

己 內 酰 胺

上海科学技术情报研究所

备战、备荒、为人民。

独立自主、自力更生。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

(一) 生产概况	(1)
(二) 生产方法	(5)
1. 苯酚法	(5)
2. 环己烷法	(5)
3. 光亚硝化法	(6)
4. 甲苯法(斯尼亚法)	(7)
5. 其它方法	(10)
(三) 己内酰胺的提纯	(14)

(一) 生产概况

己内酰胺是聚酰胺-6的单体，它的发展与聚酰胺-6合成纤维密切相关。1967年国外聚酰胺纤维生产量接近135万吨，1970年估计将增加到170万吨，其中聚酰胺-6约占35~40%，据此而推算的己内酰胺需要量1970年将达到90万吨^[1]。近年来由于聚酯纤维产量的迅速增长，聚酰胺在合成纤维中的比例，正在下降，己内酰胺的需要量最近数年不可能有大幅度增长。国外己内酰胺现有生产能力约为170万吨(见表1)，已超过需要量很多，但其中部分设备需要更新，因此仍在建造年产20万吨的装置，其中绝大部分采用新方法。

己内酰胺的生产方法很多，除了已经淘汰的乙炔和糠醛法外，常用的有环己烷法、光亚硝化法、甲苯法(斯尼亚法)和苯酚法等，其中环己烷法占总产量的64%^[2]。

苯酚法是生产己内酰胺最早的方法，自环己烷法兴起后已逐渐衰落。在一般情况下，这两种方法都要先转化为环己酮经环己酮肟最后获得己内酰胺。在制肟过程中，苯酚法比较容易，但费用大约二倍于环己烷法。西方国家新建的己内酰胺设备例如英国的Nypro公司和美国的Allied化学公司都采用环己烷作原料。

用环己烷为原料合成己内酰胺的新途径，有己内酯法和光亚硝化法。己内酯法用过醋酸氧化环己烷，副产醋酸。它的优点是副产很少量或不副产硫酸铵，美国联合碳化物公司拟用此法生产己内酰胺，正在筹建一个年产2万吨的厂。光亚硝化法

利用光化学作用将环己烷和亚硝酰氯反应生成环己酮肟的盐，然后得到己内酰胺。日本东洋人造丝公司采用这一方法生产，年产量已达到 10 万吨。

另一个是甲苯法，由意大利斯尼亚厂首先应用。以甲苯为原料，经苯甲酸制得环己烷羧酸，再经亚硝化反应得到环己酮肟，最后经转位得到己内酰胺。由于甲苯的价格仅为环己烷的三分之二，这一方法已引起各国注意。

己内酰胺的生产费用同副产物硫酸铵的数量有很大关系。由于副产硫酸铵的收入抵不上耗用的原料和提纯费用，因此副产硫酸铵越多成本就越高，通常生产 1 吨己内酰胺要副产 4~5 吨硫酸铵，光亚硝化法为 2.3 吨。目前世界各国都在寻找低副产的新方法。据报道，英国新建的一家工厂采用一种新的羟胺合成法，硫酸铵副产可以降低到 1.8 吨/吨。

表 1. 各国己内酰胺生产能力

国 别	公 司	现有生产能力 (吨/年)	计划生产能力 (吨/年)
比 利 时	Bayer	70,000	—
	BASF	60,000	—
捷 克	—	7,500	28,000
民主德国	Leuna	40,000	64,000
法 国	不生产	—	—
匈 牙 利	—	20,000	—
意 大 利	Montecatini Edison	75,000	—
	Rhodiatocce	9,000	—
	Snia Viscosa	68,000	—
	SIR	12,000	—
	ANIC	20,000	—

表 1. (续)

