

671900

CAPROLACTAM

清

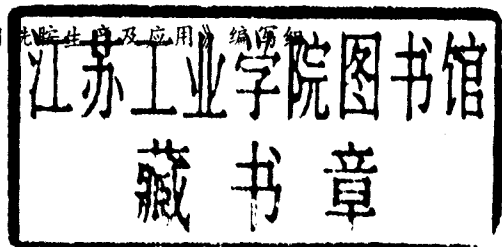
己内酰胺生产及应用



轻工业出版社

己内酰胺生产及应用

《己内酰胺生产及应用》编辑部



烃加工出版社

内 容 提 要

本书结合我国己内酰胺生产实际，全面地讲述了己内酰胺生产的基本原理、工艺过程、机械设备、生产操作经验以及有关原料和成品的检验分析方法，并介绍了己内酰胺的各项用途和国外生产的主要趋向。

本书适合从事己内酰胺生产的技术人员和工人参考。

己内酰胺生产及应用

《己内酰胺生产及应用》编写组

轻工业出版社出版

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本12印张 268千字 印1-4,500

1988年4月北京第1版 1988年5月北京第1次印刷

书号：15391·92 定价：2.85元

ISBN7-80043-003-0/TQ·002

前 言

己内酰胺是聚酰胺-6纤维（即锦纶）及聚酰胺工程塑料的单体，是重要的有机化工原料，也是我国合成纤维单体生产中最早进行工业生产的品种，在近三十年的生产实践中，积累了大量经验。

本书是根据我国己内酰胺的生产水平，以生产实践为主要依据，结合国外在己内酰胺生产方面的经验编写的。重点介绍了以苯为原料的环己酮-羟胺生产己内酰胺工艺，全面而简明地叙述了己内酰胺生产的基本原理、工艺及设备、影响因素及生产操作、分析等有关内容，扼要介绍了国外己内酰胺生产的主要趋向。

本书出版是集体努力的结果。1983年3月，己内酰胺行业组在太原召开会议，决定编写此书，并作为行业活动的内容之一。在编写过程中，锦西化工总厂有机厂、南京化学工业公司磷肥厂、岳阳石油化工总厂锦纶厂、太原化学工业公司化工厂、衢州化工厂等单位给予了大力支持，化工部炼化工司合成材料处作了有效的组织工作，对此表示衷心的感谢！本书第一章由杨维榕编写，第二章由李国华编写，第三章由张方编写，第四章由冯锡瑗、姜寿仁、王克范编写，第五、六章由谭永泰编写，第七章由赵永权、王文生编写，第八章由王克范编写，第九章由张方编写，第十、十一章由万彪编写，全书由杨维榕汇总并作了材料核实和文字加工。龚人伟、王桂兰、何伟等同志参加了审核工作。

由于水平有限，错误和不妥之处在所难免，恳切地希望读者批评指正。

《己内酰胺生产及应用》

编 写 组

1986.4

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 发展简史	(1)
第二节 己内酰胺的物理和化学性质	(6)
第三节 己内酰胺的主要生产方法	(8)
第二章 苯加氢制环己烷	(23)
第一节 基本原理	(23)
第二节 原料	(26)
第三节 工艺流程和设备	(29)
第四节 工艺条件的确定及影响因素	(39)
第五节 生产操作	(43)
第六节 安全技术	(46)
第三章 环己烷氧化制环己醇/环己酮	(49)
第一节 基本原理	(49)
第二节 工艺流程和设备	(59)
第三节 工艺条件的确定及影响因素	(63)
第四节 生产操作	(68)
第五节 安全技术和环保措施	(71)
第四章 环己酮制备	(76)
第一节 环己醇和环己酮的分离	(76)
第二节 环己醇脱氢制环己酮	(99)
第五章 羟胺制备	(118)
第一节 原料制备	(118)
第二节 羟胺合成	(125)

第六章 粗己内酰胺油制备	(139)
第一节 环己酮肟化	(139)
第二节 环己酮肟转位	(148)
第三节 己内酰胺磺酸酯中和	(160)
第七章 粗己内酰胺精制	(164)
第一节 吹气	(164)
第二节 二段萃取	(167)
第三节 萃取溶剂处理	(179)
第四节 脱水	(185)
第五节 浓缩液的预处理	(192)
第六节 真空蒸馏	(198)
第七节 结片包装	(214)
第八节 己内酰胺贮存与运输	(219)
第九节 副产品硫酸铵的精制	(221)
第八章 催化剂	(233)
第一节 催化剂和催化作用	(233)
第二节 己内酰胺生产用催化剂	(240)
第九章 原料和产物的分析	(247)
第一节 苯加氢工序	(247)
第二节 氧化工序	(253)
第三节 精馏及脱氢工序	(257)
第四节 羟胺合成工序	(258)
第五节 环己酮肟化工序	(264)
第六节 转位及中和工序	(265)
第七节 萃取工序	(269)
第八节 蒸馏工序	(272)
第九节 硫酸铵回收工序	(277)
第十章 己内酰胺生产工艺和设备进展	(280)
第一节 苯加氢制环己烷	(280)

