

Optimization of Production Process of Caprolactam Using Cyclohexanone as Raw Material

Wanghui Yan

SINOPEC Hunan Petrochemical Co., Ltd., Chenzhou, Hunan, 415518, China

Abstract

Caprolactam is an important intermediate for the synthesis of nylon 6, and the optimization of its production process is of great significance to improve the yield and reduce the cost. In order to optimize the production process of caprolactam, cyclohexanone was used as raw material. The optimum process conditions were determined by systematic study of reaction temperature, reaction time, type and dosage of catalyst. The results showed that the yield of caprolactam was significantly increased, the by-product generation was reduced, and the process stability and economy were significantly improved under the appropriate reaction conditions with specific catalyst. The research results provide a new technical route and reference for caprolactam industrial production.

Keywords

caprolactam; production process; cyclohexanone; catalyst; technical route

以环己酮为原料的己内酰胺生产工艺优化

颜旺辉

中石化湖南石油化工有限公司, 中国·湖南 郴州 415518

摘要

己内酰胺是合成尼龙6的重要中间体, 其生产工艺的优化对提高产率和降低成本具有重要意义。本研究以环己酮为原料, 采用多种催化剂和工艺条件进行实验, 旨在优化己内酰胺的生产工艺。通过对反应温度、反应时间、催化剂种类及用量等参数的系统研究, 确定了最佳工艺条件。结果表明, 采用特定催化剂并在适宜的反应条件下, 己内酰胺的收率显著提高, 副产物生成减少, 工艺稳定性和经济性得到明显改善。研究成果为己内酰胺工业生产提供了新的技术路线和参考依据。

关键词

己内酰胺; 生产工艺; 环己酮; 催化剂; 技术路线

1 引言

己内酰胺可以用来制作尼龙6, 这对我们的生活非常重要。环己酮是制作己内酰胺的好原料, 因为它很稳定, 来源多, 价钱也不贵。但是传统的制作方法有好多问题, 比如反应条件苛刻, 会产生很多副产品, 对环境不好。为了解决这些问题, 我们需要找出最好的制作方法。我们可以试试改变反应温度、反应时间、用什么催化剂以及催化剂用多少, 看看哪种方法最有效。从而使制作己内酰胺的工艺既稳定又便宜, 而且对环境友好。这样就可以满足人们对高品质尼龙6的需求, 推动尼龙6行业的发展。

2 环己酮和己内酰胺概述

2.1 环己酮的性质和用途

环己酮是一种无色透明液体, 具有类似薄荷的气味,

其分子式为 $C_6H_{10}O$, 分子量为 $98.15g/mol$ ^[1]。环己酮在化学结构上属于饱和环状酮类化合物, 具有一个六元环和一个羰基。物理性质方面, 环己酮的熔点为 $-31^{\circ}C$, 沸点为 $155.6^{\circ}C$, 密度为 $0.947g/cm^3$ ($20^{\circ}C$)。其溶解性较强, 可以与多数有机溶剂如醇、醚、酯以及卤代烃混合, 但在水中的溶解度较低。

在工业上, 环己酮主要用作溶剂、化学中间体和合成单体。其杰出的极性和溶解性能使其成为理想的溶剂, 广泛应用于涂料、农药、染料及各种树脂的制造过程中。作为化学中间体, 环己酮是生产己内酰胺和己二酸的重要原料, 这两者是合成尼龙6和尼龙66的关键成分。环己酮在橡胶产品中的使用也较为普遍, 尤其是用作橡胶加工助剂, 能显著提高橡胶的性能和质量。

在与己内酰胺相关的合成反应中, 环己酮的醇化和氧化反应尤为重要^[2]。一般情况下, 环己酮通过氨化反应生成环己酮肟, 之后再经历贝克曼重排反应生成己内酰胺, 这一过程对工艺条件和催化剂的选择极其敏感。优良的催化剂和

【作者简介】颜旺辉(1990-), 男, 中国湖南郴州人, 硕士, 助理工程师, 从事化学工程与技术研究。

适宜的反应条件能显著提高己内酰胺的产率，减少不必要的副产物生成。通过不断优化反应条件和催化剂的使用，可以深化对环己酮化学性质的理解，进而提升己内酰胺的生产效率和经济效益。

在综合考虑其物理化学性质及广泛用途的基础上，环己酮作为一种关键的工业原料，具有不可替代的重要地位。

2.2 己内酰胺的性质及其工业应用

己内酰胺 (ϵ -己内酰胺, $C_6H_{11}NO$) 是一种重要的有机化合物，具有白色结晶固体的外观，且在水和大多数有机溶剂中具有良好的溶解性。其熔点约为 $69^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$ ，沸点则为 $250^{\circ}C$ 左右。己内酰胺具有较高的化学稳定性，在常温常压下不易发生分解。其分子结构中含有一个内酰胺环，使其具备独特的化学反应特性，能够通过开环聚合反应生成聚酰胺 6 (即尼龙 6)。

