



专题论述

己内酰胺绿色生产技术

孙斌, 程时标, 孟祥堃, 杨克勇, 吴巍, 宗保宁*

中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: zongbn.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2013-06-27; 接受日期: 2013-07-09; 网络版发表日期: 2013-08-12

doi: 10.1360/032013-227

摘要 中国石化石油化工科学研究院历经 20 年, 成功开发出己内酰胺绿色生产技术, 建成 3 套 20 万 t/a 工业生产装置、多套工业装置正在建设中. 己内酰胺绿色生产技术包括: 钛硅分子筛与浆态床集成用于环己酮肟肟化合成环己酮肟; 纯硅分子筛与移动床集成用于环己酮肟气相重排; 非晶态合金催化剂与磁稳定床集成用于己内酰胺精制. 工业实施后, 装置投资下降 70%、生产成本下降 10%、原子利用率由 60% 提高到 90% 以上、三废排放是已有技术路线的 1/200、无副产物硫酸铵. 己内酰胺绿色生产技术产生了重大的经济效益和社会效益, 践行了绿色化学的理念, 是绿色化学的成功范例.

关键词
绿色化学
己内酰胺
生产技术

1 引言

未来化学工业的可持续发展要以绿色化学为基础, 目标是从“先污染、后治理”改变为“从源头上根除污染”. 绿色化学的理念一方面是实现反应的“原子经济”性, 要求原料中的所有原子均进入产品, 不产生废物和副产品, 并采用无毒无害的原料、催化剂和溶剂; 另一方面是生产环境友好的绿色产品, 在使用乃至其存在的全过程中均不产生环境污染. 基本有机化学品主要指 20 余种制造合成树脂、合成纤维和合成橡胶的单体, 以及制造农药、医药、洗涤剂 and 染料等的基础原料, 是现代化学工业的基本原料. 我国基本有机化学品生产技术大多形成于 20 世纪 80~90 年代, 囿于当时科学知识的水平, 这些技术的“原子经济”性差, 有些技术会使用有毒有害的原料、溶剂和催化剂. 若沿用这些技术增加产量, 不仅增加废物处理费用, 而且会破坏生态环境、危害社区安全和人身健康, 将违背我国节约资源和环境保护的基本国策. 近期, 国外开发的基本有机化学品的绿色生产技术不对我国转让, 只能立足国内开发具有自主知识

产权的成套绿色生产技术. 因此, 发展以绿色化学为基础的生产技术并进行工业化集成, 是未来我国化学工业技术进步的必由之路. 中国石化石油化工科学研究院(简称石科院)历经 20 年, 成功开发出己内酰胺绿色生产技术, 已建成 3 套 20 万 t/a 的工业生产装置, 多套工业生产装置正在建设中. 本文通过总结己内酰胺绿色生产技术的研究和开发, 希望推动我国基本有机化学品绿色生产技术的发展.

己内酰胺(caprolactam, CPL)是尼龙-6 纤维和尼龙-6 工程塑料的单体, 广泛应用于纺织、汽车、电子等行业, 是重要的基本有机化学品. 2012 年, 我国消费量达 180 万 t, 其中进口 CPL 70 万 t、聚酰胺切片 60 万 t; 预计 2013 年消费量将达到 210 万 t. 20 年前, 我国 CPL 几乎全部依赖进口, 为满足国民经济需求, 中国石化投资 90 亿人民币引进 3 套 5 万 t/a 的 CPL 生产装置. 在所有基本有机化学品的生产中, CPL 的生产流程最长、工艺最复杂、产品纯度要求最高. 从国外引进的第一代 CPL 生产技术, 装置规模小、投资大、生产成本低、废物排放量大, 使得我国 CPL 生产行业一直处于严重亏损的状况. 本文介绍了石科院

历经20年开发的CPL绿色生产技术(表1), 其中环己酮肟化和CPL精制的第二代CPL生产技术已建成3套20万t/a工业装置, 使我国CPL生产行业扭亏为盈; 环己酮肟气相重排的第三代CPL生产技术的10万t/a工业装置正在建设中. CPL绿色生产技术践行了绿色化学的理念, 彰显了绿色化学与经济可持续发展之间的密切关系.