国 别	公 司	现有生产能力 (吨/年)	计划生产能力 (吨/年)
印 度	Gujarat State Fertilizess	—	20,000(1970)
日 本	三 菱	96,000	—
	宇部兴产	105,000	—
	东洋人造丝	98,500	—
	日本内酰胺	40,000	—
	富士钢铁公司 本州工学	25,000 14,000	— —
荷 兰	DSM	110,000	120,000
波 兰	—	16,300	—
罗马尼亚	—	65,000	70,000
西 班 牙	Productos Quimicos	20,000	40,000
	ESSO	20,000	—
	Riotinto/BASF	20,000	—
	Psoductos del Aquitram	—	35,000
瑞 士	Emserwerk	16,000	21,000
土 耳 其	Petkim	—	25,000
英 国	Nypro	20,000	准备扩建
美 国	Allied chemical	135,000	—
	Dow Baewsche	100,000	—
	Columbia/Nipro	22,000	在扩建
	Union Carbide	22,000	—
苏 联	—	100,000	200,000
西 德	Bayer	123,000	200,000
	BASF	160,000	200,000
共 计		1,709,300	1,973,800*

* 现有生产能力与计划扩建生产能力的总和

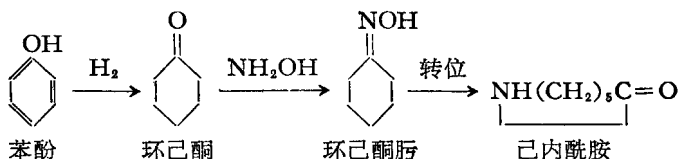
表 2. 日本生产己内酰胺各种方法的消耗定额比较(单位: 吨/吨)

项 目 \ 方 法	光亚硝化法	环己烷法	甲 苯 法	苯 酚 法
环 己 烷	0.93	1.13	—	—
苯	—	0.04	—	0.04
甲 苯	—	—	1.05	—
苯 酚	—	—	—	1.11
硝 酸	—	—	0.80	—
氨	0.82	16.2	1.24	16.2
硫酸(含发烟硫酸)	1.72	1.21	2.80	12.1
硫 黄	—	0.78	—	0.78
氢	—	—	0.07	0.07
副产硫酸铵	2.22	4.75	4.0	4.75

(二) 生产方法

1. 苯酚法^[3]

苯酚法制己内酰胺是一个古老的方法，但仍有一些国家用此法生产，规模也较大。其反应式和步骤如下：



环己酮生产 苯酚经催化氢化成为环己酮和少量环己醇。滤出催化剂，经蒸馏除去未转化的苯酚，催化剂和回收的苯酚随同新鲜的苯酚循环使用。环己酮和环己醇混合物经蒸馏分离。

肟化和重排 环己酮同氨和完全水解的硫酸羟胺溶液反应，生成环己酮肟，副产硫酸铵回收。分离出的肟与20%左右的发烟硫酸进行贝克曼重排。连续移去粗己内酰胺，送入中和器。

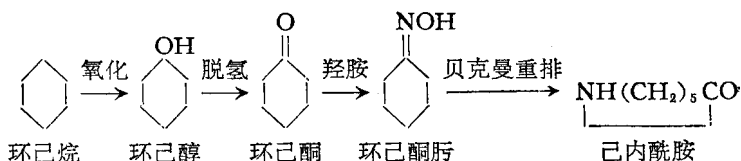
中和及溶剂萃取 含有硫酸的粗己内酰胺，同氨、水和溶剂在中和器内进行中和并萃取，同时回收副产硫酸铵。

己内酰胺经结晶纯化 该法需要特殊结构材料，耗用1.08吨苯酚，1.80吨氨，17吨蒸汽，1.8吨二氧化硫，0.65吨氨，1,100千瓦时电能，995米³冷却水^[4]。

2. 环己烷法^[5~7]

苯经气相氢化为环己烷，再以钴为催化剂，在温度为150~160°C和压力为8~9大气压下，于液相中氧化，得环己醇、环

己酮、酸、酯和氧化碳气体。环己醇和环己酮得率为 76%。环己醇脱氢得环己酮，环己酮同硫酸羟胺作用得环己酮肟及副产硫酸铵。肟在发烟硫酸中，按贝克曼反应重排为己内酰胺，过程如下：



