

# 己内酰胺生产工艺中间产物研究

## Study on intermediate

### products of caprolactam production process

董子良 (潞安化工太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030000)

Dong Ziliang (Lu'an chemical newmaterial Co., Ltd, Shanxi Taiyuan 030000)

**摘要:** 当前我国煤化工产业不断发展, 己内酰胺作为煤化工产业中重要的生产原料之一, 其生产工艺得到的重视越来越强, 同时其中间产物的生产和使用也得到了一定重视。本文首先简要对己内酰胺生产工艺和中间产物进行了总体概括, 接着具体进行了己内酰胺生产工艺中间产物的分析, 旨在提高己内酰胺的生产工艺, 并更好地在煤化工产业中利用己内酰胺, 带动煤化工产业的发展。

**关键词:** 己内酰胺; 生产工艺; 中间产物

**Abstract:** with the continuous development of China's coal chemical industry, caprolactam, as one of the important production rawmaterials in the coal chemical industry, has been paid more and more attention to its production process. At the same time, the production and use of its intermediate products have also been paid more and more attention. Firstly, this paper briefly summarizes the caprolactam production process and intermediate products, and then analyzes the intermediate products of caprolactam production process, in order to improve the caprolactam production process, make better use of caprolactam in coal chemical industry and drive the development of coal chemical industry

**Keywords:** caprolactam; Production process; Intermediate products

## 0 引言

当前我国煤化工产业发展迅速, 对于各种有机原料的需求也逐渐增加。己内酰胺作为一种常见的有机材料, 在煤化工产业当中的应用规模始终处于稳步扩大的进程当中。己内酰胺性质稳定, 且其中间产物也能运用到煤化工生产过程当中, 因此要对己内酰胺生产工艺和中间产物的概念具有基础性了解, 并明确中间产物的性质和其生产的具体方法, 以强化己内酰胺在煤化工产业当中的应用。

## 1 己内酰胺生产工艺及其中间产物概述

己内酰胺是一种重要的有机化工原料, 其分子式是  $C_6H_{11}NO$ , 具体化学结构如图 1 所示。

己内酰胺在受热时会产生聚合反应, 其主要使用方法是通过对聚合生成聚酰胺切片, 进而投入到生产当中。该原料在尼龙 6 工程塑料和尼龙 6 纤维的生产当中具有重要的地位, 在煤化工产业中具有重要的作用, 对于煤化工产业发展所产生的积极影响是十分明显的。近几年来, 己内酰胺在全球范围内的生产和消费始终处于发展阶段, 这为煤化工产业的发展提供了充足的原料来源; 同时己内酰胺生产工艺和技术的不断发展也为煤化工产业的高技术方向发展提供了充足的技术条件支持。己内酰胺的生产技术路线可以划分为甲苯法、苯酚法和苯法, 目前来说苯法是主要的己内酰胺生产技术, 有相关数据

表明, 世界上超过 90% 的己内酰胺都是通过苯法生产的。同时, 己内酰胺内部含有有毒有害物质, 人的皮肤接触到该物质或直接吸入该物质都会引发一系列健康问题甚至生命安全问题, 因此其生产安全也需要得到充分的重视。

