915 kg。

BASF 公司 NO 法主要改进环己烷氧化反应器内气液接触状态, 在氧不超过某一限度的条件下, 使氧在液相中分布得更均匀, 从而提高了醇、酮收率, 减少了结渣, 该工艺氧化装置收率达 82%, 每吨己内酰胺耗苯 905 kg, 相当于耗环己烷 975 kg。

## 2.2 肟化工艺的改进<sup>[4, 5]</sup>

Enichem 公司开发的氨肟化工艺: 在羟胺制备中不产生硫酸铵, NOX 及稀硝酸等副产品。采用多步法工艺, 环己酮生成环己酮肟的转化率和选择性都超过 99%, 以过氧化氢计, 肟的选择性约 90%。该工艺反应条件温和, 选择性高, 副产物为氧和水, 环境污染小, 避免了羟胺制备步骤, 副产硫酸铵减少 75%。

## 2.3 重排工艺的改进<sup>[6~8]</sup>

环己酮肟通常是在发烟硫酸作用下进行贝克曼重排, 生成己内酰胺。由于需用氨中和物料, 而生成经济价值低的副产物硫酸铵, 为了减少或避免硫酸铵的生成, 各大公司或致力于改进现有工艺, 或致力于开发新型催化剂。

### 2.3.1 现有工艺重排过程的改进

(1) 反应装置技术水平的真正指标有两个: 一是收率, 国外装置一般为 98.5%, 国内为 97%; 二是酸肟比, 国外装置一般为 1.5, 国内为 1.69。由于国外重排工序的收率高, 副反应少, 酸肟比低, 转位酯的质量比国内好, 环己酮、发烟硫酸及液氨单耗均比国内低。分析发现, 环己酮肟进料口的混合状况是影响收率的主要因素。国内装置由于混合效果差, 环己酮肟的浓度分布不均, 含量高的局部, 反应温度高, 反应十分剧烈, 副反应增加; 含量低的区域, 温度较低, 反应较弱, 在设定的时间内不能完成反应, 从而使环己酮肟的残留量和杂质质量都大幅上升, 收率下降, 转位酯的颜色加深, 质量下降。因此, 可采用专用设备改进环己酮肟进料口的混合效果, 采用两段重排工艺降低酸肟比来提高产品质量。南京东方化工有限公司和岳阳石化对生产过程改进后, 大大降低了酸、氨消耗。每吨己内酰胺的酸耗由 1 296 kg 减为 1 140 kg, 氨耗由 449 kg 减为 395 kg, 工艺数据更为稳定, 产品质量更好。

(2) DSM/HPO<sup>plus</sup> 工艺: 该工艺对 HPO 工艺

中重排后 CPL/硫酸混合物的处理方法进行了重大改进。在新工艺中, 用氨中和重排后的 CPL/硫酸混合物, 生成硫酸氢铵和己内酰胺。硫酸氢铵热解生成 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。SO<sub>2</sub> 再生成硫酸, 并在工艺中循环。该工艺可使生产能力提高 12%。

### 2.3.2 新型催化剂的研究

人们一直致力于研究在固体酸作用下环己酮肟气相重排工艺, 迄今最成功的催化剂是 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, TS-1 分子筛和 Pt-ZSM5-In 分子筛, 及 CVD 法 (化学气相沉积法) 制备的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/羟磷灰石, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>。固体酸催化剂的气相重排工艺的最大优点是不副产硫酸铵, 并解决了设备腐蚀和环境污染等问题, 但催化剂的使用寿命太短 (仅数天), 致使不能工业化。使用具有连续反应—再生系统的流化床反应器, 虽然可以解决催化剂快速失活带来的问题, 但同时使过程复杂, 投资增大, 物耗能耗增加, 若能研制出高选择性且寿命长的固体酸催化剂, 则对环境友好, 可望实现工业化。

DSM 公司研究了用强酸性离子交换树脂在液固相中将环己酮肟催化重排成己内酰胺的工艺, 用改性的磺化聚苯乙烯—二乙烯苯树脂作催化剂, 处理环己酮肟/二甲亚砷溶液, 得到的己内酰胺选择性 83.9%, 收率 78.1%, 低于固体酸催化重排工艺 (90%)。

