

己二腈工业合成工艺的研究进展及原子经济量化分析

朱云峰, 郜亮, 温朗友, 宗保宁*

中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083

* 联系人, E-mail: zongbn.ripp@sinopec.com

2014-11-23 收稿, 2014-12-31 接受, 2015-03-12 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2012CB224804)资助

摘要 己二腈是一种重要的基本有机化工原料, 工业上主要用于加氢生产尼龙66的单体己二胺。目前已二腈的合成技术主要被巴斯夫、英威达、旭化成、首诺等国外公司垄断, 严重限制了我国尼龙66产业的发展。受技术垄断的限制, 我国的己二腈的市场格局在很长一段时间内不会有大的变化, 己二腈产业也将长期面临挑战。己二腈的工业合成方法主要包括丙烯腈电解二聚法、丁二烯氢氰化法、己二酸氨化脱水法等。丙烯腈法早期采用隔膜法, 考虑到丙烯腈不参与阳极反应, 后改进工艺取消了隔膜, 其优势在于过程简单, 反应一步完成, 但反应需要消耗大量的电能, 且反应条件需严格控制, 丙烯腈的浓度、电解液的pH、电流密度、电解液流速都会对反应的选择性及收率产生影响; 己二酸法分为液相法和气相法, 其优点在于设备投资低, 对设备的标准要求低, 但反应需要较高的温度, 副反应多且原子经济性差; 丁二烯法具有原料成本低、生产能耗低、工艺路线短、产品收率高、原子经济性高的优点, 是比较理想的工业化路线, 但原料氰化氢毒性大, 潜在风险高, 对生产设备、操作及管理具有极高的要求。本文针对现有的己二腈合成工艺的技术要点、反应机理及原子经济性进行了分析, 并指出传统的己二腈生产工艺亟待绿色化改造, 开发具有自主知识产权的己二腈工艺对我国尼龙66产业发展具有重要意义。

关键词

己二腈
己二胺
己二酸
丙烯腈
尼龙66

己二腈($\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, ADN)是一种重要的有机化工中间体, 工业上主要用于加氢生产己二胺(尼龙66的原料), 己二胺与己二酸聚合生产聚己二酰己二胺(尼龙66), 其材质与尼龙6(聚酰胺6)相比具有更好的强度、耐热性、结晶度、耐磨性和更低的吸水性, 被广泛应用于汽车、机械工业、电子电器、精密仪器等领域^[1,2]。目前世界上己二腈约90%的产能用于己二胺的生产^[3]。近年来随着科技的发展, 其应用领域进一步扩大^[4], 如在醋酸酯、丙酸酯、丁酸酯和混合酯中用作增塑剂; 己二腈胍胺合成三聚氰胺-尿素氨基树脂, 用作纺织工业的辅助材料, 可提高聚丙烯、聚丙烯腈、聚甲醛、聚甲基丙烯酸酯等高分子聚合物的抗氧化性和稳定性; 用作丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸酯三元共聚体纺织的溶剂; 己二腈

和四氢呋喃的混合物用作聚氯乙烯(PVC)纤维的湿纺、干纺的溶剂; 在电解镀镍时, 添加己二腈可使镀层均匀发亮、光泽度好。环己烷-环己烯-苯物系的分离是环己烯水合法生产聚酰胺新工艺关键技术之一, 常压下环己烷、环己烯、苯的沸点分别是80.7, 83, 和80.1℃, 属近沸程物系, 普通精馏法无法分离, 采用己二腈为溶剂进行萃取精馏可将混合体系有效分离^[5]。

目前, 己二腈的生产被一些大型跨国公司垄断, 如美国的英威达(Invista)、日本的旭化成(Asha)、法国的罗地亚(Rhodia)和德国的巴斯夫(BASF)等。2005年全球己二腈产量约为160万吨, 2010年全世界的己二腈总产量约为220万吨, 5年增长60万吨, 年增长率6.6%。国内一直没有相关生产技术, 下游产业所需

引用格式: 朱云峰, 郜亮, 温朗友, 等. 己二腈工业合成工艺的研究进展及原子经济量化分析. 科学通报, 2015, 60: 1488–1501

Zhu Y F, Gao L, Wen L Y, et al. A review of adiponitrile industrial production processes and associated atom economies (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1488–1501, doi: 10.1360/N972014-01259

己二腈主要依赖进口解决,如中国平煤神马集团每年需外购15万吨己二腈用于尼龙66盐的生产;中国石油辽阳石化分公司曾引进了年生产能力2.2万吨己二酸法生产己二腈的生产线,由于工艺路线复杂、原料己二酸的价格高、技术落后,2002年起已停止生产己二腈,生产尼龙66盐所需的2万吨己二腈要靠外购解决^[6]。

随着我国在电子器械、汽车和机械制造产业的快速发展,国内尼龙66需求量也将大幅增长。据统计,我国目前在建及拟建己二酸产能为80万吨/年,“十二五”规划末,全国己二酸产能或将超过200万吨/年,己二腈的供需将是一个要长期面对的问题。国外的己二腈生产厂商均建有配套的尼龙66生产装置,大部分产能用于本公司己二胺及尼龙66的生产,仅英威达、罗地亚、巴斯夫等公司有少量的己二腈商品外售,全世界己二腈市场趋于紧张^[7]。在核心技术方面,国外长期对我国进行技术封锁。己二腈技术是我国当前尼龙66产业的发展瓶颈,缺乏自主知识产权的技术很难在激烈的市场竞争中获得利润,外资企业通过该环节几乎可以轻易控制我国尼龙66产业链,压缩相关产业的生存空间,2011年国家发改委制定的产业结构调整目录中,将5万吨/年及以上己二腈生产装置列为重点项目。只有加快研发力度、突破己二腈的技术封锁,才能降低成本,更重要的是还能提高行业话语权,使我国的尼龙66产业健康发展。

己二腈的生产过程涉及原料路线、生产工艺、三废处理等方面,不同的生产工艺其标准、指标和界定范围往往不同,按照传统方式仅从生产工艺的物耗、能耗及运行成本去衡量绿色化程度远远不够。全生命周期评价(LCA)是一种比较有效的评价体系,从原料的获取、合成、使用到废弃,整个过程都要进行详细考察,同时对排放出的所有影响环境的物质也要进行客观地量化分析。而全生命周期评价过程是非常复杂的,往往需要国家和行业数据库的支持。无论国家还是企业层面,均还不具备条件,作为起步,可以在传统技术经济评价的基础上,将原子经济性指标的评价作为向全生命周期评价的过渡。

工业上合成己二腈的方法主要包括丙烯腈电解二聚法、丁二烯氢氰化法、己二酸氨化脱水法。本文对现有的己二腈生产工艺的技术要点、涉及的反应机理、流程的原子经济性进行了分析。基于分析结果可以看出,一方面传统的工业生产方法亟待改

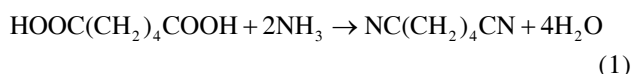
造以更加绿色化;另一方面,我国的尼龙66产业亟需突破国外的技术垄断,开发具有自主知识产权的己二腈生产技术。

1 己二腈的工业合成方法及机理分析

己二腈是生产尼龙66的重要单体己二胺的生产原料。目前其工业生产方法主要包括己二酸氨化脱水法、丙烯腈电解二聚法、丁二烯氢氰化法3种,下面将分别介绍这3种方法并进行分析。

1.1 己二酸氨化脱水法

己二酸氨化脱水法生产己二腈过程如式(1)所示。己二酸氨化法的工艺路线在20世纪60年代末由法国罗纳普郎克公司开发成功。齐尔别尔曼对反应机理进行了研究,认为反应过程是己二酸与氨反应,先脱1分子水生成酰胺,再脱水生成腈。两步脱水反应均是可逆的,需要加入过量的氨使反应朝正向移动。为达到理想的己二酸收率,氨与己二酸的摩尔比需要大于5。己二酸与氨第一步脱水生成己二酰胺的过程可以不需要脱水催化剂,但酰胺继续脱水生成腈的过程则离不开催化剂。为提高己二腈收率,反应过程生成的水需及时排出。反应过程如图1所示。