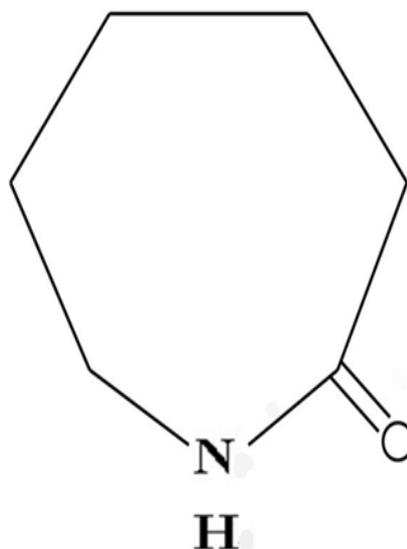


图 1 己内酰胺的化学结构

己内酰胺在生产过程中会产生中间产物, 在不同的生产阶段所产生的中间产物种类也不尽相同。己内酰胺

生产的中间产物可以大概被分为两类：环己酮和环己酮肟。这两类中间产物在使用苯法的背景下才能得到充分产出，是己内酰胺生产流程能够顺利进行的重要条件保障。环己酮是一种有机化合物，其本质为羰基碳原子包括在六元环内的饱和环酮，其形状为无色透明液体，气味与泥土气息类似，但随着存放产生杂质、纯度下降后会产生强烈的刺鼻臭味。环己酮在煤化工产业当中可以被用作有机合成原料与溶剂，一般会被用于溶解涂料、油漆等物质。环己酮在明火、高温条件下会产生强烈的化学反应，容易产生燃烧现象；同时与部分氧化剂接触时也容易产生反应，因此其防止和储存工作需要得到充分的规范；同时环己酮也会威胁人的安全和健康，在使用和生产时要注意安全保护工作的进行。

环己酮肟是一种化学药品，其性状为白色棱柱状晶体，可以在己内酰胺生产过程中进行合成，一般被用于有机合成当中。环己酮肟易溶于甲苯、丙酮、乙醇等有机溶剂当中，在工业上没有特殊的单独用途。环己酮肟在一定计量下具有急性毒性，同样容易引发安全事故，因此在制备过程中也需要得到注意；同时环己酮肟也不能与氧化剂接触，否则也会发生剧烈的反应，造成该物质无法继续使用，也有可能引发一系列安全问题。要首先明确己内酰胺生产过程中的中间产物：环己酮和环己酮肟的基本性质，为中间产物的进一步分析提供充足的依据。

## 2 己内酰胺生产工艺中间产物的分析

### 2.1 环己酮制备

#### 2.1.1 苯酚法

苯酚法是环己酮制备的一种可行方法之一。在具体进行苯酚法环己酮制备操作原理为使用苯酚和氢进行反应，获得环己醇；再使用锌作为催化剂进行进一步发硬，使环己醇脱氢，最终获得环己酮。苯酚法是最早实现工业化的环己酮制备方法，但进入国内的时间比较晚，在当前的己内酰胺生产过程中和环己酮制备过程中的使用仍然较少，但仍然具有一定地位，能够满足环己酮的制备要求。苯酚法制备环己酮的工艺可以分为直接法和间接法两种。直接法是指将苯酚直接催化加氢，仅使用一个实验步骤获取环己酮；间接法是指首先使用苯酚作为催化剂制备环己醇，再使用锌进行脱氢操作，与上述的苯酚法实施原理完全吻合。目前，由于直接法流程较短，且技术的发展也能够满足直接法的实施条件，苯酚法当中直接法的应用面积更广。苯酚法使用过程中的两个主要反应为氢化反应和脱氢反应，经过这两个反应之后环己酮就可以彻底形成、独立存在，进而投入工业生产使用和己内酰胺的生产当中去。苯酚法的优点在于使用方便、原理清楚，可以在环己酮制备当中充分发挥出作用，因此其使用和研究需要得到充分的重视。

#### 2.1.2 环己烷氧化法

环己烷氧化法也是制备环己酮的一种手段、在使用环己烷氧化法时，要以环己烷为主要材料，在不使用任

何催化条件的情况下使用富氧空气将其氧化为环己基过氧化氢；接着使用铬酸叔丁酯催化剂对环己基过氧化氢进行分解，得到环己醇与环己酮、环己醇的混合物。最后，再使用蒸馏精制的手法对混合物进行处理，最终就可以得到环己酮成分。环己烷氧化法要经历压缩、氧化、分解、冷凝四个步骤的实施。在压缩环节，要使用氨储罐、氨压缩机等设备制备液氨，并对液氨进行传送；在氧化过程中，要将冷凝系统的前加热器加热到可以产生反应的温度，使用各种氧化装置进行开始进行氧化操作，如图2所示；在分解过程中，要使用分解静置罐、分解塔等装置进行分解操作，将过氧化物与氧化得来的物质彻底分解。在冷凝环节，要使用冷凝系统对得出的环己酮物质进行冷凝处理，保证该物质可以顺利投入到使用当中。要充分明确环己烷氧化法的使用原理与使用流程，进而明确环己酮的制备手段，为己内酰胺生产中间物的分析提供一定帮助。