2 第一代己内酰胺生产技术

由荷兰DSM公司和德国BASF公司开发的第一代CPL生产技术主要包括: 苯加氢制备环己烷、环己烷氧化制备环己酮、环己酮羟胺化制备环己酮肟、环己酮肟重排制备己内酰胺, 再经多步精制过程得到己内酰胺成品. 其核心技术之一是环己酮羟胺化制备环己酮肟(表1): 环己酮肟生产过程包括氨氧化制备 NO_x 、 NO_x 吸收和还原制备羟胺, 以及羟胺与环己酮反应制备环己酮肟等4步反应. 该过程中, 贵金属催化剂消耗量大、使用的 NO_x 毒性高、氨的利用率低于60%. 其核心技术之二是环己酮肟液相贝克曼重排制备CPL(表1): 该过程以浓硫酸作溶剂和催化剂, 重排反应结束后用氨水中中和反应体系, 并由此副产得到1.6倍于CPL的低价值硫酸铵. 其核心技术之三是CPL精制过程: 通过加氢反应、蒸馏和离子交换等过程将杂质含量降至ppm级. 第一代CPL生产技术的工艺流程长、反应条件苛刻、使用腐蚀性和毒性

高的 NO_x 和 SO_x , 碳原子和氮原子利用率分别低于80%和60%; 以5万t/aCPL生产装置的生产统计数据可知, 生产1tCPL将排放5000 m^3 废气、5t废水和0.5t废渣, 并副产1.6t低价值硫酸铵. 综上所述, 第一代CPL生产技术“原子经济”性差、使用有毒有害的溶剂和催化剂、废物排放量大, 亟待绿色化改造.

3 第二代己内酰胺生产技术

中科院开发的第二代CPL生产技术包括: 钛-硅分子筛与浆态床反应器集成用于环己酮肟化制备环己酮肟; 非晶态Ni与磁稳定床集成用于CPL精制. 第二代CPL生产技术简化了工艺流程、降低了装置投资、操作费用和生产成本, 无废气排放, 提高了产品质量.

3.1 钛-硅分子筛与浆态床反应器集成用于环己酮肟化制备环己酮肟

3.1.1 环己酮肟化制备环己酮肟工艺技术

20世纪80年代, 意大利埃尼公司研制出钛硅分子筛催化氧化材料, 在钛硅分子筛的催化作用下, 环己酮与氨、双氧水进行肟化反应, 高选择性地一步直接制备环己酮肟(表1). 此过程为“原子经济”的反应过程, 不仅工艺过程简单、反应条件温和, 而且唯一的副产物是水. 此技术于1995年完成了1.2万t/a

表1 制备己内酰胺的化学反应过程

反应过程	第一代技术	第二代技术	第三代技术
氨氧化反应:	$4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$		
羟胺反应:	$2\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$		
肟化反应	<p>肟化反应:</p> $\text{NH}_3\text{OH}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	<p>同第二代技术</p> $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[80^\circ\text{C}, 0.3\text{MPa}]{\text{HTS}} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	
重排反应	<p>铵分解反应:</p> $2\text{NH}_4^+ + \text{NO} + \text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>重排反应</p> $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH} + 1.5\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{NH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO} + 1.5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	同第一代技术	<p>同第二代技术</p> $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOH} \xrightarrow[\text{新反应工艺}]{\text{全硅分子筛}} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$
精制反应	雷尼Ni催化剂、釜式反应器	非晶态Ni催化剂、磁稳定床反应器	同第二代技术和结晶分离

工业示范, 采用直径为 20 μm 的微球催化剂和多釜串联浆态床反应器, 使环己酮转化率 $\geq 99.9\%$ 、环己酮肟选择性 $\geq 99.3\%$ 、双氧水利用率约为 90%。2003 年, 日本住友化学公司采用这项技术建成 6.5 万 t/a CPL 生产装置。与国外公司同步, 石科院研制出具有自主知识产权的空心结构钛-硅分子筛(HTS)和浆态床/膜分离反应工艺。由于直接采用纳米级分子筛作为氧化反应催化剂, 不仅规避了国外公司的专利限制, 而且技术更具有先进性。