第二节	环己烷氧化制环己醇/环己酮	(282)
第三节	环己醇脱氢制环己酮	(285)
第四节	皂化废碱液利用	(286)
第五节	羟胺生产	(291)
第六节	环己酮肟化及转位	(295)
第七节	粗己内酰胺精制	(297)
第八节	工艺技术开发	(300)
第十一章	己内酰胺的应用	(303)
第一节	聚酰胺-6纤维	(303)
第二节	聚酰胺塑料	(310)
第三节	其它用途	(313)

附录

一、己内酰胺生产过程中所用原料、中间产物及成品	
的物理化学性能	(317)
(一) 原料、中间体、产品的主要性能	(317)
(二) 原料、中间体、产品的沸点、冰点和结晶温度	(318)
(三) 原料、中间体、产品的密度	(322)
(四) 原料、中间体、产品的饱和蒸气压	(329)
(五) 原料、中间体、产品的粘度	(333)
(六) 原料、中间体、产品的比热、热导率和汽化热	(338)
(七) 原料、中间体、产品的表面张力、折射率和溶解度	(343)
(八) 己内酰胺生产过程中,各种混合物组分的物化性能	(350)
(九) 己内酰胺在有机溶剂中的扩散系数	(364)
二、国外部分公司的己内酰胺质量指标	(365)
三、有害物质的允许浓度	(368)
四、技术经济核算方法	(370)

第一章 概 论

己内酰胺，全称 ϵ -己内酰胺，分子式为 $(\text{CH}_2)_5-\text{C}=\text{O}$
|
NH

是一种重要的工业有机原料。己内酰胺主要用于加工制得聚己内酰胺纤维，即聚酰胺-6纤维（我国称为锦纶），也可用于生产塑料、薄膜。己内酰胺还是一种优良的溶剂，可用作清洗剂，它还可以生成多种衍生物，有着比较广泛的应用领域。

第一节 发展简史

十九世纪后期，有机合成化学获得迅速发展。1886年，德国学者E·贝克曼（E·Backmann）发现了酮肟化合物转位生成酰胺的反应，这一反应后被命名为贝克曼重排反应，也称为贝克曼转位。这一反应的发现为己内酰胺的合成提供了重要的先决条件。1900年，德国O·沃利奇（O·Wallach）利用这一反应，在硫酸中加热环己酮肟获得己内酰胺。在此之前的1899年，另一德国学者S·卡布里尔（S·Cabriel）等也从 ϵ -氨基己酸合成制得己内酰胺。然而，当时己内酰胺的应用范围有限，因而没有工业生产的价值。直到1938年，德国法本（IG-Farben）公司的P·施拉克（P·Schlack）以氨基己酸盐盐酸盐为催化剂，使己内酰胺开环聚合并纺制成纤维，并于1941年开始工业化生产，才使己内酰胺生产得到发展。1943年，法本公司建成己内酰胺生产装置，总能力为3500吨/年，

以煤的焦化产品——苯酚为原料，经环己酮与羟胺反应得到环己酮肟后，重排获得己内酰胺，这是最早的己内酰胺生产装置。

二次世界大战期间，聚酰胺-6纤维在军事工业上用作降落伞、绳索和各种军用服装等，后又扩大到民用和其它工业领域，主要用于生产袜类和各种纺织品，因而需要量增加很快。为此，二次世界大战后，不少国家的化工公司纷纷建设己内酰胺装置，到1960年，己内酰胺生产能力已接近20万吨/年。

在此期间，己内酰胺生产主要采用法本公司于十四年代初开发的以苯酚为原料的环己酮-羟胺路线。但由于苯酚供应不足，在一定程度上限制了己内酰胺生产的发展。五十年代后期，随着石油化学工业的发展，石油苯的产量增加很快，由苯加氢获得高纯度环己烷，再在可溶性钴盐存在下氧化得到环己醇、环己酮的工艺得到应用。这一工艺由美国杜邦(E. I. du Pont de Nemours)公司于1940年开发，但到五十年代中期才实现工业化。为了获得最佳氧化工艺条件，一些公司，采用了独特的垄断技术生产己内酰胺，从而使环己烷氧化工艺成为生产己内酰胺主要中间体——环己酮的主要方法。