## 2.4 己内酰胺精制工艺的改进

### 2.4.1 催化水解工艺

将粗己内酰胺在酸性条件及催化剂 (磷酸吸收在炭黑硅胶上) 的作用下进行催化水解反应, 由于酮肟或醛肟的水解速率比胺快 10<sup>5</sup> 倍, 当粗己内酰胺通过催化剂床层时, 肟杂质几乎全部水解, 而己内酰胺几乎不水解, 水解得到的酮或醛类杂质很容易地通过蒸馏分离出来, 而加以回收。该精制工艺得到的己内酰胺产品, 环己酮肟含量在 (5~48) × 10<sup>-6</sup> 之间。

### 2.4.2 新型催化剂的应用

己内酰胺的粗产品需加氢精制, 目前工业上采用 Raney Ni 催化剂和连续搅拌釜式反应器。该工艺流程复杂, 催化剂耗量大, 效率低。近来, 石油化工科学研究院研制出非晶态合金加氢催化剂, 其加氢性能明显优于 Raney Ni 催化剂, 在己内酰胺加氢精制中得到了工业化应用。现有工艺一般采用两釜串联连续淤浆床流程, 催化剂用后经机械过滤

而废弃, 这样使催化剂消耗成本很高, 经济上不合理。因此提出了一种催化剂循环利用的液液分离加氢工艺<sup>[9]</sup>, 该工艺催化剂的分离效果好, 可以循环使用 6 次, 活性仍可满足要求。

由于非晶态合金在稳定状态下是细小的颗粒, 具有良好的铁磁性, 满足磁稳定床对固体粒子性质的要求。研究表明<sup>[10]</sup>: 磁稳定床反应器用于己内酰胺加氢精制过程装置可在较宽的操作范围内长期稳定运行, 加氢效果大大优于搅拌釜式反应器。催化剂 (SRNA-4) 寿命达 1 350 h 以上, 与搅拌釜式反应器相比, 催化剂耗量可以降低一半以上。

### 3 新工艺的开发

#### 3.1 日本旭化成的环己烯制环己醇工艺<sup>[3]</sup>

苯部分加氢生成环己烯, 再水合反应制环己醇是一种理想的方法。

该工艺与传统的环己烷氧化工艺相比, 大部分设备可用通用材质, 设备费用低, 产品杂质少, 碳的收率接近 100%, 氢气消耗量降低 1/3, 制造成本大为降低, 还消除了生产中的不安全因素和大量的废液排放。但该工艺也有缺陷: ①醇酮收率较低, 仅 78%, ②加氢和水合均采用水为连续相, 有机物为分散相, 催化剂悬浮于水中, 工业应用上分离技术较复杂。

#### 3.2 以丙烯腈为原料的 NOVO 工艺<sup>[2]</sup>

主要包括四步化学反应: 首先, 丙烯腈电解加氢制己二腈, 产率 89%; 然后, 己二腈在单腈酶作用下催化氢解生成 5-氰基戊酰胺, 反应温度 22 ~ 25 °C, 压力 0.45 MPa, 产物总收率 98% (mol)。第三步: 5-氰基戊酰胺于液相中, 悬浮镍催化剂作用下, 加氢生成 6-氨基己酰胺, 反应温度 50 ~ 75 °C, 压力 3 MPa, 产率 98%。最后 6-氨基己酰胺环化以及己内酰胺精制, 反应温度 320 °C, 压力 0.15 ~ 0.2 MPa, 产率 96% (mol)。精制用薄膜蒸发器。

NOVO 工艺的工业应用受三个不利因素的制约: ①6-氨基己酰胺的环化温度 320 °C, 在此温度下, 己内酰胺的质量难保证。②丙烯腈价格是苯的 2~3 倍, 影响了该工艺的竞争力。③NOVO 工艺本身不副产硫酸铵, 但丙烯腈生产要副产硫酸铵。

#### 3.3 丁二烯经己二腈制己内酰胺<sup>[4]</sup>

该方法以丁二烯和甲烷为原料, 工艺流程包括: 甲烷反应生成氢氰酸, 丁二烯二段氢氰化, 己二腈部分加氢, 6-氨基己腈 (ACPN) 分离及环化和 CPL 精制。