3.1.2 空心结构钛-硅分子筛的制备技术

针对工业生产中, 钛-硅分子筛合成的重复性差、活性和选择性不稳定等技术难题, 石科院开发了水热合成与重排改性相结合的制造技术, 制备出具有独特空心结构的 HTS 分子筛^[1], 使得催化剂活性、稳定性和制备重复性得到了大幅度提高。HTS 分子筛产品获得了中国和美国的产品发明专利, 在中国石化催化剂分公司建成百吨级 HTS 分子筛生产装置。

3.1.3 浆态床环己酮肟化制备环己酮肟的工艺

1995 年, 石科院开始进行环己酮肟化新工艺及其催化剂的研究开发^[2, 3], 并于 2003 年首次实现工业应用。环己酮肟化新工艺包括两方面的技术创新: (1) 以纳/微米级 HTS 分子筛原粉为催化剂, 浆态床/膜分离组合为反应器。采用纳/微米级分子筛催化剂, 不仅省去了催化剂成型过程, 而且可以充分发挥催化剂活性中心的作用。这一技术创新实现了纳米级催化剂的分离与连续循环使用, 为纳米级催化剂的工业应用提供了成功的范例; (2) 控制催化剂流失技术和催化剂再生技术。环己酮肟化是碱性反应体系, 分子筛中的硅容易溶解流失, 造成体系催化剂浓度不断下降和催化剂失活, 从而影响生产装置长、稳、安、优操作。这一技术创新有效地解决了碱性反应体系对分子筛中硅溶解造成的催化剂失活的难题, 延长了催化剂运转周期; 同时, 提高了催化剂的可再生性, 降低了催化剂消耗。

HTS 分子筛与浆态床反应器集成用于环己酮肟化制备环己酮肟新工艺, 与第一代 CPL 生产技术相比, 其简化了工艺流程, 氨的利用率由 60% 提高到 90% 以上, 生产过程中不产生和使用腐蚀性 NO_x , 装置投资减少 70% 以上, 每吨环己酮肟生产成本降低

800 元, 废气排放量为第一代 CPL 生产技术的 1/200。

3.2 非晶态 Ni 与磁稳定床集成用于己内酰胺的加氢精制

如前所述, CPL 在所有基本有机化学品生产过程中工艺最复杂、产品纯度要求最高, 为了保证其纺丝和着色性能, 其中杂质含量要求低于 5 ppm。而这些杂质与 CPL 物理化学性质相近, 不能通过萃取和蒸馏等方法脱除。第一代 CPL 生产技术采用雷尼 Ni 催化剂和釜式反应器加氢精制 CPL, 增大杂质和 CPL 沸点的差距, 以便通过蒸馏脱除杂质。这种加氢精制技术工艺流程复杂、催化剂消耗高、加氢效率低、催化剂需要过滤分离。将雷尼 Ni 加氢催化剂的晶态结构转化为非晶态, 使其加氢活性显著增加, 并结合磁稳定床反应器优异的反应过程强化性能, 成功开发出第二代 CPL 生产技术中的产品精制技术, 使得 CPL 质量提高、收率增加、操作费用下降。

3.2.1 非晶态合金催化剂

20 世纪 90 年代, 石科院通过克服非晶态合金结构稳定性差、比表面积小的缺点, 成功开发出非晶态 Ni 合金催化剂^[4, 5]。这种催化剂的加氢活性优于雷尼 Ni 催化剂, 可以使烯烃、炔烃和硝基化合物在较低温度下加氢饱和, 是一种非常有应用前景的新型加氢催化剂。同时, 非晶态 Ni 合金催化剂又具有良好的磁性, 正好满足磁稳定床对固体催化剂的要求。在磁稳定床中, 外加磁场可以有效地防止细颗粒催化剂带出, 实现高空速操作。CPL 加氢精制在低温下进行反应, 反应量少、空速高。所以, 在磁稳定床中使用非晶态 Ni 合金催化剂对 CPL 进行加氢精制, 不仅可以利用非晶态 Ni 合金催化剂低温加氢活性高的特性, 还可以充分发挥磁稳定床的优势。

