

关于我国己内酰胺合成技术研究进展及市场分析

乔鹏飞 (阳煤集团太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030400)

摘要: 己内酰胺 (CPL) 是石油加工中非常关键的原材料。化学式为 $C_6H_{11}NO$, 含量为 133.16, 熔点为 $69-71^{\circ}C$, 熔点为 $2865^{\circ}C$ 。己内酰胺在室温下是白色粉末或晶体, 非常容易吸收水分, 并且在受热时会产生不同程度的收敛。己内酰胺具有弱的烯丙胺刺激味, 可溶的强电解质和常见溶剂, 例如乙醇, 酒精, 医用醚, 石油烃, 环己烯, 氯仿和苯。在此基础上, 本文比较了不同加工工艺线的优缺点。回顾我国己内酰胺生产和制造的历史时间发展趋势, 我简要分析了我国己内酰胺生产和制造的现状以及未来的发展前景。

关键词: 内酰胺; 生产过程; 发展趋势

0 引言

现阶段, 我国己内酰胺的生产方法有环己酮·羟胺法和二甲苯 (SNA) 法, 而环己酮·羟胺的加工技术是领先的方法。环己酮·羟胺法以苯, 氨合成工艺, 发烟硝酸等为主要原料。关键的生产过程包括苯的氢化为环己烷, 空气的环氧化为环己酮以及氨的空气氧化以生成氰。氰化钠和氧化钠加氢裂化生成羟胺。环己酮和羟胺反应生成环己酮肟。环己酮肟在发烟硝酸的作用下发生贝克曼重排, 生成己内酰胺。己内酰胺被分为特殊的硫酸铵和更多的硫酸铵。有效蒸发等。二甲苯法是先先将甲苯氧化生成苯甲酸, 然后将苯甲酸加氢裂化生成六氢苯甲酸, 然后使六氢苯甲酸与亚硝酰基硫酸反应生成己内酰胺硫氰酸钾和己内酰胺硫氰酸钾。己内酰胺通过水解反应获得。近年来, 我国己内酰胺生产工艺进步的关键体现在制备和加工技术, 金属催化剂, 特殊加工技术和新的科学研究与开发上。

1 己内酰胺的工业化生产和加工技术

1.1 甲酸法

甲酸法是第一种完成现代己内酰胺制备方法的方法。关键处理电路分为三个过程: 环己酮的制备, 环己酮肟的制备和己内酰胺的制备: 以镍铝合金为金属催化剂, 通过彻底的加氢裂化反应将甲酸转化为环己醇。蒸馏塔后, 环己醇以氯化铜为金属催化剂, 温度为 $350-370^{\circ}C$ 。指定的树脂吸收甲基氢并将其转化为环酮。在进一步的蒸馏塔之后, 将环己醇转化为环己酮。己酮与盐酸羟胺和氨反应生成肟化反应, 生成环己酮肟和副产物硫酸铵。在过量发烟硝酸的条件下, 环己酮肟经过贝克曼重排反应生成己内酰胺。

1.2 苯法

在此阶段, 由苯制备己内酰胺是工业生产中更普遍的方法。加工路线也是三个关键阶段。环己酮的制备, 环己酮肟的制备和己内酰胺的制备。苯法和甲酸法在环己酮肟重排制备己内酰胺的阶段基本相同, 主要区别在于环己酮的制备阶段和环己酮的肟化工艺的不同。根据环己酮制备阶段中间体的不同, 苯法可分为环己烷空气氧化法和环己烯水法。

1.3 环己烷光亚硝化反应方法

环己烷光亚硝化反应方法以环己烷为原料, 通过钛酸异丙酯亚硝酰基, 环己酮肟和己内酰胺的三个关键中间体得到己内酰胺。研究发现, 过渡元素盐, 未还原的磷酸钒钒 (VPO) 一氧化氮合酶等可以在不同水平上催化反应。

整个过程的实际反映如下: 在钨催化剂的存在下, 氨和气体点燃, 生成三氧化二氮。三氧化二氮与盐酸反应生成亚硝基盐酸。亚硝基盐酸与氯化氢反应生成钛酸异丙酯硝基。在高压钠灯的碘化 th 直接照射下, 环己烷与钛酸异丙酯和亚硝酰基反应生成环己酮肟盐酸盐。过量的发烟硝酸中存在环己酮肟盐酸盐。如果存在, 则在贝克曼重排后会生成己内酰胺, 还会生成副产物硫酸铵。

