

己内酰胺成品中的杂质及其形成探讨

郭亚奇 (潞安集团太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030400)

摘要: 在化学工业中, 己内酰胺是较为关键的一类材料。因此在利用己内酰胺来制备化工制品的行业中, 对己内酰胺的质量就有较高的要求。本文对己内酰胺制备过程中所形成的杂质以及形成的原因进行了探讨, 并给出了己内酰胺内杂质的去除方法。

关键词: 己内酰胺; 杂质; 生产

1 前言

己内酰胺的化学式为 $C_6H_{11}NO$, 摩尔质量为 113.16, 其外观呈粉末状或晶体, 具有丙酮的气味, 可以溶于水 and 有机溶剂, 微毒。在化学工业中, 一般是用己内酰胺来生产聚酰胺、塑料以及薄膜等材料, 所以对己内酰胺的需求量不断增大, 推动着整个己内酰胺行业在不断的创新和前进。因己内酰胺其在工业上广泛的应用范围, 所以研究人员探究了多种方法来制备己内酰胺, 比如氨肟化法、羟胺法、拉西法等。但是在己内酰胺的制备过程中却很容易出现杂质, 比如挥发性碱, 最后而影响后续化学制品的生产, 导致生产效率低下, 聚合物分子质量达不到要求, 还会发生一系列的副反应, 化学制品出现质量问题, 同时还可能会改变后续聚合物的颜色以及粘度等。要想获得质量较好以及性能优异的己内酰胺化学制品, 必须要严格控制生产过程, 减少杂质的产生, 保证产品以及生产安全。

2 己内酰胺的生产工艺

2.1 拉西法

拉西法生产的己内酰胺主要是采用氨水、二氧化硫以及亚硝酸钠发生反应, 然后生成己内酰胺基磺酸盐, 将其水解得到磺基羟胺盐, 环己酮再与其产生反应, 生成环己酮肟 (如图 1), 最后其经过环己酮肟的重排反应而精制生成己内酰胺。目前拉西法生产己内酰胺的方法是最为古老的方法, 得到很多国家的重用, 这种方法已经较为成熟, 并且较为稳定, 而且生产效率高, 得到的己内酰胺质量好, 唯一的缺点是得到的副产物硫酸的含量较高。

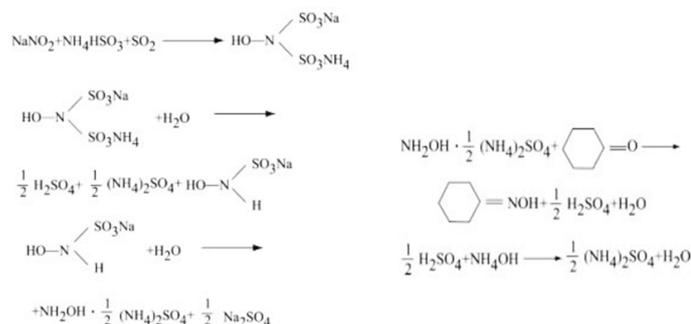


图 1 拉西法生产羟胺

2.2 一氧化氮还原法

这种生产己内酰胺方法的反应流程为首先氨气在纯氧的条件下发生反应得到 NO, 然后将一氧化氮在氢气的条件下放入 H_2SO_4 溶液中, 此反应过程中需要通过贵金属铂催化剂的参与来完成, 接着和一氧化氮反应生成硫酸羟胺; 最后硫酸羟胺通过与环己酮反应, 得到环己酮肟, 和氨水中和反应生成副产物硫酸 (如图 2)。己内酰胺经过最后的重排反应的精制过程而得到。一氧化氮还原法和拉西法相似, 该方法也已经较为成熟, 稳定性好, 生产效率高, 而且最主要的是这种方法所得到的副产物硫酸的含量很低, 但是这种方法也有缺点, 在工艺流程中所使用的铂催化剂价格较高, 增加了己内酰胺的生产成本。

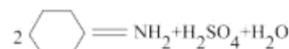
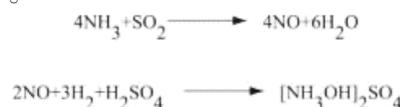


图 2 一氧化氮还原法

2.3 磷酸羟胺法

己内酰胺的生产方法还有羟胺法, 其制备流程为在氢气条件下, 磷酸根离子在硝酸铵溶液中被还原, 然后在甲苯中环己酮和磷酸羟胺盐发生反应, 生成环己酮肟 (如图 3), 最后己内酰胺经过最后的重排反应的精制过程而得到。磷酸羟胺法制备己内酰胺的方法不会产生硫酸副产物, 而且对于原料的用量也较少, 制备的己内酰胺质量也较好, 但工艺复杂的程度较大, 在流程控制方面对于生产厂家来说是一个巨大的挑战。

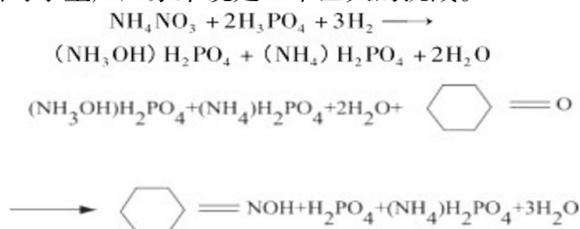


图 3 磷酸羟胺法

2.4 氨肟化法

氨肟化法生产己内酰胺的工艺流程为过氧化氢在催化剂的作用下,将氨氧化为羟胺,然后和环己酮反应,最后己内酰胺经过环己酮肟的重排反应的精制而得到。氨肟化法生产己内酰胺的方法简单,而且生成的副产物也较少。缺点是过氧化氢容易带入有机物杂质,己内酰胺的品质较难把控。

