

己内酰胺生产现状及生产工艺技术经济研究

刘田英 (阳煤集团太原化工新材料有限公司, 山西 太原 030400)

摘要: 在当前化工生产中, 己内酰胺的市场应用前景广阔, 其需求量长期居高不下, 有较高的经济效益。在本次研究中, 文章详细分析了己内酰胺的生产工艺技术, 包括环己烯水合法、环己烷氧化法等, 并基于绿色生产视角介绍了该材料生产工艺的改进策略。最后文章将结合企业生产技术, 分析不同生产工艺的技术经济性问题。根据本文的研究结果显示, 环己烯水合法的经济性更好, 具有进一步推广价值。

关键词: 己内酰胺; 生产技术; 经济性; 环己烯水合法; 环己烷氧化法

0 引言

己内酰胺是一种应用广泛的化工材料, 具有极高的经济价值, 但从行业发展现状来看, 当前国内大部分的己内酰胺产业一直存在生产效率偏低、技术经济性差的情况, 严重限制了行业的进一步发展。为解决上述问题, 相关人员应主动了解己内酰胺材料的生产工艺现状, 并掌握不同技术的经济性, 通过尽可能提升生产工艺经济价值, 为企业创造更多的经济效益。

1 己内酰胺生产现状分析

1.1 环己烯水合法生产工艺

该方法在实际上属于酸催化反应技术, 先由酸催化剂中的质子进攻环己烯双酯中的碳原子, 即可生成碳正离子中间体材料, 之后碳正离子再与水反应生成质子化醇, 最后当质子化醇失去质子后即可获得环己醇。环己酮与液氨、过氧化氢反应生成环己酮肟, 环己酮肟在硫酸存在的条件下完成贝克曼液相重排, 最终生成己内酰胺。

1.1.1 环己烯直接水合法

目前在环己烯直接水合法中, 其关键技术点包括: ①助溶剂的选择。在当前生产工艺中, 向水中添加助溶剂可以显著改善环己烯材料与水的互溶性, 因此选择正确的助溶剂成为改善原材料转化率的重要组成部分。根据相关学者研究发现, 向环己烯直接水合体系中添加环丁砜可有效提升制备反应效率, 除了环丁砜之外, HZSM-5 以及异佛尔酮等都是较为理想的助溶剂。②催化剂的选择。目前在环己烯水合法工艺中, 催化剂对产量的影响不容忽视, 常见的催化剂种类包括均相催化剂以及非均相催化剂。其中分子筛催化剂作为非均相催化剂的代表, 具有制备工艺简单、成熟等技术优势, 在化工生产中较为常见, 例如采用 ZSM-5 分子筛催化剂可以获得 97% 以上的环己醇选择性, 其回收率超过 12%, 经济效益满意。

与传统生产工艺相比, 环己烯直接水合法具有能耗低、安全性满意等优点, 并且整个反应条件相对温和, 满足安全生产要求。但该技术的弊端较为明显, 即环己烯与水反应的平衡常数偏低, 再加之该物质在水中溶解性不理想, 在正常室温条件下可能影响反应效果, 导致转化率偏低, 其经济效益偏低。

1.1.2 环己烯间接水合法

与直接水合法相比, 环己烯间接水合法的反应过程主要分为三个步骤, 第一步, 通过环己烯与羧酸反应生成羧酸环己酯。第二步, 在水解作用下将羧酸环己酯反应生成环乙醇。第三步, 则是按照上文提出的方法生成己内酰胺。

从技术发展现状来看, 在 Amberlyst-15 为催化剂的条件下可显著提升环己烯间接水合法的反应速率, 整个反应过程为: 先通过甲酸与环己烯反应过程生成甲酸环己烯, 之后分离甲酸环己酯与环己醇; 之后在另一个精馏塔做水解反应, 获得环己醇。在上述反应过程中, 环己烯的转化率超过 95%, 具有可行性。

与环己烯直接水合法相比, 环己烯间接水合法采用了分步合成环己醇的模式, 因此可解决直接水合法中出现的热力学平衡限制问题, 并且可提升环己醇回收率, 是一种经济可行的合成工艺。

1.2 环己烷氧化法

目前在己内酰胺生产工艺中环己烷氧化法是国际上公认的可行手段, 该技术的主要思路为: 以苯为原材料, 在催化加氢的作用下活化环己烷。由环己烷氧化作用获得环己醇与环己酮的混合物, 在正常分离后即可获得环己醇, 之后经过脱氢工艺获得环己酮。根据环己烷氧化过程中是否加入催化剂, 环己烷氧化法又可以分为无催化氧化法和催化氧化法。