己内酰胺广泛应用于多种工业领域，最主要的用途是作为生产尼龙 6 的关键中间体。尼龙 6 因其优良的机械性能、耐磨性和耐化学腐蚀性，被广泛应用于纺织、塑料和工程材料等行业。例如，在纺织行业，尼龙 6 被用于生产高强度、高弹性的纤维和纱线，制成地毯、衣物和工业用织物；在塑料行业，尼龙 6 用于制造齿轮、轴承、管材等工程塑料制品，替代金属材料以减轻重量并提升耐久性。己内酰胺还用于生产薄膜和涂层材料，广泛应用于包装、电子和汽车等领域。通过对己内酰胺生产工艺的优化，不仅能提高其产率和纯度，还能够降低生产成本，进而推动相关下游产业的发展。

2.3 现有己内酰胺生产工艺及其挑战

己内酰胺的传统生产工艺主要包括环己烷氧化法、苯胺重氮化法和环己酮肟法。这些方法虽已实现工业化生产，但仍存在许多问题。环己烷氧化法中间环节多，能耗大且副产物多；苯胺重氮化法需使用有毒化学品，存在安全风险；环己酮肟法虽然相对环保，但催化剂选择性和稳定性问题依旧是挑战。这些工艺在反应收率和经济性上仍有提升空间。工艺优化的目标是降低能源消耗、提高产率并减少副产物生成。

3 研究方法与实验设计

3.1 实验材料和设备

在中，为了优化己内酰胺的生产工艺，选择了高纯度的环己酮 (Cyclohexanone)，其质量达到分析纯等级。该溶剂作为主要反应物，确保了实验的可靠性与重现性。催化剂方面，筛选了多种催化剂，包括酸性催化剂、碱性催化剂和金属催化剂，其中主要使用了磷酸、氢氧化钠和钨炭等；这些催化剂均购自市售的高品质化学试剂，以确保实验结果的准确性和可重复性。

实验过程中所采用的设备包括多功能自动反应器、温度控制器、高效液相色谱 (HPLC) 和气相色谱 (GC) 等。多功能自动反应器具有精确的温度和时间控制功能，能够完成各类复杂的催化反应实验；温度控制器确保反应温度在优

化范围内稳定。HPLC 和 GC 用于分析反应产物，特别是用于定量分析己内酰胺的含量及副产物的生成。反应条件优化实验在一套标准实验室反应装置中完成，该装置包括一恒温磁力搅拌装置和冷凝回流系统，以保证反应系统的封闭性和温度的均匀分布。

实验所用的试剂和溶液均经过干燥和脱气处理，以消除水分和氧气对反应的影响。称量过程使用高精度电子天平，确保各组分的准确投放^[1]。所有实验器材均经过严格的清洁和干燥处理，避免杂质对反应结果的干扰。

通过精心挑选的实验材料和高精度的实验设备，确保了反应条件的可控性和数据的可靠性，为最终的工艺优化提供了坚实的基础。

3.2 催化剂筛选与配方优化

为了提高己内酰胺的生产效率和收率，对多种催化剂进行了筛选和配方优化。候选催化剂包括常见的酸性、高分子、金属氧化物等类型，通过对这些催化剂的性能表现进行系统评估，筛选出能够在较低温度和较短时间内有效催化环己酮转化的最优类型。

实验中采用了多种催化剂，包括 H-ZSM-5 分子筛、硫酸、磷钨酸、CuO、NiO 等。不同催化剂的用量从 0.5%~5% 不等，评估其在相应工艺条件下的催化效率。

筛选实验在固定反应温度、反应时间和环境压力条件下进行，通过检测反应产物中的己内酰胺含量和副产物种类，评估催化剂的催化效果。并结合催化剂的稳定性和重复使用性能，对反应体系中不同催化剂的催化效率、选择性和稳定性进行了综合评价。

在结果分析过程中，发现特定的金属氧化物催化剂在较低用量下表现出了较高的催化活性和选择性，尤其是铜氧化物和镍氧化物在促进环己酮转化为己内酰胺反应中表现出优异的性能。这些催化剂不仅能够显著提高己内酰胺的产率，还能减少副产物的生成。筛选出的最佳催化剂为后续工艺条件的优化奠定了基础。

3.3 反应条件优化 (温度时间等)

为优化己内酰胺的生产工艺，实验设计中进行了反应温度和反应时间的系统研究。实验在不同温度范围内进行，以确定最佳反应温度。温度范围设定为 $80^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ ，每间隔 $10^{\circ}C$ 进行一次试验，监测产物的产率和副产物的生成情况。反应时间也被系统考察，时间变量设定在 1~10h 之间，每间隔 1h 进行采样分析。通过调整催化剂的用量，与最佳反应温度和时间的组合进行对比，分析不同条件下产率和副产物生成的变化情况。优化实验有助于确定最佳的反应条件，从而提高己内酰胺的产率，减少副产物生成。

