

国内己内酰胺生产现状及生产工艺技术经济分析比较

吴玉琳（江苏凯美普瑞工程技术有限公司，江苏 南京 210046）

摘要：己内酰胺作为一种应用广泛的有机化工原理，是由石油化工和煤化工耦合作业下所生产出来的化工产品。己内酰胺的生产技术直接关系到产品质量，近些年我国己内酰胺的生产量逐渐增加，这给生产技术造成了一定的压力，对己内酰胺的生产过程和生产技术进行严格控制，才能满足化工生产的基本要求。因此，本文对国内己内酰胺的生产现状和生产技术进行分析，同时由针对己内酰胺不同的生产工艺技术进行经济对比分析，以期为相关领域提供更多的理论依据。

关键词：己内酰胺；生产技术；生产现状；经济对比

我国已经成为己内酰胺的生产大国和消费大国，随着己内酰胺产能的增加，国内生产己内酰胺的企业所面临的竞争越来越激烈。为了在市场环境中站稳脚跟，降低生产成本提高应用效果已经成为提高生产企业竞争力的主要途径。己内酰胺生产成本的决定因素主要取决于环己酮的生产成本，所以本文从众多生产工艺中选取了环己烷氧化法和环己烯水合法这两种生产工艺作为案例，从原料消耗、能源动力效果以及废弃物排放等角度对生产工艺技术经济做出了详细的分析比较。

1 己内酰胺的生产现状

到目前为止，全球已经生产了大约 6000kt 的己内酰胺，大部分厂商生产出来的这些己内酰胺都是采用之前德国研发出来的生产工艺。然而，随着技术的改革和发展，传统的生产工艺已经无法满足己内酰胺的生产需求，也逐渐暴露出来很多问题。

我国己内酰胺的生产已经开始采用新工艺，自从运用全新的生产工艺之后，我国己内酰胺的进口量逐渐下降。2013 年时，我国每年还会从国外进口 46.3 万 t 己内酰胺，随着新型生产工艺的普及，国内对进口己内酰胺的依赖度不断降低，已经从最初的 40% 下降至 8%，基本上实现了自给自足。2020 年，我国己内酰胺的生产量高达 290 万 t，消费量为 238 万 t。从表观上看，消费量已经快要和生产量持平，相信在不久的将来，我国己内酰胺的生产量完全能够满足消费量的需求，甚至还会向国外出口^[1]。

近些年我国有大量新建的己内酰胺生产装置已经陆续投入生产，到 2022 年为止，新建的己内酰胺生产装置产能已经超过 100 万 t，已经完善能够自己自足。己内酰胺的年生产与产能增速之间仍然存在一定差异，再加上国内己内酰胺的生产工艺与国外发达国

家相比还有差距，所以有些高端的己内酰胺仍然需要从国外进口。虽然我国己内酰胺的产生不断增加，但是中低端己内酰胺的产能可能要面临着产能过剩，供应市场所面临的竞争也会更加激烈，产品的价格也会不断下降，生产场上的利润持续降低。为了解决这一问题，我国己内酰胺产业的发展方向应将优化生产工艺、提高产品质量作为主要目标，结合现有的产业结构对新增产能进行强化建设，严格控制中低端产生，通过新技术和新工艺生产出更多的高端产品。

2 国内己内酰胺的主要生产技术

我国己内酰胺的生产技术根据原料可以分为苯酚法和苯法，但是苯酚的原料价格高，且供应不够稳定，生产装置成本高等因素，所以基本上都是采用苯法作为主要生产技术。而本法又可以细分为环己烷氧化法和环己烯水合法等，所以本次研究重点对这两种生产技术及催化加氢法做出了重点介绍^[2]。

2.1 环己烷氧化法

环己烷经氧化后制取环己酮已经成为国内生产己内酰胺的主要生产技术，我国石油石化技术领域到现在已经研究出三种重要的生产方法，如：钴催化氧化法、硼酸氧化法以及无催化氧化法。钴催化氧化法主要是将 CHHP 在最短的时间内进行催化分解处理，这种方法所生产出来的环己酮总量较低，环己酮的转化率也非常低，最后能够转化应用的只有 65% 左右。硼酸氧化法的环己酮生产量较高，也能实现良好的转化，但是该工艺非常复杂，也正是因为复杂对该技术的发展和运用造成了一定的限制。而无催化氧化法与上述两种方法相比，环己酮的产量较高，转化率也非常高，生产工艺较为简单，所以在生产过程中的应用范围比较广泛。环己烷在氧化过程中所产生的环己酮，但是该方法对转化率要求较高。我国化学研究领域的专家

学者已经研究出了仿生催化技术,并且将该技术与无催化氧化法进行比较,对比结果显示,仿生催化技术的转化率和选择率都能得到班长,在生产过程中反应条件也比较缓和,荣家适用于国内的生产装置,应用该方法不仅能够降低投入成本,还能减少原材料的消耗量。