2 我国己内酰胺市场需求分析

我国己内酰胺的工业生产起源于 20 世纪 1950 年代后期。当时使用的是中国现有的技术。设备运行规模小, 起步晚, 发展趋势相对缓慢。直到 1994 年, 西班牙 DSM (DSM) 的己内酰胺生产工艺才在中国引入, 并在江苏省南京市和湖南省岳阳市建立了两个 50,000t 的生产设施。1999 年, 中国石化设备股份有限公司的石家庄炼油分公司介绍了西班牙 SNIA 公司的二甲苯生产工艺, 并完成了一套 50,000t 的生产设备。从那时起, 它在中国己内酰胺领域一直走在正确的轨道上, 详情见表 1。

表 1 我国己内酰胺主要生产厂家情况万 t/a

生产厂家	生产能力	生产工艺
中国石油化工集团公司	30.0	氢肟化 + HPO
山东海利化工厂股份有限公司	40.0	HPO
浙江巴陵恒益己内酰胺有限公司	20.0	氢肟化
山东方明化工厂有限公司	15.0	氢肟化
湖北省宁化股份公司	20.0	氢肟化
鲁西化工集团有限公司	20.0	氢肟化
南京帝斯曼化工厂有限公司	10.0	氢肟化
福建天辰耀龙新材料有限公司	20.0	氢肟化

3 关于未来发展趋势的建议

随着将来发布新创或修改的己内酰胺生产设备, 我国己内酰胺的生产将出现产能过剩, 该领域的可获利室内空间将减少, 市场需求将进一步恶化。因此, 新创建或修改的设备应谨慎。新建的设备在上游, 中游和下游的整个产业链中应尽可能平稳, 最好选择合资方式进行开发, 以更有效地解决技术和资产问题。另外, 从原料供应的角度来看, 在我国选择环己酮-羟胺加工技术线仍然是合适的。在现阶段, 我国己内酰胺的生产布局还不是很有效。制造业公司避开主要消费地区和公司。丙烯酸主要树脂客户每年需要大量进口己内酰胺和切割产品。另外, 一些新建的己内酰胺生产企业尚未生产出完整的完整产业链, 产品种类繁多, 但尚未精制, 产品系列广泛普及, 导致物流成本高昂, 现场竞争能力低下。将来应调整生 (下转第 10 页)

在实际的防腐操作中，一般依据不同的原油种类进行相应的储存罐装填。比如汽油与柴油等不同原油都需要不同的储存罐装备，一般储存罐包括顶罐和浮顶罐的两种。不同种类的储存罐，其防腐处理也有着很大不同。依据实际经验，罐内防腐是最重要的环节，由于罐内是石油液体的直接接触部位，所以根据罐内接触部位的不同，也会有着不一样的防腐技术，例如有些地方主要受到电腐蚀，有些地方受到化学腐蚀。一般来讲，对石油液体直接接触的部分，往往受到气体腐蚀，腐蚀气体主要为酸性气体，还有一些成分是在石油输入的过程中所带进的二氧化碳或者是水蒸汽。这些成分会与石油的一些挥发气体进行化学作用，产生一定的酸性气体，从而导致石油罐的顶端腐蚀，该过程往往被称作氧气去极化反应，该化学反应会对储存罐顶部造成相当严重的腐蚀，根据实际腐蚀情况，气体腐蚀效果甚至比直接接触石油液体部分的罐体严重许多，甚至能超出后者 10 倍以上。还有一种情况是在进行石油运输中会因为罐体的不稳定产生石油的碰撞晃动的情况，这种情况会

(上接第 8 页)且与干磨焦粉相比，湿磨焦粉的效果更理想。同时，借助湿磨焦粉配煤炼焦新工艺还可以进一步优化研磨、配料、筛分、输送等工艺，在简化操作流程，缩短生产制造周期的同时，有效解决污染问题，并满足提高炼焦工艺效率，降低工艺成本的要求。

