

文章编号: 2096-3424(2025)02-0125-05

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2023.084

10 万 t/a 己二腈生产工艺一级氢氰化反应器的优化

郭鹤彤, 董燕冉, 陈 铭, 魏燕伟, 范怡鹤, 李书珍

(上海应用技术大学 化工与能源技术学部, 上海 201418)

摘 要: 在对 10 万 t/a 的 1, 3-丁二烯直接氢氰化生产己二腈工艺的一级氢氰化反应工段模拟优化的基础上, 对原反应工艺进行改进, 优化了工艺参数, 探究了工艺参数对反应物转化率和产品选择性的影响。研究表明, 新工艺的 1, 3-丁二烯转化率为 92.9%, 生成 3-戊烯腈选择性为 86.7%, 且降低了原料消耗和后续工艺负荷。

关键词: 己二腈; 模拟优化; 节能减排; 串联反应器

中图分类号: TQ021.8 **文献标志码:** A

Optimization of the primary hydrocyanide reactor in a 100 000 t/a adiponitrile production process

GUO Hetong, DONG Yanran, CHEN Ming, WEI Yanwei, FAN Yihe, LI Shuzhen

(Faculty of Chemical Engineering and Energy Technology, Shanghai Institute of Technology,
Shanghai 201418, China)

Abstract: Based on the simulation and optimization of the primary hydrocyanation reaction stage in a 100 000 t/a adiponitrile production process via direct hydrocyanation of 1, 3-butadiene, this study presents an improved reaction scheme with optimized process parameters, and investigates the effects of these parameters on the conversion of reactants and the selectivity of the products. The results of the new process indicate that the conversion of 1, 3-butadiene reached 92.9%, while the selectivity for 3-pentenitrile was 86.7%. Additionally, the new process reduces raw material consumption and the load on subsequent processes.

Key words: adiponitrile; simulation optimization; energy conservation and emission reduction; tandem reactors

己二腈是一种非常重要的有机化工原料。目前, 己二腈的生产工艺主要包括丙烯腈电解法和

丁二烯直接氢氰化法。其中丙烯腈电解法流程短、污染较轻且投资较少, 但由于电解能耗较大, 且原

收稿日期: 2023-09-03

基金项目: 上海应用技术大学校企合作项目(101100250010040-B11)资助

作者简介: 郭鹤彤(2002-), 女, 本科生。E-mail: 1220472624@qq.com

通信作者: 李书珍(1969-), 女, 高级实验师, 硕士, 主要研究方向为绿色化工工艺及节能减排。E-mail: lsz@sit.edu.cn

引文格式: 郭鹤彤, 董燕冉, 陈铭, 等. 10 万 t/a 己二腈生产工艺一级氢氰化反应器的优化 [J]. 应用技术学报, 2025, 25(2): 125-129.

Citation: GUO Hetong, DONG Yanran, CHEN Ming, *et al.* Optimization of the primary hydrocyanide reactor in a 100 000 t/a adiponitrile production process[J]. Journal of Technology, 2025, 25(2): 125-129.



料丙烯腈腐蚀性强、价格较高和毒性高,此工艺量产较难且盈利空间小。因此,该生产路线不是生产己二腈的最优工艺。丁二烯直接氢氰化法投资较少、污染较轻、原料成本低、工艺路线短,而且产品收率高、质量好,二氧化碳排放量比丙烯腈电解法降低 60%~65%,是较为简单经济的工艺路线^[1-3]。丁二烯直接氢氰法的研究热点主要包括开发优质的催化剂以及对现有的工艺进行技术改造,从而提高 1, 3-丁二烯(1, 3-butadiene, BD)的转化率和 3-戊烯腈(3-pentenitrile, 3-PN)的选择性,降低副产物 2-甲基-3-丁烯腈(2-methyl-3-butenitrile, MBN)的选择性,来实现减少后续分离工艺和异构化工艺的处理量的目的^[4-6]。目前,研究者们主要致力于对原工艺中的分离工艺进行优化。石广雷^[7]对己二腈生产工艺中的分离工艺