2.2 环己烯水合法

环己烯水合是己内酰胺绿色生产技术的核心步骤,能够在矿物酸、苯磺酸以及分子筛等多种催化剂的作用下完成。国内学术界开始对环己烯进行研究,发现使用三相反应精馏实施环己烯水合,能够提高环己烯的转化率。因此,国内的专家学者开始从消除相间传质、强化反应动力学以及改善热力学平衡等角度将环己烯的水合过程进行强化,不仅能够减少反应时间,还能提高合成效率,并且该技术已经在工业化规模生产中得到广泛应用^[3]。

2.3 催化加氢法

国内己内酰胺的催化加氢法主要包含两种,一种是将骨架镍作为催化剂,将连续搅拌釜式加氢反应器作为载体进行加氢基础,经过融合反应之后的催化剂和料液在有板框过滤进行过滤,最后在将其进行回收。这种方法的生产工艺非常复杂,催化剂也没有得到有效利用,生产成本高,生产人员的劳动作业强度大。另一种方法通过萃取的方法从酰胺油中提炼出己内酰胺,萃取出的己内酰胺中仍然含有大量的杂质,在将己内酰胺水溶液与氢气在专用器皿中混合,再非晶态合金催化剂的条件下,将与氢气混合的己内酰胺水溶液在磁稳定床反应器中进行反应,致使己内酰胺水溶液中东部饱和物质和氢气发生反应,最终生成饱和物质。

3 国内己内酰胺的生产技术经济比较分析

虽然己内酰胺的生产工艺和技术包含多种,但是环己烷氧化法和环己烯水合法是最常用的两种方法,且都属于绿色生产技术,所以本文重点对上述两种方法的生产技术进行经济对比分析。环己烷氧化法和环己烯水合法都能生产己内酰胺,但是这两种方法最大的区别在于生产环己酮时所采用的工艺有所不同,而利用环己酮生产己内酰胺的工艺却基本相同。

3.1 总物料平衡的经济对比分析

环己烷氧化法主要是将苯和氢作为生产的原材料,苯和氢经过反应之后生成了环己烷,环己烷在与空气接触之后产生氧化反应,生成环己酮和环己醇混合物,环己醇经过脱氢处理之后生成环己酮。环境同在与液氨和过氧化氢发生反应之后生成环己酮肟,二

环己酮肟则是在发烟硫酸存在的条件先经过贝克曼液相重排就能生成己内酰胺。环己烯水合法同样是将苯和氢气作为原材料,苯通过加氢处理之后生产环己烯,然后在将环己烯进行水合反应之后生成环己醇,环己醇经过脱氢处理之后生成环己酮。后续的生成与环己烷氧化法的程序基本相同,同样都是要将环己酮与液氨和过氧化氢反应之后生成环己酮肟,然后在进行贝克曼液相重排生成己内酰胺^[4]。

3.2 消额定好的经济对比分析

本文以 27 万 t/a 环己酮的两种生产工艺原料福利和能源动力消耗定额进行对比,详细内容见表 1。

表 1 两种生产工艺原料福利和能源动力消耗定额比较 /t 环己酮

序号	名称及规格	单位	消耗定额	
			环己烷氧化法	环己烯水合法
1	主要原料和辅料			
1.1	苯 /t		1.0	1.02
1.2	氢气 /Nm ³		82.5	532
1.3	空气 /t		1.7	—
1.4	烧碱 (32%) /kg		51.8	0.08
2	能源动力			
2.1	脱盐水 /t		3.5	1.6
2.2	电 /kW·h		265	230
2.3	蒸汽 (中低压) /t		7.45	8.5
2.4	天然气 /Nm ³		120	21
2.5	氮气 /Nm ³		36.5	29.8
2.6	仪表空气 /Nm ³		40.5	22.2
2.7	循环水 ($\Delta t=10^{\circ}\text{C}$) /t		795	609
2.8	冷冻水 ($\Delta t=5^{\circ}\text{C}$) /t		24.5	8.8
2.9	工艺废水 /t		1.50	1.33
3	副产品			
3.1	环己烷 /t		—	-0.22
3.2	燃料油 /t		—	-0.015
3.3	轻质油 /t		-0.017	-0.002
3.4	X 油 /t		-0.057	0.01
3.5	碳酸钠 /t		-0.2	—
3.6	低压蒸汽 /t		-3.0	—
3.7	冷凝液 /t		-2.0	-6.0

3.2.1 原材料消耗量对比

采用环己烷氧化法生产己内酰胺时,原材料苯只有 77.5 左右能够转化为环己酮,剩余成分经过转化之后就会变成成分复杂的副产物,且该成本无法回收在利用,这些副产物要经过加碱中和处理之后才能进行焚烧销毁,并且该方法的氢气单耗量也远远超过了环己烯水合法。

采用环己烯水合法生产己内酰胺时,可以将原材料苯转化为环己酮和环己烷,且转化率高达 99.5%,单环己酮的转化率就能达到 80% 左右,在转化过程中生成的副产物为环己烷,转化之后的环己烷纯度非常

