

甲苯法己内酰胺精制工艺的研究

Study on purification process of caprolactam produced with toluene

学科专业： 化学工程

研 究 生： 林德宝

指导教师： 郭翠梨 高工

天津大学化工学院

二零一零年五月

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

（保密的学位论文在解密后适用本授权说明）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

摘要

本文旨在探索以甲苯法己内酰胺生产工艺中的酰胺油为原料精制己内酰胺的工艺方法。确定了以结晶、加氢为主要单元操作的工艺流程。研究了以异丙醚、甲基叔丁基醚为结晶溶剂的结晶方法及以非晶态合金为催化剂的己内酰胺加氢方法。主要考察了操作条件对己内酰胺高锰酸钾值(PM)的影响。

以异丙醚做为粗己内酰胺的结晶溶剂,以正交试验的方式考察了溶解温度、溶剂用量和结晶温度对己内酰胺高锰酸钾值(PM)和收率的影响。得出较好的操作条件:溶解温度为 55℃,溶剂用量为 60ml 异丙醚/10g 粗己内酰胺,结晶温度为 20℃。多次结晶可以比较明显的提高己内酰胺的高锰酸钾值(PM)。结晶母液容易回收。

以甲基叔丁基醚为己内酰胺的结晶溶剂,主要以正交试验的方式优化结晶条件,考察了溶剂用量、结晶温度、结晶时间及降温速率对己内酰胺高锰酸钾值(PM)和收率的影响。得出较好的操作条件:降温速率为 0.2℃/min,溶剂用量为 75ml/10g 粗己内酰胺,结晶温度为 5℃,结晶时间为 80min。

以环己酮加氢为探针反应,以环己酮转化率为考察指标,用正交试验的方式来探索以非晶态合金为催化剂的加氢条件,主要考察了反应温度、反应压力、催化剂用量、反应时间对环己酮转化率的影响。较适宜的加氢条件是:反应时间为 1.5h,反应压力为 1.2Mpa,催化剂用量为 4g/200ml,反应温度为 110℃。并以此加氢条件来考察不同己内酰胺浓度的加氢效果。

关键词: 己内酰胺 结晶 加氢

ABSTRACT

The purpose of this paper is to study technics of purifying caprolactam from amide oil produced with toluene. This paper study the effect of operation condition of crystallization (use isopropyl ether and methyl tert-butyl ether) and Hydrogenation (use amorphous alloy catalyst) on the value of potassium permanganate (PM).

When use isopropyl ether as crystallization solvent, the effects of dissolve temperature, solvent volume and crystallization temperature on the value of potassium permanganate (PM) and yield were studied by using orthogonal experimental method. The best condition of crystallization is that dissolve temperature is 55°C, solvent volume is 60ml isopropyl ether /10g caprolactam and crystallization temperature is 20 °C. Repeated crystallization can significantly improve caprolactam's value of potassium permanganate (PM). It is easy to recover crystallization mother liquor.

When use methyl tertiary butyl ether as crystallization solvent, the effects of crystallization temperature, crystallization time, volume of solvent and cooling rate on the value of potassium permanganate (PM) and yield were studied and optimised by using orthogonal experimental method. The best condition of crystallization is that crystallization temperature is 5°C, crystallization time is 80min, volume of solvent is 75ml methyl tertiary butyl ether/10g caprolactam, cooling rate is 0.2°C/min.

Amorphous alloy catalyst were used in the reaction of cyclohexanone hydrogenation based on the orthogonal experimental method. The effects of reaction temperature, reaction pressure, mass of catalyst and reaction time on the conversion of cyclohexanone were studied. The best operation condition is that reaction time is 1.5h, reaction temperature is 110°C, reaction pressure is 1.2MPa, catalyst amount is 4 g/200ml. Then it is used in the reaction of caprolactam hydrogenation with different concentrations.

KEY WORDS: Caprolactam, Hydrogenation, Crystallization,

目 录

第一章	文献综述	1
1.1	己内酰胺概述	1
1.1.1	己内酰胺的物理性质	1
1.1.2	己内酰胺的化学性质	2
1.1.3	己内酰胺的质量标准	3
1.1.4	己内酰胺的用途	4
1.1.5	国内外市场前景	5
1.2	己内酰胺的工业生产技术	6
1.2.1	环己烷氧化法	7
1.2.2	苯酚法	8
1.2.3	环己烷光亚硝化法	9
1.2.4	甲苯法	10
1.2.5	新型生产工艺	12
1.3	己内酰胺的精制工艺	13
1.3.1	溶剂萃取	13
1.3.2	加氢法	13
1.3.3	离子交换法	13
1.4	项目背景及研究内容	14
1.4.1	项目背景	14
1.4.2	研究内容	14
第二章	实验部分	15
2.1	实验试剂及仪器	15
2.1.1	实验试剂	15
2.1.2	实验仪器及设备	16
2.2	实验流程及方法	17
2.2.1	实验流程	17
2.2.2	薄膜蒸发	17
2.2.3	真空精馏	17

2.2.4	结晶实验	18
2.2.5	加氢实验	19
2.2.6	产品的分析	19
第三章	己内酰胺的结晶研究	21
3.1	异丙醚为结晶溶剂	21
3.1.1	正交试验	21
3.1.2	重结晶实验	28
3.1.3	结晶母液的处理	28
3.2	甲基叔丁基醚为结晶溶剂	29
3.2.1	溶剂用量的影响	29
3.2.2	结晶时间的影响	30
3.2.3	结晶温度的影响	32
3.2.4	降温速率的影响	33
3.2.5	正交试验	34
3.2.6	重结晶实验	40
3.2.7	结晶母液的处理	41
3.3	小结	41
第四章	环己酮与己内酰胺催化加氢研究	42
4.1	环己酮加氢	42
4.2	己内酰胺加氢反应	47
4.3	小结	49
第五章	结论与展望	50
5.1	结论	50
5.2	展望	51
	参考文献	52
	发表论文和参加科研情况说明	54
	致 谢	55

第一章 文献综述

1.1 己内酰胺概述

1.1.1 己内酰胺的物理性质

己内酰胺，全称 ϵ -己内酰胺（Caprolactam，CPL），为白色晶体或结晶性粉末，分子式 $C_6H_{11}NO$ ，分子量 113.16，熔点 69-71℃，沸点 139℃（12 毫米汞柱）。具有吸水性，易溶于水及乙醇、乙醚、丙酮及苯等有机溶剂，工业品有微弱的叔胺类刺激性气味。己内酰胺的物理性质如表 1-1、表 1-2 所示。

表 1-1 己内酰胺的物理性质

Table 1-1 Physical properties of caprolactam

名称	数据	名称	数据
熔点，℃	69.3	燃点，℃（70℃）	140
密度，kg/L（80℃）	1.0135	粘度，mPa.s（90℃）	12.3
（100℃）	0.9983	折射率（40℃）	1.4935
沸点，℃（101.3kPa）	266.9	融化热，J/g	108.86
（0.67kPa）	132	气化热，J/g（80℃）	511
闪点（闭杯），℃	125	聚合热，J/g	138

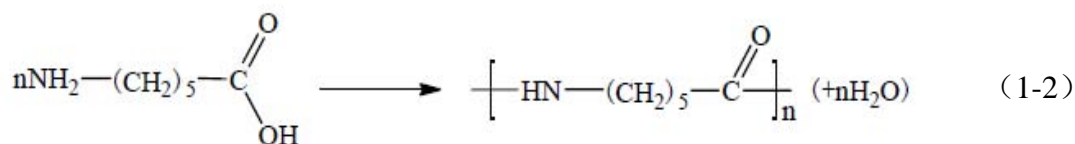
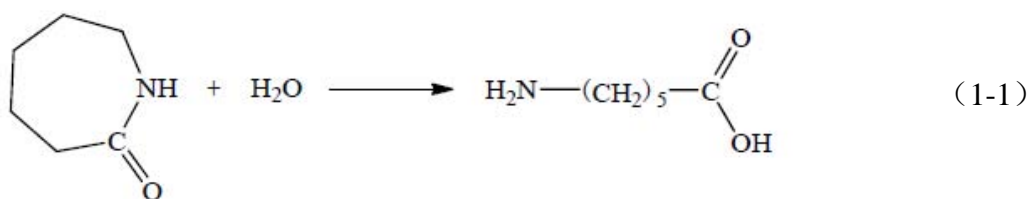
表 1-2 己内酰胺的溶解度（g/100g 溶液）

Table 1-2 Solubility of caprolactam（g/100g solvent）

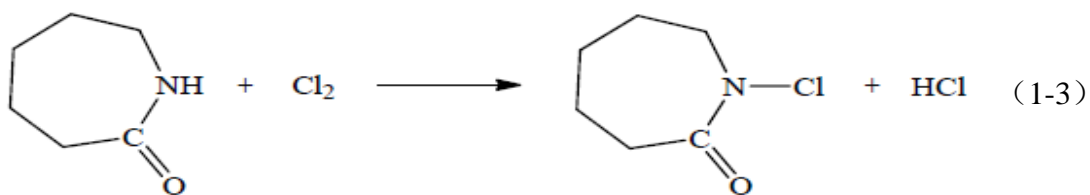
溶剂	20℃	30℃	40℃	50℃
水	82	86.5	90	93.5
甲苯	26	36.5	51	66.5
环己烷	2	2.5	7	18.5
乙酸乙酯	24.2	33.3	48.5	66.2
甲乙酮	34.6	45.7	59.2	72.9
环己酮	34.6	42.2	54.5	68.2

1.1.2 己内酰胺的化学性质

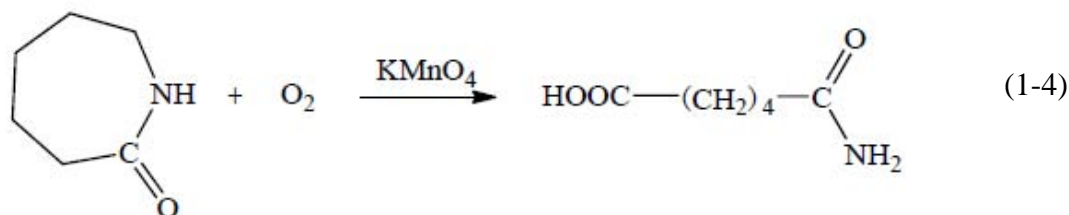
- (1) 水解反应^[1,2] 己内酰胺在酸性或碱性介质中,在水存在下容易水解而开环,得到氨基己酸,加热能使水解反应加速。氨基己酸能聚合得到聚己内酰胺^[3],进而得到聚酰胺-6 纤维。反应式如下:



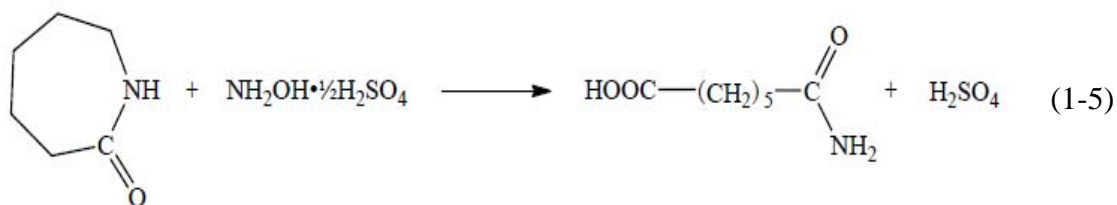
- (2) 氯化反应^[3] 己内酰胺可以和氯气反应生产氯代己内酰胺,反应式如下:



- (3) 氧化反应^[3] 在高锰酸钾存在时,己内酰胺能被氧化为羧基己酰胺,反应式如下:



(4) 与羟胺作用^[3] 己内酰胺能与羟胺作用生成 ϵ -氨基羟肟酸, 反应式如下:



1.1.3 己内酰胺的质量标准

工业己内酰胺的纯度较高，衡量其质量的好坏有 KMnO_4 值、挥发性碱、凝固点、色度、酸度、碱度、铁含量、290nm 吸光度等指标。我国现行国家标准为 GB1325.91，如表 1-3 所示^[4]

表 1-3 中国工业己内酰胺规格 (GB1325.91)

Table 1-3 Quality index of China's industrial caprolactam

指标项目		产品等级		
		优等品	一等品	合格品
凝固点, ℃	≥	68.9	68.8	68.5
KMnO ₄ 吸收值	≤	5	10	20
挥发性碱含量, mmol/kg	≤	0.4	0.8	1.5
290nm 波长处吸光度	≤	0.04	0.10	0.20
50%水溶液色度, 哈森值	≤	3	5	10
酸度, mmol/kg	≤	0.10	0.20	
碱度, mmol/kg	≤	0.10	0.20	
铁含量, mg/kg	≤	0.2	0.5	
环己酮肟含量, mg/kg	≤	20	20	

由于各公司的生产工艺有所不同，其己内酰胺的质量控制指标也有所不同。世界上己内酰胺主要生产产家有德国 BASF 公司、波兰 Polimex 公司、荷兰 DSM 公司、日本宇部兴产公司及意大利 SINA 公司，其己内酰胺的产品质量如表 1-4 所示^[4]

表 1-4 各公司的己内酰胺质量指标

Table 1-4 Quality index of caprolactam of each company

指标项目		BASF	DSM	SNIA	Polimex	宇部兴产
凝固点, °C	≥	69.0	69.0	68.8	68.8	69.0
KMnO ₄ 吸收值	≤	5				
KMnO ₄ 值, s	≥	6000	10000	20000	15000	10000
挥发性碱含量, meq/kg	≤	0.5	0.3~0.5	0.28	5ppm	10ppm
290nm 波长处吸光度	≤	0.05	0.05	0.03	0.09	
50%水溶液色度, 哈森值	≤	5		2~3	3	10
酸度, meq/kg	≤	0.05		0.05	0.05	
碱度, meq/kg	≤	0.10	0.01	0.03	0.05	
铁含量, mg/kg	≤	0.5		0.05	0.2	0.1
灰分, mg/mg	≤	10		5		
水分, wt%	≤	0.05	0.05	0.03	1	0.05
环己酮肟含量, mg/kg	≤	5				10

1.1.4 己内酰胺的用途

己内酰胺是一种重要的化工原料^[5], 绝大部分用以制备聚酰胺-6 纤维(尼龙-6), 一小部分用作聚酰胺塑料(工程塑料), 还可用于制备其他有机化合物或其他有机物共聚。按用途分可用于民用丝、工业用丝、工程塑料和其他用途。

- (1) 民用丝: 聚酰胺-6 纤维的强度较高, 耐磨性、耐疲劳性均较好, 且易于染色, 不发霉, 不怕虫蛀, 故广泛用于制袜业、服装业、地毯及装饰品、伞、绳、袋等织物^[6]。
- (2) 工业用丝: 聚酰胺-6 纤维在工业方面主要用于制作帘子线、工业帆布、卡车胎、农业机械胎、工程胎等^[7]。
- (3) 工程塑料: 聚酰胺塑料刚度、强度及耐化学药品性能都较好, 可用于电子仪器、航天工业、车辆的油盘和阀盖及高冲击部件^[8]。
- (4) 其他用途: 己内酰胺能通过加氢分解法制备环己胺, 环己胺主要用作橡胶的噻唑类硫化促进剂^[9], 还可用作清罐剂、染色助剂及表面活性

剂，环己胺的二聚物还可用作防锈剂；己内酰胺可用于制备粉末聚酰胺热熔胶，粉末聚酰胺用于喷涂、热熔敷，使得被涂的金属表面附着一层聚酰胺树脂，从而具有耐磨、耐腐蚀、自润滑、电绝缘等性能；己内酰胺也是一种精细化工品的原料，可用于合成赖氨酸，饲料添加剂；己内酰胺本身还是一种溶剂，可用做飞机发动机清洗剂，用于清洗发动机缸体中的油泥。

1.1.5 国内外市场前景

近年来，全世界己内酰胺生产能力稳步增长^[10,11]。其中德国 BASF 公司在世界各地均有生产线，产量较高于其他公司，是目前世界上最大的己内酰胺生产家，生产能力达到 715kt/a，占世界己内酰胺总生产能力的 16.29%；其次是荷兰 DSM 公司，生产能力为 600kt/a，占世界总生产能力的 13.48%；再次是美国的 Honeywell 公司，生产能力为 364kt/a，占世界总生产能力的 8.18%；第四的是日本的宇部兴产公司，生产能力 361kt/a，占世界总生产能力的 8.11%^[12]。国内生产己内酰胺的产家主要有中国石化巴陵石油化工公司，其生产能力达到 140kt/a，南京帝斯曼东方化工有限公司，其生产能力为 140kt/a，中石化石家庄化纤有限公司，其生产能力为 75kt/a 以及浙江巨化集团公司，其生产能力为 10kt/a。