3.2.2 磁稳定床己内酰胺加氢精制工艺技术的开发

1999 年, 开展了以非晶态 Ni 合金为催化剂的磁稳定床 CPL 加氢精制实验室小试研究。CPL 质量指标之一是高锰酸钾值(PM 值), PM 值越高, 其中不饱和杂质含量越少。小试研究结果表明, 在磁稳定床反应器中对 CPL 水溶液加氢精制, 可使 CPL 水溶液的 PM 值从 60 s 提高到 3000 s 以上(釜式加氢 PM 值仅从 60 s 提高到 300 s), 催化剂寿命达 1350 h 以上, 加氢效果明显提高, 展现出良好的工业应用前景^[6]。

由于磁稳定床与固定床不同, 又有别于普通流化床, 有其自身的复杂性, 因此, 开展磁稳定床流体力学特性的研究非常重要. 2000年, 建立了磁稳定床冷模试验装置, 相继完成了液固两相磁稳定床流体力学特性、传质特性、反应动力学等研究, 找到了磁稳定床反应器床层结构与磁场强度、催化剂物性、流体流速等操作参数间的规律, 实现了磁场对催化剂的有效控制, 并建立了磁稳定床反应器的数学模型和不同粒度催化剂的磁稳定床操作相图, 为磁稳定床工业化提供了科学依据.

产生均匀磁场是磁稳定床工业放大的关键之一. 磁场分布规律的研究结果表明, 电磁线圈放大后, 线圈中心的磁场强度较弱, 沿径向逐渐增强; 当线圈直径为 $\Phi 770$ mm 时, 线圈内壁处的磁场强度比线圈中心处高 15%. 为了进一步提高磁场的均匀性, 开发设计了不同疏密的磁隔栅内构件, 实现磁场径向均匀分布. 另外, 线圈在使用过程中由于发热而造成温度升高, 采用强制水冷的方法解决了线圈发热问题, 实现了线圈长周期、安全和稳定运行.

在上述研究基础上, 2001年, 中国石化巴陵分公司建立了一套处理纯己内酰胺 6000 t/a 的磁稳定床 CPL 加氢精制工业侧线装置. 试验结果表明, 对于 PM 值为 40~60 s 的 30% 己内酰胺水溶液, 经磁稳定床 CPL 加氢精制后 PM 值可达 2000~4000 s, 加氢效果显著优于现有工业搅拌釜工艺(200~400 s). 磁稳定床加氢工艺条件为: 反应温度 80~100 °C, 反应压力 0.4~0.9 MPa, 空速 30~50 h⁻¹, 磁场强度 15~35 kA/m, 非晶态合金催化剂的寿命可达 3500 h.

3.2.3 磁稳定床己内酰胺加氢精制工艺技术的工业化应用

2003年, 石家庄化纤有限责任公司建成了 3.5 万 t/a 的工业装置, 首次实现了磁稳定床反应器的工业应用, 生产能力达到 6.5 万 t/a. 2009年, 该公司又新建 10 万 t/a 磁稳定床加氢精制装置, 开工运转稳定. 巴陵分公司也于 2005年3月完成了 7 万 t/a 磁稳定床 CPL 加氢精制工业装置的建设, 一次开车成功. 长期运转结果表明, 装置运行稳定、开停车方便、加氢效率高, PM 值为 50 s 的 30% CPL 水溶液经磁稳定床加氢后, PM 值可以达到 4000 s 以上, 提高 10 倍以上, 大幅提高了加氢效率和催化剂利用率, 且催化剂消

耗降低 50%. 磁稳定床反应器在 CPL 加氢精制中的成功工业应用, 为磁稳定床反应器在其他领域的应用奠定了基础, 推动了磁场流态化技术的发展, 经济效益和社会效益显著.