进行研究并提出了改造方案。但是在直接氰化生产己二腈工艺中一级氢氰化反应工艺的研究与优化方面,国内外研究较少。

本文在对一级氢氰化反应器优化的基础上,根据反应动力学特征,提出了技术改造方案,并对新反应工艺的主要操作参数进行模拟优化,提高了反应物转化率和产品选择性,降低了原料消耗以及后续工艺的处理量,节能减排。

1 建立模拟流程

1.1 工艺流程

丁二烯法直接氢氰化反应过程包括一级氢氰化、异构化和二级氢氰化 3 个过程,其中一级氢氰化工段的流程图见图 1。

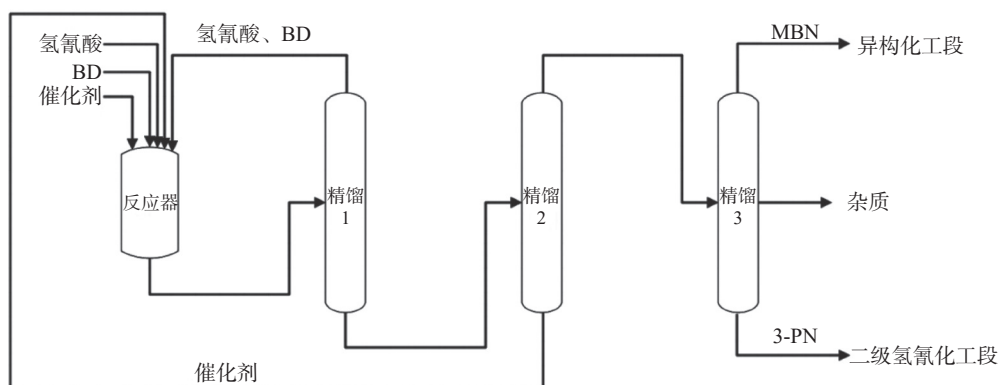


图 1 一级氢氰化反应工艺流程图

Fig. 1 Flowsheet of first-order hydrocyanide reaction process

将氢氰酸、BD 和催化剂泵入反应器(一级氢氰化反应釜)进行反应。将获得的反应产物进行精馏和分离,回收未反应的 BD 和氢氰酸,回收催化剂循环使用,并分离生成的腈类。其中 MBN 进入异构化反应工段,3-PN 进入二级氢氰化反应工段生产己二腈。

1.2 反应动力学

丁二烯氢氰化主反应^[8-9]: $\text{BD} + \text{HCN} \rightarrow 3\text{-PN}$ 。该反应的动力学方程为

$$r_1 = 181.31 \times e^{\frac{-44358}{RT}} C_{\text{HCN}} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \quad (1)$$

副反应: $\text{BD} + \text{HCN} \rightarrow \text{MBN}$ 。动力学方程为

$$r_2 = 21.91 \times e^{\frac{-39560}{RT}} C_{\text{HCN}} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \quad (2)$$

从反应动力学方程可以看出,主反应和主要副反应均属于一级反应,提高反应温度和反应物的浓度同时有利于主、副反应,但是氢氰酸浓度对主反应和主要副反应的影响程度不同。工业生产

中可以通过调节氢氰酸的进料方式改变反应的选择性。另外,从动力学方面分析,返混程度较低的固定床反应器有利于提高 BD 的转化率和 3-PN 的选择性,但是由于反应体系的特征,原工艺采用的是单一全混釜反应器,因此,可以采用多釜串联的方式,降低返混现象对反应的影响。

1.3 模拟流程

1.3.1 模型的选取

在一级氢氰化工段,3-PN 及其同分异构体等物质的极性较强,体系中没有气相缔合,并且该工艺催化剂的相对分子质量较大,因此,选用非随机双液体(non-random two liquid, NRTL)模型进行模拟计算。为了验证 NRTL 模型的正确性,采用 Aspenplus 软件对体系中的 BD 的密度、蒸气压、蒸发热与温度的关系进行模拟计算,将计算结果与化学化工物性数据^[10-11]进行比较,结果见图 2。由图 2 可知,采用 NRTL 模型计算 BD 的蒸发热、