尽管我国己内酰胺产量有了一定的增长，但是仍然满足不了国内的生产需求，己内酰胺的进口量也不断的增加。目前，我国已成为世界上己内酰胺消费增长最快的国家，预计未来的己内酰胺消费年增长率为 7.1% 左右。我国是己内酰胺进口大国，大部分都是从美国、日本、波兰、俄罗斯等国家进口。随着我国己内酰胺应用行业不停的发展，尤其是帘子布，锦纶，聚酰胺工程塑料的飞速发展，需求不断上涨，国内的己内酰胺基本上是供不应求。据统计，我国己内酰胺对外依存度近 60%^[13,14]。近年来我国己内酰胺生产及进口情况如图 1-1 所示。

虽然我国己内酰胺的研究开发工作早在 50 年代就已经开始了，但是因为基本比较薄弱，未能形成完整的工艺技术。在改革开放以后，尤其在 90 年代以后，国家投资百亿先后引进了三套 50kt/a 己内酰胺的生产装置，但是由于规模小，技术改进不够，生产成本过高，企业连年亏损。因此在现有基础上进行扩能改造，进行技术革新，开发具有自主知识产权的己内酰胺绿色生产成套技术，从而降低生产成本，提高己内酰胺的市场竞争力。

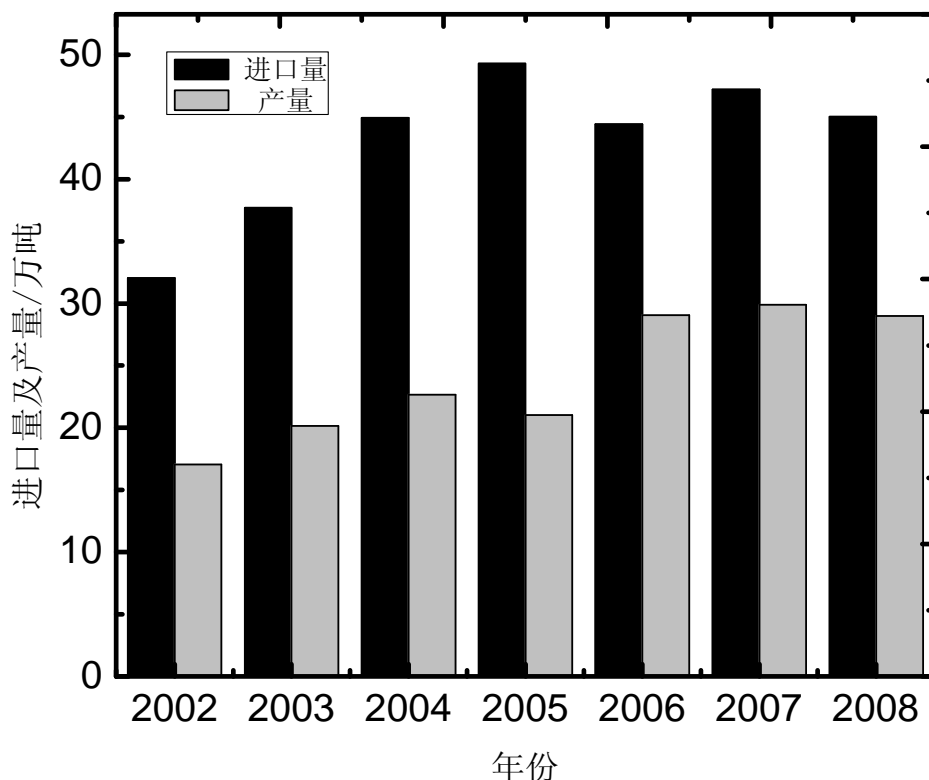


图 1-1 我国己内酰胺生产及进口情况

Figure 1-1 Caprolactam production and imports in China

1.2 己内酰胺的工业生产技术

十九世纪后期，德国学者贝克曼（E.Backmann）发现了酮肟转位生成己内酰胺的反应，即贝克曼重排反应。后来，德国的 O.wallach 在硫酸加热中反应获得己内酰胺。直到 1938 年，德国 IG-Farben 公司利用氨基己酸盐为催化剂，使己内酰胺开环聚合反应得到聚合物，再通过纺织得到了纤维，且于 1941 年开始工业化生产。后来美国 E.I.duPont de Nemours 公司于 1940 年开始开发了以环己烷为原料氧化生产己内酰胺工艺，并于二十世纪五十年代中期实现工业化。在这期间，还开发了不氧化环己烷制环己酮肟的生产工艺。主要是两种方法，其中之一是环己烷硝化法，将环己烷硝化得到硝基环己烷，再加氢还原为环己酮肟。另一个是环己烷光亚硝化法，该法由日本东丽公司开发，是将环己烷与氯化亚硝酰反应，一步生成环己酮肟盐酸盐。随着石油化学工业的发展，甲苯资源相当丰富，由意大利 Sina Viscosa 公司开发出了甲苯法制己内酰胺。

己内酰胺的生产方法很多，目前在工业生产中使用的还有环己烷氧化法、苯

酚法、环己烷光硝化法及甲苯法四种工艺。前两种工艺均要制得环己酮，再与羟胺反应，故称为环己酮-羟胺法。

1.2.1 环己烷氧化法

环己烷氧化法是目前使用最多的己内酰胺生产方法。该法以苯为原料，经加氢、环己烷氧化、环己醇/环己酮分离、环己醇脱氢、环己酮肟化转位、中和制得己内酰胺。该工艺流程如图 1-2 所示。

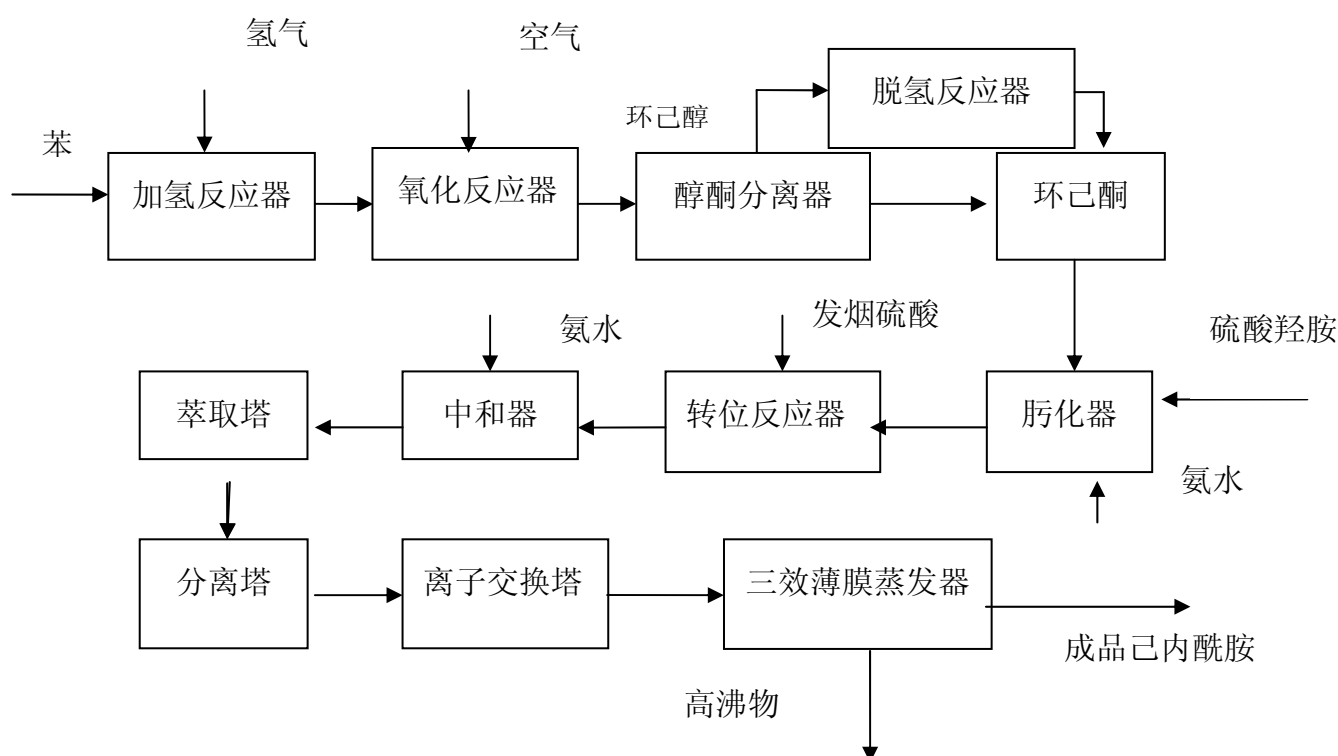


图 1-2 环己烷氧化法工艺流程图

Figure 1-2 Flow chart of cyclohexane oxidation method

环己烷氧化制己内酰胺的工艺比较成熟，且原料苯来源丰富，从而生产成本较低，在世界范围内有较多的生产线。但是环己烷氧化的单程转化率较低（一般为 4%-6%），提高了转化率又会让过氧化物增加，总收率下降。而且环己烷等物料需要大量循环，增加了能耗，此外，该法还副产硫酸铵。

各己内酰胺生产公司根据自身特点，以提高环己烷转化率，减少副产硫酸铵，降低对环境的破坏等目标，分别开发了不同的生产工艺。硫酸羟胺法制己内酰胺的经典工艺是拉西法（Rashing），但是副产硫酸铵较多，生产 1t 己内酰胺，会副

产 4.0-4.5t 硫酸铵。荷兰 Stamicarbon 公司 (DSM) 开发了 HPO 法 (磷酸羟胺法) 该法是以羟胺磷酸盐替代了羟胺硫酸盐来进行肟化反应, 避免产生硫酸铵, 减少了硫酸铵的量, 可使每 1t 己内酰胺副产硫酸铵降至 1.8t。但是该工艺要使用贵金属催化剂, 且操作比较复杂^[15]。德国 BASF 公司和波兰 Polimex 公司采用了在硫酸存在情况下, 以 NO 还原来生产羟胺硫酸盐, 以此来避免产生硫酸铵。因此该工艺被称为 NO 还原法^[16]。BASF 的改进主要在于提高了环己烷氧化率, 降低了能耗。而 Polimex 公司则针对环己酮工艺进行了改进: 在一个多级反应器内进行环己烷氧化反应, 产物先蒸馏后中和, 减少了中和反应的停留时间, 降低了碱耗量, 减少了废物排放^[17,18]。

1.2.2 苯酚法

苯酚法是己内酰胺生产方法中最早工业化生产的方法。它以苯酚为原料, 加氢制得环己醇、环己醇再脱氢、环己酮肟化、环己酮肟转位、中和反应。该工艺流程如图 1-3 所示。

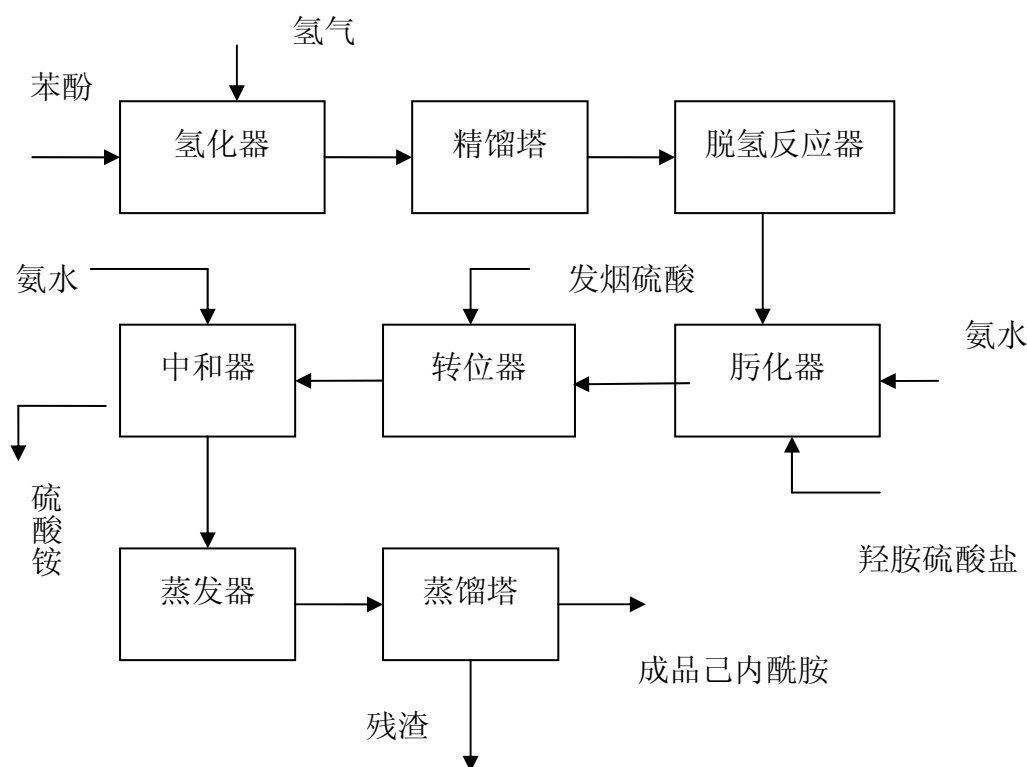


图 1-3 苯酚法工艺流程图

Figure 1-3 Flow chart of phenol method

苯酚法以苯酚为原料, 易得高纯环己醇, 从而成品己内酰胺的质量较好。但

是苯酚价格较高，且起始原料还有氢气、氨，发烟硫酸等，都需要提纯，故装置多，投资较多，生产成本高。因此，该方法在己内酰胺生产能力中所占比例逐渐下降。

1.2.3 环己烷光亚硝化法

环己烷光亚硝化法以环己烷为原料，经氯化亚硝酰的制备、环己酮肟的制备、己内酰胺的制备等三个主要的步骤。主要流程如图 1-4 所示。

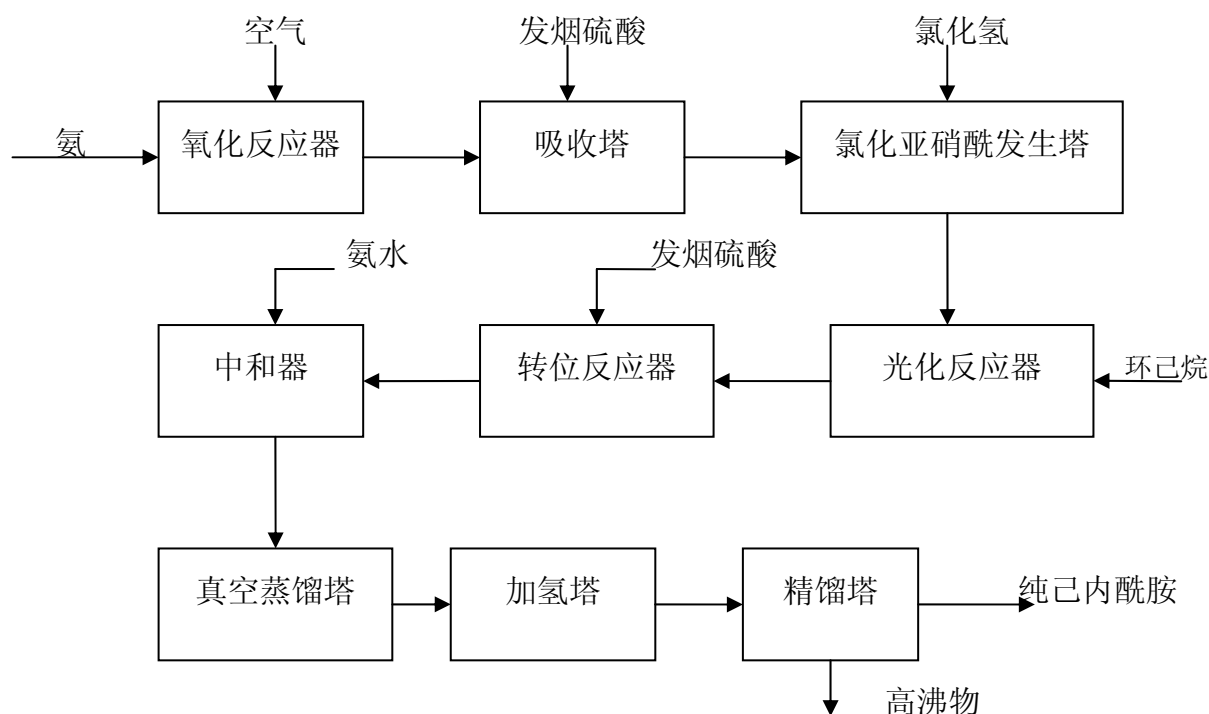


图 1-4 环己烷光亚硝化法工艺流程图

Figure 1-4 Flow chart of light nitration of cyclohexane method

该工艺由日本东丽（Toray）公司在上世纪五十年代开发的，并于 1963 年实现了工业化。环己烷光亚硝化法工艺流程短，其总收率是己内酰胺各生产方法中最高的，副产硫酸铵较少，是不同于传统工艺的少数成功工艺之一。