每吨己内酰胺耗用 1,018 公斤苯、85 公斤氢、1,350 公斤二氧化硫、1,510 公斤氨、1,340 公斤发烟硫酸、14,200 公斤蒸汽、465 千瓦时电能。

荷兰 DSM 公司新建了一个己内酰胺制造工厂，也以环己烷为原料用法国石油研究所的硼酸催化剂进行氧化得到环己醇硼酸络合物 (155°C, 8~10 大气压)，结合 Stamicarbon 公司的中和皂化蒸馏净化等技术，获得了良好的效果，据称由于采用新的羟胺生产方法，肟化过程中不产生硫酸铵，只在重排阶段有副产，硫酸铵副产量从 4.5 吨/吨降到 1.8 吨/吨^[8]。

3. 光亚硝化法^[9~11]

日本东洋人造丝公司从 1950 年开始研究环己烷的光亚硝化法，克服了由于副反应而生成的焦油问题和成功地设计了一种大容量、高效率和使用时间长的光源，已于 1963 年开始工业化，并建立了年产 1 万吨的厂，目前年产能力为 82,500 吨。光化阶段的总反应是将环己烷与亚硝酰氯在光的作用下合成环己酮肟盐酸盐，得率大于 86%。

参加反应的亚硝酰氯是用氨作原料，在现场制造的，将氨氧化为氮的氧化物，其中三氧化二氮同硫酸反应，成为亚硝酰

硫酸，然后导入氯化氢，得亚硝酰氯。亚硝酰氯和氯化氢的混合气导入光化反应器内的液体环己烷，通过汞灯的光化作用，使环己烷光亚硝化为环己酮肟盐酸盐。未反应的亚硝酰氯和环己烷经回收，净化后循环使用。环己酮肟盐酸盐用发烟硫酸处理，经重排生成己内酰胺硫酸溶液。粗己内酰胺硫酸用氨中和，上层为粗己内酰胺，下层为硫酸铵水溶液。己内酰胺经分离后，进行提纯。每吨己内酰胺耗用 0.92 吨环己烷，副产 2.29 吨硫酸铵，64 公斤氯化环己烷^[12,13]。每吨成品光源耗电 3,400 瓩·时^[14]。

由环己烷反应到环己酮肟盐酸盐的收率可达 86%，而通常环己烷法仅为 65.7%，改进的苯酚法也仅为 75%。光亚硝化法的反应器是卧式圆柱形用钛金属制成。光源为高压水银灯，短于 3,650 Å 的光波须滤去，否则将产生焦油^[14]。

表 3. 光亚硝化法与环己烷法和苯酚法成本比较(美元)

	光亚硝化法	环己烷法	苯酚法
原 料	137	160	322
水 电, 汽	82	92	91
劳动力及维修	52	48	37
折旧及利息	70	98	63
共 计	341	398	513

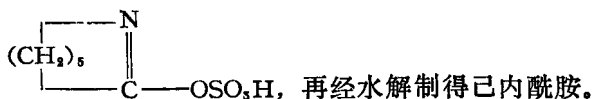
4. 甲苯法 (斯尼亚法) ^[15,16]

由甲苯制己内酰胺分为三个步骤:

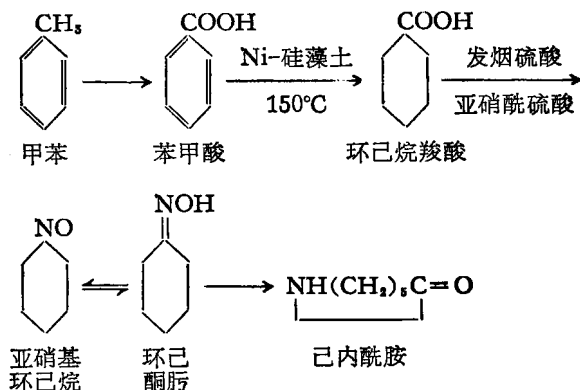
(1) 甲苯用空气进行液态均相催化氧化制取苯甲酸。催化剂用醋酸钴水溶液，在 160°C 及 10 个大气压时反应，转化率达 30~50%。