图2 一种环己烷氧化反应装置

#### 2.1.3 苯加氢氧化法

苯加氢氧化法与苯酚法具有一定相似之处，同时与环己烷氧化法的使用原理也有共同的地方。苯加氢氧化法的使用原理为在使用镍进行催化的条件下，保持反应温度在120℃到180℃之间，对其实施加氢反应，首先形成环己烷；接着使环己烷与空气反应，要保证空气温度在150℃到160℃之间，并保证气压为0.908MPa左右，充分促使氧化反应的发生，得到环己醇与环己酮的混合物，对混合物进行分离，最终获得环己酮。环己酮在温度为350℃到400℃的情况下可以经过一定催化剂催化进行脱氢反应，产出环己酮。苯加氢氧化法主要消耗的材料为浓度为99.5%的苯、浓度为97.0%的氢气和浓度为42.0%的液碱。

上述三种制备方法都可以用于己内酰胺的中间产物——环己酮的制备当中去，一定程度上可以体现环己酮的成分与性质，实现了对环己酮的分析。

### 2.2 环己酮肟制备

环己酮肟是己内酰胺生产过程中主要中间产物之

一,其结构如图3所示。主要由环己酮和羟胺制备生成,其分类主要依据羟胺的制备路线和合成方法进行。目前环己酮肟的制备方法主要可以分为四种:硫酸羟胺法(HSO)、磷酸羟胺法(HPO)、一氧化氮还原法(NO)和环己酮肟化法(HAO)。不同制备方法的具体特点不同,在环己酮肟的制备中都能发挥出一定作用,有利于己内酰胺中间产物制备和成分的研究。

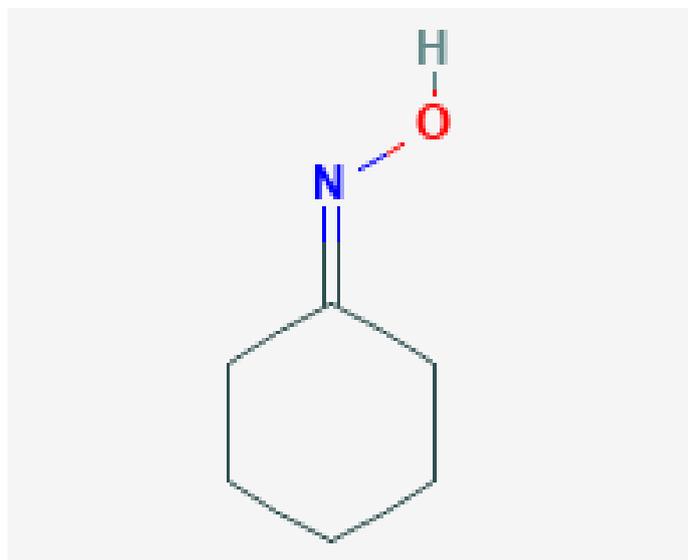


图3 环己酮肟的化学结构

### 2.2.1 硫酸羟胺法

硫酸羟胺法又名拉西法,最早在德国出现,是一种以苯酚为原料制备环己酮,再将其和羟胺合成的己内酰胺生产工艺,其历史比较悠久,在包括煤化工产业当中的各项工业生产中应用时间已经超过了50年,硫酸羟胺法使用简单、运转稳定,且不需要使用贵金属进行催化反应,可以节省成本;但同时反应过程中会产生硫酸铵副产物,造成污染现象。硫酸羟胺法的具体原理为:首先使用亚硝酸盐、氨水和二氧化硫进行反应,生产羟胺二磺酸盐;接着对羟胺二磺酸盐进行加热水解操作得到硫酸羟胺盐;最后再促使硫酸羟胺盐与环己酮发生反应,最终获得环己酮肟。硫酸羟胺法在己内酰胺生产当中比较常用,具有一定重要地位,也是获取己内酰胺生产中间产物的重要手段。