在这期间，还开发了一些环己烷不经氧化制环己酮肟的生产工艺，主要有两种。一是环己烷硝化法，该法是将环己烷经硝化制成硝基环己烷，再加氢还原为环己酮肟。这一工艺由杜邦公司于1961年开发并建成工业生产装置，因收率不高，且有爆炸危险，于1966年停止生产。二是环己烷光亚硝化法，该法将环己烷与氯化亚硝酰反应，一步即生成环己酮肟盐酸盐。这一工艺是由日本东洋人造丝(现为东丽)公司开发的，

于1963年建成工业生产装置。这一工艺流程短，副产硫酸铵少，生产一吨己内酰胺副产硫酸铵为2.3吨，比环己酮-羟胺工艺的副产量几乎少一半。由于简化了由环己烷到环己酮肟间的一系列中间步骤，原料消耗也低。但耗电量大，生产一吨己内酰胺耗电3400度；设备腐蚀及灯的寿命也一直未得到完全解决，因而对材质要求高；产品中杂质类型多，如氯化环己烷、二氯代环己烷、多氯代环己环等都影响产品质量，因而此工艺并没有得到广泛应用。

利用甲苯资源丰富的特点开发的甲苯法制己内酰胺工艺也是一种重要的生产方法。这一工艺是意大利斯尼亚粘胶(Snia Viscosa)公司于五十年代中期开发的，于1962年建成工业生产装置。此工艺是将甲苯氧化制得的苯甲酸氢化，得到的六氢苯甲酸再与亚硝基硫酸反应制得己内酰胺。该法流程较长，副产硫酸铵较多，生产一吨己内酰胺约副产硫酸铵4.2吨。为减少副产硫酸铵量，对这一工艺进行了改进。将六氢苯甲酸先在高温炉内减压脱水，再经四氯化碳萃取分离后与亚硝基硫酸反应，这样亚硝酰化时，发烟硫酸总用量可减少一半，副产硫酸铵量也可减少一半，故称为硫酸铵减半法。随后在此基础上出现将亚硝酰化转位产物用不溶于水的烷基苯酚萃取，而不进行中和的方法，使己内酰胺生产可基本不副产硫酸铵，故称为无硫酸铵法。然而，这两种改进方法尚未在工业生产装置上正式使用。

六十年代，对作为己内酰胺主要生产方法的以环己烷为原料，经环己酮-羟胺的工艺路线的改进取得了进展。改进主要有两个方面：一是对环己烷氧化工艺的改进，二是对羟胺生产工艺的改进。

在环己烷氧化过程中，主要采用钴盐为催化剂，如环烷

酸钴。六十年代末，美国科学设计 (Scientific Design) 公司及法国石油研究院 (IFP) 以硼酸和偏硼酸为催化剂代替环烷酸钴，因所用催化剂具有抗氧化和热稳定性，可防止过度氧化生成各种羧酸等杂质。但需要增加环己醇在硼酸酯中水解及硼酸回收工序，而且生成的环己醇/环己酮混合物中环己醇含量较多，增加了脱氢容量，此外还存在硼酸堵塞问题，因而在己内酰胺生产中应用并不广泛。

羟胺是1865年由英国的洛森 (Lössen) 发现的，他所发现的是羟胺的盐类即氯化羟胺。1891年洛布赖德布鲁因 (Lobry de Bruyn) 进行了游离羟胺的离解，获得了羟胺。然而，在己内酰胺生产过程中采用的是羟胺的盐类，最常用的是硫酸羟胺。在己内酰胺工业生产初期，就已采用了由瑞士尹文达 (Inventa) 公司开发的拉西 (Rasching) 法工艺，但在这一工艺中消耗的硫酸和氨转化为副产物硫酸铵，属于低效氮肥，其销路正日益受到限制，因而使不少公司致力于不产或少产硫酸铵工艺方法的开发。在羟胺生产中，又开发了氧化氮还原法和磷酸羟胺肟化(HPO)法。前者可使羟胺制备和环己酮肟化工序中每吨己内酰胺副产硫酸铵降低到0.8吨从而使己内酰胺生产过程中每吨己内酰胺副产硫酸铵量降低到2.6吨；后者则在羟胺制备和环己酮肟化工序中不副产硫酸铵，使整个己内酰胺生产过程中每吨己内酰胺的副产降到1.8吨。