3 己内酰胺所产生的杂质

己内酰胺的生产过程不仅周期长,而且制备方法也较为复杂,所以产生杂质的来源也很多,并且己内酰胺的制备方法不同,产生杂质的源头和含量也不相同。通常来说,己内酰胺生产中杂质的来源主要包括以下四个方面:①本来就存在于原料中的杂质;②在己内酰胺生产过程中发生没用的无效反应所产生的杂质;③在对己内酰胺精制过程时所产生的杂质;④己内酰胺制备完成后,在其运输或者储存过程中吸水或者吸氧等产生的杂质。

己内酰胺产品产生的杂质多种多样,一般要采用多种分析测试方法来定性或者定量的确定其真面目,常用的分析测试方法通常有气相色谱法、质谱、紫外光谱法以及酸碱度等。通过这些分析测试方法对杂质进行分析,我们所知道的杂质有苯胺、环己酮、丁基环戊烷、1,4-己二酸等多种有机杂质。

4 己内酰胺杂质的去除方法

4.1 萃取精制去除杂质方法

利用溶液中不同组分的溶解度不同,来对己内酰胺进行分离精制是最为有效的除掉杂质的方法。精制流程为先将有机溶剂加入粗己内酰胺溶液中,然后使得粗制的己内酰胺溶液中的杂质可以溶解到有机溶剂中,初步达到对己内酰胺溶液和杂质进行分离的目标,这样我们所得己内酰胺溶液中杂质已经存在的差不多了,这时对己内酰胺溶液检测已经可以达到杂质标准要求。为了将己内酰胺溶液中的杂质彻底清除,需要加水对己内酰胺溶液进行萃取,通过加水萃取后,己内酰胺溶液中的有机溶剂就会被分离出来,而己内酰胺可以溶于水,这样我们就得到了没有杂质,较为纯净的己内酰胺水溶液。

4.2 离子交换树脂去除杂质方法

当含有较少的硫酸盐的己内酰胺水溶液需要去除这种硫酸盐杂质时,可以采用这种方法去来除杂质。交换塔的塔顶是己内酰胺的水溶液初次进入的地方,然后使其按顺序依次流过阴离子-阳离子-阴离子的交换塔,最后己内酰胺的水溶液再从交换塔的底部流出来。经过交换塔之后,粗制的己内酰胺水溶液的酸碱度变回了中性,达到了我们要去除杂质的目的。许多有机杂质以及盐类等杂质被包含到粗制的己内酰胺水溶液中,如果不除掉这些杂质,己内酰胺的质量会受到影响,还会导致后续化学制品的安全生产问题受到影响。因此我们通过

离子交换树脂精制来去除杂质。这种方法去除杂质的具体的原理是而离子交换树脂对己内酰胺水溶液中的各种杂质,可以进行吸收和净化,最后去除干净。酸性的物质可以被阴离子树脂去除掉;而阳离子树脂可以吸收碱性的物质,所以经过离子交换树脂塔之后,己内酰胺水溶液中的碱性物质和酸性物质都消失了,而己内酰胺水溶液的酸碱度变回了中性。但是离子交换树脂去除杂质的方法也有很多的缺点,比如其控制工艺较为困难,比较难学,需要专业技师来操作,这就大大增加了成本,同时离子交换树脂的回收再利用费用较高,而且在交换过程中还会产生污水,浪费水资源。

4.3 添加剂去除杂质方法

在己内酰胺中添加氧化剂的来转化杂质的来达到去除杂质的目的,这种方法简单并且较易实施,是最为方便的去除杂质的方法。通常会在己内酰胺溶液中添加比如氢氧化钠溶液这种碱金属,通过发生反应将杂质转化为比己内酰胺沸点更高的高沸点物质;同时还可以在己内酰胺溶液中添加高锰酸钾、次氯酸钾等盐类,当做氧化剂。

4.4 精馏精制去除杂质方法

通过己内酰胺溶液中不同组分的挥发度不同,实现去除溶液中杂质的目的,这种方法被称为精馏。在这个精馏过程中,根据不同组分的沸点不同,将溶液加热到某个温度时,就会将这个沸点的杂质以及较少的水分去除掉。但同时也要注意的是环己酮肟在130℃以上时容易分解,所以对蒸馏温度的要求比较高。为了除去此类物质,可采取负压精馏的工艺。但是通过精馏去除杂质的方法有一个缺点,就是对于和己内酰胺沸点相似的杂质,由于温度控制的较为严苛,所以这种杂质可能去除的不干净。

参考文献:

- [1] 夏碧波,姜雨土,蓝森东,等.己内酰胺成品中的杂质及其形成分析[J].化工生产与技术,2019,25(3):30-31,38.
- [2] 胡莹莹.关于己内酰胺产品中的杂质研究[J].山东工业技术,2019(8):23.
- [3] 罗晓强,任文杰,张恒超,等.浅谈己内酰胺产品中的杂质[J].化工时刊,2012,26(7):38-41.
- [4] 吴中元,李伟.关于己内酰胺聚合残留单体回收液返投系统的实验与探索[J].天津纺织科技,2007,45(1):14-17.
- [5] 王海南,张盛彬,孙宏凯.降低丙烯腈成品的杂质含量[J].石化技术与应用,2002,20(1):27-28.

作者简介:

郭亚奇(1989-),男,汉族,山西忻州人,2013年7月毕业于沈阳化工大学材料科学与工程学院,高分子材料与工程专业,研究方向:化工工艺。