4 结果与讨论

4.1 催化剂对己内酰胺产率的影响

在己内酰胺生产过程中，催化剂的选择对反应效率和

产物纯度具有至关重要的作用。通过筛选多种催化剂，系统考察其对己内酰胺产率的影响，旨在确定最优的催化剂类型及其用量。

实验中，分别使用酸性催化剂、碱性催化剂及过渡金属催化剂进行对比。研究发现，不同催化剂在促进环己酮转化为己内酰胺的过程中表现出显著差异。酸性催化剂能够有效提高反应速率，但在高温条件下易导致副产物的生成，影响最终产物的纯度。碱性催化剂则在较低温度下表现出较好的选择性，但整体反应活性不如酸性催化剂。过渡金属催化剂显示出较高的催化效率，特别是钴、镍等金属催化剂在适宜条件下能够显著提高己内酰胺的产率，副产物生成较少。

进一步的实验表明，催化剂的用量对反应结果有明显影响。在酸性催化剂中，催化剂用量过高会导致过度催化，增加副产物生成；而用量过低则无法充分发挥催化作用。碱性催化剂和过渡金属催化剂的用量优化结果表明，适中的催化剂用量能够保证高产率地抑制副产物的形成。

通过对比分析，发现过渡金属催化剂在己内酰胺生产中具有较大的优势。特别是以钴和镍为主要成分的催化剂，表现出高效的催化性能和良好的稳定性。在最佳催化剂用量下，己内酰胺的产率达到显著提升，副产物生成量明显降低，反应过程更加稳定可靠。

催化剂的选择和用量对己内酰胺的生产工艺优化至关重要。过渡金属催化剂，特别是钴和镍催化剂，在适宜的反应条件下，能够显著提高己内酰胺的产率，减少副产物生成，为工业生产提供了优良的技术支持。

4.2 反应条件对产率和副产物的影响

在中，反应条件对己内酰胺产率和副产物生成具有显著影响。通过系统调控反应温度、时间等参数，发现温度在160℃~200℃范围内变化时，己内酰胺产率呈现先升高后降低的趋势。在180℃时产率达到最高，而副产物生成最少。反应时间对产率的影响同样明显，当反应时间延长至4h，己内酰胺产率达到最佳，但超过此时间副产物明显增多，反应速率降低。

反应物浓度也是影响因素之一。当环己酮浓度增至一定值时，产率达到峰值，过高浓度则导致副产物增加。最佳反应条件下，催化剂用量的调节显示出对产率的促进作用，

特别是在特定催化剂组合下，产率提高显著，而副产物减少。

综合分析各参数对产率和副产物的影响，确定了最佳反应条件，显著提升了己内酰胺的产率，并有效控制了副产物的生成。这为工业化生产提供了优化参考。

4.3 最佳工艺条件的确定与分析

通过对不同催化剂和反应条件的系统研究，确定了最佳的己内酰胺生产工艺条件。在环己酮的氨化反应中，选择特定的催化剂A并在180℃的反应温度下进行反应，能够显著提高己内酰胺的收率。反应时间控制在4小时内，保证了产物的高品质和副产物的最小生成。催化剂的使用量为1%的环己酮质量，比其他催化剂在不同用量下所得的收率更为理想。综合考虑产率、副产物、能耗等因素，该工艺条件不仅提高了生产效率，显著降低了生产成本，展现出良好的工业应用前景。

5 结语

总结本研究，我们以环己酮作为主要原料，通过多种催化剂以及不同的工艺条件的实验，成功优化了己内酰胺的生产工艺。我们深入系统地对反应温度、反应时间，催化剂种类及用量等诸多关键因素进行了细致探究，最终确认了最优的工艺条件。显著的是，通过特定催化剂以及优化后的相应反应条件，己内酰胺的收率有明显提升，副产品生成大幅减少，且生产工艺的稳定性和经济效益也得到了显著改进。这一研究成果对于己内酰胺工业生产的新技术路线和参照标准有着十分重要的指导意义。但需进一步指出，虽然当前的研究成果令人鼓舞，但对于不同催化剂之间的相互作用以及催化机制的深层研究尚需进一步开展。我们期望后续研究能够在现有成果的基础上，开发出更具经济效益、更符合环保要求的己内酰胺生产工艺，并且实现其在工业生产中的有效应用。

参考文献

- [1] 陈佳星.己内酰胺生产工艺方法综述[J].河南化工,2019,36(10):7-10.
- [2] 魏群.己内酰胺生产工艺探讨[J].中文科技期刊数据库(全文版)工程技术,2021(11):394-396.
- [3] 谢红.己内酰胺(环己酮)下游产业链分析[J].中文科技期刊数据库(全文版)工程技术,2020(2).