但该工艺的耗电量相当大，而且副产物的种类较其他方法多。在光亚硝化的时候，要求反应器能够耐氯化氢，氯化亚硝酰等具有强腐蚀性的化学品^[19]。不宜在单套生产能力较大的装置上使用。

1.2.4 甲苯法

甲苯法制己内酰胺是由意大利 SNIA 公司于上世纪六十年代实现工业化的方法。它以甲苯为原料，经甲苯氧化生成苯甲酸、苯甲酸加氢生成六氢苯甲酸、与亚硝基硫酸反应得己内酰胺、己内酰胺精制四个主要步骤组成。其主要流程如图 1-5 所示。

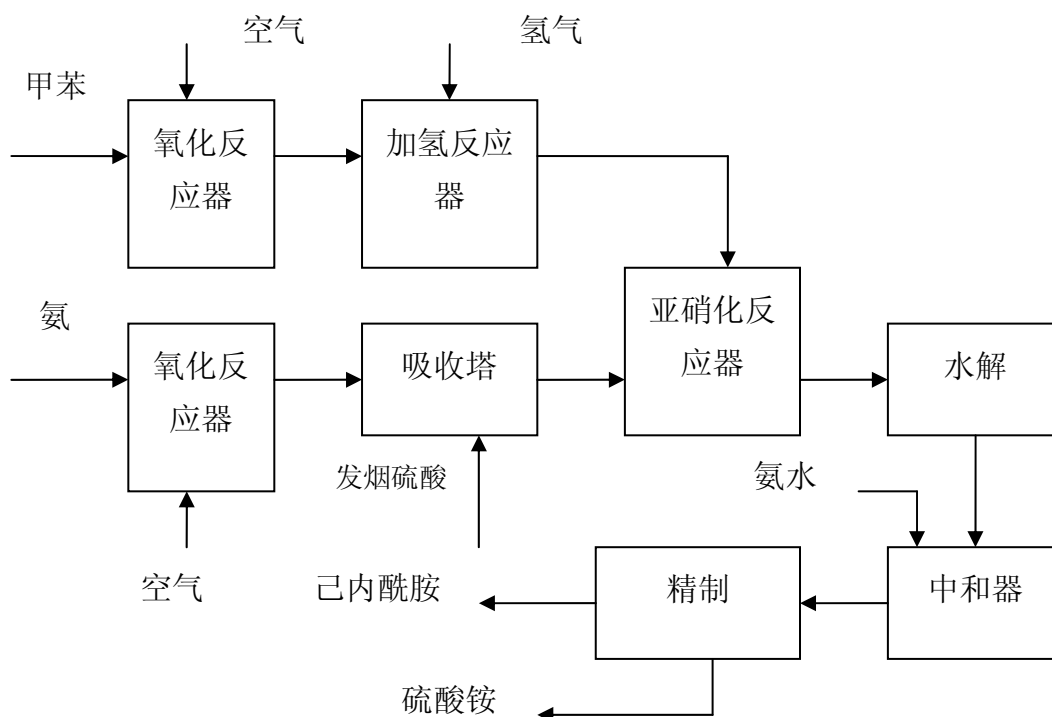
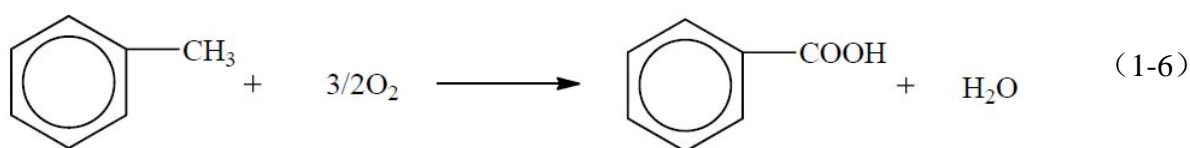


图 1-5 甲苯法工艺流程图

Figure 1-5 Flow chart of toluene method

1.2.4.1 甲苯的氧化

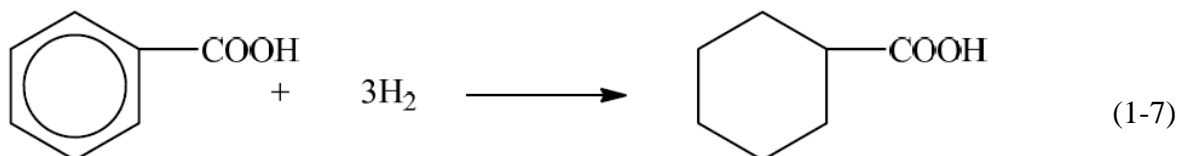
甲苯和空气在水溶性钴盐催化剂存在下，于 165°C 和 $8.8 \times 10^5 \text{ pa}$ 压力下在带搅拌的反应釜中进行氧化反应。其主反应式如下：



氧化反应后尾气中含有甲苯、氮气，还有少量的氧气、一氧化碳、二氧化碳。从塔顶回收甲苯循环使用，塔底粗苯甲酸进入精馏塔精制，以此来得到纯度在99%以上的苯甲酸。

1.2.4.2 苯甲酸加氢

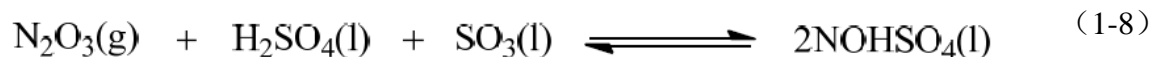
纯苯甲酸在混合器里与加氢催化剂混合后，然后再带搅拌的加氢反应器中，于170℃和 14.7×10^5 pa 压力下进行反应，其主要反应式如下：



得到的六氢苯甲酸还需要通过蒸馏来进行精制，精制后才可进行下一步的亚硝化反应。

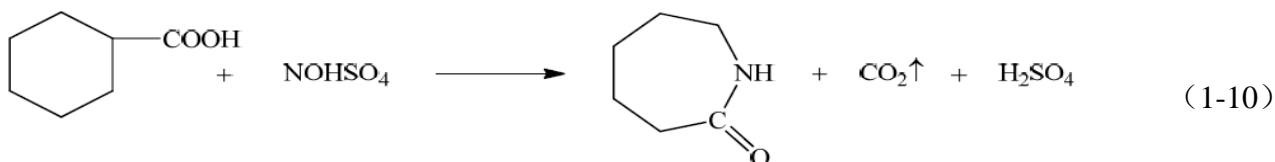
1.2.4.3 亚硝基硫酸的制备

在氧化反应器中进行反应，并在发烟硫酸存在时进入吸收塔。其主要反应式如下：



1.2.4.4 亚硝化反应

该反应是合成己内酰胺的步骤。苯甲酸和发烟硫酸在混合器中充分混合后，进入多段亚硝化反应器，在80℃下进行亚硝化反应，同时需要加入环己烷来调节温度，其主反应式如下：



1.2.4.5 己内酰胺的精制

亚硝化反应产物用水稀释后，送入中和器，结晶分离除去硫酸铵，此时得到的酰胺油，用烧碱进行苛化，除去不溶于甲苯的盐类物质，接着送入甲苯萃取塔。

己内酰胺甲苯溶液进入水萃取塔,得到约 30%的己内酰胺水溶液,甲苯循环使用,己内酰胺水溶液则进行高锰酸钾氧化处理,然后依次进入脱水塔、轻馏分分离塔、己内酰胺精馏塔^[20],最后得到成品己内酰胺。

1.2.5 新型生产工艺

己内酰胺的生产工艺的基本特点是流程长、工序多、设备多、能耗物耗大,围绕降低原料消耗,降低能量消耗,防治环境污染以及提高产品质量这四个目标,进行了新工艺的研究,也取得了一定的效果。

1.2.5.1 氨肟化法工艺

意大利 SNIA 公司开发了氨肟化法,该法是在硅酸钛沸石催化剂存在的情况下,使氨、环己酮和过氧化氢一步生成环己酮肟,再经过重排制得己内酰胺^[21]。该工艺副产物、污染及危害相比于传统工艺少了许多,但在经济适用性上存在一定的缺陷。目前,此工艺的研究目标是降低生产成本和优化工艺设计。

1.2.5.2 丁二烯/甲烷工艺

BASF 公司与 Du Pont 公司联合开发了以丁二烯和甲烷为原料生产己内酰胺新工艺。该工艺的流程:甲烷制得氢氰酸、丁二烯氢氰化、己二氰部分加氢、6-氨基己腈的分离和环化、己内酰胺的精制^[22-25]。该工艺的原料为丁二烯、甲烷和氨,其价格低廉,物耗能耗较低,无副产硫酸铵。但氢氰酸和腈类物质的毒性较大。

1.2.5.3 氨肟化/气相重排工艺

德国 BASF、日本住友等公司纷纷开展了气相贝克曼重排反应的研究。该工艺主要是在流化床反应器中进行的,在固体酸催化剂存在下,环己酮肟、甲醇、氮气通过反应器,其转化率可达到 99%以上,己内酰胺的产率可达到 95%。该工艺将氨肟化和流化床贝克曼重排反应联合起来,避免了硫酸铵的产生,但流化床反应器的投资费用较高。

1.2.5.4 六氢苯甲酸-环己酮肟联产工艺

中石化石家庄化纤有限责任公司利用原有的 SNIA 工艺,将酰胺化反应液中的 SO_3 用来催化开环环己酮肟重排反应,在不增加副产物硫酸铵的情况下,大幅度的增加己内酰胺的产量。在其负荷增加 150%时,环己酮肟的转化率达到 99.78%,己内酰胺的选择性可达到 98.9%,而六氢苯甲酸的损失率则为 0.8%^[26]。

1.3 己内酰胺的精制工艺

己内酰胺中的杂质含量较多,这些杂质会影响最终的己内酰胺质量,而己内酰胺是聚酰胺的单体^[27],己内酰胺中的杂质将影响其聚合的质量。如果己内酰胺中存在苯胺则会导致产品的高锰酸钾值和凝固点降低;环己酮和环己酮肟及苯胺的存在则会使己内酰胺聚合时的相对粘度降低,从而影响纤维的强度。因此,对粗己内酰胺进行精制是十分必要的。工业上己内酰胺精制的工艺有萃取法、加氢法、离子交换树脂法等,一般情况下,为获得高质量产品,可以几种方法组合使用。

1.3.1 溶剂萃取

萃取工序一般是己内酰胺精制工序中的第一步,萃取工艺主要有两种:苯萃取/水反萃取、甲苯萃取/水反萃取。较为常用的是苯萃取/水反萃取工艺。该工艺使用苯为溶剂,在逆流塔中首先萃取反应液中的硫酸铵溶液,得到稀苯-己内酰胺溶液,然后在己内酰胺萃取塔中萃取粗己内酰胺。该方法可以除去 90% 以上的杂质,不过己内酰胺的损失较大。萃取法的能耗物耗较大,影响着整体的投资。现在的研究方向基本是开发新型的萃取剂,节能的萃取塔。

1.3.2 加氢法

己内酰胺中的不饱和物质可以通过加氢后,使之与己内酰胺有较大的性质差异,从而有效的分离得到己内酰胺。中国石科院开发了非晶态镍合金催化剂^[28,29],并为之配套的磁稳定床加氢工艺^[30,31]。相比于以前的 Raney Ni 催化剂,非晶态合金催化剂的加氢效果是它的 3 倍以上,寿命可达 1200h^[32],相比于以前的搅拌釜式加氢工艺,催化剂用量可减少 50% 以上。

1.3.3 离子交换法

离子交换树脂应用广泛,可应用于水处理、食品工程、石油化工、环境保护等^[33]。近年来离子交换法也开始应用于己内酰胺的精制。离子交换是以使用阴阳离子交换树脂来实现的。离子交换树脂的交换容量、平衡性质和动力学行为是影响离子交换过程的 3 个主要因素。进入离子交换柱的己内酰胺水溶液的浓度为 30%~90%,可在离子交换柱后串联加氢装置,以使在离子交换完成后,即可进行加氢精制。

1.4 项目背景及研究内容

1.4.1 项目背景

中石化石家庄化纤有限公司引进意大利 SINA 公司的己内酰胺 50kt/a 的生产线。该工艺生产的粗己内酰胺中杂质含量多而复杂，其精制工艺是所有己内酰胺生产方法中最为复杂的，其过程包括：甲苯萃取、水反萃取、高锰酸钾氧化、三效蒸发、脱水浓缩、预蒸馏（薄膜蒸发）、轻副产物蒸馏、重副产物蒸馏等 16 个工序，后经技术改造后，在 2000 年以釜式加氢工艺替代了高锰酸钾氧化工艺，在 2003 年又以磁稳定床加氢工艺替代了釜式加氢工艺，并成功的将己内酰胺产能从 50kt/a 提高到 65kt/a，但仍然有 12 步工序。流程虽然比以前短了，物耗能耗也少了，但仍然不符合可持续发展战略。

己内酰胺的精制是己内酰胺生产中不可或缺的重要环节，粗己内酰胺中的杂质对己内酰胺后续的加工处理有着严重的影响。精制工序的长短也影响着整体的投资。工序过多，则成本上升，产品竞争力必然下降，且己内酰胺的损失也较多。

为简化流程，降低能耗物耗及减少对环境的破坏，以及提高产品质量，提高产品竞争力。则有必要对甲苯法己内酰胺的精制流程进行研究探索，找出一条较有效的精制流程。

1.4.2 研究内容

本文旨在探索简化甲苯法己内酰胺生产工艺中的精制流程，主要在于粗己内酰胺的纯化，并确定了以溶剂结晶、加氢为主要单元操作的工艺流程。以异丙醚为结晶溶剂时，考察溶解温度、溶剂用量、结晶温度对产品高锰酸钾值（PM）及收率的影响。以甲基叔丁基醚为结晶时，考察溶剂用量、结晶温度、结晶时间、降温速率对高锰酸钾值（PM）及收率的影响。

以非晶态合金为催化剂，并以环己酮加氢为探针反应，考察催化剂加氢性能。再以环己酮加氢所得加氢条件来对己内酰胺体系进行加氢，主要考察温度、压力反应时间及催化剂用量对己内酰胺高锰酸钾值(PM)的影响。

第二章 实验部分

2.1 实验试剂及仪器

2.1.1 实验试剂

实验中所用到的主要试剂见表 2-1。

表 2-1 主要试剂一览表

Table 2-1 List of main reagents

试剂名称	分子式	试剂规格	生产厂家
重铬酸钾	$K_2Cr_2O_7$	分析纯	天津市化学试剂三厂
硝酸钴	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
异丙醚	$C_6H_{14}O$	分析纯	天津市光复精细化工研究所
甲基叔丁基醚	$C_5H_{12}O$	分析纯	天津市光复精细化工研究所
高锰酸钾	$KMnO_4$	分析纯	天津市化学试剂三厂
环己醇	$C_6H_{12}O$	分析纯	天津市光复精细化工研究所
环己酮	$C_6H_{10}O$	分析纯	天津市光复精细化工研究所
氮气	N_2	高纯	六方高科技气体供应站
空气	—	—	六方高科技气体供应站
氢气	H_2	高纯	六方高科技气体供应站