按工艺路线分,己二酸法可分为液相法和气相法。液相法是将200~300℃的熔融己二酸,在催化剂(如磷酸)存在下进行氨化脱水,反应产物经过脱水、脱

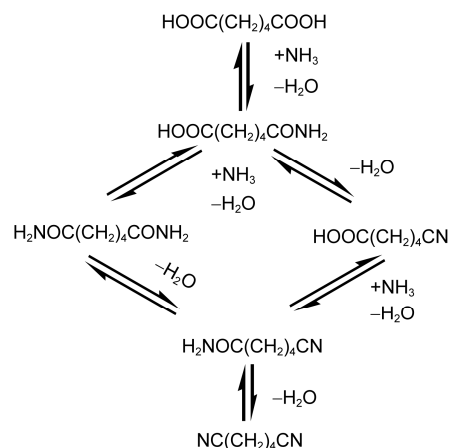
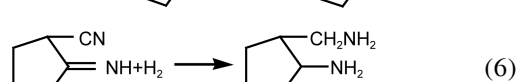
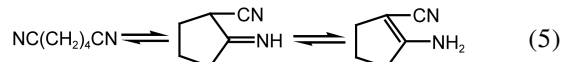
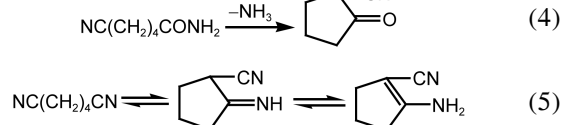
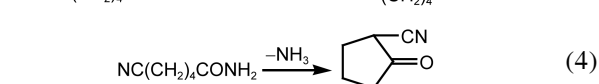
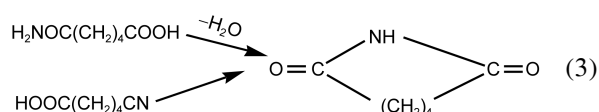
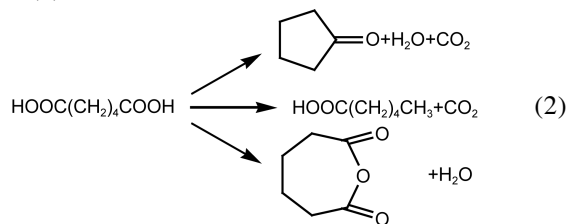


图1 己二酸氨化脱水法合成己二腈的反应过程

Figure 1 The reaction process for the synthesis of ADN from the dehydration of adipic acid and ammonia

重组分、化学处理和真空蒸馏等步骤,获得纯己二腈.液相法的产品质量较差,收率约为84%~93%.气相法分巴斯夫法和孟山都法,产品质量和收率较液相法有明显提高.气相法采用磷酸硼做催化剂,反应温度约为300~350℃,己二酸气化时会分解,选择性只有80%,采用瞬时气化和流化床反应器,选择性可提高到92%~96%.不同的工艺对比见表1^[8].

己二酸氨化脱水的同时会发生一系列的副反应,如下所述^[9]. (1) 己二酸的脱羧和脱水反应温度大于220℃时,己二酸会发生脱羧脱水等反应,分解产生水、二氧化碳、环戊酮等物质,自身环化脱水生成酸酐.温度越高,分解速度越快,在脱水催化剂的作用下,分解速度会加快(式(2)); (2) 环化反应. 氨基戊酰胺、腈基戊酸在高温条件下会发生环化反应,腈基戊酰胺脱氨环化生成腈基环戊酮,如式(3)和(4)所示; (3) 异构化反应. 己二腈的异构产物为1-亚胺基-2-氰基环戊烷及1-胺基-2-氰基环戊烯. 异构体还会在后续的加氢操作中继续反应生成胺,在加氢催化剂表面缩合,导致催化剂中毒. 另外,在尼龙66盐的生产过程中,这些残留的胺会与己二酸反应生成酸式盐,影响尼龙66盐的色泽、稳定性,聚合时导致聚合体断链. 因此需要深入了解其反应过程,异构及加氢反应见式(5)和(6).



异构化反应主要是由氧化作用引起的,且异构体比例随温度升高而增加.在气相法中,热线辐射加热温度高于450℃,反应温度为360~380℃;液相法电感应加热温度在400℃以上,反应温度为285℃;液相法联苯混合物加热温度为340℃,反应温度为280℃.这3种加热方式的异构体含量关系为:液相法(采用联苯混合物加热)<液相法(电感应加热)<气相法.另外,不同的生产工艺下,异构体的量也有较大差别.液相间歇法比液相连续法具有更高的异构体含量,一方面是因为间歇法易渗入空气,另一方面间歇工艺过程中存在局部过热.

为防止加氢催化剂的中毒,在加氢之前需除去异构化副产物1-亚胺基-2-氰基环戊烷及1-胺基-2-氰基环戊烯.而其沸点与己二腈接近,普通的精馏过程很难将其分离.特殊的精制己二腈的方法可分为化学法和物理法.化学法主要有高锰酸钾法、硝酸法、硫酸法、尿素络合法、双氧水法等,这些方法的精制工艺复杂、己二腈损失大,不适用于工业化生产;物理法有离子交换树脂法、冷冻分离法及水解法.水解

表1 己二酸法不同工艺的对比

Table 1 Comparison of different process using adipic acid methods

	液相法			气相法
	液相间歇法	釜式、搅拌	液相连续法	
反应器	釜式、搅拌	釜式、搅拌	列管式	沸腾床
加热方式	电感应加热	联苯混合物加热	联苯混合物加热	电热线辐射
加热温度(℃)	>400	340	340	>450
反应温度(℃)	285	280	287	360~380
催化剂	磷酸或磷酸盐	磷酸或磷酸盐	磷酸	磷酸硼
酸和氨的摩尔比	1:(2~4)	1:(2~4)	1:(5~8)	1:(10~20)
稀释剂	—	—	半腈化物	—
己二腈异构体	较少	少	最少	较多
能耗	较低	低	低	较高
己二腈收率(%)	65~69	65~70	84~88	90

法采用加压或常压的方式把异构体水解为腈基环戊酮, 再进行分离, 其工艺简单、分离效果好, 工业上多采用此方法。

20世纪70年代, 中石油天然气集团公司辽阳石化分公司引进了法国罗纳普朗克公司的尼龙66盐生产线, 设计年产尼龙66盐4.5万吨, 己二腈由配套的己二酸氨化装置生产。这是我国仅有的1套己二酸氨化法生成己二腈工艺。由于该工艺路线使用了生产尼龙66盐的另一主原料己二酸, 且工艺路线长、产品收率低、原子经济性差, 与国外丁二烯路线相比没有竞争优势, 公司于2002年停止生产己二腈, 生产尼龙66盐所需的己二腈靠外购解决。同样地, 意大利拉蒂西化工厂的装置已于1996年停产。近年来, 随着丁二烯法及丙烯腈法的不断完善, 己二酸法所占市场比例越来越小。杜邦(DuPont)、旭化成、巴斯夫等几家大的己二腈生产厂家均将己二酸法改为丁二烯法或丙烯腈法。

1.2 丙烯腈电解二聚法

丙烯腈法生产己二腈的工艺最早由孟山都公司(Solutia)研发成功^[10-16], 后来旭化成^[17-21]、巴斯夫^[22-24]、杜邦^[25,26]等公司也掌握了相关的技术。丙烯腈法相对丁二烯法及己二酸法最大的优势在于反应历程只有一步。反应过程中, 阳极发生氧化反应, 提供自由电子, 丙烯腈在阴极发生二聚反应生成己二腈。反应过程见图2。

阳极反应:

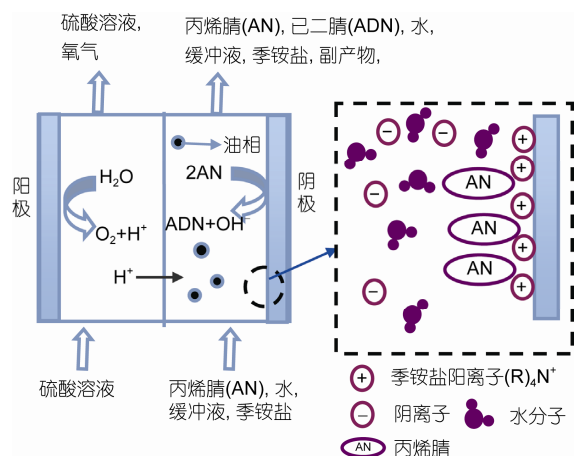
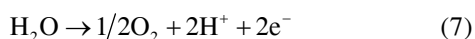
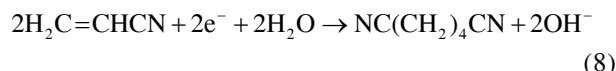


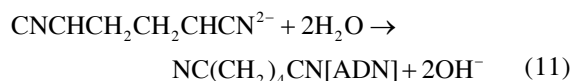
图2 丙烯腈法的二聚过程

Figure 2 Schematic process for hydrodimerization of AN to ADN

阴极上发生生成己二腈的主反应:

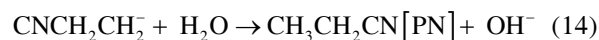


如文献[27]所述, 阴极所涉及的反应可用自由基机理解释, 其中己二腈的形成过程见式(9)~(11):