2.3 节能技术

目前，炼焦损耗率是衡量炼焦工艺质量的常见指标，其一般是指炼焦成品与用料间的比率，在炼焦过程中，原料质量、炼焦流程、炼焦温度等都会对炼焦损耗率产生或多或少的影响，此时就需要结合实际情况来合理控制原料质量、炼焦流程、炼焦温度，进而确保原料质量达标，提高炼焦质量。同时，在炼焦过程中，还需要注重对相关技术的应用，并合理选择干法熄焦手段，加大对余热的合理利用，这样既能够避免 1000℃ 热量损失，而且还可以在高温状态下使气体冷却回收，在提高炼焦效率的同时，达到节能环保的要求。在炼焦工艺发展过程中，通过对新技术的应用，还可以有效提高煤气余热回收率，在对循环氨水回收过程中，如果将氨水喷洒在荒煤气上后将会产生 75~85℃ 热能，而且其他废气烟雾而具有比较大的热能，进而实现了对热能的重复、高效利用。实际上，在炼焦过程中，将节能技术与炼焦工艺结合在一起，能够确保干馏阶段煤的衍生物参与到炼焦工艺中，如苯、硫铵等，并通过

(上接第 7 页)产布局。己内酰胺设备的基本建设地点应主要选择福建省，广东省，江苏省和浙江省等下游产品的生产和制造地点。这将有利于选择液体运输方式，并降低中下游公司的成本。产品成本降低，提高了该领域的竞争力。

4 结语

如上所述，从长期发展趋势来看，“己内酰胺-聚酯”的整合，乃至更深，更细致的“环己酮-己内酰胺融合纺丝-纺织印染”一体化产业链，威尔是发展的关键方向。近年来，己内酰胺的上游和下游已被切成薄片，尼龙纱线制造公司已逐步合理地部署，扩大了上游和下游，并不断

导致石油产生更多的挥发气体，挥发气体和液体交融的地方会造成更加严重的腐蚀，甚至比气体单腐蚀情况还要严重。

4 结语

在石油管道的运输和储备中做好这类工作是维护石油战略储备任务安全与保障国民经济发展需要的重要工作，必须给予相应的重视。想要减少石油管道和储存罐的腐蚀，就要依据实际情况选择各类保护方法，选择防腐效果好的材料进行管道和储罐的制作。

参考文献：

- [1] 樊耀锦. 浅谈天然气长输管道防腐的重要性及防护措施 [J]. 石化技术, 2015(07):106.
- [2] 葛宏林. 基于长输油气管道安全运行管理分析 [J]. 化工管理, 2018,12(06):140-141.
- [3] 吕硕, 祁悦. 石油天然气管道的腐蚀与防护 [J]. 中小企业管理与科技(上旬刊), 2020(01):195-196.

对附属产品的回收利用来有效提高相关原料的利用率，进而满足节能环保目标。

综上所述，炼焦工业在国民经济发展中占据着比较重要的地位，通过对炼焦现状和工艺给予全面、系统的研究发现，传统炼焦工艺会产生一定的污染，并造成原料的大量浪费，不利于炼焦行业的发展。此时，就需要注重对国内外成功研究经验的借鉴，积极学习和引进先进技术，如捣固炼焦技术、湿磨焦粉配煤炼焦新工艺、节能技术，这样不仅可以有效解决环境污染和能源浪费问题，而且还可以节约成本，提高炼焦效率，有效推动我国炼焦行业的发展。

参考文献：

- [1] 成栋. 焦炭质量的提升与炼焦工艺的发展研究 [J]. 中国化工贸易, 2020,5(21):164-165.
- [2] 王志国. 优化炼焦工艺过程控制有效降低煤气消耗 [J]. 化工管理, 2018,11(8):59-60.
- [3] 单传俊. 炼焦工艺及用煤技术发展分析 [J]. 商品与质量, 2020,3(36):107-108.

作者简介：

顿永杰(1985-)，男，山西忻州人，2012年毕业于北京化工大学化学工程与工艺专业，本科，煤化工助理工程师现从事炼焦工作。

推进该领域的上游，中下游的整合过程。在该领域未来的市场竞争中，具有详细产业链的公司可能会逐渐展现其在运营能力和综合竞争力方面的优势。

参考文献：

- [1] 崔小明. 我国己内酰胺合成技术研究新进展 [J]. 乙醛醋酸化工, 2019(12):13-18.
- [2] 李玉芳, 伍小明. 我国己内酰胺精制技术研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2020,28(01):51-53.
- [3] 己内酰胺产品市场分析与发展对策 [J]. 中国化工贸易, 2019,011(020):2.