注：实验所用水均为实验室自制的三重蒸馏水

2.1.2 实验仪器及设备

实验所用主要仪器及设备见表 2-2

表 2-2 主要仪器及设备一览表

Table 2-2 List of main instruments and equipment

仪器名称	型号	厂家
分析天平	FA1004	上海精密科学仪器有限公司
电热套	ZNHW- II	河南豫华仪器有限公司
集热式恒温磁力搅拌器	DF-101B	浙江省乐清县乐成电器厂
自动三重纯水蒸馏器	SZ-97	上海亚荣生化仪器厂
循环水式多用真空泵	SHB-111	郑州长城科工贸有限公司
超级恒温水浴	CS501	上海锦屏仪器仪表有限公司
节能型智能恒温槽	DCW-4006	宁波新芝生物科技股份有限公司
气相色谱	SP-2100A	北京北分瑞利分析仪器有限公司
三相异步电动机	IKADD3538	东芝大连有限责任公司
旋转蒸发器	RE-52A	上海振捷实验设备有限公司
精馏塔	—	化工基础实验中心自制
薄膜蒸发器	—	化工基础实验中心自制
高压反应釜	GSH 型强磁力搅拌釜	威海化工器械有限公司
氢气发生器	SPH-300A	北京中惠普
超声清洗器	KQ-200VDE 型	昆山市超声仪器有限公司
箱式电阻炉	SRJX-4-13 型	天津中环实验电炉有限公司
马弗炉	SRJX-Z-13	天津中环实验电炉有限公司
恒温磁力搅拌器	DF-101s	郑州长城工贸

2.2 实验流程及方法

2.2.1 实验流程

实验所用原料为甲苯法合成己内酰胺工艺中的酰胺油，其中大部分为苯/环己烷混合萃取剂，己内酰胺的质量含量约为 25%~30%。为了分离得到己内酰胺，设计了以下实验流程：

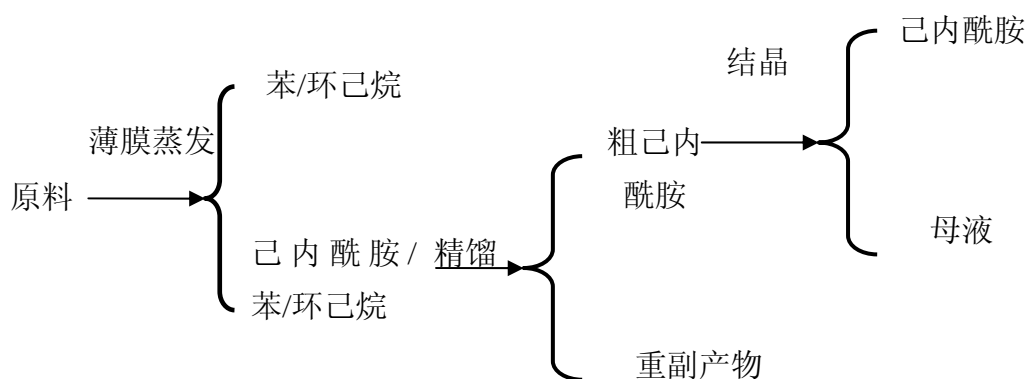


图 2-1 实验流程图

Figure 2-1 experimental flow chart

2.2.2 薄膜蒸发

本实验所用薄膜蒸发器为降膜蒸发器，其原理是：物料在经过分配装置均匀分配于蒸发器各段的加热管内，物料在重力作用和真空诱导及气流作用下，自上而下流动，在流动过程中与加热管进行热交换而蒸发。特点是传热效率高，蒸发速度快，停留时间短，可用于蒸发热敏性大，粘度较大及易起泡沫的溶液。

以循环水泵抽真空，减压蒸发苯/环己烷，以求较短时间内除去大部分溶剂。薄膜蒸发操作参数：加热电流：3 A，流量：7-10L/h，真空度：0.07 MPa，顶部温度：40 ℃，壁温：50—55 ℃。

2.2.3 真空精馏

己内酰胺是热敏性物质，在常压下其沸点为 269-271 ℃，在这个温度下，己内酰胺易发生聚合，在空气暴露的话还易被氧化。因此为了不使己内酰胺发生聚合及氧化，精馏过程必须在尽可能低的温度及少接触空气的情况下快速的进

行。

- (1) 先以循环水泵抽真空，减压精馏除去薄膜蒸发后中少部分的苯/环己烷。精馏塔操作参数：

真空度：550 mmHg 汞柱，回流比 $R=2$ ，塔釜温度：50—60 °C，塔顶温度：28—40 °C。

当塔釜温度明显升高，而塔顶温度开始降低时，可认为苯/环己烷基本已除去。

- (2) 再以旋片泵抽真空，精馏塔操作参数：

真空度：755 mmHg 汞柱，回流比 $R=4—6$ ，塔身保温电压 70 v，塔釜温度：138—140 °C，塔顶温度 111—112 °C。

2.2.4 结晶实验

己内酰胺溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿等多数有机溶剂。在选择结晶溶剂的时候，一般情况下，大极性的物质，以中等极性的溶剂来结晶；小极性的物质，以大极性的溶剂来结晶。这样，晶体易于析出，且选择的溶剂的沸点不宜过高，应该低于待结晶物质的熔点。

以真空精馏得到的粗己内酰胺为原料，以异丙醚及甲基叔丁基醚为结晶溶剂。

- (1) 以异丙醚为结晶溶剂时，以正交试验来考察溶解温度、溶剂用量、结晶温度对己内酰胺高锰酸钾值和收率的影响。具体步骤如下：

- a、称取 10.0g 粗己内酰胺装入锥形瓶，以量筒量取一定量的异丙醚，密封，
- b、开启超声清洗器，设定超声频率。将锥形瓶置于超声清洗器中。
- c、待己内酰胺完全溶解后，将锥形瓶置于智能恒温槽。智能恒温槽的设定以实验要求来设定
- d、1h 后，取出锥形瓶，抽滤回收溶剂及溶质，称取 3.000g 己内酰胺，配置成 3wt% 己内酰胺水溶液，测其高锰酸钾值 (PM)。

- (2) 以甲基叔丁基醚为结晶溶剂时，先单因素考察了溶剂配比、结晶温度、结晶时间、降温速率对己内酰胺高锰酸钾值和收率的影响，为优化结晶条件，设计了正交试验表。具体操作步骤如下：

- a、称取 10.0g 粗己内酰胺装入锥形瓶，以量筒量取一定量的甲基叔丁基醚，密封。
- b、开启超声清洗器，设定超声频率。将锥形瓶置于超声清洗器中。
- c、待己内酰胺完全溶解后，将锥形瓶置于智能恒温槽。智能恒温槽的

设定值以实验要求来设定。

- d、到设定时间后，取出锥形瓶，抽滤回收溶剂及溶质，称取 3.000g 己内酰胺，配置成 3wt% 己内酰胺水溶液，测其高锰酸钾值（PM）。

2.2.5 加氢实验

- (1) 以环己酮加氢反应为探针反应，考察非晶态合金催化剂对羰基的加氢效果。其具体加氢步骤如下：
- a、称取一定量的非晶态合金催化剂，并用乙醇清洗 3 次后，转入高压釜中，加入乙醇/环己酮溶液，密封好高压釜，并检查气路密封性。
- b、以氢气置换空气 4-5 次后，调节压力至设定压力值，升温至设定温度。在反应过程中，察看压力表，并及时补充氢气以保持压力稳定。
- c、反应到设定时间后，冷却至室温，出料，收集部分料液以备分析。
- (2) 以环己酮加氢反应所得的加氢条件为己内酰胺的加氢条件，考察非晶态合金催化剂对己内酰胺的加氢效果，分别考察不同浓度的己内酰胺水溶液加氢效果，计有 80% 己内酰胺水溶液，90% 己内酰胺水溶液及纯己内酰胺加氢。其加氢步骤详见第四章。

2.2.6 产品的分析

2.2.6.1 己内酰胺的高锰酸钾值（PM）

己内酰胺的产品指标较多，本论文中主要以己内酰胺的高锰酸钾值(PM)为主要考察指标。

高锰酸钾值定义为一定量的0.002 M高锰酸钾水溶液和3%（W/V）己内酰胺水溶液充分混合之后达到与标准参比溶液颜色一致的时间（s）。

高锰酸钾溶液的配制：称0.0790 g高锰酸钾放入烧杯中溶解，转入250 ml棕色容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，至于暗处保存。

参比溶液的配制：称3.000 g六水硝酸钴，0.0120 g重铬酸钾放入烧杯中溶解，转入1000 ml容量瓶中，稀释至刻度。

PM 值的测定：称 3.00 g 己内酰胺于 100 ml 比色管中，加水溶解并稀释至刻度，把参比液放入第二个比色管中，然后把两根比色管放入恒温 20.0℃ 水浴中恒温 15 分钟。取 1ml 0.002 M 高锰酸钾溶液加入样品管中，充分摇匀，放回水浴中，按下秒表计时，当颜色与参比液一致时，停止计时，记录时间。

2.2.6.2 环己酮的转化率

以气相色谱法来分析环己酮的转化率。色谱条件如表 2-3 所示。

表 2-3 色谱条件

Table 2-3 Chromatographic conditions

色谱柱型号	HJ-WAX 50 m*320 μ m*0.5 μ m
检测器	FID
检测器温度	250°C
柱温	80°C 保持 2min, 8°C/min 到 210°C, 保持 5min
进样口温度	250°C
载气: 氮气	30 ml/min
氢气	30 ml/min
空气	300 ml/min

配置一定质量比的环己酮、乙醇及环己醇溶液, 以上述色谱条件测量, 并计算相对质量校正因子, 如表 2-4 所示。

表 2-4 相对质量校正因子

Table 2-4 Relative weight correct factor

乙醇	环己酮	环己醇
1	0.7614	0.9356

转化率的表达式: $\text{转化率} = \frac{\text{已反应的环己酮质量}}{\text{环己酮总质量}}$

第三章 己内酰胺的结晶研究

结晶是固体物质以晶体状态从蒸汽、溶液或熔融物中析出的过程。结晶过程能从杂质较多的溶液中形成纯净的晶体，以达到纯化的目的。相对于其他的化工分离操作，结晶过程的特点在于能分离出高纯物质，适用于难分离的物系（同分异构体混合物、热敏物质等），可在较低温度下进行，能耗较低，利于环境，但是结晶是一个复杂的过程，过程变量较多，容易受操作条件影响，因此结晶过程具有不确定性^[34]。在化工行业中，较为常见的是溶液结晶过程。溶液结晶在物质分离提纯过程中有着重要的作用。在工业发展的同时，高效低耗的结晶技术在石油、生物技术及环境保护等领域的应用也越来越广泛。

3.1 异丙醚为结晶溶剂

异丙醚，分子式 $C_6H_{12}O$ ，沸点 $68.5^{\circ}C$ ，是无色，流动性和具有中等挥发性的易燃液体。异丙醚为重要的工业溶剂，且由于其沸点高于乙醚和丙醚，在某些时候用异丙醚做为溶剂是十分有利的。己内酰胺的极性较大，异丙醚的极性中等。异丙醚的沸点较接近己内酰胺。

3.1.1 正交试验

在工业生产和科学研究中，所需要考察的因素往往比较多，如果进行全面的考察的话，那么试验的次数是十分惊人的，所耗的时间是相当长的。如果用正交设计来安排试验，那么试验次数将大大降低，而且统计分析试验结果也将变得简单。

己内酰胺为热敏性物质，在空气中易被氧化，在结晶的时候不宜选择较高的温度。因此在以异丙醚为结晶溶剂的时候，以己内酰胺的 **PM** 值及收率为实验指标，选择了 $L_9(3^4)$ 正交表，如表 3-1 所示，考察了溶解温度、溶剂用量及结晶温度对己内酰胺 **PM** 值及收率的影响。本实验所用粗己内酰胺的 **PM** 值为 10s。因素水平如表 3-2 所示。

表 3-1 正交表 $L_9 (3^4)$ Table 3-1 Orthogonal table $L_9 (3^4)$

实验号	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	2	3	2
5	2	3	1	1
6	2	1	2	3
7	3	3	2	3
8	3	1	3	1
9	3	2	1	2

表 3-2 正交试验因素水平表

Table 3-2 Orthogonal factor level table

水平	因素		
	溶解温度/°C	溶剂用量/(ml/10g)	结晶温度/°C
1	50	50	0
2	55	55	10
3	60	60	20

实验结果如表 3-3，表 3-4 所示，并对结果加以极差分析。

表 3-3 正交试验结果 (PM)

Table 3-3 Orthogonal experimental results (PM)

列号	(1)溶解温度 /°C	(2)溶剂用量/ (ml/10g)	(3)结晶温度 /°C	(4)	PM 值/s
1	50	50	0	1	80
2	50	55	10	2	100
3	50	60	20	3	230
4	55	55	20	2	360
5	55	60	0	1	200
6	55	50	10	3	18
7	60	60	10	3	60
8	60	50	20	1	150
9	60	55	0	2	20
I _j	410	248	300	430	
II _j	578	480	178	480	
III _j	230	490	740	308	
k _j	3	3	3	3	
I _j /k _j	136.7	82.7	100.0	143.3	
II _j /k _j	192.7	160.0	59.3	160.00	
III _j /k _j	76.7	163.3	246.7	102.7	
D _j	116.0	80.7	187.3	57.3	

以正交试验表所得结果, 做 PM 值随各因素不同水平的趋势图, 如图 3-1(a)、图 3-1(b)、图 3-1(c)所示。

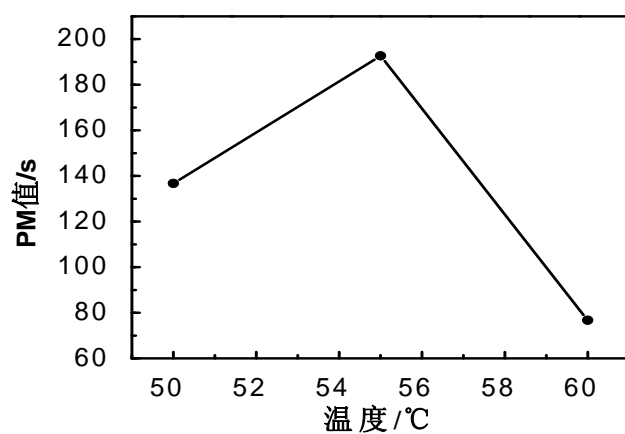


图 3-1 (a) 溶解温度对 PM 值的影响

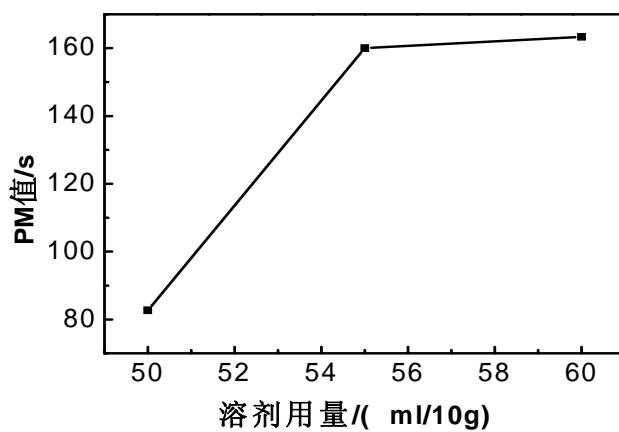


图 3-1 (b) 溶剂用量对 PM 值的影响

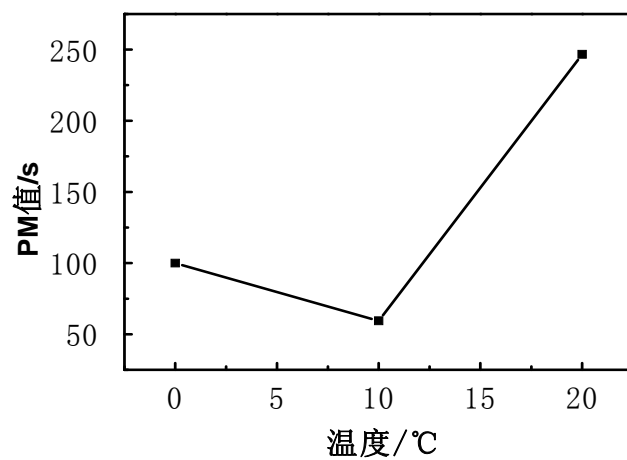


图 3-1 (c) 结晶温度对 PM 值的影响

Figure 3-1 changes of PM with factors

从正交试验的极差分析可以看出,影响结晶产品 **PM** 的因素的主次顺序依次为:结晶温度 **C**→溶解温度 **A**→溶剂用量 **B**。最佳的操作条件为 **C3A2B3**,即结晶温度为 20℃,溶解温度为 55℃,溶剂用量为 60ml/10g 粗己内酰胺。