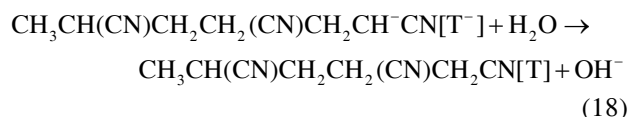
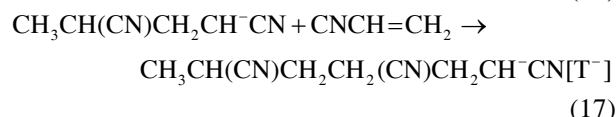
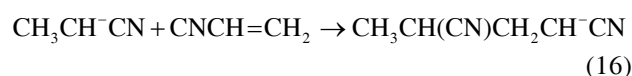
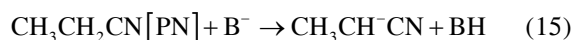


在电解反应的同时会发生一系列的副反应, 生成丙腈(PN)、三聚物(T)、2-甲基戊二腈(MGN)等物质; 丙烯腈自身由于水解会生成3-羟基丙腈(HOPN)、丙腈醚(ODPN)、丙烯酰胺(AC)、丙烯酸(ACA)等物质。其中丙腈和三聚物为最主要的副产品。下面简要介绍副反应的机理以提供参考。

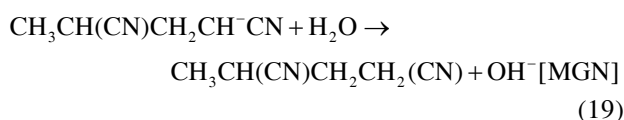
丙腈的形成机理^[28,29]如下:



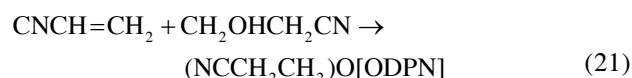
三聚物的形成机理见式(15)~(18), 其中 B^- 代表反应体系中的碱性物种:



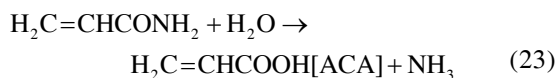
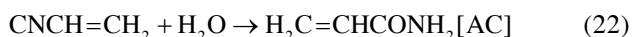
甲基戊二腈的形成过程如下:



3-羟基丙腈和丙腈醚的形成过程见式(20)和(21):



丙烯腈腈基水解形成丙烯酰胺和丙烯酸的反应过程为



初期的研究由于电解二聚法的电效率低、己二腈的收率及选择性低等问题限制了其工业应用。20世纪60年代孟山都公司的Baizer^[10,11]研究发现,季铵盐作为支持电解质可以提高丙烯腈的转化率及电效率,此后丙烯腈法得到了快速发展。孟山都早期开发的生产工艺为隔膜法,采用磺化苯乙烯阳离子交换树脂作为隔膜,为了避免阴极电解二聚的过程中生成氢气,阴极材料使用氢过电压高的Hg, Pb, Cd等;为了抑制有机物在阳极发生氧化反应,材料使用氧过电压高的Fe, Ni, Pb等。反应过程中让阴极液快速流动以提高传质效率。产品分离过程中,己二腈需要经过萃取和精馏分离两道工艺。孟山都公司于1965年建成世界上第1套年产1.5万吨的丙烯腈电解二聚生产己二腈的工业装置,并于1978年扩建至9万吨。

日本旭化成在孟山都公司的基础上开发出了新的工艺——乳液法。该工艺的特点是:丙烯腈借助乳化剂、电解质等物质,在阴极液里成乳化状态,进行电解二聚反应。阳极的流动相为稀硫酸溶液,阴极的流动相为含丙烯腈的乳液,其中油相占15%~25%,其主要组成为丙烯腈、己二腈、丙腈及其他副产物;水相占85%~75%,溶质为季铵盐;阴极液中加入微量的聚乙烯醇作为乳化剂。相对于早期的溶液法,乳液法的产品为乳状液,容易分离,无需溶液萃取分离,后处理简单,生产和投资成本都较低。后来考虑到丙烯腈不发生阳极反应开发了无隔膜乳液法电解二聚工艺。

丙烯腈法的反应过程虽然可以一步完成,但却对操作条件具有较高的要求,反应过程中电解温度、丙烯腈的进料浓度、电流密度、溶液的酸碱性发生变化时都会对反应的选择性产生影响,下面将对各影响因素进行介绍。

(i) 温度的影响。丙烯腈的沸点为77℃,反应温度过高容易导致丙烯腈流失,反应一般控制在70℃以下。己二腈、丙腈的选择性随着温度的升高而增加;三聚产物的选择性随着温度的升高而降低^[18,29]。Karimi等人^[29]认为在低温的条件下,传质效率低,电极附近的丙烯腈与自由基阴离子含量偏高,在这个基础上自由基阴离子会与丙烯腈反应生成新的自由基阴离子,新的自由基继续与丙烯腈反应,最

后导致了三聚物的生成。另外,在低温时,丙烯腈在水中的溶解度降低,油相含量高,可直接通过油滴(油相)给电极供应丙烯腈。当温度升高时,自由基阴离子从电极处往外迁移扩散的速度加快,有利于与阳极反应提供的氢质子反应,因而反应产物中丙腈的含量升高^[18]。

(ii) 丙烯腈初始浓度的影响。当电解液中丙烯腈的浓度增大时,己二腈的收率随之会呈现先增大后减小的趋势。丙烯腈进料浓度低时,油水相的比例降低,丙烯腈由油相迁移到水相的传质效率降低,传质效率低于己二腈的生成速率。此时,双层膜中 $[\text{AN}^{\cdot-}]$ 的浓度以及二聚自由基阴离子的量降低,三聚物也会降低,双层膜结构见图2。而 $[\text{AN}^{\cdot-}]$ 在溶液中与氢质子反应生成丙腈的效率增加。因此,在低浓度时,己二腈、三聚物的选择性低,而丙腈的反应选择性高。丙烯腈进料浓度升高时,己二腈及三聚物的反应选择性都会随之增大,超过一定的限度,会导致三聚物的生成量过大,此时会使己二腈的收率降低。因此要提高己二腈的收率需控制合适的丙烯腈浓度。

(iii) 电流密度的影响。电流密度增大时,电极附近 $[\text{AN}^{\cdot-}]$ 的生成量会增加,当其含量过高时,由于来不及转化为己二腈以及形成三聚物,溶液相中的 $[\text{AN}^{\cdot-}]$ 会与阳极产生的氢质子反应生成丙腈^[30,31]。因此反应的电流密度不宜过高。

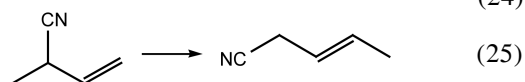
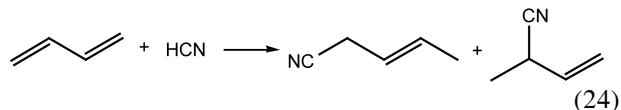
(iv) pH的影响。阴极溶液pH较低时,溶液中的氢质子含量高,从式(13)~(15)可以看出,低pH有利于丙腈的生成;丙腈含量高时有利于三聚物的生成,但由于酸性条件下,会抑制丙腈与碱离子结合的能力,从而抑制了三聚物的生成。为了提高己二腈的选择性,需要反应尽可能在偏碱性的条件下运行^[29,32,33]。

形稳阳极(DSA)具有电催化活性高、电化学反应过电位低、能耗降低、耐腐蚀性强的优点,可应用于高腐蚀性介质或特殊要求的电解质溶液中^[34~36]。Feng等人^[37]选用DSA为阳极,Cd或Pb为阴极组成无隔膜式电解槽,进行己二腈的电合成实验。利用正交实验分析了电解液中原料丙烯腈的浓度、电解液pH、电流密度和电解液流速对反应产物己二腈的收率和的电流效率的影响。针对己二腈电合成收率,4种影响因素从高到低顺序为:电流密度>电解液流速>电解液中原料浓度>电解液pH。针对己二腈电合成的电

流效率, 4种影响因素从高到低顺序为: 电解液中原料浓度>电解液流速>电流密度>电解液pH. 在优选的电解条件下, DSA-Cd 电池中, 己二腈的产率达85.7%, 总电流效率为86.6%; DSA-Pb电池中, 己二腈的产率达80.0%, 电流效率为77.7%.

1.3 丁二烯氢氰化法

丁二烯氢氰化法的化学反应过程分2个阶段: (1) 1分子的HCN与丁二烯的一端进行加成反应, 生成3-戊烯腈(3PN)和2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN), 2M3BN发生异构化反应转化为3PN, 如式(24), (25)所示; (2) 3-戊烯腈异构为4-戊烯腈(4PN), 并与第2分子HCN加成, 生成己二腈^[38~43].