(2) 由苯甲酸氢化制环己烷羧酸(六氢化苯甲酸)。这一步骤是非均相催化。用5%醋酸铅作催化剂,温度为170℃、氢压力90~100大气压,转化率为20%。

(3) 六氢化苯甲酸与发烟硫酸和亚硝酰硫酸混合物(75% NOHSO₄、3% SO₃、22% H₂SO₄)加入亚硝化反应器内,在80℃时转化成己内酰亚胺磺酸盐,分子式为:



甲苯法流程如下:



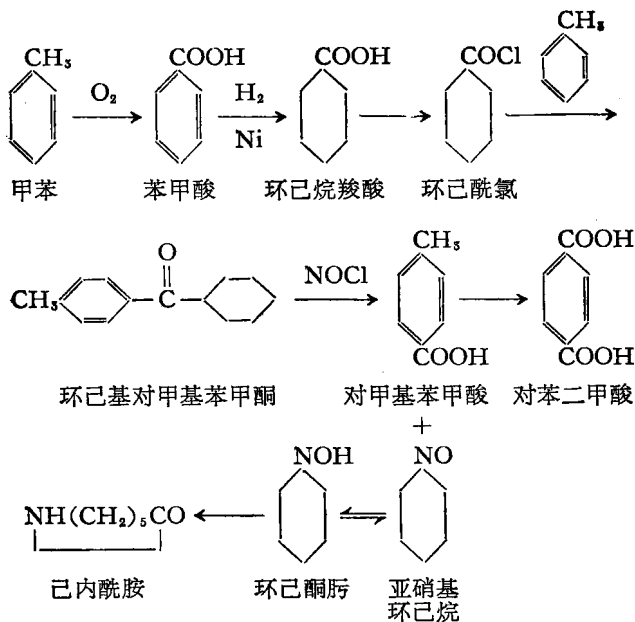
意大利斯尼亚维斯科萨公司另一方法,是将苯甲酸在170℃和10大气压、在钯催化剂存在下氢化,生成的环己烷羧酸与亚硝酰硫酸作用,转化为己内酰胺。用这种方法可生产制纤维用的片状或熔融己内酰胺。现已有16,000吨/年的厂在生产^[17]。

据报道,每公斤己内酰胺,需耗用1.06公斤甲苯,1.3公斤氨,3公斤发烟硫酸,0.8标准米³氢,13公斤蒸汽和1.4吨-

时电能，并回收 4.2 公斤的硫酸铵^[18, 19]。

甲苯法在斯尼亚的中间工厂中已运转了许多年，一直被认为在经济上还不能和其它常用方法相比。1968 年斯尼亚厂宣称他们已改进了己内酰胺的收率并将硫酸铵的回收量降至 2.2 公斤/公斤，现已准备筹建 8 万吨/年的工厂，说明斯尼亚厂已经解决了初期存在的困难。由于甲苯和氨价格低廉，成本将低于其他方法，因而为各国所重视。

甲苯法的另一改进是通过合成环己基对甲基苯甲酮而获得己内酰胺和对苯二甲酸：



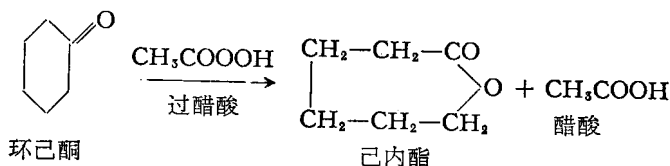
这种方法与直接将环己烷羧酸亚硝化的方法相比较，在降低硫酸铵副产方面是有利的，同时，生成一分子己内酰胺还可