由图 3-1 (a) 可见,随溶解温度的升高产品的 **PM** 值先增大后减小,这是因为在 50℃时己内酰胺和杂质的溶解度都较小,在溶解的过程中经过了很长时间之后还有少量不溶性杂质没有溶解,影响溶液的稳定性,并吸附在结晶产品之中,影响了结晶产品的 **PM** 值。而在 60℃时,较高的温度让异丙醚沿壁爬,让部分溶质留在壁面上,抽滤后,洗涤效果不好。且在较高的温度下,己内酰胺可能发生变化而影响产品的质量,所以确定最佳的溶解温度为 55℃。

由图 3-1 (b) 可见,结晶产品的 **PM** 值随溶剂用量的增大而增大,这是因为随着溶剂用量的增大己内酰胺和杂质溶解更加完全。己内酰胺中的杂质在溶剂的溶解量随着溶剂用量的增多而增多,在一定温度下,杂质不易达到溶解平衡,所以析出的杂质质量少了。

由图 3-1 (c) 当结晶温度从 0℃上升到 20℃时,产品的 **PM** 值先减小后又上升,20℃时结晶效果最好,因为在 10℃时结晶的产品的纯度相对较低,可能是由于杂质在 10℃时析出的最多,而在 20℃杂质析出的最少。

表 3-4 正交试验结果 (收率)

Table 3-4 Orthogonal experimental results

列号	溶解温度/℃	溶剂用量/ (ml/10g)	结晶温度/℃	收率
1	50	50	0	0.816
2	50	55	10	0.782
3	50	60	20	0.663
4	55	55	20	0.765
5	55	60	0	0.795
6	55	50	10	0.870
7	60	60	10	0.801
8	60	50	20	0.781
9	60	55	0	0.825
I _j	2.262	2.4670	2.4362	
II _j	2.430	2.373	2.4528	
III _j	2.407	2.2581	2.2091	
k _j	3	3	3	
I _j /k _j	0.754	0.822	0.812	
II _j /k _j	0.810	0.791	0.818	
III _j /k _j	0.802	0.753	0.736	
D _j	0.056	0.069	0.082	

根据正交试验所得结果, 做收率随各因素不同水平的趋势图, 如图 3-2 (a)、图 3-2 (b), 图 3-2 (c) 所示。

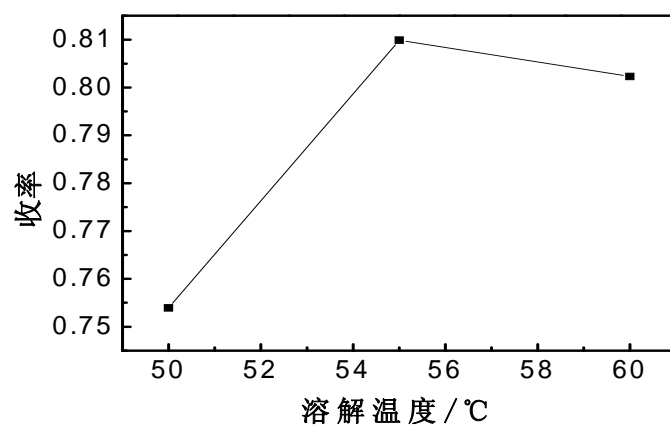


图 3-2 (a) 溶解温度对收率的影响

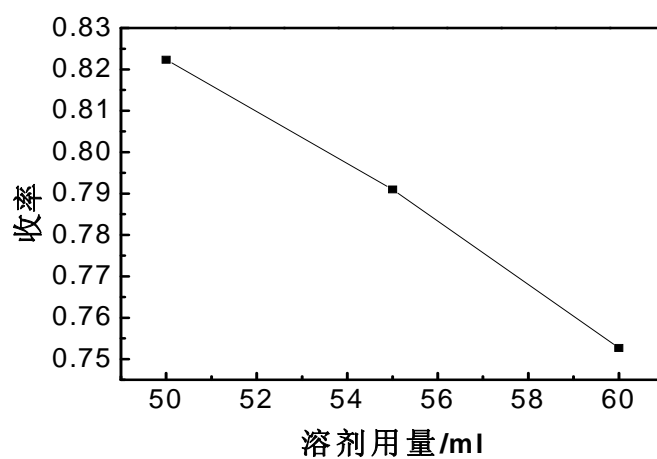


图 3-2 (b) 溶剂用量对收率的影响

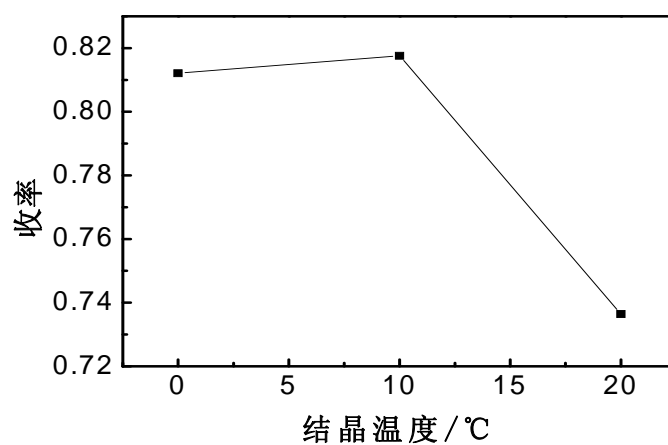


图 3-2 (c) 结晶温度对收率的影响

Table 3-2 changes of yield with factors

根据正交试验极差分析,并参考趋势图,可以看出影响结晶收率的因素主次顺序依次为结晶温度→溶剂用量→溶解温度,最佳操作条件为 10℃的结晶温度,50ml 的溶剂用量及 55℃的溶解温度。

由图 3-2 (a) 可见,随着溶解温度的升高,结晶收率先增加后减小。在 50℃的时候,溶解不完全。在 60℃的时候,己内酰胺为热敏性物质,较高温度会对己内酰胺产生影响。

由图 3-2 (b) 可见,随着溶剂用量的增加,结晶收率随之降低。在一定温度下,溶剂的增加会导致饱和度的减小,那么固体析出的量将会减少。

由图 3-2 (c) 可见,较低的结晶温度利于结晶收率的提高,在 0-10℃的时候,结晶收率变化不大,而在 20℃的时候,收率变化剧烈,说明在 20℃的时候,溶液的过饱和度很小。

综合考虑各因素对 PM 和收率的影响,并以 PM 为优先考虑,所以以异丙醚为结晶溶剂时,结晶条件为溶解温度 55℃,溶剂用量 60ml 异丙醚/10g 己内酰胺,20℃的结晶温度。

3.1.2 重结晶实验

由正交试验可知,一次结晶后,PM 值只是由 10s 最高提升到 360s,不能满足要求,所以以正交试验所得的操作条件为结晶条件,采用多次结晶的方法来提纯己内酰胺。结果列于表 3-3。从表中我们可以看到多次重结晶对己内酰胺的 PM 值的提高由较显著的作用。每次重结晶己内酰胺的收率约为 75%左右,但是四次结晶后,其总收率为 32%,损失较多。

表 3-5 多次结晶结果

Table 3-5 Results of several crystalline

结晶次数	一次结晶	二次结晶	三次结晶	四次结晶
PM 值/s	360	1200	5400	18000

3.1.3 结晶母液的处理

异丙醚常压沸点为 68.5℃,用旋转蒸发可以快速大量的回收异丙醚,同时将母液中的己内酰胺也回收,并用回收的异丙醚将这些己内酰胺重结晶 2 次后,PM 值能达到 3000s。

3.2 甲基叔丁基醚为结晶溶剂

甲基叔丁基醚 (MTBE), 分子式 $C_5H_{10}O$, 沸点 55.3°C , 是一种无色、透明、高辛烷值、具有醚样气味的液体。甲基叔丁基醚的沸点比己内酰胺低了 15°C , 比异丙醚低了 13°C , 其极性较异丙醚低。这样利于溶剂回收及晶体析出。

在以异丙醚为结晶溶剂时, 虽然在多次结晶后, 己内酰胺的 PM 值有较大的提高, 但是重结晶次数的增加也将使得产品收率降低, 操作成本升高, 因此从整体上来说, 结晶结果不是很理想, 所以选择了甲基叔丁基醚为结晶溶剂。先考察了单因素 (溶剂用量、结晶时间、结晶温度、降温速率) 对己内酰胺的 PM 值及收率的影响。单因素实验所用的己内酰胺初始 PM 值为 80s。再以单因素实验为参考, 以正交试验来优化实验条件。

3.2.1 溶剂用量的影响

溶液结晶的时候, 溶剂用量的多少将会影响溶液的过饱和度的大小及溶液的稳定性。因此甲基叔丁基醚的用量对己内酰胺的 PM 值和收率有着较大的影响。如表 3-6 所示的结晶条件及实验结果。

表 3-6 溶剂用量对 PM 和收率的影响

Table 3-6 Effect of solvent volume on PM and yeild

编号	溶质 /g	溶剂 /ml	结晶温度 / $^{\circ}\text{C}$	结晶时间 /min	降温速率/ $(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	PM 值 /s	收率
1	10	45	15	60	0.1	5734	0.678
2	10	50	15	60	0.1	8616	0.507
3	10	55	15	60	0.1	11269	0.618
4	10	60	15	60	0.1	13726	0.468

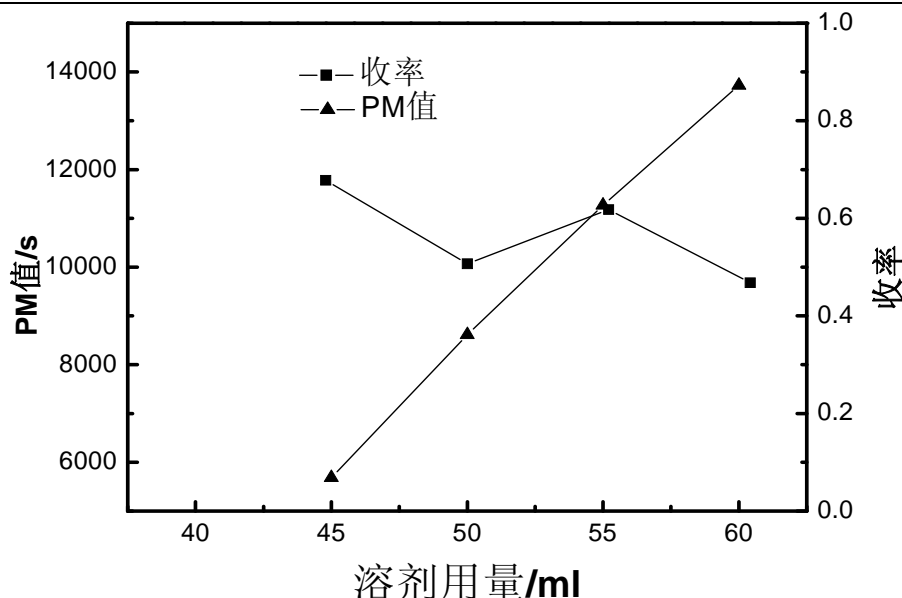


图 3-3 溶剂用量对 PM 值及收率的影响

Figure 3-3 Effect of solvent volume on PM and yield

在图 3-3 中我们可以看到随着溶剂用量的增加，PM 值有较大的提高，说明溶剂用量对 PM 值的影响比较大。结晶的时候，溶液中的杂质和溶质的溶解度有所不同而得以分离。结晶溶剂的增加，使得杂质在溶剂的溶解度大大的增加，而己内酰胺的溶解度变化较杂质小。因此溶剂的增加会利于纯化己内酰胺，减少己内酰胺晶体中的杂质，让己内酰胺的 PM 值得以提高。

任何固体物质与其溶液相接触的时候，如果溶液尚未饱和，则固体溶解。溶剂用量的增加，使得溶液不饱和的程度增加。己内酰胺的收率在整体上是随着溶剂用量的增加而减小的，但是幅度不是太大。这是由于溶剂用量的增加使得己内酰胺溶液的不饱和程度增加，但是溶剂用量的变化不是太大，因此收率的变化幅度不大。

3.2.2 结晶时间的影响

晶体在设定温度的停留时间长短将会影响晶体的粒度大小以及杂质吸附的程度。因此结晶时间的长短可能影响着回收率及己内酰胺的 PM 值。如表 3-7 所示的结晶条件及实验结果。

表 3-7 结晶时间对 PM 和收率的影响

Table 3-7 Effect of crystallization time on PM and yeild

编号	溶质 /g	溶剂 /ml	结晶温度 /℃	结晶时间 /min	降温速率/ (℃/min)	PM 值 /s	收率
1	10	40	15	30	0.1	9196	0.727
2	10	40	15	45	0.1	10119	0.741
3	10	40	15	60	0.1	12519	0.766
4	10	40	15	75	0.1	15169	0.789

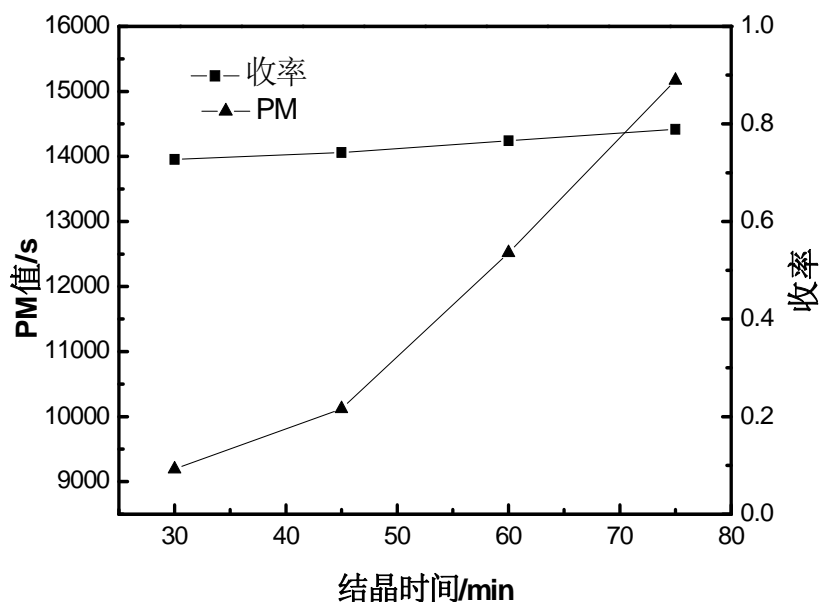


图 3-4 结晶时间对 PM 值及收率的影响

Figure 3-4 Effect of crystallization time on PM and yield

在图 3-4 中我们可以看到随着结晶时间的延长,PM 值也在增加。而且在 45min 至 75min 的时间段内,PM 值的变化幅度较大。这是因为结晶时间越长,溶液中的溶质在晶体上的生长时间越长,晶体粒度越大,纯度越高,反之粒度越小,纯度越低。在 30min 和 45min 的结晶时间里,析出的己内酰胺是晶莹细小的晶体,随着时间的延长,在 60min 及 75min 的时候,析出的己内酰胺颗粒较大。

在结晶过程中,晶体的析出是以溶液的浓度差为推动力的,即以溶液的过饱和度和为推动力。随着停留时间的延长,己内酰胺的收率在整体上增大,但是变化的幅度不大,因为停留时间的延长,导致溶液的过饱和度减小,即晶体析出的动力减小了。

3.2.3 结晶温度的影响

在结晶过程中，尤其是在冷却溶液结晶的时候，温度对溶质在溶剂中的溶解度一般情况下有着比较大的影响，因此在结晶过程中，温度是一个必须要考虑的因素。如表 3-8 所示的结晶条件及实验结果。

表 3-8 结晶温度对 PM 和收率的影响

Table 3-8 Effect of crystallization temperature on PM and yield

编号	溶质 /g	溶剂 /ml	结晶温度 /°C	结晶时间 /min	降温速率/ (°C /min)	PM 值 /s	收率
1	10	40	0	60	0.1	11979	0.671
2	10	40	5	60	0.1	16468	0.731
3	10	40	10	60	0.1	15289	0.806
4	10	40	15	60	0.1	9219	0.862