(i) 第1阶段. 丁二烯氢氰化反应的催化剂多以零价态的镍-膦配合物为主, 并添加 ZnCl_2 等路易斯酸作为助剂^[45~47]. 含磷配体主要包括膦单烷氧基膦、磷酸酯和亚磷酸酯等^[38,48~52]. 不同的配体会产生不同的空间位阻及电荷效应, 从而对反应结果产生影响, 在后面叙述中配体用符号L表示.

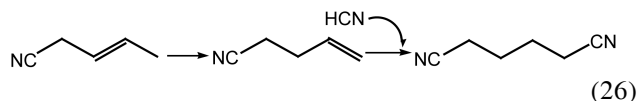
反应历程如图3所示, 18电子、零价状态的 $\text{NiL}_4(\mathbf{1})$ 脱去1个配体生成16电子状态的 $\text{NiL}_3(\mathbf{2})$, 后者与1分子的HCN发生加成反应生成18电子状态的

$\text{HNiL}_3\text{CN}(\mathbf{3})$. HNiL_3CN 一个配体, 转化为16电子状态的 $\text{HNiL}_2\text{CN}(\mathbf{4})$, 然后与丁二烯 π 键的结合形成新的反应中间体 $\mathbf{5}$. 中间体 $\mathbf{5}$ 分子内的CN基团沿着2条反应路线发生迁移: K_a 路线, CN迁移到碳链的一端($\mathbf{6}$), $\mathbf{6}$ 与1分子的自由基配体结合将体系的电子总数调回到18电子状态($\mathbf{7}$), 3-戊烯腈从 $\mathbf{7}$ 上脱除, 剩余的 $\text{NiL}_3(\mathbf{2})$ 继续参与催化循环反应; K_b 路线, 中间体 $\mathbf{5}$ 的CN迁移到碳链的中间($\mathbf{9}$), $\mathbf{9}$ 为16电子状态, $\mathbf{9}$ 结合1分子的配体L形成18电子状态的 $\mathbf{10}$, 2-甲基-3-丁烯腈($\mathbf{11}$)从 $\mathbf{10}$ 上脱除, NiL_3 继续进行催化反应.

在动力学上 $K_a=2.5K_b$, 动力学因素决定了3-戊烯腈为主产物, 2-甲基-3-丁烯腈为副产物. 在氢氰化反应中所包含的过程都是可逆的, 副产物2-甲基-3-丁烯腈可通过异构化反应转化为3-戊烯腈, 这一点已被同位素标记实验所证明, 其异构化途径为 $\mathbf{11-10-9-5-6-7-8}$ ^[41].

对于异构体3-戊烯腈和2-甲基-3-丁烯腈, 3-戊烯腈具有更高的热力学稳定性, 将催化剂加入其混合物进行热力学平衡实验, 反应达到平衡之后, 异构体3-戊烯腈和2-甲基-3-丁烯腈的比例为9:1, 因此反应能够顺利进行^[41].

(ii) 第2阶段. 3-戊烯腈异构化反应生成4-戊烯腈, HCN与4-戊烯腈发生加成反应生成己二腈^[40]:



第2阶段首先进行3-戊烯腈的异构化反应(图4),

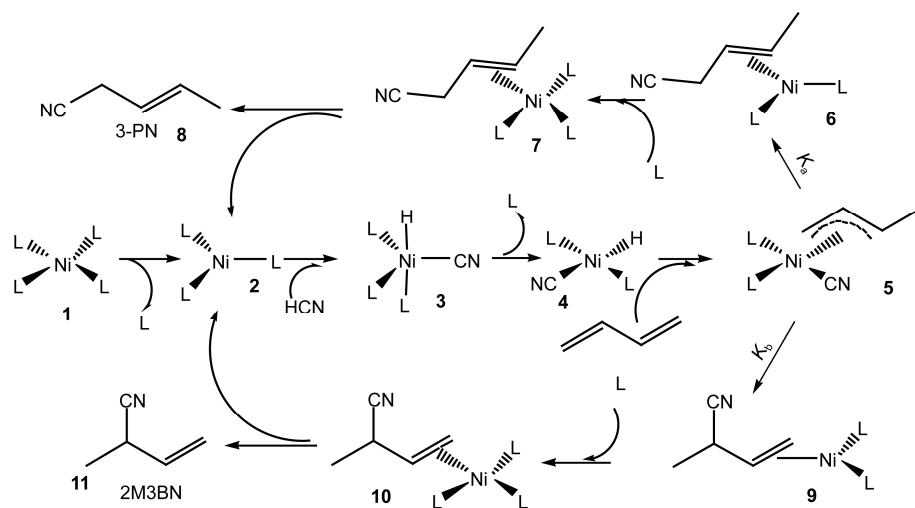


图3 氢氰化反应第1阶段

Figure 3 The first stage of hydrocyanation reaction

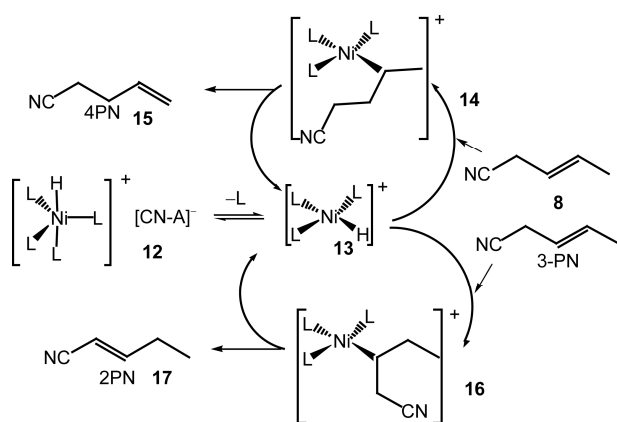


图4 氢氰化反应第2阶段

Figure 4 The second stage of hydrocyanation reaction

异构化催化剂前驱体在体系中存在如式(27)的平衡, 红外及核磁的结果表明该前驱体以18电子状态 $[\text{H}\text{NiL}_4]^+$ 的形式存在, 在与烯烃结合前发生解离脱除1分子的配体, 形成16电子状态的 $\mathbf{13}$, $\mathbf{13}$ 与3-戊烯腈的 π 键结合位置差异分别形成18电子状态的中间体 $\mathbf{14}$ 和 $\mathbf{16}$, 4-戊烯腈($\mathbf{15}$)作为反应产物从 $\mathbf{14}$ 上脱除, 2-戊烯腈(2PN, $\mathbf{17}$)作为副产物从 $\mathbf{16}$ 上脱除, 剩余的 $\mathbf{13}$ 作为催化剂继续参与循环反应。



从反应历程可以看出, 3-戊烯腈可以同时异构为4-戊烯腈和2-戊烯腈, 反应达到热力学平衡状态时2-戊烯腈、3-戊烯腈、4-戊烯腈的比例为78:20:2, 在热力学上不利于生成目标产物4-戊烯腈的生成, 但在动力学上3-戊烯腈转化为4-戊烯腈的速度是其转化为2-戊烯腈的70倍, 这也是保证反应顺利进行的关键所在^[41]。

Lewis酸的主要功能是作为配位状态的氰基CN中N上孤对电子的接受体, 增加催化中间体的空间位阻、减弱Ni-CN键、避免反应中间体降解。由于配合物中CN具有更强的碱性, Lewis酸只与配位状态的CN作用, 而不会同游离的氰化氢分子反应。

4-戊烯腈与HCN的反应与前面叙述的丁二烯一级氰化氢反应类似, 过程如图5所示, 18电子状态的 NiL_4 经过脱配体、与HCN氧化加成、再脱掉1个配体的过程, 引入Lewis酸, 转化为16电子状态的 $\text{H}\text{NiL}_2(\text{CN-A})$ 、进一步通过镍与4-戊烯腈的 π 键结合产生新的催化中间体 $\mathbf{18}$ 和 $\mathbf{19}$ 。2-甲基戊二腈从 $\mathbf{18}$ 上脱除, 己二腈作为目标产物从 $\mathbf{20}$ 上脱除, 剩余的催化剂

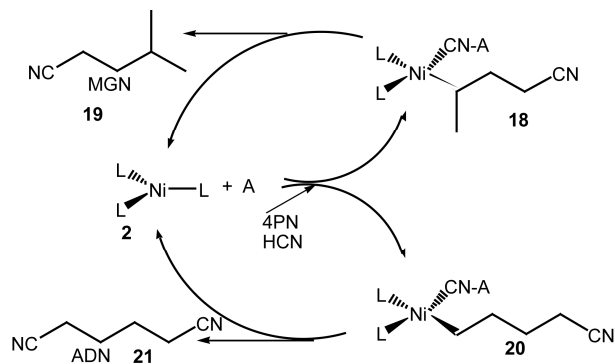


图5 氢氰化反应第2阶段. 4-戊烯腈生成己二腈和副产物 2-甲基戊二腈的过程

Figure 5 The second stage of hydrocyanation reaction from 4PN to ADN and MGN

NiL_3 继续参与循环反应^[53]。

从反应原理来看, 丁二烯法的反应条件温和、原料成本低, 具有其他方法无法比拟的优势。但是由于原料氰化氢具有剧毒, 一旦泄露后果不堪设想。生产过程对设备、操作、管理具有极高的要求。

