

# 废有机溶剂提纯己内酰胺工艺优化及经济效益

李 晨 (山东亚科环保科技有限公司, 山东 泰安 271605)

**摘要:** 以环己酮肟贝克曼重排为基础的环己酮-羟胺路线是目前工业化生产己内酰胺中使用最广泛的方法, 在发生气相贝克曼重排反应时, 伴随发生裂解、水解、醇解、异构化、热缩合、曼尼希反应等多种副反应, 生成品种繁多的副产物, 其中大部分最终会影响己内酰胺产品的质量。己内酰胺生产厂家在精制过程中产生的废有机溶剂(危废代号 HW06-900-402-06) 不能利用常规工艺进行精制。经改进采用脱苯、脱轻、脱重、结晶工艺对废有机溶剂进行提纯精制, 能够达到优等己内酰胺的要求, 同时给企业带来良好的经济效益。

**关键词:** 己内酰胺; 废有机溶剂; 精制; 结晶; 工艺优化; 经济效益

## 1 己内酰胺物化性质及应用现状

己内酰胺(CPL), 化学式  $C_6H_{11}NO$ , 是一种具有白色结晶体外观、叔胺气味、润滑感的化合物, 易吸潮。其物理性质包括熔点在  $68 \sim 71^\circ\text{C}$ , 沸点为  $268.5^\circ\text{C}$  (在标准大气压下), 密度为  $1.05\text{g}/\text{cm}^3$  (70% 水溶液), 并且在  $20^\circ\text{C}$  时溶于水的量为  $82\text{g}/100\text{g}$  水。己内酰胺具有广泛的应用前景, 作为聚合物的单体, 可用于制造锦纶纤维、工程塑料、塑料薄膜等产品, 而不同质量等级的聚己内酰胺则应用于不同领域, 如纺织、汽车、电子和机械制造。此外, 己内酰胺还可用作清洗飞机发动机和缸体油泥的溶剂。近年来, 国内己内酰胺产能稳步增长, 行业巨头不断扩大产能, 2023 年产能增加 84 万吨, 2024 年预计市场需求将持续增长, 行业竞争将愈加激烈, 市场前景向好。

## 2 己内酰胺杂质来源及改进精制工艺

### 2.1 己内酰胺中杂质来源及成份分析

己内酰胺中的杂质来源及成份分析是一个关键的领域, 主要包括原料带入的微量各种酮肟、沸点相近的杂酮以及管道中带入的金属离子等。在生产过程中, 副反应会产生多种有机化合物, 如环己酮、2-庚酮、酮肟、环己醇、十氢吩嗪、聚环己醇醚等。切片成品由于保存不当可能发生聚合反应、水解、氧化、卤化等反应, 导致生成新的有机化合物如 1-氮杂-1-环庚烯-2-酮、己二酰亚胺和己二酸单酰胺。此外, 解聚的己内酰胺中还可能存在一系列杂质, 包括各种酸、脂肪醇、己烯酸、环己胺、六亚甲基二胺等。长时间高温受热或存在碱性物质时, 己内酰胺更容易发生聚合反应, 这可能导致生产过程中的损失。这些分析对于生产过程的控制和质量保证至关重要。

### 2.2 现有精制工艺及效果

目前, 己内酰胺的精制工艺涉及多种方法, 以确

保产品达到高纯度要求。这些方法包括溶剂回收、蒸馏、苯溶解、水萃取、离子交换、催化加氢、蒸发和结晶等。然而, 由于己内酰胺杂质的多样性, 单一精制方法很难达到化纤级的质量标准, 因此行业通常采用两种或两种以上的精制方法组合成联合精制系统。举例来说, 某粗己内酰胺精制工艺可能包括蒸馏、苯溶解水洗、水萃取、离子交换、加氢、蒸馏等步骤。虽然现有精制工艺多样且相对成熟, 但仍存在改进空间, 其中一个主要缺点是在精制过程中产生大量含有杂质的废有机溶剂, 处理困难。目前常见的处理方法是焚烧或委托有资质的危废处置企业处理, 但这种处理方式存在资源浪费的问题, 需要寻求更加环保和经济的替代方案。