①在铂铈催化剂作用下, 甲烷 (天然气) 与氨和空气在 1 200 °C 的条件下反应生成氢氰酸、氢气和可燃物。②己二腈制备<sup>[11]</sup>: 丁二烯加氢氰酸生成 3-戊烯腈 (3PN)、4-戊烯腈 (4PN)、2-甲基-3-丁烯腈 (2M3BN) 和一些副产品 (2PN, 2-乙基丁二腈, 3-甲基戊二腈), 丁二烯的转化率可达 (84 ~ 89)% 或更高; 3-戊烯腈再氢氰化转化为己二腈, 典型转化率 90%。③己二腈部分加氢: 杜邦公司早期的专利文献 [12 ~ 14] 中, 用 Rany Ni 为催化剂, 促进剂为 Cr、Fe 或 Co, 较优条件下转化率 60%, 选择性 100%; 当转化率提高到 96%, ACPN 的选择性降至 88%; 杜邦公司近期专利文献 [15 ~ 17] 中, 采用钨的络合物为催化剂, 较优条件下转化率 93%, 选择性 72%。BASF 公司关于己二腈部分加氢的专利文献 [18, 19] 中, 可以液相加氢或气相加氢。液相加氢时, 较优条件下转化率 42.1%, 选择性 95.5%; 气相加氢工艺中, 在较优条件下时, 转化率 56%, 选择性 88%。④氨基己腈分离及环化: 氨基己腈、己二胺、氨和未反应的己二腈采用六塔分离流程。BASF 公司的专利文献 [20] 中报道, 氨基己腈液相催化环化过程实现了 100% 转化率, 己内酰胺选择性大于 80%。⑤己内酰胺精制: 环化产物首先分馏得到纯度 99.5% 的 CPL, 再加氢处理, 然后真空蒸馏脱水, 进一步分馏得 CPL, 纯度 99.9%。

以丁二烯计, CPL 的总收率约 70%。

#### 3.4 丁二烯和一氧化碳制己内酰胺<sup>[1]</sup>

DSM 公司和 Shell 公司合作开发了 Altam 工艺<sup>[21 ~ 23]</sup>, 化学过程如下:

第一步: 一氧化碳和水或醇加入丁二烯生成戊烯酸或酯, 3-戊烯酸 (酯) 是主要的异构体, 反应催化剂为 VIII 族金属化合物同一个促进配位体, 杜邦专利选用铑加上碘化物为催化剂, 戊烯酸 (酯) 产率达 79%。第二步: 3-戊烯酸 (酯) 异构为 4-戊烯酸 (酯), 4-戊烯酸 (酯) 正是后面步聚中所需结构, 该反应可采用零价镍/沸石或钨/硼硅酸盐组成的催化剂。第三步: 戊烯酸 (酯) 羰基化

(氢甲酰化), 5-甲酰戊酸(酯)是主要产品, 催化剂为普通的羰基合成用催化剂如钴、铑、铂等第Ⅷ族金属。第四步: 5-甲酰戊酸(酯)经氨化还原反应生成 6-氨基己酸(酯), 催化剂为钨, 反应温度 127 °C, 己酸(酯)的收率 88%。第五步: 6-氨基己酸(酯)在惰性溶剂如矿物油或芳烃中加热至 250~270 °C, 环化制得己内酰胺, 转化率(97~98)%, 选择性(97~99)%。第六步: 第三步加氢甲酰化过程产生的大量不能转化成己内酰胺的支链异构体, 不能分解回收戊烯酸进入再循环, 只能用沸石或磷酸盐催化剂, 将甲酰基团转化为一氧化碳和水。以丁二烯计, CPL 的总收率为 70%。

## 4 结 语

丁二烯/甲烷工艺的物耗能耗低且不副产硫酸铵, 与传统工艺相比, 生产成本降低约 25%。丁二烯/一氧化碳工艺与传统工艺相比, 原料消耗降低约 9%, 生产成本降低 30% 以上。然而传统工艺经过改进或开发新的催化剂体系和工艺条件, 可避免副产硫酸铵, 技术成熟, 并且可以改建扩能, 仍具有一定的竞争力。由于 CPL 装置投资巨大, 技术要求高, 一般不容易新建装置。因此, 改进后的传统工艺在相当长的时间内仍将占统治地位。国内应立足于现有工艺的改建扩能, 以较少的技改投资扩大生产规模, 提高企业的竞争力, 或者开发适应我国资源特色的己内酰胺成套技术。