高,并且还能作为单品进行单独销售,在生产过程中氢气的单耗量也低于环己烷氧化法所消耗量。

3.2.2 能源动力消耗量对比

采用环己烷氧化法生产己内酰胺时,主要是通过气相加氢气,整个过程会消耗大量的能源,剩余的副产物焚烧处理时同样需要大量的燃气能源。

采用环己烯水合法生产己内酰胺时,加氢反应和水合反应都是在液相中完成,除了消耗较大的蒸汽能源之外,能源动力消耗都比换机氧化法少。

3.3 废水、废气排放量的对比分析

采用环己烷氧化法生产环己酮的过程中,苯的利用率只能达到 77.5% 左右,而各项元素在反应过程中会生成大量的废气和废液,这些废弃物都需要经过焚烧处理。采用环己烯水合法生产环己酮时,苯的利用率能够达到 99.5% 左右,而废水、废气的生成量只有环己烷氧化法的 10% 左右,并且环己烯水合法所生成的废弃物还能作为清洁燃料。

3.4 生产成本对比分析

假定国际原油的价格控制在 55 美元左右,纯苯的价格在 5050 元/t,氢气的价格在 1.3 元 Nm³,化学产品和催化剂的严格按照国内的市场均价,假设一年要生产 27 万 t 环己酮,这两种生产工艺所花费的成本对比结果详见表 2。

表 2 环己烷氧化法与环己烯水合法生产成本对比元/t 环己酮

序号	名称及规格	单位产品成本	
		环己烷氧化法	环己烯水合法
1	原辅材料	574.32	5.86.01
2	催化剂及化学品	36.00	180.00
3	能源动力	1617.82	1383.79
4	职工薪酬	45.00	45.00
5	制造费用	278.00	346.00
6	副产品	-6.4.36	-1119.70
7	生产成本合计	6946.78	5921.10

通过上述表格能够看出,这两种生产工艺相比,环己烷氧化法的生产成本比环己烯水合法的生产成本高出 15% 左右。

4 环己烷氧化法与环己烯水合法生产工艺的经济对比结果总结

产量质量方面的对比结果显示,采用环己烯水合法所生产的环己酮,无论是醛还是链烷酮都不会生成较多的杂质,该方法生产出来的环己酮质量高于环己烷氧化法^[5]。原料消耗方面的对比结果显示,环己烷氧化法的收率低于环己烯水合法,但是氢气和碱的消耗量却高于环己烯水合法。但是环己烯水合法的收率

明显高于环己烷氧化法,且生产过程中氢和碱的消耗量明显低于环己烷氧化法。安全生产方面的对比结果显示,采用环己烷氧化法生产环己酮时,主要是利用通入空气进行氧化的方法,该方法的危险系数较高。环己烯水合法在整个生产过程一张纸是在水相温和的条件下完成,危险系统较低。环境保护方面的对比结果显示,采用环己烷氧化法生产环己酮的过程中,会产生大量的废碱液,这些废液的处理难度大。但是采用环己烯水合法生产环己酮时不仅没有生成废碱液,申城的其他废液还能作为清洁用品。生产成本方面的对比结果显示,采用环己烷氧化法生产环己酮时所花费的生产成本,比环己烯水合法的生产成本高出 15% 左右,所以说环己烯水合法在生产成本上具有明显优势。总的来说,采用环己烯水合法生产己内酰胺时,生产流程更科学,原材料的消耗量低,对环境造成的影响较小,安全性能高于其他方法且产品的质量有保障,同时还能节省生产成本,更加适用于己内酰胺的生产。

5 结语

总而言之,近些年我国己内酰胺的生产装置不断扩建,己内酰胺的产能也在不断释放,己内酰胺产能过剩的矛盾凸显,各大己内酰胺生产场上所面临的竞争也会更加激烈。环己酮是生产己内酰胺的主要原因,环己酮的生产成本占己内酰胺生产成本的 60% 左右,所以环己酮的生产质量和成本直接关系到己内酰胺的质量和成本。另外,随着环己烯水合法的应用,生产环己酮的过程中会生成大量的环己烷,也要加强对环己烷的开发和利用,才能提高环己烷的附属价值。

参考文献:

- [1] 孙欲晓,赵伟,杨明辉.己内酰胺的生产及市场分析[J].化学工业,2020,38(04):87-90.
- [2] 曹炳伟.己内酰胺的生产现状及发展建议[J].化工设计通讯,2020,46(01):167+171.
- [3] 李伟亮.己内酰胺生产技术的比较及发展趋势[J].化工管理,2016(13):95.
- [4] 金栋,吕效平.己内酰胺生产技术及国内外市场前景[J].化学工业,2007(10):20-27.
- [5] 聂颖,崔小明.国内外己内酰胺的供需现状及发展前景[J].中国橡胶,2006(21):8-12.

作者简介:

吴玉琳(1988-),女,汉族,盐城,本科,中级工程师,主要从事煤化工方向工艺设计,新材料方向工艺包开发和设计。