获得一分子对苯二甲酸，在提供合成纤维原料方面具有重要的意义。

5. 其它方法

己内酯法^[20]

美国联合碳化物公司研究了用氧化环己酮制取己内酯，再由己内酯生产己内酰胺的方法。



在 25~50℃，常压下进行反应。过醋酸或乙醛单过醋酸酐作为氧化剂，锰为催化剂，丙酮为反应介质。在减压下蒸馏，将己内酯与环己酮及副产物进行分离。己内酯与氨反应而转化为己内酰胺^[28]。反应温度 350~425℃，压力很高。用萃取法提纯己内酰胺。

本法和甲苯法（斯尼亚法）相似，不经过合成环己酮肟的中间步骤，副产醋酸而不副产硫酸铵。

1967 年开始已有年产 25,000 吨的工厂投入生产。

Techni-Chem 法^[21]

美国 Techni-Chem 公司在试制一种新产品时，发现了这一方法，目前正在进行中试验，方法分为三步：

(1) 在醋酐介质中将醋酸环己烯酯进行选择性的硝化。为了保证反应的安全，反应器中硝酸的数量不能过多，浓度也不能过高。

(2) 环经过水解开裂，生成的水溶液直接送去氢化，在中压中温下还原生成氨基己酸。

(3) 氨基己酸在水溶液中加热环化为己内酰胺。未转化的氨基酸盐经分离后进行循环，从反应混合物中用萃取法提取粗己内酰胺。

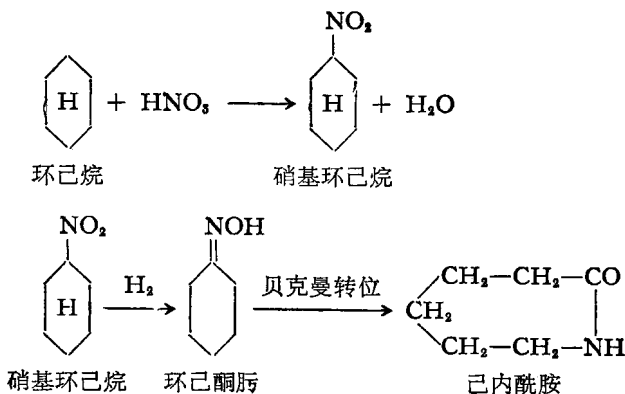
据称每步收率都接近理论值，由于该法无肟化和重排反应，故不副产硫酸铵。

类似这一方法的还有环己酮硝化法。将环己酮在醋酸酐介质中进行硝化，生成 2-硝基环己酮。2-硝基环己酮在碱性水溶液中开环，在中压下加氢还原生成氨基己酸，再经环化为己内酰胺。

硝基环己烷法

该法是将环己烷硝化制成硝基环己烷，经过环己酮肟而转变为己内酰胺。

硝基环己烷制己内酰胺的流程：

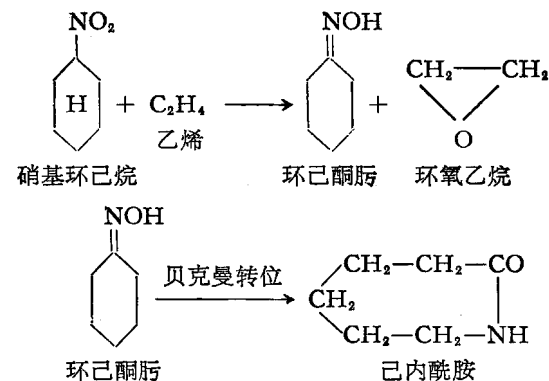


在压力为 4~5 大气压，温度为 120℃，以 35% 硝酸在液相中进行硝化。环己酮肟的制造，是将硝基环己烷溶解于甲醇溶剂中，在压力为 100~150 大气压，温度为 70~100℃ 时，以银-