1.4 己二腈生产工艺的对比

综上所述, 3种己二腈生产工艺的特点和优劣对比见表2^[6]。

己二酸法的优点在于设备投资较低, 且对设备的标准要求较低。生产尼龙66所需的另一单体己二酸, 己二酸生产工艺相对简单, 采用该工艺的己二腈生产厂家往往都建有相应的己二酸生产装置, 一方面增加了操作的灵活性, 另一方面可以在一定程度上降低生产成本。己二酸法需要较高的反应温度, 尤其是气相法, 氨化脱水温度在300℃以上, 在高温条

表2 3种己二腈生产工艺的对比

Table 2 Comparison of three different adiponitrile production process

工艺	己二酸		丙烯腈		丁二烯法
	液相法	气相法	隔膜法	无隔膜法	
原料成本	高	高	高	高	低
工艺过程	复杂	复杂	一般	一般	一般
能耗	一般	一般	高	较低	较低
生产规模	适中	适中	小	小	大
产品质量	一般	一般	一般	高	高
收率	较低	较低	较低	高	高
投资	较低	较低	较高	较高	高

件下中己二酸会发生脱水、脱酸、环化等副反应,导致产品的收率降低,生成己二腈也容易发生异构化反应,其异构体1-亚胺基-2-氰基环戊烷及1-胺基-2-氰基环戊烯会使后续加氢催化剂失活,同时其加氢产物也会影响尼龙66盐的品质。该工艺的产品精制需经过脱水、脱重组分、化学处理和真空蒸馏等步骤,过程复杂。另外,己二酸市场价格的波动也会影响企业的效益。

对比丙烯腈法的2种工艺,无隔膜法能耗低、产品收率高,将成为丙烯腈法的未来发展方向。相对于丁二烯法及己二酸法,丙烯腈法的最大的优势是反应可以一步完成,但操作条件需要严格控制,反应的可变因素多,如丙烯腈的浓度、电解液的pH、电流密度、电解液流速都会对反应的选择性产生影响,而且其主要副产物丙腈、三聚物生成过程都是不可逆的。丙烯腈法需要较高的设备投资,生产过程需要消耗大量的电能,丙烯腈的毒性及腐蚀性强,受自身工艺的限制不适用于大规模的工业化生产,一般中小型规模的己二腈生产工艺可采用该方法。

与己二酸法及丙烯腈法相比,丁二烯法的原料成本低、能耗低、工艺路线短且产品的质量高、收率高,是比较理想的工业化生产路线,适合大规模的工业化生产,但该工艺所需的原料氰化氢有剧毒,具有极大的潜在风险。该工艺对生产设备、操作及管理具有极高的要求,同时工厂选址必须远离居民区,要建立严格的防范、处理事故的机制。

不同的工艺有各自的优缺点,一方面受国外公司的垄断,另一方面我国没有开发出自主的成熟工艺,己二腈的生产已经成为制约我国尼龙66产业发展的关键因素。

河南神马实业股份有限公司是目前国内最大的尼龙66盐生产厂家,该公司在20世纪90年代从日本旭化成引进了成套的己二腈、己二胺生产工艺,自建成之日起始终坚持技术创新,管理创新,目前已形成30万吨/年的尼龙66盐生产能力。鉴于国内巨大的市场前景,英威达将我国作为其最重要的发展战略区域之一。2014年基于丁二烯氢氰化法的己二腈、己二胺项目在上海化工园区奠基,项目总投资额将超过10亿美元,是英威达迄今在我国最大的对外投资项目,预计该项目的己二腈的产能为30万吨/年,己二胺的产能为21.5万吨/年,国内自主技术的缺失更是为其撑足了底气。

2 己二腈生成工艺的量化分析及原子经济性评价

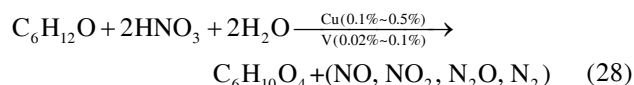
己二腈的生产过程涉及原料路线、生产工艺、三废处理等方面,不同的生产工艺其标准、指标和界定范围往往不同,按照传统方式仅从生产工艺的物耗、能耗及运行成本去衡量绿色化程度远远不够,因此需引入新的评价体系,并确立新的工艺边界。全生命周期评价是比较理想的评价体系,在整个过程中原料的获取,三废的排放都要进行评估。其评价过程往往需要搜集和整理大量数据,甚至需要国家和行业数据库的支持,同时需借助专业评估软件进行计算。无论国家还是企业层面均还不具备条件,作为起步阶段,可以在传统技术经济评价的基础上,将原子经济性作为过渡指标。原子经济性是指目的产品中指定原子(如C, H, N原子)个数与起始原料中同类原子个数之比^[54]。原子经济性也可以用质量效率表示,或称原子利用率,定义为生产1 mol目的产品与全部原料的质量比。质量效率(原子利用率)越高,排放的废物或副产物就越少,也就越绿色。虽然在整个工艺过程列出全部副反应有一定的困难,但将其作为过渡指标要比“某反应是原子经济性反应”表述更为严谨。因为,该说法中所依据的是哪一种原子不太确切,而且并不是质量效率小于100%就不是原子经济性反应。

2.1 己二酸法

2.1.1 原料己二酸生产过程的量化分析

(i) 环己烷氧化法制己二酸。环己烷到环乙酮和环己醇的混合物(KA油):在生产过程中,环己醇/酮比环己烷具有更高的反应活性,易发生深度氧化,环己烷的单程转化率为5%时,反应的选择性也仅为80%,大量未反应的环己烷需经过精馏分离再重新进行氧化,整个过程循环能耗高,且原子经济性差^[55]。

KA油到己二酸:硝酸氧化KA油生产己二酸的过程需消耗大量的硝酸,每生产1吨己二酸约消耗1.3吨68%的硝酸,同时会产生大量的氮氧化物,见式(28)。目前世界上80%的N₂O均为生产己二酸排放,氮氧化物不仅会破坏臭氧层,也会形成酸雾、酸雨,对环境造成极大的危害^[55]。



己二酸的收率为92%~96%. 原子经济性: C, 100%; O, 44.4%(4/9×100%); H, 55.6%(10/18×100%); N, 0%. 质量效率为55.7%(146/262×100%), 目的产物的质量为146 g(6C+10H+4O), 原料质量和为262 g(6C+18H+9+2N). 在整个反应过程中环己烷的有效利用率为74%~77%.

PE International 公司采用Gabi软件对环己烷氧化法做了全生命周期温室气体排放评价, 其基础数据来源于欧洲塑料厂商联合会(APME)建立的SPINE LCI数据库, 图S1为计算流程^[54], 钴环烷酸盐为催化剂, 环己烷在液相反应段被氧化成环己基过氧化物, 在过氧化物转换器中转换成KA油, 用苛性碱和硫酸洗涤回收副产物羧酸, 未反应的环己烷通过蒸馏回收. KA油经蒸馏提纯后, 用硝酸在70℃, 1 atm(1 atm=1.01325×10⁵ Pa)下氧化成己二酸, 再经结晶提纯、离心和洗涤得到产品. 表3为原料己二酸的部分全生命周期温室气体排放情况^[54].

(ii) 环己烯双氧水氧化制己二酸. 环己烯双氧水催化氧化法是近年来兴起的一种绿色化新工艺^[56-58], 该工艺最早由Sato等人^[59]提出, 以环己烯为原料, 钨酸钠为催化剂, 三辛基甲基铵硫酸氢盐相转移催化剂, 用质量分数30%的双氧水直接氧化环己烯(式(29)). 该方法优点是反应条件温和、不腐蚀设备、无污染, 缺点是反应时间长、过氧化氢消耗高, 生产1 mol己二酸需消耗4 mol的双氧水. 己二酸收率为93%. 原子经济性: C, 100%; O, 50%(4/8×100%); H, 55.6%(10/18×100%). 质量效率为67%(146/218×100%), 目的产物质量为146 g(6C+10H+4O), 原料质量和为218 g(6C+12H+8O). 在这个过程中环己烯的有效利用率为93%.