4 第三代己内酰胺生产技术——环己酮肟气相贝克曼重排新工艺开发

环己酮肟经过贝克曼重排反应生产 CPL 有两种工艺: 液相贝克曼重排和气相贝克曼重排. 目前, 工业上采用的为液相贝克曼重排工艺, 该工艺以发烟浓硫酸作溶剂和催化剂, 重排反应完成后需要使用大量的氨水以中和反应体系的酸性, 每吨 CPL 产生 1.6 t 廉价的硫酸铵, 并存在腐蚀设备和污染环境等问题. 液相贝克曼重排反应的产物分离提纯和精制比较复杂, 一般需要经过重排中和、硫酸铵萃取及汽提、苯萃、水萃、离子交换、加氢、三效蒸发、蒸馏等工序. 由于精制过程中存在无机盐硫酸铵, 导致分离提纯工序多而复杂. 事实上, 因液相贝克曼重排反应过程中使用了发烟浓硫酸和液氨, 所以, 己内酰胺生产企业一般需要建设与液氨、硫酸和硫酸铵等配套的生产车间, 固定资产投资大、人工成本高.

与现有液相贝克曼重排反应的生产工艺不同, 气相贝克曼重排反应新工艺^[7, 8]是在全新知识基础上的无硫酸化、绿色化和环境友好的新技术. 目前, 全世界仅有日本住友化学株式会社掌握了气相贝克曼重排技术, 于 2003年4月成功进行了工业化试验. 日本住友采用流化床工艺和结晶精制技术, 于 2006年4月达到了 8 万 t/a 的 CPL 生产规模.

2000年, 石科院开始进行环己酮肟气相重排催化剂及工艺研究和开发. 2012年完成工业示范, 10 万 t/a 工业装置正在建设中. 环己酮肟气相贝克曼重排新工艺包括 3 方面技术创新: (1) 纯硅分子筛合成与成型技术; (2) 径向移动床反应工程技术; (3) 结晶精制和高浓度磁稳定床加氢精制技术. 工业示范结果如图 1 所示. 环己酮肟转化率达到 99.9% 以上, CPL 平均选择性达到 96.5%, 优于国外同类技术水平. 第三代 CPL 生产技术采用无硫酸、绿色化、环境友好的气相贝克曼重排新工艺和己内酰胺结晶精制技术. 新工艺技术的转化率、选择性和产品质量优于现有技术, 使 CPL 生产成本下将约 1000 元/t.

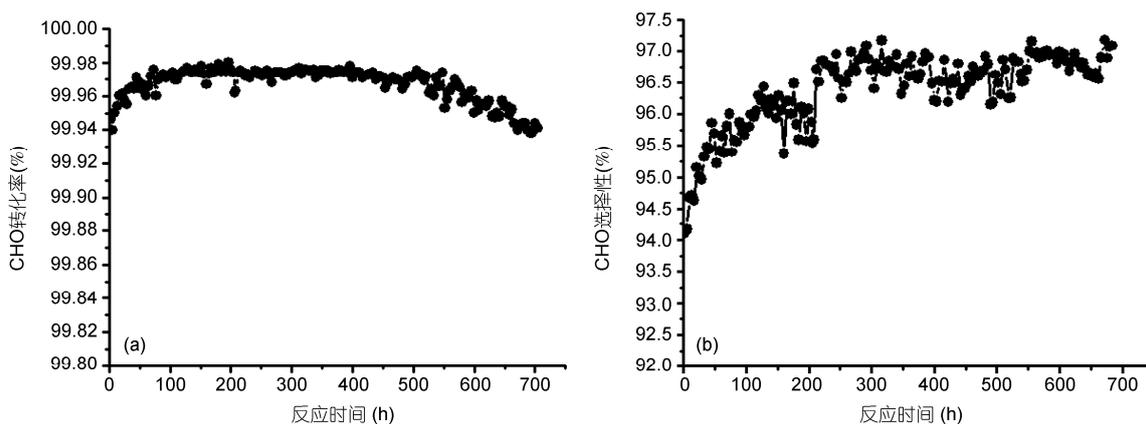


图 1 环己酮转化率(a)和己内酰胺选择性(b)与反应时间的关系



图 2 20 万 t/a 己内酰胺工业生产装置(中国石化巴陵-恒逸)