## 参考文献:

- [1] 张从容. 己内酰胺生产技术与进展 [J]. 化学工业工程技术, 2000, 21 (3): 33-38.
- [2] 范冰. 己内酰胺生产的现状与展望 [J]. 石油化工, 1994, 23 (10): 678-686.
- [3] 栗洪道. ε-己内酯的合成 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (2): 11-13.
- [4] 邓向阳. 己内酰胺工艺技术进展述评 [J]. 石油化工动态, 1998, 6 (4): 42-46.
- [5] 陈百军. 己内酰胺生产技术进展 [J]. 合成纤维工业, 2001, 24 (5): 37-41.
- [6] 刘华锋. 己内酰胺生产中贝克曼重排工序分析及优化 [J]. 合成纤维工业, 2002, 25 (3): 31-33.
- [7] 刘力. 己内酰胺生产中贝克曼转位工艺的改进 [J]. 化学工业与工程技术, 2001, 22 (3): 40-43.
- [8] 毛东森. 环己酮肟气相贝克曼重排制己内酰胺催化剂研究进展 [J]. 工业催化, 1999 (3): 3-8.
- [9] 杨克勇. 一种非晶态合金催化剂加氢精制己内酰胺水溶液新工艺的开发 [J]. 石油炼制与化工, 2001, 32 (7): 21-23.
- [10] 宗保宁. 磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制过程研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 118 (1): 26-30.
- [11] Benzie R J, Wacklan D Y. Manufacture of Organic Nitriles [P]. USP: 4230634, 1980-10-28.
- [12] 麦尔德 J P, 施奴尔 W, 福里克, 等. 制备脂族 α, ω-氨基腈的方法 [P]. 中国专利: 1171776, 1998-01-28.
- [13] 施奴尔 W, 费舍尔 R, 巴施勒 P, 等. 制备脂族 α, ω-氨基腈的方法 [P]. 中国专利: 1171777, 1998-01-28.
- [14] 施奴尔 W, 伍尔夫多伦格 J, 费舍尔 R, 等. 气相制备脂族 α, ω-氨基腈 [P]. 中国专利: 1171779, 1998-01-28.
- [15] Beatty, Richard P, Paciello. Ruthenium Hydrogenation Catalysts [P]. USP: 5554778, 1996-09-10.
- [16] Beatty, Richard P, Paciello. Process for the Preparation of Ruthenium Hydrogenation Catalysts and Products Thereof [P]. USP: 5599962, 1997-02-04.
- [17] Beatty, Richard P, Paciello. Process for the Preparation of Ruthenium Complexes and their in Site Use as Hydrogenation Catalysts [P]. USP: 5559262, 1996-09-24.
- [18] Schnurr, Werner, Fisher, et al. Preparation of Aliphatic, Omega-amino Nitrile [P]. USP: 5512697, 1996-04-30.
- [19] Flick, Klemens, Melder, et al. Preparation of Aliphatic, Omega-amino Nitrile [P]. USP: 5527946, 1996-02-27.
- [20] Achhammer, Gunter, Fuchs, et al. Preparation of Caprolactam [P]. USP: 5495016, 1996-02-27.
- [21] Bruner J, Harolds. Carboalkoxylation of Butadiene to Form Di-alkyl Adipate [P]. USP: 4692549, 1987-09-08.
- [22] D'Amore, Michael B, Ellefson. Manufacture of Butanedicarboxylic Acid Esters [P]. USP: 4618702, 1986-10-21.
- [23] Schneider H W, Kummer R, Leman O, et al. Obtainint C1~C4-Alkyl Pentenoates by Distillation [P]. USP: 4586987, 1986-05-06.

## The Current Situation of Caprolactam Technologies

YANG Guang, ZHANG Yue

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The current situation of world caprolactam technology was briefly introduced. The improvement of the current processes and the development of advanced processes were emphatically introduced. It was pointed out that the development of caprolactam production should depend mostly on further reducing production cost of the existed plants and exploiting advanced and novel process to significantly reduce production cost.

**Key words:** caprolactam; technological process; improvement; development