### 2.3 本单位精制路线概述

蒸馏作为己内酰胺生产重最后一道工序, 国内连续精馏一般采用双塔或三塔精馏, 如沧州旭阳化工有限公司, 最后一道工序对其质量起着决定性作用, 而目前国内己内酰胺生产存在的一些问题。

我公司己内酰胺废液综合利用装置, 为了使主要产品己内酰胺产品质量达到国内先进水平, 配套了 1.5 万吨/年的废有机溶剂提纯己内酰胺精制装置(包含脱苯、脱轻、脱重精馏工艺、重结晶工艺), 并对该工艺提升己内酰胺产品质量改善做了大量研究与实践。

工艺路线: 来自己内酰胺厂家废有机溶剂, 经脱苯塔常压精馏, 进行脱苯操作塔顶蒸出苯与水的混合物, 苯与水油水分离后水相一部分作为塔顶回流, 一部分外排至污水处理系统, 塔釜得到脱苯后废有机溶剂(主要成份为少部分水、环己酮、环己醇、二聚酮、二聚物以及己内酰胺和己内酰胺后重组分)至脱轻塔。

此塔采用极限减压操作(压力控制在  $3\text{Kpa}$  (G))

以下), 为了保证塔底物料的组成不含有轻组分杂质(环己酮、环己醇、苯酚控制在 0.001% 以下), 塔顶采出的物料中保证含有部分产品。塔釜(含少量二聚酮、二聚物及己内酰胺后重组分)的己内酰胺进入脱重精制塔。

塔顶气相经过冷凝器后得到粗己内酰胺(98.5%~99.5% 对照见表 1; FTIR 图见图 1), 塔底物料组成中不含有己内酰胺后重组分, 塔底得到含有重组分杂质的己内酰胺混合液。

表 1 98.5%~99.5% 对照表

序号	组分名称	质量百分比 %	牌号 / CAS NO.	作用
1	己内酰胺	~ 98.5-99.5	105-60-2	/
2	2- 环己烷基环己酮	~ 0.1-0.3	90-42-6	/
3	2- 环己基亚基环己烷 -1- 酮	~ 0.5-1.0	1011-12-7	/
4	伊匹达克灵	~ 0.1-0.3	62732-44-9	/

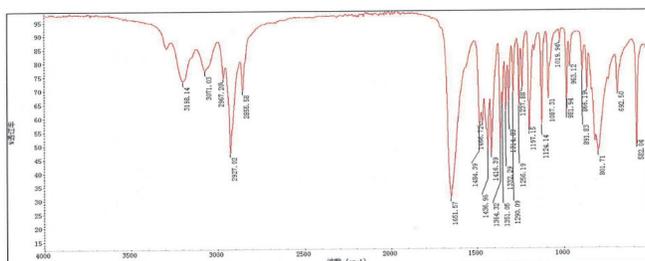


图 1 FTIR 图

经样品分析得知粗己内酰胺(98.5%~99.5%)主要杂质为 2- 环己烷基环己酮、2- 环己基亚基环己烷 -1- 酮、伊匹达克灵。其中 2- 环己烷基环己酮、2- 环己基亚基环己烷 -1- 酮和己内酰胺沸点相差无几, 精馏很难将其彻底分离, 不仅影响己内酰胺纯度, 还影响聚合及结晶点。作为酮类, 所幸两种物质熔点与己内酰胺相差巨大, 可以考虑用结晶的办法将其与己内酰胺分离。

实验过程中, 我们尝试使用醚类, 如直链醚、支链醚、醇醚、烯醚; 水; 烃类如脂肪烃、卤代烃; 烷类如环己烷、正庚烷、甲基环戊烷等各种烷烃。

经过优选, 醚类、卤代烃比较危险, 排除后首先考虑使用脂肪烃类。但是脂肪烃类单独使用, 不能达到醚类或者卤代烃效果。因此, 我司技术人员考虑使用混合溶剂对其进行重结晶。大量实验过程中发现正庚烷和环己烷混合液作为溶剂(质量比为 1:1)效果最佳, 因此我们新增重结晶工艺, 对粗己内酰胺(98.5%~99.5%)进行精制。