己内酰胺生产工艺的特点是流程长、工序多、设备也多，循环物料量大，导致原料及能量消耗量大，副产和中间产物多，三废排放量较大，在一定程度上影响了产品的成本和质量。为此人们进行了大量的研究开发工作，在生产中取得了一定成效。

一是降低原料消耗。在反复研究各单元操作的最佳工艺条件的基础上，加强产品、中间原料及废料的回收和综合利用。如环己醇脱氢尾气的利用，从皂化废碱液中回收己二酸、芒硝、1,6-己二醇，从副产硫酸铵母液中回收环己酮、环己酮肟和己内酰胺等。

二是降低能量消耗。一方面利用装置本身的热源副产蒸汽，例如氨燃烧生产亚硝基气体、皂化废碱液焚烧都能副产蒸汽；苯加氢反应过程中放出大量热，也可安装废热锅炉以副产蒸汽方式回收热量。另一方面则是对工艺过程进行技术改造，加强工艺过程本身的热量平衡，充分利用装置本身的冷热物体直接换热。如氧化器中出来的含环己烷的饱和气体（160~165℃）与加料环己烷（60℃）直接热交换后、与饱和气体中冷凝的环己烷一起送入氧化器，可提高换热效果。又如普遍采取的多效蒸发，明显降低了蒸汽消耗。

三是防治环境污染。己内酰胺在生产过程中要排出大量废气、废水和废渣，例如以拉西法生产羟胺的己内酰胺流程，每生产一吨己内酰胺将排出废气12000~13000标准立方米，废水9.8~11.5吨，废渣约0.67~0.75吨。为减少三废的排放量及加强环境保护，采取了一些有效的技术措施，如焚烧法回收环己烷氧化的皂化废碱液中的碱，使碱封闭循环，可不产生碱性废水。副产硫酸铵结晶过程中产生的废水也可先回收有机物后再进行结晶处理。对废水和废渣也进行了必要的处理，获得了较好效果。

四是提高产品质量。己内酰胺生产过程中影响质量的杂质主要来自环己烷氧化过程和环己酮肟转位过程。前者产生环己烯酮和酯类，以及其它不饱和、易被氧化的化合物，影响己内酰胺的高锰酸钾值和挥发性碱含量；后者产生的杂

质有苯胺，硝基苯，八氯吩嗪，环己酮等，均会影响己内酰胺的质量指标。为此环己烷氧化产物除采用蒸馏分离外，还用碱二次皂化环己酮，可明显提高环己酮和己内酰胺的质量；在环己酮肟转位时则力求避免局部过热，并采用二次加热法减少杂质生成量。除此以外，还对原料提出了更高的要求。

我国的己内酰胺研究开发工作开始于1959年，采用苯酚法生产路线。这是我国合成纤维单体中最早生产的品种。由于苯酚价格较贵，在1970年前后改用环己烷氧化法生产己内酰胺。七十年代初期，建成了5000吨/年己内酰胺生产能力的工业装置，采用环己烷氧化法生产工艺。1975年我国先后实现了二次皂化、焦磷酸钠涂壁、逆流肟化、转位外循环连续三塔流程改造等多项技术改造项目，使己内酰胺的产品质量、产量有了较大幅度的提高。然而由于生产规模较小及其它原因，消耗定额明显偏高，产品质量与纺帘子布的要求还有一些差距，某些原料的供应不足，也影响了技术水平的提高。

第二节 己内酰胺的物理和化学性质

己内酰胺为白色粉末状或结晶物质，有油性手感，分子式为 $C_6H_{11}NO$ ，分子量为113.16，熔点为68~69℃，沸点为262.5℃，固体比重1.023（70℃时），具有吸水性，易溶于水及乙醇、乙醚、丙酮、氯仿及苯等有机溶剂，工业品略带叔胺类化合物的气味。

主要物理性能有：

密度	1.015 (d_4^{80})
	1.023 (d_4^{70})

鱗片状时堆积密度 0.52

沸点 262.5℃ (1.01×10^5 帕)

139.0℃ (1.6×10^3 帕)

折光率 1.4965 ($n_D^{31^\circ\text{C}}$)

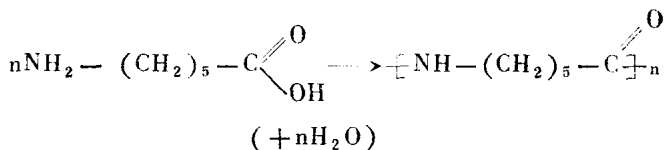
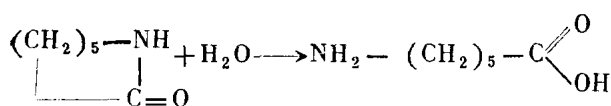
1.4790 ($n_D^{70^\circ\text{C}}$)