### 2.2.2 磷酸羟胺法

磷酸羟胺法最早出现在荷兰,相比硫酸羟胺法更为先进。使用磷酸羟胺法时,不易产生硫酸铵副产物,且总能耗较低,环己酮肟的制备效率较高;但同时具有一定缺点,氨基酸需要贵金属铂、钯作为催化剂,使用成本较高,同时在使用过程中还需要消耗一定氢气,更容易出现安全事故和操作问题。磷酸羟胺法的具体实施流程为:先让硝酸铵在磷酸缓冲液中受到铂、钯的催化产生反应,在这一过程中,硝酸根离子会被还原为羟胺,最终与磷酸缓冲液反应形成磷酸羟胺盐。之后使用磷酸羟胺盐与环己酮进行肟化反应,最终就能得出环己酮肟。磷酸羟胺法涉及到的物质较多,操作难度比较大;但同

时使用其得出的己内酰胺质量也更高,因此总的来说还是具有一定的应用价值,能够在环己酮肟的制备中发挥作用。

### 2.2.3 一氧化氮还原法

一氧化氮还原法是一种比较成熟的环己酮肟制备方法,在己内酰胺生产当中具有一定的应用价值。一氧化氮还原法的原理在于使用无机物氨气、氧气、氢气进行反应,使用硫酸溶液作为反冲、使用贵金属铂作为催化剂,最终得出硫酸羟胺盐,再获取环己酮肟成分。一氧化氮还原法虽然也要用到贵金属作为催化剂,但总的来说并不需要消耗大量的氨气与氢气,成本消耗要低于磷酸羟胺法;但同时,由于氨气和氢气的使用,一氧化氮还原法的危险性也有所上升,容易造成安全事故,同样具有一些使用上的局限。一氧化氮还原法的主要流程为:首先氨气和氧气进行反应,产生一氧化氮;其次使用铂作为催化剂,让一氧化氮在硫酸溶液中和氢气进行反应,生成硫酸氢铵盐;最后使用硫酸羟胺盐和环己酮进行反应,得出环己酮肟。

### 2.2.4 环己酮肟化法

环己酮肟化法的发展历史相较于上述集中方法比较短暂,主要原理为将环己酮、双氧水和气氨直接进行混合,再使用叔丁醇作为溶剂、使用钛硅分子为催化剂直接制备环己酮肟。环己酮肟化法的优势在于可以节省环己酮肟制备和己内酰胺生产的具体步骤,操作比较简单,且不容易产生副产物;同时其使用效果也比较稳定,是当前比较先进的一种环己酮肟制备方法。环己酮肟化法的具体使用流程为如上述原理所述,使用环己酮、双氧水、气氨在叔丁醇中反应,使用钛硅分子催化,直接生成环己酮肟。环己酮肟化法实现了环己酮肟制备和己内酰胺生产技术的小型跨越,对于中间产物的研究具有重要意义。

## 3 结语

综上所述,己内酰胺在我国煤化工生产当中具有重要的作用和意义,其中间产物可以主要分为环己酮、环己酮肟两类。因此,在进行己内酰胺生产工艺中间产物的分析时,要对不同的中间产物制备方法进行分别探究,以保证不同的中间产物成分和生产工艺都能得到透彻的研究,为己内酰胺的生产和使用提供充分的理论依据,进而促进煤化工产业原料使用水平的提高。

### 参考文献:

- [1] 姜云鹏.己内酰胺生产工艺中间产物分析[J].当代化工研究,2021(03):136-138.
- [2] 张凯钧.国内己内酰胺生产现状及生产工艺技术经济分析比较[J].化工管理,2021(06):121-122.
- [3] 芦少雄.我国己内酰胺的产业现状及发展展望[J].化工管理,2019(11):10.
- [4] 陈佳星.己内酰胺生产工艺方法综述[J].河南化工,2019(10):7-10.