其关键技术步骤为:

①选择硫含量小于等于 3.0ppm 的苯, 自苯贮槽

用氮气压入苯计量槽,以 15L/h 的标准打入苯汽化器,其温度为 120℃。之后准备纯度 $\geq 99.8\%$ 的氢气,以一定流量输入缓冲器中,经油分离器除油后用蒸汽预热再进入汽化器中。在汽化器的作用下使苯蒸气与加热后的混合器充分混合,此时反应温度约为 140℃,苯分子与氢分子之间的占比约为 1:5,其苯液体空速约为 0.4 小时。整个反应过程中用氢化器件的过热水控制温度,用沸水冷凝器保障过热水液面高度,确保其高度始终低于触媒床层。经冷凝—冷却处理后的材料进入环己烷储槽中。此时尾气含氧量小于等于 0.4% 时可以重复使用,超过该标准应排空。通过上述制备工艺可以获得环己烷,其纯度通常大于等于 99.5%,因此经济效益良好。

②环己烷氧化。在整个氧化过程中,先用过滤器清除其中的杂质,之后用加料泵定量打入环己烷预热器,经下方进入氧化釜。用除尘器计算流量,经空气压缩机打入油分离器除油和干燥,再进入气体混合器。氧化釜出来的尾气,一部分至尾气冷凝器回收环己烷后放空,回收的环己烷经酸水分离器与进料环己烷一起进入氧化釜中,另一部分则在后置循环作用下进入混合器中,此时混合器中添加大量新鲜空气,即可与尾气混合,混合后的气体经过三个转子流量计计量后,分别从不同通道进入对应氧化釜中,并在搅拌器以及 160℃ 左右的温度下完成氧化(此时为保证氧化效果,可将氧化釜的压力控制在 $10\text{kg}/\text{cm}^2$)。加工后的氧化液流入分解器中,在保证液面相对平稳的情况下即可进入皂化塔中。在上述操作过程的作用下,环己烷的转化率约为 5.0%,氧化收率超过 75%。

③环己醇脱氢是整个环己烷氧化法中的重要组成部分,目前常见的催化剂类型分为三种,分别为锌—钙共沉淀催化剂、锌—钙共沉淀加镁催化剂、氧化锌—碳酸钙机械混合催化剂,在分别比较三种催化剂的活性、寿命以及控制工艺控制条件之后,结果显示,氧化锌—碳酸钙机械混合催化剂在运行一个月左右后开始出现活性下降的情况;而锌—钙共沉淀加镁催化剂可以在 60 天左右保持相对稳定的活性,但一旦运行时长超过 70 天,可见其活性快速下降;相比之下,锌—钙共沉淀催化剂可在 150 天左右时间中依然维持着满意的活性,因此可将其作为首选催化剂。除此之外,环己醇脱氢反应过程器材选择对反应结果有直接影响,而目前常见的反应器材质包括不锈钢、普通钢以及紫铜三种,其中紫铜的效果最为理想,可提升工

艺的经济效益。

1.3 己内酰胺绿色生产工艺分析

虽然上文介绍的己内酰胺技术逐渐成熟,但环境污染等问题依然会制约行业的发展,为解决上述问题,未来需要寻找一种更加环保、有效的生产工艺。

1.3.1 环己酮制备肟化技术改进措施

为实现绿色生产,目前在环己酮制备肟化制备技术中的绿色技术手段包括:

①在生产过程中引入微米级别与纳米级别的分子筛配套系统,包括悬浮床反应器以及膜分离器等。上述装置具有制备性能高、成本低等技术优势。现有生产工艺证实,加装上述装置加工之后,催化剂可在产物中充分分离、利用,因此该装置在成本管理以及节约原材料中发挥更满意的作用,可以降低总生产成本,经济性强。

②采用新肟化环己酮工艺。在传统工艺条件下,环己酮在肟化碱性反应中可能会因为酸性原因而造成催化剂的大量流失,上述情况不仅会严重影响反应产量,也可能造成原材料浪费现象,缺乏经济性。而新肟化环己酮技术的出现可以解决上述问题,该技术的核心是采用双釜连续肟化环己酮工艺,具有流程短、环境友好、设备投资低等技术优势,经济效益满意,满足绿色生产要求。

1.3.2 磁稳定床及非晶态的集成技术

在己内酰胺技术生产中为进一步提升产品精度,需要改变合成技术产品。在传统生产工艺中使用釜式搅拌反应器,并通过加氢的方式清除其中的杂质,上述工艺的弊端较为明显,即催化剂的利用率偏低、整个工艺反应过程相对复杂,经济效益差。为解决传统工艺存在的弊端,可采用 Ni 非晶态催化剂,该催化剂具有稳定性好、催化功能满意等优点,与烯烃、芳烃等材料相比具有更强的饱和加氢作用。