5 结论

中国石化石油化工科学研究院历经 20 年成功开发出己内酰胺绿色生产技术, 将新催化材料、新反应工程和新反应途径集成创新, 实现了传统产业的跨越式技术进步. 这项技术通过简化己内酰胺生产流程, 使装置投资下降 70%、生产成本下降 10% (下降

1800 元/t)、原子利用率由 60% 提高到 90% 以上、三废排放仅是引进国外技术路线的 1/200、无副产硫酸铵. 采用己内酰胺绿色生产技术建成 3 套 20 万 t/a 工业装置, 多套工业装置正在建设中(图 2). 这项技术产出了重大的经济效益和社会效益, 践行了绿色化学的理念, 是绿色化学的成功范例.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展规划项目(973 项目, 2012CB224806)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Lin M, Shu XT, Wang XQ, Zhu B. *Titanium-Silicalite Molecular Sieve and the Method for Its Preparation*. US Patent, 6475465, 2002-11-05
- 2 Sun B, Wu W, Wang EQ, Li YX, Zhang SZ, Hu LM. *Process for Regenerating Titanium-Containing Catalysts*. US Patent, 7384882, 2008-06-10
- 3 Wu W, Sun B, Li YX, Cheng SB, Wang EQ, Zhang SZ. *Process for Ammoxidation of Carbonyl Compounds*. US Patent, 7408080, 2008-08-05
- 4 宗保宁, 闵恩泽, 朱永山. 大比表面非晶态合金及其制备. 中国专利, ZL 91111807.1, 1991-12-24
- 5 Mu XH, Zong BN, Min EZ, Wang X, Wang Y, Zhang XX, Shu XT. *Hydrogenation Catalyst and Its Preparation*. US Patent, 6368996, 2002-04-09
- 6 孟祥堃, 宗保宁, 慕旭宏, 王宣, 张晓昕, 闵恩泽. 一种己内酰胺加氢精制方法. 中国专利, ZL 00109588.9, 2000-06-28
- 7 程时标, 闵恩泽, 吴巍, 孙斌, 张树忠, 王恩泉. 一种 MFI 结构分子筛催化剂的制备方法. 中国专利, ZL 03126438.7, 2003-09-28
- 8 程时标, 闵恩泽, 吴巍, 孙斌, 张树忠, 王恩泉. 环己酮肟气相重排制己内酰胺的方法. 中国专利, ZL 200310115514.3, 2003-11-28

Green production technology of caprolactam

SUN Bin, CHENG ShiBiao, MENG XiangKun, YANG KeYong, WU Wei, ZONG BaoNing*

Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: zongbn.ripp@sinopec.com)

Abstract: Ideal of green chemistry is the reaction of “atom economy” and production of environment-friendly green products. This requires that every atom in the raw materials would transfer into the production, no production is of waste and by-products, and no usage of the poisonous and harmful materials. Practice the concept of green chemistry, Research Institute of Petroleum Processing successfully developed the green caprolactam production technology, to construct 200 kt/a plant. The innovation technology includes: TS-1 zeolite integration with single-vessel continuous slurry bed for cyclohexanone ammoxidation; silicalite-1 zeolite integration with moving bed for cyclohexanone oxime rearrangement, and amorphous Ni alloy integration with magnetically stabilized bed for purification of caprolactam. Based on the commercial application results, the caprolactam production plant investment decrease 70%, operation costs decrease 10%, atom utilization rate increases to 90% from 60%, and essentially waste-free, respectively. Green caprolactam production technology produces great economic and social benefits, practices green chemistry concepts, and be a successful example of green chemistry.

Keywords: green chemistry, caprolactam, production technology