在各种溶剂中溶解度:

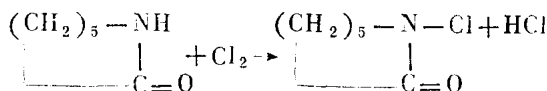
溶剂名称	温度, °C	溶解度, 克/升	溶剂名称	温度, °C	溶解度, 克/升
甲 醇	11	2000	苯	21	1000
	42	6000		42	2000
异丁醇	26	2000	甲苯	18	400
一氯甲烷	7	1880		42	2000
	28	2500	丙酮	23	800
三氯甲烷	14	2000	汽油	25	10
乙 醚	19	230		40	22

主要化学性能有:

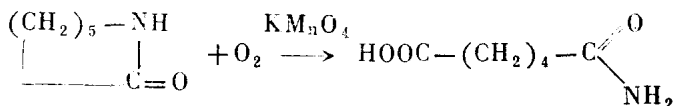
(1) 水解反应 己内酰胺在酸性或碱性介质中, 在水存在下容易水解而开环, 得到氨基己酸。加热能使水解反应加速。氨基己酸能聚合得到聚己内酰胺, 经纺丝可制得聚酰胺-6 纤维。



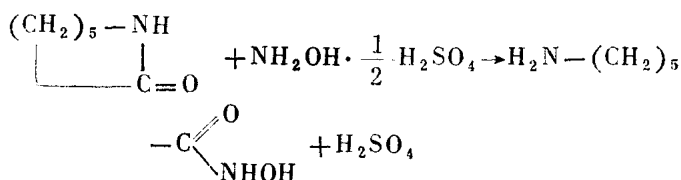
(2)氯化反应 己内酰胺能与氯气反应生成氯代己内酰胺。



(3)氧化反应 在高锰酸钾存在下，己内酰胺能发生氧化反应生成羧基己酰胺。



(4)与羟胺作用 己内酰胺与羟胺作用能生成ε-氨基羟肟酸。



第三节 己内酰胺的主要生产方法

己内酰胺的生产方法很多，但目前仍在工业生产中使用的有环己烷氧化法、苯酚法（这两种方法因均需制得环己酮，再与羟胺反应，故又统称为环己酮-羟胺法）、环己烷光亚硝化法及甲苯法四种工艺。所用起始原料有苯、苯酚和

甲苯等，其主要制法简图如图1-1所示。

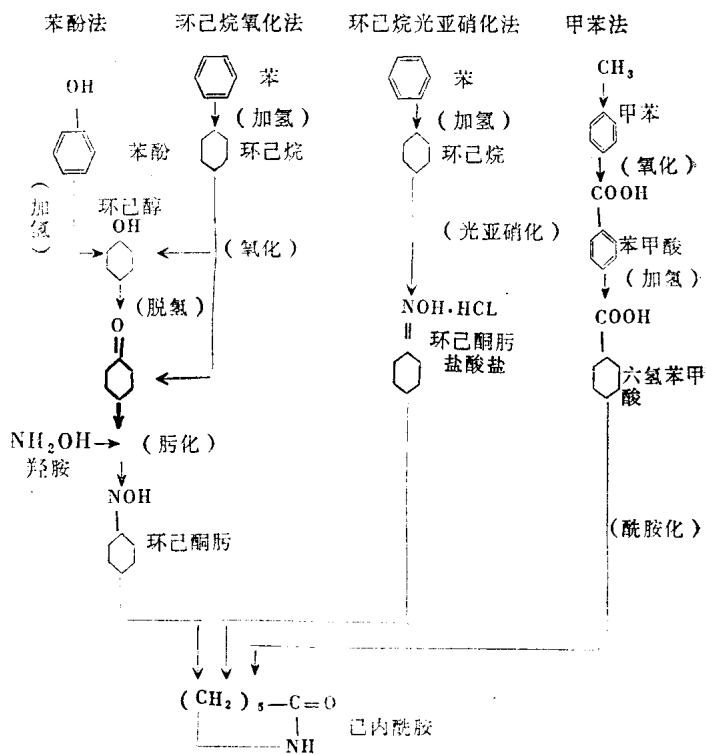


图 1-1 己内酰胺主要生产方法

一、苯酚法

苯酚法是己内酰胺各生产方法中最早工业化生产的方法，它以苯酚为原料，经苯酚加氢、环己醇脱氢、环己酮肟化、环己酮肟转位、中和五步制得己内酰胺，其主要流程如图1-2所示。