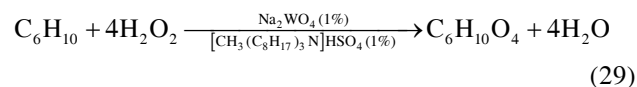


表3 己二酸的部分生命周期温室气体排放分析

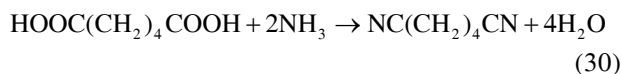
Table 3 Greenhouse gas emission from adipic acid production

温室气体项目	己二酸
酸化潜势(kg SO ₂ -e) ^{a)}	0.008
富营养化潜势(kg 磷酸盐 -e)	0.0018
光化学臭氧生成潜势(kg 乙烯 -e)	0.0023
臭氧消耗潜势(kg R11 -e) ^{b)}	2.14×10 ⁻¹⁰
对人类和生态毒性(kg DCB -e) ^{c)}	86.062
非生物枯竭潜势(MJ)	102.528

a) -e, 当量; b) R11, 三氟甲烷, 又名R11制冷剂; c) DCB, 3,3-二氯联苯胺

2.1.2 己二酸氨化脱水合成己二酸

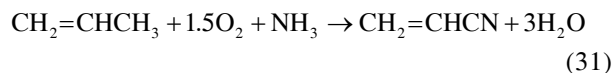
反应如式(30)所示. 己二酸收率: 液相法80%~88%; 气相法90%; 原子经济性: C, 100%; O, 0; N, 100%; H, 50%(8/16×100%). 质量效率(原子利用率)为60%(108/180×100%), 目的产物质量为108 g(6C+8H+2N), 原料质量和为180 g(6C+16H+4O+2N). 在己二酸法生产己二腈的过程中, 如果以环己烷为原料制己二酸, 液相法制己二腈, 碳原子的有效利用率约为66%. 以环己烯为原料, 气相法制己二腈, 则碳原子的有效利用率约为84%.



2.2 丙烯腈法

2.2.1 原料丙烯腈生产过程的量化分析

反应如式(31)所示. 丙烯腈的收率70%. 原子经济性: C, 100%; O, 0; N, 100%; H, 33.3%(3/9×100%). 质量效率(原子利用率)为49.5%(53/107×100%), 目的产物质量为53 g(3C+3H+N), 原料质量和为107 g(3C+9H+3O+N). 在实际生产过程中, 生产1吨丙烯腈需要消耗1.09吨丙烯, 同时副产18.5 kg乙腈、105 kg氰化氢. 丙烯的有效利用率约为70%, 氨的有效利用率为80%(http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html). 《温室气体核算体系》(GHG Protocol)是目前应用最为广泛的温室气体量化工具, 按照该方法对原料丙烯腈的合成及二氧化碳排放进行计算, 其模型如图S2所示(http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html). 生产1吨原料丙烯腈, 副产物乙腈全部燃烧回收热能, 二氧化碳的排放量为0.83吨; 乙腈和氰化氢全部进行热量回收, 二氧化碳的排放量为0.83吨, 乙腈和氰化氢作为产品进行回收, 二氧化碳排放量为0.79吨.



2.2.2 丙烯腈电解二聚生产己二腈

反应如式(32)所示. 己二腈的收率90%. 原子经济性: C, 100%; H, 100%; O, 0. 质量效率为87%(108/124×100%), 目标产物的质量为108 g(6C+8H+2N), 全部原料质量和为(6C+8H+1O+2N). 反应过程为2分子丙烯腈聚合成1分子己二腈, 单从反应来说, 这是一个理想的绿色化反应过程, 碳和氢的原子利用率为100%. 但在实际反应过程中, 原料丙烯腈的

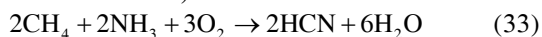
生产过程中碳原子的有效利用为70%，氨气的有效利用率为80%，丙烯腈的二聚过程的选择性为90%。因此，从原料丙烯腈的合成开始到最终得到目标产物己二腈，氮原子的有效利用率为80%，而碳原子的有效利用率仅为63%。



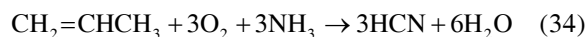
2.3 丁二烯法

2.3.1 原料氰化氢生产过程的量化分析

(i) 安氏法。在常压、1000℃以上的条件下，将原料气通过铂、铑合金或铂、铑合金制成的催化剂床层进行氨氧化反应(式(33))。氰化氢收率60%~70%。原子经济性：C，100%；N，100%；H，14.3%(2/14×100%)；O，0。质量效率为33.3%(54/162×100%)，目标产物的质量为54 g(2C+2H+2N)，全部原料质量和为162 g(2C+14H+6O+2N)。



(ii) 丙烯腈副产法。反应如式(34)所示。原子经济性：C，100%；N，100%；H，20%(3/15×100%)；O，0。质量效率为43%(81/189×100%)，目标产物的质量为81 g(3C+3H+3N)，全部原料质量和为189 g(3C+15H+6O+3N)。丙烯氨氧化生产丙烯腈的过程会副产大量的氰化氢。生产1吨丙烯腈的同时会副产150 kg的氰化氢。大型丙烯腈装置副产氰化氢是目前成本最低，最经济的方法，美国氰化氢生产主要有杜邦等15家工厂，总产能88万吨/年，丙烯腈副产法占总产能的33%，西欧及日本的比率分别为30%和50%。我国也主要采用丙烯腈副产法。



2.3.2 原料丁二烯生产过程的量化分析

丁二烯的来源主要有2种，一种是从乙烯裂解装置副产的混合C4馏分中抽提得到，另一种是从炼油厂C4馏分脱氢得到^[60,61]。从乙烯裂解装置副产得到混合C4馏分中抽提丁二烯的原料价格低廉、经济性好，是目前最主要的生产丁二烯的方法，该方法生产的丁二烯约占丁二烯总产能的92%^[62]。工业上多采用萃取精馏的方法从C4馏分油中抽提丁二烯，根据溶剂的不同可分为乙腈法(ACN法)、二甲基甲酰胺法(DMF法)、N-甲基吡咯酮法(NMP法)，其分离工艺对比见表4^[63]。

2.3.3 丁二烯氢氰化反应生产己二腈

反应如式(35)所示。己二腈收率95%。主反应的

表4 丁二烯分离工艺比较

Table 4 Comparison of butadiene separation process

工艺	NMP	DMF	ACN
纯度(%)	98.8~99.9	≥99.8	≥99.5
收率(%)	98~99	≥98	97~98
冷却水(t/t)	182	300	230
电(kWh/t)	135	140	64
蒸汽(t/t)	1.6	2.6	1.9
溶剂(kg/t)	0.25	1.25	0.37

原子经济性：C，100%；N，100%；H，100%。主反应的质量效率为100%。采用丁二烯氢氰化法生产己二腈，原料氰化氢来源于丙烯腈生产过程的副产物，虽然原料氰化氢生产过程的质量效率低，但反应具有非常高的碳原子利用率和氮原子利用率。丁二烯来源于乙烯裂解装置的副产品，随着分离工艺的日益成熟，采用萃取分离的方法可使丁二烯的收率大于99%。整个氢氰化反应过程中，原子经济性好，从原料丁二烯、氰化氢的获取，到产品己二腈的合成都属于比较理想的绿色合成工艺。



3 结语

近年来随着我国经济的增长，己二腈的市场需求量越来越大。但是我国还没有具有自主知识产权的生产技术，因此通过对已有己二腈生产技术的分析和量化评估，为国内相关研究提供参考。

(1) 对于己二酸法，早期的己二酸法由于原料己二酸的价格高，跟其他工艺相比经济性较低，采用该工艺的厂家如我国的辽化、意大利拉帝西公司等都已停产，生产己二胺所需的己二腈靠外购解决。从原子经济性的角度出发，该方法的碳原子利用率低；从环保的角度看，传统的硝酸氧化环己烷法生产己二酸的过程会产生大量的氮氧化物，污染环境的同时还会造成温室效应，传统工艺亟待绿色化改造；从市场供需来看，近年来我国己二酸产能过剩趋势明显，按照拟建及在建己二酸项目，预计2016年，我国的己二酸产能将达到200万吨，而市场需求量约为100万吨左右，己二酸的价格将长期处于低位运行。相对于早期己二酸的价格在17000元/吨，目前约在11000元。如果能够提高碳原子利用率，消除氮氧化物的排放，在我国技术急缺的情况下，重新启用己二酸氨化脱水法生产己二腈的工艺路线具有一定的可行性。

(2) 对于丙烯腈法,从反应的角度来说,丙烯腈电解二聚反应具有非常高的原子经济性,主反应的C原子利用率100%,N原子利用率100%。但原料丙烯腈的生产过程原子利用率低,且二氧化碳排放量大,同样面临着绿色化改造的问题;从市场供需出发,2011年我国丙烯腈的产能约为110万吨,市场消费量为160万吨,具有较大的市场缺口。受原料供应及副产氰化氢的环保、安全方面的敏感性,国内丙烯腈供应增长有限。预计到2016年,我国的丙烯腈需求量将达到220万吨/年,而产能将为180万吨/年。丙烯腈的价格将会处于较高的水平,丙烯腈法的成本优势不明显。但该工艺具有反应条件温和、过程简单的优势,如果能提高原料丙烯腈生产过程的原子利用率,降低碳排放量,并进一步降低工艺费用及工厂投资,可提高该工艺的市场竞争能力。