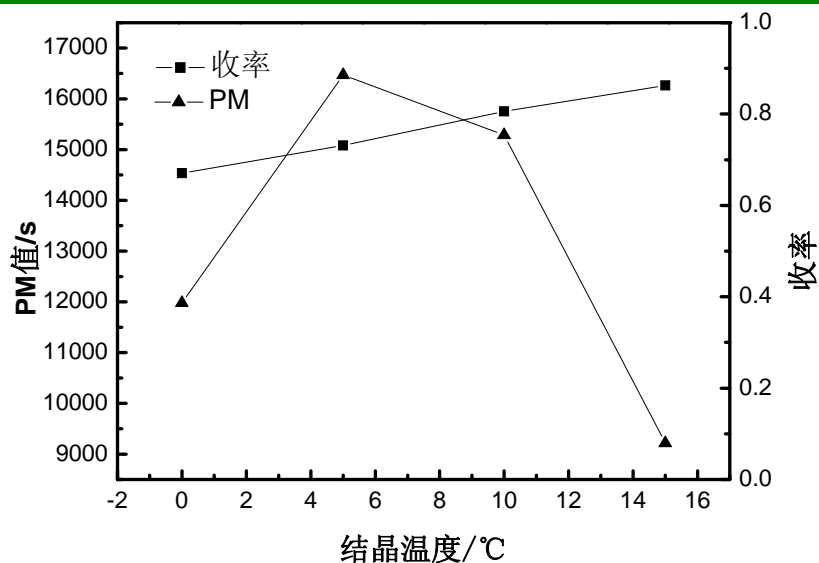


图 3-5 结晶温度对 PM 值及收率的影响

Figure 3-5 Effect of crystallization temperature on PM and yield

在图 3-5 中我们可以看到 PM 值整体上是随着结晶温度的增大而先增大后减小，在 5°C 的时候 PM 最大。在 0-5°C 的区间内变化较为剧烈，这是因为随着温度降到 5°C 以下，溶液中杂质的过饱和度变大，含不饱和键的杂质析出比较多，导致 PM 值下降。在 5-10°C 的区间内，PM 值的变化幅度不大，说明杂质在这一温度范围内的过饱和度较小。在 10-15°C 的区间内，PM 值下降幅度比较大，这是因为在大于 10°C 的情况下，析出的己内酰胺相比于小于 10°C 的情况少，即己内酰胺的纯度较低，而随着温度的降低，己内酰胺的纯度同比下有了增加，纯度

升高，但是杂质随温度的变化不明显。

在溶液结晶的时候，一般情况下，固体在溶液中的溶解度随着温度的降低而降低，即溶液的过饱和度变大了，结晶的推动力增大了。因此己内酰胺的收率整体上随着温度的降低而变大。

3.2.4 降温速率的影响

降温速率会影响着溶液的稳定性，也将影响着晶体析出情况，过快的降温速率会使溶液稳定性变化剧烈，过慢的降温速率会使时间过长。如表 3-9 所示的结晶条件及实验结果。

表 3-9 降温速率对 PM 和收率的影响

Table 3-9 Effect of cooling rate on PM and yeild

编号	溶质 /g	溶剂 /ml	结晶温度 /°C	结晶时间 /min	降温速率/(°C /min)	PM 值 /s	收率
1	10	40	15	60	0.125	11451	0.734
2	10	40	15	60	0.25	4415	0.747
3	10	40	15	60	0.5	2648	0.697
4	10	40	15	60	0.625	600	0.768

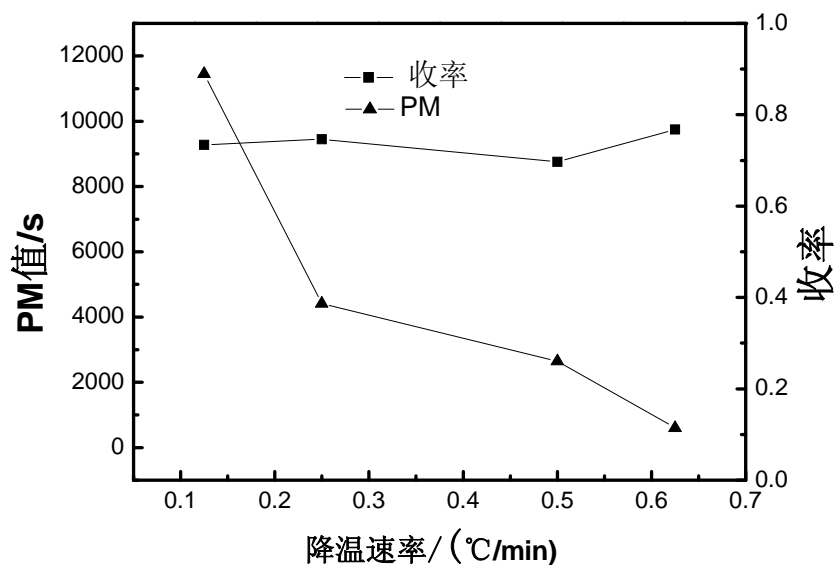


图 3-6 降温速率对 PM 值及收率的影响

Figure 3-6 Effect of cooling rate on PM and yield

在图 3-6 中我们可以看到 PM 值随着降温速率的增大而下降，在 0.125°C/min

到 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率区间, PM 值的变化率相当大, 而 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率区间, PM 值的变化幅度较小。这是因为溶质在溶液中结晶出来, 要经历成核过程和晶体生长过程。这两个过程都要以过饱和度为推动力, 因此过饱和度的大小将影响着成核和晶体生长过程的快慢。而降温速率则直接影响着溶液的过饱和度和稳定性。降温速率快则过饱和度变化剧烈, 能加快晶体的成核和生长, 但是过快的降温速率使得杂质被吸附在晶体上或者被裹带进晶体里, 这样杂质不容易除去, 从而影响了晶体的质量。较低的降温速率会利于晶体的成长, 但是时间会比较长。因此一个合适的降温速率才是最重要的。

从总体上来说, 晶体析出量与一定温度下溶质在溶剂中的溶解度有关。较高的降温速率使得溶液的过饱和度迅速变小, 使得前期晶体析出较快, 后期推动力变小, 则析出较慢。较快的降温速率会裹带杂质, 这样使得降温速率快的晶体析出量会略多于降温速率慢的。但是从整体上来说, 收率的变化不是太大。

3.2.5 正交试验

以单因素实验结果为参考, 我们可以看到较大的溶剂用量、 5°C 左右的结晶温度、较长的结晶时间以及较慢的降温速率会利于结晶产品的高锰酸钾值。为了优化实验条件, 并找出较好的结晶条件, 设计了 4 因素 3 水平的正交试验表 $L_9(3^4)$, 选取了溶剂用量、结晶温度、结晶时间及降温速率 4 个因素, 因素水平表如表 3-10 所示。正交试验所用的己内酰胺初始 PM 值为 120s。

表 3-10 正交试验因素水平表
Table 3-10 Orthogonal factor level table

水平	因素			
	溶剂用量/ (ml/10g)	结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$	结晶时间 /min	降温速率/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
1	55	0	40	0.2
2	65	5	60	0.4
3	75	10	80	0.6

正交试验结果如表 3-11, 表 3-12 所示, 并加以极差分析。

表 3-11 正交试验结果 (PM 值)

Table 3-11 Orthogonal experimental results (PM)

列号	溶剂用量/ (ml/10g)	结晶温度/°C	结晶时间 /min	降温速率/ (°C/min)	PM 值/s
1	55	0	40	0.2	3572
2	55	5	60	0.4	7860
3	55	10	80	0.6	2875
4	65	0	60	0.6	1894
5	65	5	80	0.2	15347
6	65	10	40	0.4	10116
7	75	0	80	0.4	11372
8	75	5	40	0.6	10364
9	75	10	60	0.2	14657
I _j	14307	16838	24052	33576	
II _j	20116	33571	24411	29348	
III _j	31852	27648	29594	15133	
k _j	3	3	3	3	
I _j /k _j	4769	5612	8017	11192	
II _j /k _j	6705	11190	8137	9782	
III _j /k _j	10617	9216	9864	5044	
D _j	5848	5578	1847	6148	

PM 值随各因素的变化趋势如图 3-7 (a), 3-7 (b), 3-7 (c), 3-7 (d) 所示。

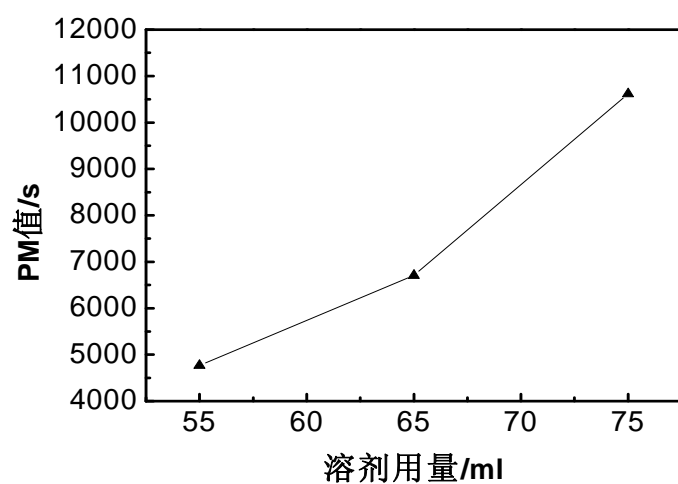


图 3-7 (a) 溶剂用量的影响

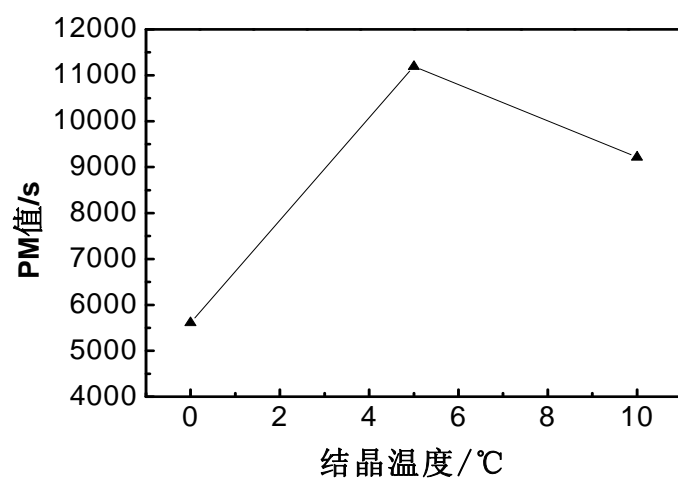


图 3-7 (b) 结晶温度的影响

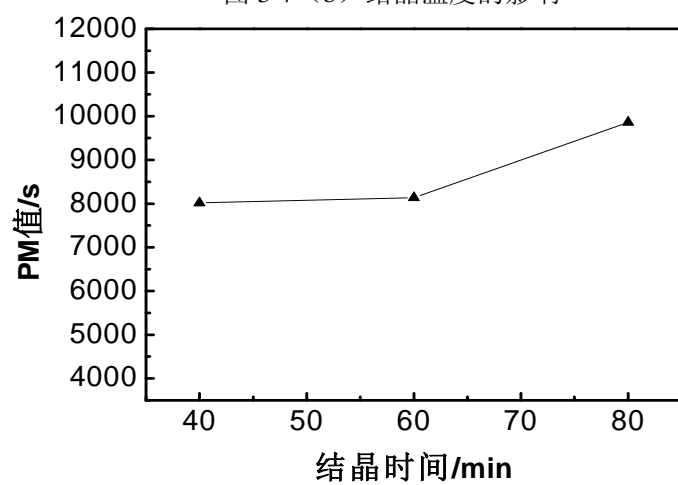


图 3-7 (c) 结晶时间的影响

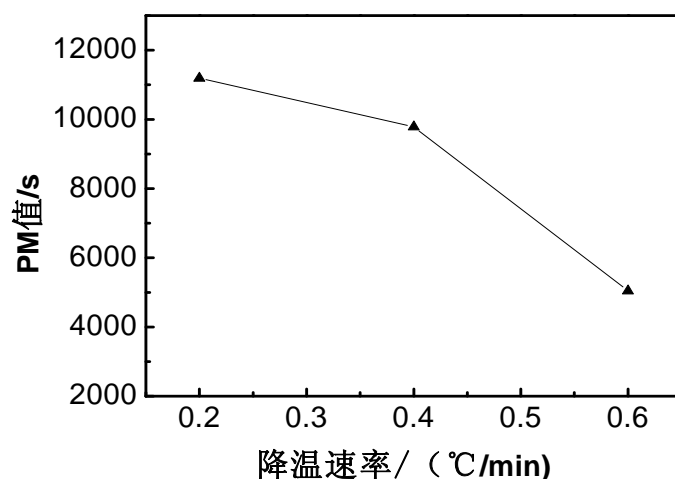


图 3-7 (d) 降温速率的影响

Figure 3-7 Changes of PM with factors

从正交试验的极差分析可以看出，影响结晶产品 PM 值的因素主次顺序依次为降温速率→溶剂用量→结晶温度→结晶时间。最佳操作条件为 0.2°C/min 的降温速率，75ml 的溶剂用量，5°C 的结晶温度，80min 的结晶时间。

在图 3-7 (a) ~图 3-7 (d) 中我们可以看到 PM 值随着溶剂用量的增加而增加；随结晶温度的变化为先增加后减小，在 5°C 时 PM 值最大；随着结晶时间的延长而增大，但变化幅度不大；随着降温速率的变化为先增大后减小，在降温速率为 0.2°C/min 的时候最大。

相比于单因素实验，各因素对 PM 值的影响在总体上是一致的。75ml 的溶剂用量更利于己内酰胺的 PM 值的提高；更长的结晶时间应该会利于产品的质量的提高，但是过长的停留时间将会结晶的周期延长，影响效率；5°C 的结晶温度，可能不是最好的，但是比较适合，因为达到 5°C 所消耗的能量相比于更低的温度要求低了许多；降温速率较慢为好，但是过慢的降温速率将影响产品的产出效益。

3-12 正交试验结果 (收率)

Table 3-12 Orthogonal experimental results (yeild)

列号	溶剂用量/ (ml/10g)	结晶温度/°C	结晶时间 /min	降温速率/ (°C/min)	收率
1	55	0	40	0.2	0.769
2	55	5	60	0.4	0.754
3	55	10	80	0.6	0.677
4	65	0	60	0.6	0.764
5	65	5	80	0.2	0.721
6	65	10	40	0.4	0.656
7	75	0	80	0.4	0.747
8	75	5	40	0.6	0.670
9	75	10	60	0.2	0.636
I _j	2.199	2.279	2.060	2.125	
II _j	2.141	2.144	2.153	2.157	
III _j	2.053	1.969	2.144	2.111	
k _j	3	3	3	3	
I _j /k _j	0.733	0.760	0.687	0.708	
II _j /k _j	0.714	0.715	0.718	0.719	
III _j /k _j	0.684	0.656	0.715	0.704	
D _j	0.049	0.104	0.031	0.015	