工艺路线: 粗己内酰胺(98.5%~99.5%)经泵送

增压后至结晶蒸发釜结晶洗涤, 溶剂采用正庚烷和环己烷混合溶液(质量比为 1:1), 己内酰胺及正庚烷和环己烷混合溶液等质量比例混合加热至 75℃, 己内酰胺完全融化后缓慢降温至 55℃, 加入晶种, 持续降温, 己内酰胺从饱和溶剂中析出, 至 30℃(为了保证己内酰胺回收率, 我司采用冷冻水对其进行降温)。降温结束, 溶剂中己内酰胺降至 5% 以下。排出正庚烷和环己烷混合溶液, 结晶蒸发釜底部有 60 目不锈钢丝网, 有效阻止己内酰胺漏出。正庚烷和环己烷混合溶液排出后对结晶蒸发釜进行真空操作 60Kpa(G), 同时将釜内温度升温至 120℃。持续 30 分钟后釜内溶剂残存量基本除尽, 此时己内酰胺纯度达到 99.9% 以上, 符合己内酰胺优等品指标(结晶点  $\geq 68.9^\circ\text{C}$ ), 泵送至己内酰胺暂存罐, 等待冷却刮片结晶外售。

排出的溶剂进入溶剂再生塔, 此塔真空度 20Kpa(G), 塔顶采出的物料中保证含有部分己内酰胺, 塔釜得到含有重组分杂质的己内酰胺进入原料罐。

此操作过程为了保证己内酰胺回收率, 我司采用冷冻水对其进行降温, 采用 100 目不锈钢丝网进行过滤, 保证己内酰胺在结晶和洗涤过程中损失己内酰胺低于 10%, 整体精制过程回收率高于 97%。

## 2.4 精制控制要点

己内酰胺真空精馏过程中, 首先要保证稳定的极高的真空度。精馏时的操作温度, 随着真空度的不同而改变, 我们根据 Clapeyron-Kirchhof 方程式, 可以由实验经验及文献提供的己内酰胺温度与蒸汽压力关系得知(134℃(1.3kPa); 150℃(3.0kPa))

由于己内酰胺热敏, 真空度关系到精馏温度, 产品质量, 因此, 己内酰胺精馏过程中, 要求尽可能低的余压下稳定地真空度。首先要求整套系统密封性良好, 其次由于我司蒸汽稳定性相对差一些, 因此放弃了国内常用的蒸汽喷射泵, 改用螺杆真空泵。

液态己内酰胺在储存过程中, 一般会控制在 90℃左右, 要用氮气保护, 隔绝空气。不论是高温还是低温, 与空气中的氧接触, 熔融己内酰胺会变黄纯度下降。因此我司在所有涉及到的, 包括暂存罐、回流罐、储罐、重结晶、切片包装过程中, 全部采用惰性气体保护, 避免产品质量下降, 取得良好效果。

己内酰胺在精馏过程中, 要注意减少成品中的挥发性碱。精馏过程中, 一般加入氢氧化钠来控制。正常情况下, 加入氢氧化钠的量为己内酰胺 0.1%~1%, 配成 20% 氢氧化钠水溶液。加入氢氧化钠偏高时, 不

溶于己内酰胺的盐类析出, 很容易造成脱重塔釜残液粘度增大, 管线堵塞, 收率降低等。

己内酰胺经过精馏系统, 还存在与己内酰胺沸点相近的物质, 如 2-环己烷基环己酮、2-环己基亚基环己烷-1-酮。我公司创造性地采用先精馏后重结晶的办法, 能够将上诉物质溶液与溶剂中, 实现己内酰胺中杂质分离, 达到优等品的要求。

### 3 废有机溶剂提纯己内酰胺工艺优化及经济效益

#### 3.1 工艺优化

##### 3.1.1 废有机溶剂脱苯过程优化

原有工艺中, 废有机溶剂中的苯通过脱苯塔进行蒸馏分离, 但存在着苯与水混合物难以有效处理的问题。提出的改进方案包括引入新型分离材料或技术, 如离子交换树脂或膜分离技术。这些新技术能够更有效地将苯与水分离, 实现了废有机溶剂的回收利用。离子交换树脂具有选择性吸附苯的特性, 可以将苯从水中高效地去除, 从而减少了废物产生, 提高了溶剂的再利用率。