(3) 对于丁二烯法,从原料供应出发,乙烯裂解装置可提供充足的原料丁二烯,丁二烯提纯技术成熟,产品纯度可达99.9%,收率大于99%;丙烯氢氰化过程可副产大量的氰化氢。丁二烯的氢氰化反应

己二腈收率高,可达95%,主反应原子经济性100%,且反应过程的路线短、能耗低,如果不考虑氰化氢的毒性,是非常理想的己二腈生产技术。目前丁二烯法生产的己二腈约占总产能的70%,但丁二烯氢氰化法的技术被杜邦(英威达)、罗地亚(罗纳普朗克)、巴斯夫等少数几个公司高度垄断。由于该反应的原料氰化氢具有剧毒,对研究条件也提出了极高的要求,正是由于此,我国几乎没有开展这方面的研究,即便是国外,除了上述几个公司的专利,基本上没有公开的基础研究文献发表。

受技术垄断的限制,己二腈的市场格局在未来一段时间内不会有大的变化,我国的己二腈产业将长期面临挑战。综合来说,己二腈的技术要求相对较低的己二酸法及丙烯腈法的原子经济性低,亟待绿色化改造。丁二烯氢氰化法的原子经济性好,是比较理想的工艺路线,但技术壁垒高。对于我国当前发展,应找准切入点,加快己二腈生产工艺的研发步伐,特别是加强丁二烯氢氰化法的研究,开发具有自主知识产权的己二腈绿色化生产工艺。

参考文献

- 1 Tu Q H. Analysis on market and raw material route of adiponitrile (in Chinese). *Chem Ind*, 2012, 30: 26–36 [屠庆华. 己二腈市场及其原料路线分析. 化学工业, 2012, 30: 26–36]
- 2 Gu X C, Yan H M, Wang Y G. Marketing analysis and development prospect on PA-66 (in Chinese). *Mod Chem Ind*, 2013, 33: 5–8 [谷新春, 颜焕敏, 王宇光. 尼龙-66市场分析和预测. 现代化工, 2013, 33: 5–8]
- 3 Li Y J. Present situation and development of hexamethylene diamine (in Chinese). *Chem Enterprise Manage* 2007, (8): 54–57 [李远杰. 己二胺的现状与发展. 化工管理, 2007, (8): 54–57]
- 4 Hua Y, Liu Z M. Present situation and development suggestion of nylon-66 (in Chinese). *Chin Elastomerics*, 2010, 20: 78–82 [华阳, 刘振明. 尼龙66国内外生产现状及发展建议. 弹性体, 2010, 20: 78–82]
- 5 Yang Z S, Li C L, Wu J Y. A novel method for selection of solvent for extractive distillation for separating cyclohexane-cyclohexene-benzene (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2011, 30: 285–288 [杨振生, 李春利, 吴锦元. 萃取精馏法分离环己烷-环己烯-苯物系的新溶剂选择方法. 石油化工, 2011, 30: 285–288]
- 6 Yu Q E. Analysis on production process of adiponitrile (in Chinese). *Chin Chem Trade*, 2011, (9): 16–18 [于庆恩. 己二腈生产工艺分析. 中国化工贸易, 2011, (9): 16–18]
- 7 Liu Y. Production status and market analysis of adiponitrile (in Chinese). *Henan Chem Ind*, 2010, 27: 30–32 [刘扬. 己二腈的生产现状及市场分析. 河南化工, 2010, 27: 30–32]
- 8 Shi J C. Studies on the adiponitrile synthesis mechanism (in Chinese). *China Synth Fiber Ind*, 1980, 3: 54–59 [施金昌. 丙烯腈电解二聚生产己二腈. 合成纤维工业, 1980, 3: 54–59]
- 9 Gao F, Zhang N Y. Studies on the adiponitrile synthesis technology (II): Side-reactions (in Chinese). *Chem React Eng Technol*, 1991, (2): 128–135 [高峰, 张年英. 合成己二腈反应技术(II): 副反应的研究. 化学反应工程与工艺, 1991, (2): 128–135]
- 10 Baizer M M. Electrolytic reductive coupling I. Acrylonitrile. *J Electrochem Soc*, 1964, 111: 215–222
- 11 Baizer M M. Prospect for further industrial applications of organic electrosynthesis. *J Appl Electrochem*, 1980, 10: 285–290
- 12 Baizer M M, Campbell C R, Fariss R H, et al. Adiponitrile process. US Patent, 3193480, 1965-07-06
- 13 Baizer M M. Electrolytic hydrodimerization α,β -olefinic nitriles. US Patent, 3193481, 1965-07-06
- 14 Danly D E. Development and commercialization of the monsanto electrochemical adiponitrile process. *J Electrochem Soc*, 1984, 13: 435–442

- 15 Lester J H, Stewart J S. Electrolytic hydrodimerization process improvement. US Patent, 3966566, 1976-06-29
- 16 Lester J H, Stewart J S. Electrolytic hydrodimerization process improvement. US Patent, 3890140, 1975-08-05
- 17 Mihara K, Seko M, Kumazaki S, et al. Electrolytic method of manufacturing hydrodimer of acrylonitrile. US Patent, 3497429, 1970-02-24
- 18 Seko M, Mihara K, Yokohama Y M, et al. Adiponitrile production by the electrolytic of hydrodimerization of acrylonitrile. US Patent, 3595764, 1971-07-27
- 19 Seko M, Yomiyama A, Miyake T, et al. Electrolytic cell for production adiponitrile by electrolytic hydrodimerization of acrylonitrile. US Patent, 3657099, 1972-04-18
- 20 Nakagawa K, Nagamori Y. Method for producing adiponitrile. US Patent, 4789442, 1988-12-06
- 21 Kado Y. Cathodic hydrocoupling of acrylonitrile (electrosynthesis of adiponitrile). In: Kreysa G, Ota K, Savinell R F, eds. Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 2014. 153–154
- 22 Beck F, Leitner H. Production of adiponitrile. US Patent, 3616320, 1969-03-17
- 23 Beck F. Electrosynthesis of adiponitrile in undivided cells. J Appl Electrochem, 1972, 2: 59–69
- 24 Watson M, Pletcher D, Sopher D W. A microelectrode study of competing electrode reactions in the commercial process for the hydrodimerization of acrylonitrile to adiponitrile. J Electrochem Soc, 2000, 147: 3751–3758
- 25 Davis D D. Electrolytic production of adiponitrile. US Patent, 3481846, 1969-12-02
- 26 Sloan W J. Electrochemical preparation of branched unsaturated dinitriles. US Patent, 3488267, 1970-01-06
- 27 Costentin C, Saveant J M. Dimerization of electrochemically generated ion radicals: Mechanism and reactivity factors. J Electro Anal Chem, 2004, 564: 99–113
- 28 Scott K, Hayati B, Hanieh A N, et al. A reaction model for the electrochemical synthesis of adiponitrile. J Chem Eng Technol, 1990, 13: 376–383
- 29 Karimi F, Mohammadi F, Ashrafizadeh S N. An experimental study of the competing cathodic reactions in electrohydrodimerization of acrylonitrile. J Electrochem Soc, 2011, 158: 129–135
- 30 Scott K, Hayati B. The multiphase electrochemical synthesis of adiponitrile. J Chem Eng Sci, 1990, 45: 2341–2347
- 31 Scott K, Hayati B. The influence of mass transfer on the electrochemical synthesis of adiponitrile. J Chem Eng Process, 1993, 32: 253–260
- 32 SRI PEP Report. HMD by Electrolytic Dimerization of Acrylonitrile, 2009
- 33 Karimi K, Ashrafizadeh S N, Mohammadi F. Process parameters impacts on adiponitrile current efficiency and cell voltage of an electromembrance reactor using emulsion-type catholyte. J Chem Eng, 2012, 183: 402–407
- 34 Silva L M D, Fernandes K C, Faria L A D. Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru+Ti+Ce)O₂-system. Electrochim Acta, 2004, 49: 4893–4906
- 35 Wang X, Tang D, Zhou J G. Microstructure, morphology and electrochemical property of RuO₂70SnO₂30mol% and RuO₂30SnO₂70mol% coatings. Alloys Compd, 2007, 430: 60–66
- 36 Villullas H M, Mattos-Costa F I, Bulhoes L O S. Oxygen evolution on platinum modified Ti/RuO₂ sol-gel films. J Electroanal Chem, 2003, 545: 89–97
- 37 Feng B C, Guan X W, Wang G X. Application of dimensionally stable anodes in electro-synthesis of adiponitrile (in Chinese). J Chem Ind Eng, 2010, 61: 68–71 [冯柏成, 管宪文, 王光信. 形稳阳极在电合成己二腈中的应用. 化工学报, 2010, 61: 68–71]
- 38 Bini L, Muller C, Vogt D. Ligand development in the Ni-catalyzed hydrocyanation of alkenes. Chem Commun, 2010, 46: 8325–8334
- 39 Liu Q B, Huo G F, Tong J, et al. Development of synthesis of adiponitrile and hexanediamine from butadiene (in Chinese). Chem Ind Eng Prog, 2009, 28: 832–835 [刘启波, 霍光飞, 佟健, 等. 由丁二烯合成己二腈及己二胺的技术现状. 化工进展, 2009, 28: 832–835]
- 40 Dong J X, Shi Y K, Hu X J. Nickel(0)-catalyzed equilibrium reaction of 3-pentenitrile (in Chinese). Chin J Org Chem, 2012, 32: 627–631 [董建勋, 石玉坤, 胡晓静. 3-戊烯腈在零价镍催化体系中的平衡反应. 有机化学, 2012, 32: 627–631]
- 41 Li X J. Homogeneous Catalysis Principle and Application (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2011. 101 [李贤君. 均相催化原理及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2011. 101]
- 42 Haderlein G, Aechtner T, Leitner A, et al. Method for producing 3-pentenitrile by means of the hydrocyanation of 1,3-butadiene. US Patent, 8058466B2, 2011-11-15
- 43 Leconte P, Barateau B. Method for the production of dinitrile compounds. US Patent, 7687655B2, 2010-03-30
- 44 Scheidel J, Jungkamp T, Bartsch M, et al. Production of 3-pentenitrile from 1,3-butadiene. US Patent, 7781608B2, 2010-08-24
- 45 Masterjanny S. Process for making nitrile by olefin compounds (in Chinese). China Patent, CN102083788A, 2011-06-01 [S·马斯特罗扬尼. 由烯属不饱和化合物生产腈化合物的方法. 中国专利, CN102083788A, 2011-06-01]
- 46 Masterjanny S. Process for making nitrile by olefin compounds (in Chinese). China Patent, CN102089275A, 2011-06-08 [S·马斯特罗扬尼. 由烯属不饱和化合物生产腈化合物的方法. 中国专利, CN102089275A, 2011-06-08]