产品收率随各因素的变化趋势如图 3-8 (a), 3-8 (b), 3-8 (c), 3-8 (d) 所示。

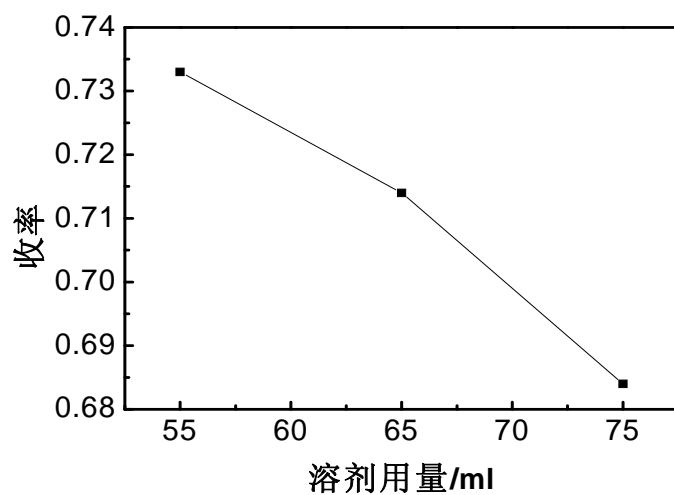


图 3-8 (a) 溶剂用量的影响

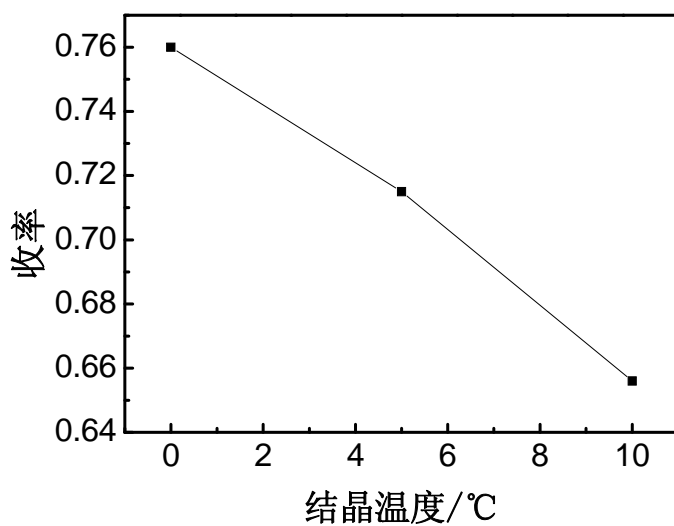


图 3-8 (b) 结晶温度的影响

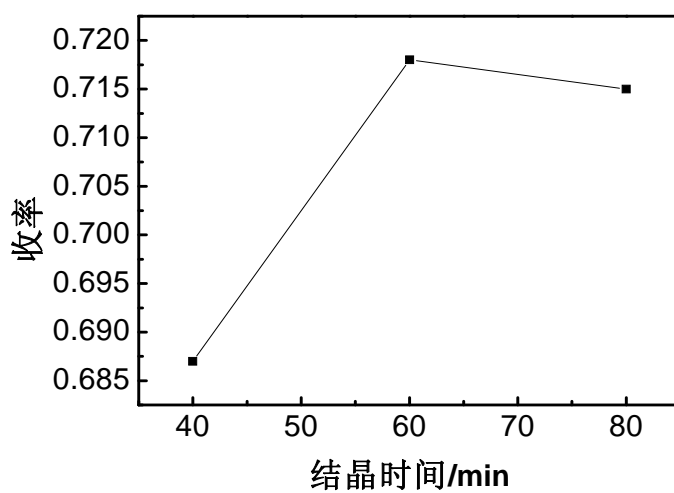


图 3-8 (c) 结晶时间的影响

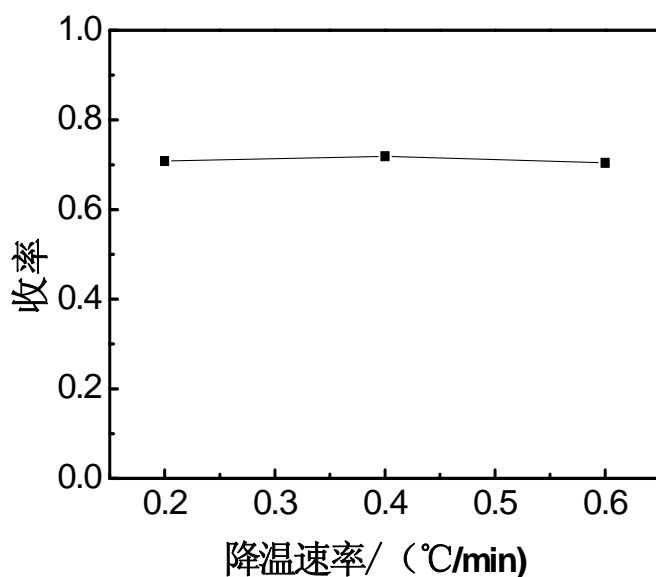


图 3-8 (d) 降温速率的影响

Figure 3-8 Changes of yield with factors

从正交试验的极差分析可以看出,影响产品收率的因素主次顺序依次为结晶温度→溶剂用量→结晶时间→降温速率。最佳操作条件为 0℃的结晶温度,55ml 的溶剂用量,80min 的结晶时间,0.4℃/min 的降温速率。

据图 3-8 (a) -图 3-8 (d) 可以看出,收率随着溶剂用量的增加而减小,这符合了固液平衡原料;随着结晶温度的降低而增加,温度的降低使得达到饱和的溶质的质量也少了,析出则多了;随着结晶时间的延长而增加,时间长了,晶体析出多了,但幅度不是太大;随着降温速率的变化为先增大后减小,但是从整体上看,变化范围很小,几乎可以认为降温速率对收率的影响为零。

综合考虑到 PM 值和收率的同时要求,并以 PM 值为优先考虑,应该选择的操作条件为 0.2℃/min 的降温速率,80min 的结晶时间,5℃的结晶温度,75ml 的溶剂用量。

3.2.6 重结晶实验

由以上分析的结果可知,虽然以甲基叔丁基醚为结晶溶剂单次结晶效果比异丙醚好,但是还是没有达到工业己内酰胺要求的优级品(18000s)的要求。所以以正交试验所得的结晶条件,对己内酰胺进行重结晶实验,在经过二次结晶后,己内酰胺的 PM 值达到 18000s,其总收率为 56%。

表 3-13 多次结晶结果

Table 3-13 Results of several crystalline

结晶次数	一次结晶	二次结晶
PM 值/s	12650	18000

3.2.7 结晶母液的处理

甲基叔丁基醚的常压沸点为 55.3°C ，以旋转蒸发来回收部分溶剂及其中的溶质，并以回收的甲基叔丁基醚为结晶溶剂来处理母液中的己内酰胺。一次结晶后其 PM 值为 3811s，溶剂回收后，杂质基本都留在了回收的溶质中，但是由于这时候的杂质已经经过了浓缩，所以结晶后的产品的 PM 值会偏小。

3.3 小结

- (1) 异丙醚结晶过程，影响产品质量的因素主次顺序依次为溶解温度→溶剂用量→结晶温度，得到的较好结晶条件为：溶解温度为 55°C ，溶剂用量为 60ml 异丙醚/10g 粗己内酰胺，结晶温度为 20°C 。多次结晶可以比较明显的提高己内酰胺的高锰酸钾值(PM)，产品收率在 4 次结晶后能达到 32%。
- (2) 甲基叔丁基醚结晶过程，影响产品质量的因素主次顺序依次为降温速率→溶剂用量→结晶温度→结晶时间，得到的较好的结晶条件为：降温速率为 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溶剂用量为 75ml/10g 粗己内酰胺， 5°C 的结晶温度，80min 的结晶时间。2 次结晶后己内酰胺的高锰酸钾值能达到 18000s，收率能达到 56%。

第四章 环己酮与己内酰胺催化加氢研究

己内酰胺加氢精制是生产己内酰胺的重要步骤。在己内酰胺的转位重排中，除了生成己内酰胺以外，还会产生一些不饱和副产物。这些不饱和副产物与己内酰胺的性质相似，难以通过萃取和蒸馏来除去，且这些副产物会影响己内酰胺的后续处理，所以让这些副产物通过加氢变成饱和物质以与己内酰胺性质相区别开，从而除去这些不饱和副产物。

非晶态合金没有三维空间原子排列的周期性，易于形成具有某些特点的催化活性中心^[35]。非晶态合金的可调变性使得人们能够通过改变组成有效的控制其电子性质，从而来制备合适的催化活性中心。非晶态合金催化剂具有非常优越的低温加氢性能，对不同官能团的加氢活性均高于国产和进口的 Raney Ni 催化剂。

4.1 环己酮加氢

环己酮为羰基碳原子包括在六元环内的饱和环酮，无色透明液体，带有泥土气息，含有痕量的酚时，则带有薄荷味，是一种重要的用于有机合成的原料，是制造己内酰胺和己二酸的主要中间体。在有催化剂的情况下，环己酮能够加氢生成环己醇。环己酮具有典型的羰基不饱和键，相比于碳碳双键，羰基不饱和键不容易被还原，因此以环己酮为模型物质，用于考察非晶态合金催化剂对羰基的加氢效果。对环己酮加氢结果进行分析，并以之为参考，选择己内酰胺加氢反应条件。

在加氢反应中，影响反应结果的因素比较多，现以正交试验的方式考察非晶态合金催化剂对环己酮的加氢，主要考察了温度、压力、催化剂用量及反应时间的影响，以环己酮的转化率为考察目标。选择了 $L_9(3^4)$ 的正交试验表，因素水平如表 4-1 所示。

表 4-1 正交试验因素水平表

Table 4-1 Orthogonal factor level table

因素 水平	温度 /°C	压力 /MPa	催化剂用量/ (g/200ml)	反应时间 /h
1	90	0.8	3	0.5
2	100	1.0	4	1
3	110	1.2	5	1.5

按正交试验表安排了 9 组实验, 实验结果如表 4-2 所示, 由反应后产物的气相色谱分析如图 4-1 所示, 可以看出反应过程中, 环己酮加氢生成了环己醇, 且没有其他副反应。因此以环己酮转化率为正交试验考察指标, 用极差分析方式来分析实验结果, 从而来选择较好的加氢条件。

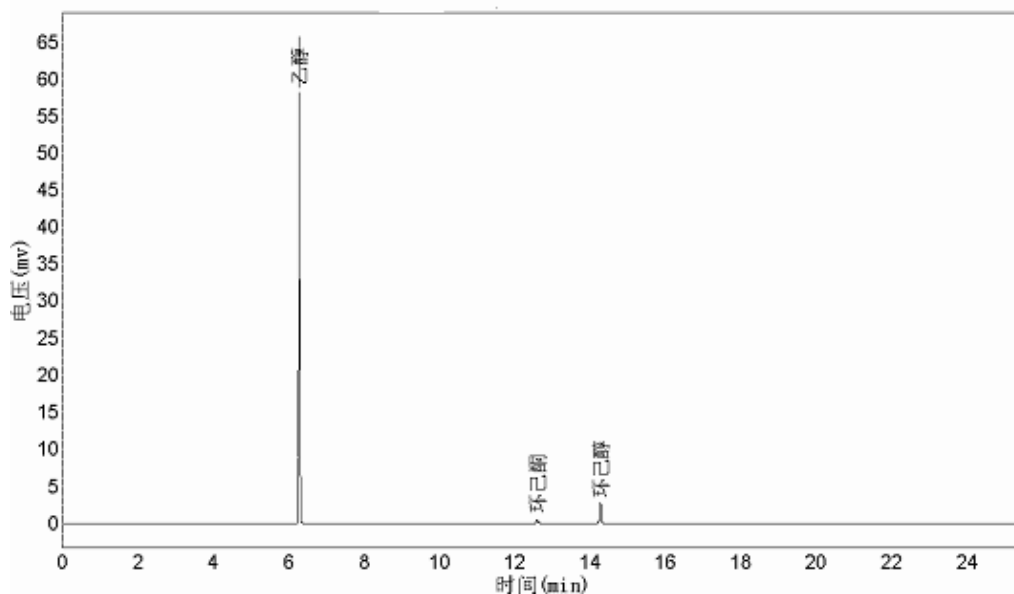


图 4-1 反应产物色谱分析图

Figure 4-1 chromatogram analysis diagram of reaction

表 4-2 正交试验结果

Table 4-2 Orthogonal experimental results

列号	温度/°C	压力/Mpa	催化剂用量/ (g/200ml)	反应时间 /h	转化率
1	90	0.8	3	0.5	0.369
2	90	1.0	4	1.0	0.783
3	90	1.2	5	1.5	0.918
4	100	0.8	4	1.5	0.785
5	100	1.0	5	0.5	0.603
6	100	1.2	3	1.0	0.687
7	110	0.8	5	1.0	0.762
8	110	1.0	3	1.5	0.735
9	110	1.2	4	0.5	0.725
I _j	2.069	1.916	1.791	1.697	
II _j	2.075	2.121	2.293	2.232	
III _j	2.223	2.330	2.283	2.438	
k _j	3	3	3	3	
I _j /k _j	0.690	0.639	0.597	0.566	
II _j /k _j	0.692	0.707	0.764	0.744	
III _j /k _j	0.741	0.777	0.761	0.813	
D _j	0.051	0.138	0.167	0.247	

转化率随各因素的变化趋势图如图 4-2 (a), 4-2 (b), 4-2 (c), 4-2 (d) 所示。

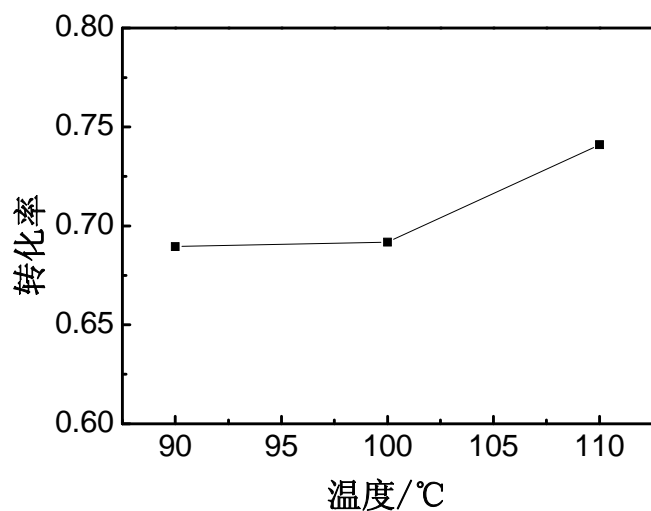


图 4-2 (a) 温度对转化率的影响

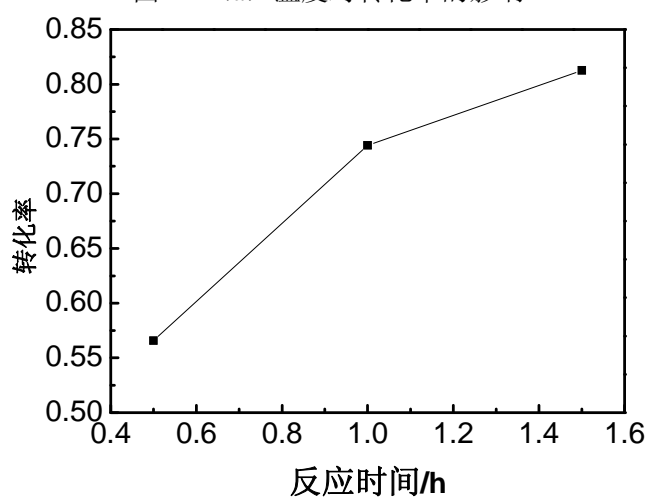


图 4-2 (b) 反应时间对转化率的影响

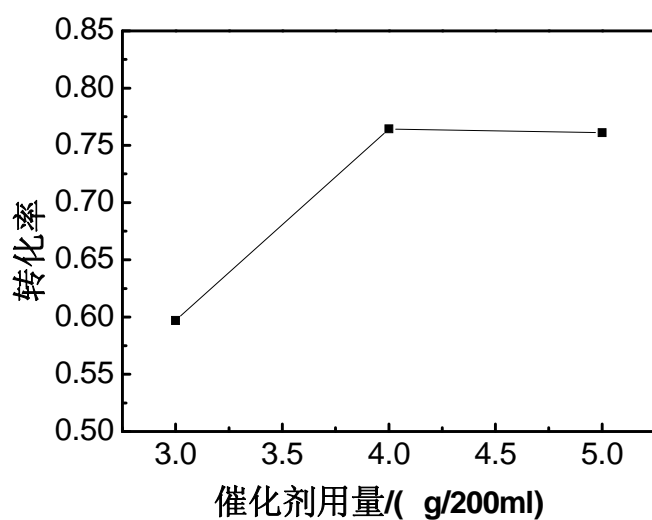


图 4-2 (c) 催化剂用量对转化率的影响

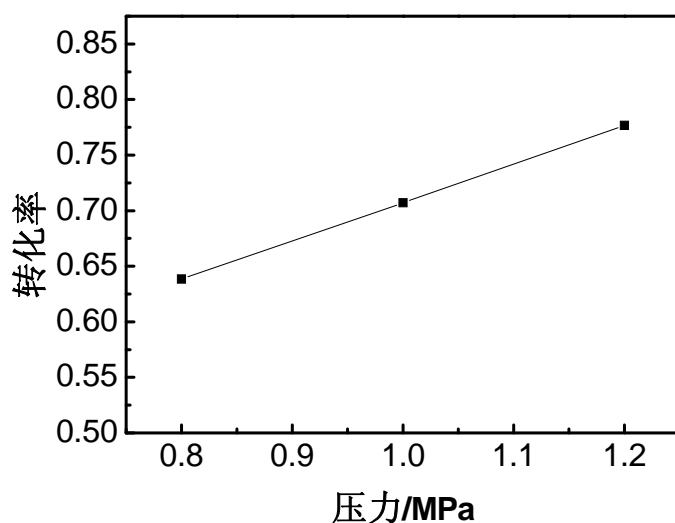


图 4-2 (d) 压力对转化率的影响

Figure 4-2 Changes of conversion with factors

从正交试验的极差分析中可以看出影响环己酮转化率的因素主次依次为反应时间→催化剂用量→压力→温度。较好的加氢条件为：1.5h 的反应时间，4g/200ml 的催化剂用量，1.2MPa 的反应压力，110℃ 的反应温度。