同时利用上述催化剂的自身良好的磁性作用,可研发出功能强劲的磁稳床式反应器应用设备,该设备的显著优势就是可以控制催化剂的扰动过程,方便技术人员随时控制设备的反应过程,成为提升己内酰胺产量的关键,可创造更高的经济价值。而根据现有的生产经验可以发现,在己内酰胺含量达到 30% 的溶液中进行磁稳床加氢工艺之后,其中高锰酸钾值的峰值可能达到 4000s,显著高于传统工艺技术,且使用年限也超过 3600 小时,可以降低生产总成本,具有良好的经济性。

1.3.3 研发新型环己酮肟重排工艺

目前已内酰胺企业基本实现了重排反应液相 Beckmann 工艺,该工艺在生产需要大量使用浓硫酸溶剂及其催化剂,整个反应过程需要通过氨水完成综合反应,在上述化学反应下会生成低价值的硫酸铵,也可能造成反应设备的腐蚀破坏,不利于提升产品的纯度,影响经济效益。为解决上述问题,我国相关企业对其生产工艺进行改进,在考虑绿色、环保等方面的要求后,其技术改进思路包括:①使用高硅式分子筛;②使用性能更理想的移动床反应器;③引进磁稳床提升制备质量。上述改进工艺均有助于提升产品质量,增加企业经济效益。

2 不同己内酰胺技术的经济性评价

根据上文的研究结果可知,目前常见的己内酰胺技术主要分为环己烷氧化法、环己烯水合法两种,本文将从多个角度对其经济性展开评估。

2.1 原材料消耗量

综合对比上述两种工艺的原材料消耗量可以发现,环己烷氧化法的原材料消耗量整体低于环己烯水合法,有较高的经济效益,其详细的对比结果如表 1 所示。

2.2 废水与废气排放

本次研究中按照 27 万吨/年的标准比较两种生产工艺下的废水、废气排放量后,相关资料如表 2 所示。

根据表 2 所统计的相关数据可发现,环己烯水合法在环保性能指标中具有良好的经济效益,可满足己内酰胺绿色生产要求。

2.3 生产成本比较

在综合对比不同生产技术的生产成本情况,本文

在不考虑税务等方面的要求后,按照企业 27 万吨/年的标准进行对比。其中环己烯水合法材料的原材料辅料费用成本达到了 5632.5 元/吨,而环己烷氧化法的生产成本则高达 6458.9 元/吨。在比较催化剂及其化学品的采购成本后,环己烯水合法的采购成本为 233.2 元,环己烷氧化法为 124.9 元。比较能源动力成本投入情况后,结果显示环己烯水合法的成本为 1894.3 元。最后在综合员工成本、制造费用以及副产品等方面的投入情况后,结果显示环己烯水合法在生产中的总成本投入约为 6231.8 元/吨;环己烷氧化法的制造总成本约为 7416.9 元/吨。二者相比,可发现环己烯水合法在成本管理中更具优势,可以创造更高的经济效益。

现阶段己内酰胺的生产工艺逐渐成熟,有效满足了行业发展要求。但不容忽视的是,不同己内酰胺生产工艺经济性存在明显差异,而环己烯水合法在成本管理中更具优势,是一种经济效益强的技术,因此值得推广。

参考文献:

- [1] 翁晓姚,周仰原,姚国栋.己内酰胺生产废水深度脱氮技术研究[J].净水技术,2022,41(S2):127-132.
- [2] 范壮志,史延强,宗保宁.过氧化氢生产现状及其在炔氧化和炔氮化反应中的应用[J].合成纤维工业,2022,45(03):65-72.
- [3] 娄云鹏.己内酰胺生产工艺中间产物分析[J].当代化工研究,2021,(06):136-138.
- [4] 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.

表 1 原材料消耗量对比

原材料消耗	环己烷氧化法	环己烯水合法
苯 (t/t 环己酮)	1.013	1.068
氢气 (Nm ³ /t 环己酮)	742.33	502.59
空气 (t/t 环己酮)	1.203	0
脱盐水 (t/t 环己酮)	0	0.351
碱液 (t/t 环己酮)	0.425	0

表 2 两种工艺的废水与废气排放量情况

项目	环己烷氧化法	环己烯水合法
废碱液 (万吨/年)	19.69	0.63
工艺废水 (万吨/年)	40.31	30.25
废气污染物 (吨/年)	601.27	201.73