##### 3.1.2 重结晶工艺优化

在精制过程中, 原有工艺中使用的溶剂及结晶条件存在一定局限性, 影响了结晶效率和产品纯度。我们提出了使用新型混合溶剂(如正庚烷和环己烷的混合物)进行重结晶的方案。经过实验验证, 这种混合溶剂具有更好的溶解性和结晶性能, 能够更有效地分离己内酰胺和杂质, 提高了产品的纯度和质量稳定性。优化后的重结晶工艺还大大降低了生产成本, 提高了生产效率, 为企业带来了显著的经济效益。

#### 3.2 经济效益分析

通过改良生产流程, 我们实现了生产费用的显著下降。我们采用了创新的分离介质和先进技术, 大大减少了废物处理费用。同时, 我们使用改良的溶剂混合物不仅节约了溶剂的使用, 还减少了能量消耗, 进一步减轻了生产的财务负担。精心优化的生产程序显著提高了效率, 缩短了产品的生产周期。此外, 优化后的流程大幅减少了人力资源和设备的闲置损耗, 进一步提升了整体制造效能。

工艺的优化使得产品的品质达到了更高水平, 满足了更加严苛的品质要求, 从而提升了自身的竞争力和附加价值。顾客对产品的信任度也显著增强, 进一步提高了产品的附加价值。产品质量的提升使得企业能够采取更高端的定价策略, 从而获得更丰厚的利润。

改进后的生产步骤在环保方面表现更佳, 废物排

放量降低, 有机溶剂废物回收利用率提升, 实现了资源的有效节省。经过改进的制造流程变得更加高效, 缩短了产品的生产周期, 增强了生产的强度, 从而提升了资源的使用效益。这种资源使用效率的提升对企业的持续成长和社会的长远发展目标都有着重要意义。

#### 4 前景展望

己内酰胺提纯是一个系统的工程, 鉴于粗己内酰胺中杂质种类繁多, 但对产品质量影响很大, 采取某一种精制方法很难达到纤维级的质量标准。因此, 采用两种或两种以上的精制方法, 组合成己内酰胺联合精制系统是粗己内酰胺提纯经济简单又行之有效的办法。

当然, 由于生产工艺路线不同、原料及辅助原料质量差异、操作系统稳定性不一样, 粗己内酰胺联合精制系统也不尽相同。本文提供的是一种方法, 也是一种思路。只有有效控制杂质来源, 才能利用现有装置生产出符合要求的产品。只有熟悉杂质生成机理, 对现有工艺不断改进, 使得生产技术不断完善, 才能确保己内酰胺质量符合要求。

根据我司掌握的市场行情, 目前国内市场废有机溶剂苯己液(危废代号 HW06-900-402-06) 10 万吨/年规模以上。绝大部分危废处置企业简单将苯(或水)和重组分分离后采用焚烧办法处理, 对粗己内酰胺杂质束手无策, 无法将高附加值己内酰胺回收资源化利用。同时, 虽然前景可期, 但是目前我国己内酰胺产能已经盈余, 盈利空间必然下降, 市场竞争也会随之愈演愈烈。各个己内酰胺生产厂家为了降低成本, 必然想方设法减少危废排放, 完善生产技术, 提高市场适应能力。新工艺提供了一种简单可靠, 方便易行的危废处置方法, 其带来的经济效益与社会效益巨大。未来会成为己内酰胺行业很好的补充。

#### 参考文献:

- [1] 刘冬然, 刑亚峰. 己内酰胺精制工艺改进 [J]. 广州化工, 45(02).
- [2] 李识寒, 任文杰, 杜卫民, 余保银. 己内酰胺精制 [J]. 河南化工, 2013(30).

#### 作者简介:

李晨(1988.1-), 男, 山东泰安市宁阳县人, 本科, 化学工程与工艺专业, 中级工程师, 主要研究方向: 精馏过程节能技术以及危废资源化利用技术。