由图 4-2 (a) 中可以看出随着反应温度的升高，环己酮的转化率开始增大。且在 100℃-110℃ 的区间内，转化率变化幅度较大。非晶态合金催化剂具有较好的低温催化加氢活性，在比较低的温度下就可以催化加氢环己酮。但是催化剂的活性在一个合适的温度下会比较高，从而使得反应速率大大提高。对非晶态合金催化剂来说，110℃ 的温度，可以使得催化剂的活性大幅度提高，因此较高的温度利于催化加氢环己酮。

由图 4-2 (b) 中可以看出随着反应时间的延长，转化率随之增大。在 0.5h-1h 的区间内，转化率的变化幅度比 1h-1.5h 区间内的大。因为在反应初期的时候，环己酮转化的较多，且比较快，而在环己酮的量逐渐减少的时候，反应速率降低，转化率变化幅度不大了。

由图 4-2 (c) 中可以看出随着催化剂的用量增加，转化率先增加后减少，在 4g/200ml 的催化剂用量以后，转化率变化不大。因为对于一个反应来说，催化剂的存在是为了降低反应的活化能，使得反应能够在较低条件下进行。催化剂的用量并不是越多越好，在催化剂用量较少的时候，增加催化剂的量会比较明显的提高反应产物的转化，较快的达到反应平衡。但是在拥有足够的催化剂后，那么对于一个反应来说，就没必要再增加催化剂用量，否则会导致催化剂回收困难，损失

严重。

由图 4-2 (d) 中可以看出随着氢气压力的增加, 转化率近似直线地提高。对于一个反应来说, 反应物的浓度增加会使得反应平衡向正反应方向移动。氢分压的增加, 使得环己酮与氢气的接触碰撞几率增大, 这样就能使得环己酮能够更好更快的加氢生成环己醇。

4.2 己内酰胺加氢反应

甲苯法己内酰胺生产工艺中, 在经过亚硝化反应后得到的酰胺油经水萃取后, 得到 30% 左右的己内酰胺水溶液, 此溶液加氢后需三效蒸发除水。因此高浓度的己内酰胺加氢会使除水处理量大大减小。

以环己酮加氢所得条件为参考, 即 110℃ 的反应温度, 1.2MPa 的反应压力, 4g/200ml 的催化剂用量及 1.5h 的反应时间。以此加氢条件分别用于 80%, 90% 己内酰胺水溶液及无水己内酰胺的加氢反应。

(1) 实验步骤

由于是在间歇反应釜中进行加氢反应, 己内酰胺的熔点在 70℃ 左右, 因此在常温下己内酰胺是固体状态, 不易装料进高压釜。己内酰胺在水中的溶解度较高, 而且就算是 90% 的己内酰胺水溶液的流动性也比较好的。

- a 称取一定量的粗己内酰胺于 250ml 烧杯中 (在进行纯己内酰胺加氢反应的时候, 己内酰胺先置于三口瓶中)。
- b 计算所需的用水量, 并将水置于步骤 1 中的装己内酰胺的烧杯中, 搅拌使己内酰胺溶解。配成 80%, 90% 己内酰胺水溶液。(将三口瓶置于水浴中, 水浴温度略高于 70℃, 通氮气保护, 直至熔融状态。)
- c 称取 4g 非晶态合金催化剂, 以乙醇洗涤 3 次, 将催化剂及料液转入高压釜。密封后, 置换空气 4-5 次后, 设定反应所需温度, 打开冷凝水, 调整转速 500r/min。
- d 待温度升到反应温度的时候, 计时开始。
- e 达到预定的反应时间后, 关闭加热, 将冷却水流量增大, 直至降温至 30℃ 左右 (纯己内酰胺在略高于 70℃ 的时候出料, 趁热抽滤) 出料, 抽滤。
- f 按比例称取一定量的料液, 配置成 3wt% 己内酰胺水溶液, 测高锰酸钾值。

(2) 实验结果与讨论

不同浓度的己内酰胺水溶液加氢后 PM 值变化不一样, 加氢条件与结果如表 4-3 所示。

表 4-3 不同己内酰胺浓度加氢结果

Table 4-3 Hydrogenation results in different concentrations of caprolactam

己内酰胺 wt 浓度	温度/ ℃	压力 /Mpa	催化剂用量 /(g/200ml)	反应时间 /h	PM 值/s	
					加氢前	加氢后
80%	110	1.2	4	1.5	5	60
90%	110	1.2	4	1.5	10	90
100%	110	1.2	4	1.5	30	360

由于真空精馏是间歇式的精馏，所以每次在塔顶得到的每批次的粗己内酰胺的高锰酸钾值会不同，但基本上在范围 5s-30s 左右。

以己内酰胺水溶液浓度为横坐标，以 PM 值为纵坐标，得图 4-3。

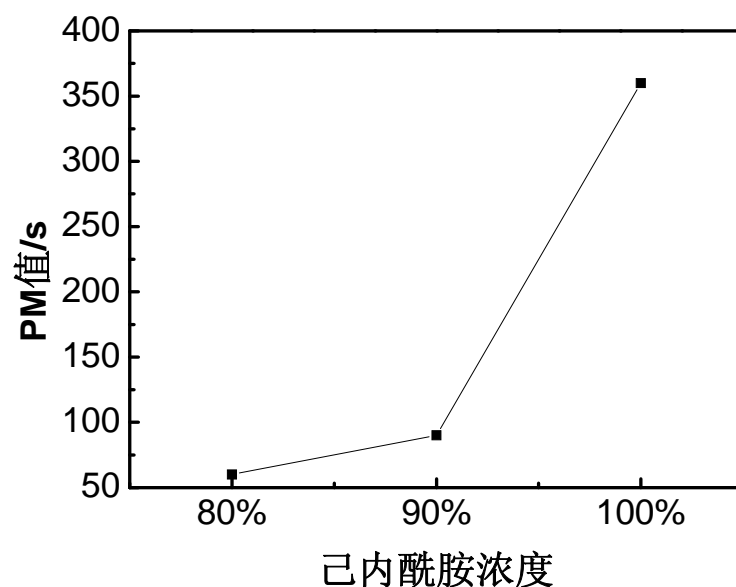


图 4-3 己内酰胺浓度对 PM 值的影响

Figure 4-3 Effect of caprolactam concentration on PM

由图 4-3 中我们可以看到随着己内酰胺水溶液的浓度提高，PM 值也随之提高。在 80%-90% 的浓度区间内，PM 值变化较小，而在 90%-100% 的浓度区间内，PM 值提升较多，即以无水己内酰胺加氢效果为好。己内酰胺水溶液的密度比水大，且粘度高，随着溶液浓度增大至无水的时候，氢气在溶液中的溶解度增加。在较低浓度的时候分子间的作用力为主，在较高浓度的时候，除了分子间的作用力，还有不断增强的化学键作用。氢气溶解度的增加，增加了碰撞的几率，加氢效果随之提高。

4.3 小结

- (1) 环己酮加氢过程，影响环己酮转化率的因素主次顺序依次为反应时间→催化剂用量→反应压力→反应温度，较好的加氢条件为：1.5h 的反应时间，4g/200ml 的催化剂用量，1.2MPa 的反应压力，110℃的反应温度。
- (2) 以环己酮加氢所得条件，考察不同浓度己内酰胺水溶液加氢效果。随着己内酰胺浓度的提高，PM 值随之提高。无水己内酰胺的加氢后 PM 值为 360s。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文研究了以甲苯法己内酰胺生产工艺中的酰胺油为原料精制己内酰胺的工艺。通过对酰胺油薄膜蒸发、真空精馏、结晶、加氢等单元操作后，将己内酰胺的 PM 值有了较大的提高。实验主要探索了结晶与加氢两个单元操作，主要在于真空精馏得到的粗己内酰胺的纯化研究，得到相关结论如下：

- (1) 薄膜蒸发器及真空精馏的联合使用，使得酰胺油中的混合萃取溶剂得以快速除去，并在精馏塔塔顶得到粗己内酰胺。薄膜蒸发器操作条件：加热电流：3 A，流量：7-10L/h，真空度：0.07 MPa，顶部温度：40℃，壁温：50—55℃。真空精馏操作条件：真空度：755 mmHg 汞柱，回流比 $R = 4—6$ ，塔身保温电压 70V，塔釜温度：138—140℃，塔顶温度 111—112℃。
- (2) 以异丙醚为结晶溶剂时，较适宜的结晶条件是：溶解温度为 55℃，溶剂用量为 60ml 异丙醚/10g 粗己内酰胺，结晶温度为 20℃。在此条件下，粗己内酰胺经过四次结晶后，PM 值能达到 18000s，总收率在 32%。
- (3) 以甲基叔丁基醚为结晶溶剂时，较适宜的结晶条件是：降温速率为 0.2℃/min，溶剂用量为 75ml/10g 粗己内酰胺，5℃的结晶温度，80min 的结晶时间。在此条件下，己内酰胺的 PM 值较以异丙醚为结晶溶剂时有了较大的提高，经过两次结晶后 PM 值能达到 18000s，总收率在 56%。
- (4) 以环己酮加氢为探针反应，考察了非晶态合金催化剂对羰基的加氢效果，较适宜的加氢条件为：1.5h 的反应时间，4g/200ml 的催化剂用量，1.2MPa 的反应压力，110℃的反应温度。
- (5) 以环己酮加氢所得的条件用于不同浓度的己内酰胺水溶液加氢，考察了 80%，90% 己内酰胺水溶液及无水己内酰胺的加氢效果。己内酰胺的 PM 值随着己内酰胺的浓度的提高而提高，以无水己内酰胺加氢效果最好，加氢后其 PM 值最高能达到 360s。

5.2 展望

己内酰胺的精制工艺路线一般较长，所以能耗物耗一般较大。因此，减少精制步骤，选择低能耗的单元操作是研究的重点。加氢精制能够使得己内酰胺中的物质能有区别与己内酰胺的性质，结晶操作具有低能耗及能得到高纯度物质的单元操作。如果能将加氢操作与结晶操作结合起来，寻找到更合适的结晶溶剂，或者直接以熔融结晶的方式来提纯己内酰胺（熔点 70℃左右）的话，那么将会大大降低成本。

参考文献

- [1] 谢建军, 己内酰胺水解聚合过程中的化学反应, 合成纤维, 1998, 27 (4): 18~22.
- [2] 己内酰胺生产及应用, 烃加工出版社, 1988 年.
- [3] Remschuessel H S. J, Applied Polymer Science, 1977, 12: 65~139.
- [4] 中华人民共和国国家技术监督局, GB1325-91, 中华人民共和国国家标准, 北京: 中国标准出版社, 1991-11-01.
- [5] 魏文德主编. 有机化工原料大全[M]. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 1999 年.
- [6] A.K. Mukherjee, D.K. Goel Depolymerization of poly- ϵ -caprolactam catalyzed by sodium hydroxide, J, Applied Polymer Science 1978, 22(2): 361~368.
- [7] Davis, Edward A, Dellinger J A, Method of Recovering Caprolactam From Mixed waste U S, U S 5,241: 66, 1993.
- [8] 唐伟家, 聚酰胺材料开发动向, 聚酰胺通讯, 2004, 25 (3): 19~23
- [9] 倪立宠, 单尚, 吾国强, 硫化促进剂 CBS 的合成, 化工生产与技术, 2009, 16 (4): 7~9
- [10] 伍桂松, 己内酰胺市场分析及发展建议. 化工技术经济, 2006, 24 (1): 48~52.
- [11] Anno. Caprolactam [J]. European Chemical News, 2005, 83(2175): 27.
- [12] 金栋, 己内酰胺的生产技术及国内外市场分析, 石油化工技术经济, 2006, 22 (5): 28~34.
- [13] 张伦, 马忠龙. 丁二烯路线制己内酰胺技术研究进展[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(1): 48~52.
- [14] 崔小明. 国内外己内酰胺生产工艺研究新进展[J]. 中国石油和化工, 2005, (9): 56~60.
- [15] 杨光, 张跃, 己内酰胺技术现状, 江苏工业学院学报, 2003, 15 (3): 15~18.
- [16] 孙洁华, 毛伟, 己内酰胺生产工艺及技术特点, 化学工程师, 2009, 160 (1): 39~41.
- [17] 邓向阳, 内酰胺工艺技术进展评述, 石油化工动态, 1998, 6 (4): 42~46.
- [18] 许立群, 兰与德国己内酰胺概况, 合成纤维工业, 1994, 7 (3): 39~40.
- [19] 张从容, 己内酰胺生产技术与进展, 石油化工, 2000, 21 (3): 33~36
- [20] Abraham H, De rooy, Reijur Goettsch, US: 3859278, 1975
- [21] 陈百军, 己内酰胺生产技术与进展, 合成纤维工业, 2001, 24 (5): 37~41
- [22] 冷晓梅, 己内酰胺生产技术的比较及发展趋势, 江苏化工, 2008, 36(5): 46~50

- [23]Beatty,Richard P,Pacidllo,Ruthenium Hydrogenation Catalysts,US,5554778,1996
- [24]Beatty,Richard P,Paciello,Process for the Preparation of Ruthenium Complexes and their in Site Use as Hydrogenation Catalysts,US:5559262,1996-09-24
- [25]Beatty,Richard P,Paciello,Process for the Preparation of Ruthenium Hydrogenation Catalysts and Products ,US:5599962,1997-02-04
- [26]崔小明, 国内外己内酰胺生产工艺研究新进展, 中国石油和化工, 2005, 9: 56~60.
- [27]易春旺, 己内酰胺的前聚工艺控制和优化, 合成纤维工艺, 2004, 27 (6) 56~58.
- [28]朱泽华, 慕旭红, 宗保宁等, SRNA-4 非晶态合金催化剂在己内酰胺加氢精制中的工业以后改用, 石油炼制与化工, 2000, 31 (9): 30~32
- [29]杨克勇, 汪颖, 赵承军等, 一种非晶态合金催化剂加氢精制己内酰胺水溶液新工艺的开发, 石油炼制与化工 2001, 32 (7): 21~24
- [30]Meng X K,MU X H,Zong B N,et al,Purification of caprolactam inmagnetically stabilized bed reactor ,Catalysis Today,2003,79-80(1): 21~27.
- [31]孟祥堃, 宗保宁, 慕旭红等, 磁稳定床反应器中的己内酰胺加氢精制过程的研究, 化学反应工程与工艺, 2002, 18 (1): 26~30
- [32]罗耀邦, 傅送保, 高浓度己内酰胺在磁稳定床反应器中加氢精制研究, 化工进展, 2004, 23 (7) :775~777.
- [33]何炳林, 黄文强, 离子交换与吸附树脂, 上海: 上海科技出版社, 1995, 9
- [34]王静康, 化学工程手册: 结晶, 北京: 化学工业出版社, 1996
- [35]朱泽华, 慕旭红, 宗保宁等, SRNA-4 非晶态合金催化剂在己内酰胺加氢精制中的工业应用, 石油炼制与化工, 2000, 31(9): 30~32.

发表论文和参加科研情况说明

本人参与了甲苯法己内酰胺精制工艺的研究项目

致 谢

本论文的工作是在我的导师郭翠梨副教授的悉心指导下完成的，郭翠梨副教授严谨的治学态度和科学的工作方法给了我极大的帮助和影响。在此衷心感谢两年来郭翠梨老师对我的关心和指导。

张金利教授和李韡教授悉心指导我完成了实验室的科研工作，在学习上和生活上都给予了我很大的关心和帮助，在此向张金利老师和李韡老师表示衷心的感谢。

同时，程景耀老师、胡彤宇老师对于我的科研工作和论文都提出了许多的宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

在实验室工作及撰写论文期间，程芹师姐、袁庆东师姐，硕士生张俊涛、陈雄飞、彭翠娜、吴海燕、王丹、吴春燕，学弟李灵均、詹吉山、王鑫和学妹刘楠、武江洁星等同学对我论文中的甲苯法己内酰胺精制工艺研究工作给予了热情帮助，在此向他们表达我的感激之情。

另外也感谢家人爸爸和妈妈，他们的理解和支持使我能够在学校专心完成我的学业。