- 47 Chaumonnot A, Lamy F, Donnadieu B, et al. Catalytic isomerization of cyanoolefins involved in the adiponitrile process. C–CN bond cleavage and structure of the nickel π -allyl cyanide complex $\text{Ni}(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})(\text{dppb})$. *Organometallics*, 2004, 23: 3363–3365
- 48 van der Vlugt J I, Hewat A C, Neto S, et al. Sterically demanding diphosphonite ligands-synthesis and application in nickel-catalyzed isomerization of 2-methyl-3-butenenitrile. *Adv Synth Catal*, 2004, 346: 993–1003
- 49 Alberto A R, Miguel M H, William D J, et al. Isomerization of 2-methyl-3-butenenitrile with (bis-diphenylphosphinoferrocene) nickel compounds: Catalytic and structural studies. *J Organomet Chem*, 2006, 691: 3895–3901
- 50 Li T, Jones W D. DFT calculations of the isomerization of 2-methyl-3-butenenitrile by $[\text{Ni}(\text{bisphosphine})]$ in relation to the Dupont adiponitrile process. *Organometallics*, 2011, 30: 547–555
- 51 Tauchert M E, Kaiser T R. Phosphonite ligand design for nickel-catalyzed 2-methyl-3-butenenitrile isomerization and styrene hydrocyanation. *Organometallics*, 2010, 2: 674–682
- 52 Thomas F, Kristjanstóttir S S, Ozer R. Process for making 3-pentenitrile by hydrocyanation of butadiene. US Patent, 7709673B2, 2010-05-04
- 53 Thomas F, Kristjanstóttir S S, Kinney M, et al. Process for making 3-pentenitrile by hydrocyanation of butadiene. WO Patent, 2008008929, 2008-01-17
- 54 Peng P, Zong B N. Review and quantitative evaluation of the green processes of chemical fiber monomer production (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1439–1454 [彭朴, 宗保宁. 化纤单体生产的绿色化进程回顾与量化. *中国科学: 化学*, 2014, 44: 1439–1454]
- 55 Davis D D, Kemp D R. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley, 1991
- 56 Shang M, Noel T, Wang Q, et al. Packed-bed microreactor for continuous-flow adipic acid synthesis from cyclohexene and hydrogen peroxide. *Chem Eng Technol*, 2013, 36: 1001–1009
- 57 Ghosh S, Acharyya S S, Adak S, et al. Selectivity oxidation of cyclohexene to adipic acid over silver supported tungsten oxide nanostructured catalysts. *Green Chem*, 2014, 16: 2826–2834
- 58 Damm M, Gutmann B, Kappe C O. Continuous-flow synthesis of adipic acid from cyclohexene using hydrogen peroxide in high-temperature explosive regimes. *ChemSusChem*, 2013, 6: 978–982
- 59 Sato K, Aoki M, Noyori R. A “green” route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. *Science*, 1998, 281: 1646–1647
- 60 Zhang A M. Comparison and analysis of extractive distillation process for butadiene (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2006, 35: 907–918 [张爱民. 丁二烯抽提技术的比较和分析. *石油化工*, 2006, 35: 907–918]
- 61 Kim Y H, Kim S Y, Lee B. Simulation of 1,3-butadiene extractive distillation process using *N*-methyl-2-pyrrolidone solvent. *Korean J Chem Eng*, 2012, 29: 1493–1499
- 62 Yang X P. Production technology of butadiene and its new approaches of utilization as raw material in chemical industry (in Chinese). *Adv Fine Petrochems*, 2003, (5): 7–11 [杨学萍. 丁二烯生产技术与化工利用新途径的开发. *精细石油化工进展*, 2003, (5): 7–11]
- 63 Li M, Cui X M. Present status of process technology of butadiene and market analysis in China (in Chinese). *Chem Techno-Economics*, 2004, 22: 31–35 [李明, 崔小明. 我国丁二烯生产现状及市场分析. *化工技术经济*, 2004, 22: 31–35]

A review of adiponitrile industrial production processes and associated atom economies

ZHU YunFeng, GAO Liang, WEN LangYou & ZONG BaoNing

Sinopec Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China

Adiponitrile (ADN) is an important raw material in the chemical industry, and is primarily used in the synthesis of 1,6-hexamethylenediamine (HMDA), a component of nylon 6,6. In present-day China, the technology required for the synthesis of ADN has been monopolized by several foreign corporations, including BASF, Invista, Asha and Solutia, which has hampered the development of a domestic nylon 6,6 industry. Based on this scenario, it is anticipated that the ADN market patterns in China will remain unchanged for a significant time span, suggesting that the domestic ADN industry will face long-term challenges. There are three main methods of producing ADN: electrolytic hydrodimerization of acrylonitrile, hydrocyanation of 1,3-butadiene and catalytic dehydration of adipic acid and ammonia. In the case of the electrohydrodimerization process, earlier versions employed the diaphragm method. Considering acrylonitrile do not participate in the anodic reaction, process improvements have removed the need for a diaphragm, thus allowing a simplified, one-step reaction process. However, the electrohydrodimerization method still consumes large amounts of electric energy, and the associated reaction parameters, such as the acrylonitrile concentration, electrolyte pH, current density and electrolyte flow rate, must be strictly controlled, as they may potentially affect both the selectivity and yield of the reaction. The dehydration process is typically conducted in either the liquid or vapor phase, and has the advantages of requiring minimal investment and equipment. However, the atom economy associated with this process is unsatisfactory as a result of the high reaction temperature and uncontrollable side reactions. The hydrocyanation process is comparatively superior, with the advantages of low raw-material costs, reduced energy consumption, short process flows and higher atom economy. However, the raw material hydrogen cyanide is highly toxic and its use involves significant risk, thus requiring extremely rigorous control of production equipment, operating conditions and process management practices. This paper presents an analysis of the specific technical aspects, reaction mechanisms and atom efficiencies of these different processes. The review presented herein concludes that the development of greener processes and autonomous technologies to produce ADN in place of traditional methods would be of significant benefit to the nylon 6,6 industry in China.

adiponitrile, hexamethylenediamine, adipic acid, acrylonitrile, nylon-6,6

doi: 10.1360/N972014-01259

补充材料

图 S1 己二酸生产过程的全生命周期温室气体排放评价流程

图 S2 丙烯腈的碳排放过程

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.