锌-铬催化剂还原而得。

由于硝化物的危险性以及副产品己二酸的处理尚存在问题，目前还未工业化，但该方法不用羟胺，硝化和还原剂价格低廉，在经过改进和采取措施后，很有推广的可能。

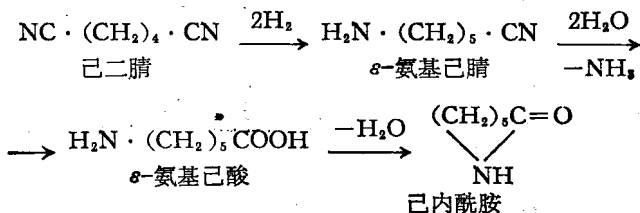
若将硝基环己烷和乙烯反应，生成物为己内酰胺和环氧乙烷：



丙烯腈电解法

丙烯腈经电解加氢二聚制己二腈，然后由己二腈制己内酰胺。

己二腈在氨存在下部分氢化可生成 ϵ -氨基己腈，然后经过水解，即形成 ϵ -氨基己酸，最后经脱水环化得到己内酰胺，反应式如下：



由于己二腈部分氢化阶段的收率极低，在经济方面是不合理的。每吨己二腈的生产成本约 536 美元，但由于丙烯腈电解法制己二腈的方法在改进，产量逐渐增加，成本将有下降，有可能成为己内酰胺的原料。

环己胺法^[22]

环己胺法制己内酰胺，也是比较古老的方法。近年来对此法作了一些改进，例如英国石油化学公司生产聚酰胺-6 准备采用一种新的己内酰胺制法。该法基本过程是：

环己酮与过氧化氢的草酸异丙酯溶液起作用，生成的 1, 1'-二羟基二环己基过氧化物用氨处理，得 1, 1'-过氧化二环己胺。这种胺在液相中热分解，最好用熔融的己内酰胺作溶剂，催化剂是氯化锂或溴化锂。反应混合物含己内酰胺和环己酮，温度在 100~115°C 和压力在 10~15 毫米汞柱下蒸馏。这样回收了环己酮，可循环使用。通过进一步蒸馏或用溶剂提取法，从残渣中回收己内酰胺。

该法的优点是：由于不采用硫酸羟胺，因而不副产硫酸铵。

(三) 己内酰胺的提纯

己内酰胺可用蒸馏、萃取、吸附、结晶和离子交换树脂等方法进行提纯。

由于己内酰胺制造方法各不相同,所含杂质的情况也不同。用环己酮肟经贝克曼转位反应得到的己内酰胺,含有杂质最多,如不经过很好提纯,将妨碍聚合,并污染聚己内酰胺。杂质中主要的有:酸或醋酸铵、苯胺、 γ -己内酯、 δ -己内酯、 γ 、 δ -己烯、异腈基苯、6-巯基十一撑二胺。在制造环己酮肟的过程中,环己酮肟受热缩合也可生成八氢吩嗪等杂质。

1. 吸附蒸馏法^[22]

粗己内酰胺和碱液混合,在 $15\sim 75^{\circ}\text{C}$ 温度下,用碳吸附。从碳脱吸出的己内酰胺液体用蒸馏,或者氧化剂和卤素处理后再蒸馏。一个高锰酸钾试验值为2620的粗制品,经这一方法处理后可以得到试验值为5.7的成品^[23]。

2. 离子交换树脂法^[24]

由于各种型号的离子交换树脂,对己内酰胺中所含杂质有不同的吸附能力,因此可以用来提纯己内酰胺,特别是用氧化环己烷制得的己内酰胺。采用此法提纯,可以获得良好效果。

3. 结晶法^[25]

结晶法经常与其他提纯法结合使用。

在提纯己内酰胺的流程中,增加一道结晶处理,对改进己内酰胺的质量可以获得更好的效果。