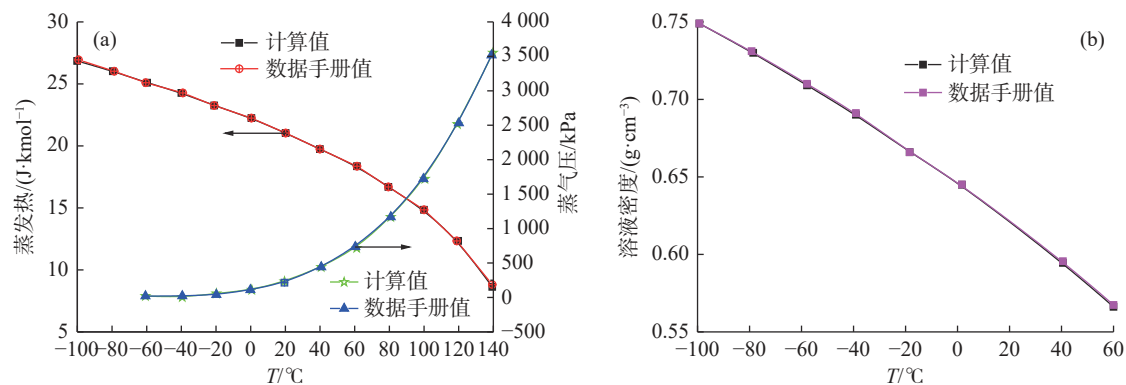


图2 BD的蒸发热、蒸气压(a)和液体密度(b)随温度的变化

Fig. 2 Variation of the heat of vaporization, vapor pressure (a) and liquid density (b) of BD with temperature

蒸气压和液体密度的计算值与数据手册值较为吻合,说明该模型计算BD体系的可信度较高。

1.3.2 建立 Aspenplus 模拟流程

在BD直接氰化生产己二腈的工艺中,一级氢氰化反应的转化率和选择性对后续的分离、异构化以及二级氢氰化反应的降耗、节能和减排至关重要。针对一级氢氰化反应的特点,选择连续搅拌釜式反应器(continuous stirred tank reactor, CSTR)作为反应器来模拟其工段(见图3)。

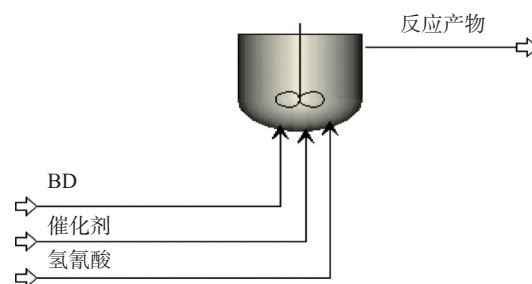


图3 一级氢氰化反应工段

Fig. 3 The first-order hydrocyanide reaction process

2 计算结果与讨论

2.1 原反应工段的模拟与优化

对图3所示的原一级氢氰化反应工段的模拟流程,以反应物BD的转化率与产物3-PN的选择性为目标,在反应压力为330~670 kPa且BD过量的条件下,对反应的温度、催化剂与原料的物质的量比以及时间进行模拟,结果如图4所示。

随着温度的升高和催化剂与原料的物质的量比的增加,转化率呈增加的趋势,这主要是因为温度升高,反应速率增加,转化率增加;而且催化剂与原料的物质的量比的增加也意味着活性中心数量的增加。由于副反应的发生,产物3-PN的选择

性呈现先增加后降低的趋势。因此,比较适宜的反应温度为70~90 °C,催化剂与原料的物质的量比为2.0。随着时间的增加,转化率升高但选择性却有下降趋势,这主要是由于随着时间的增加,生成的3-PN可能进一步与氢氰酸反应。适宜的时间为1.5~2.0 h。在适宜条件下,BD转化率为87.8%,3-PN的选择性为79.6%。

2.2 一级氢氰化反应工段的改进方案

一级氢氰化反应属于液相反应,反应产物的同分异构体比较多;而且工艺流程中采用了全混釜反应器,全混釜反应器的返混程度较大,从动力学上可以看出,返混现象不利于BD直接氢氰化生成3-PN的反应。因此在对原反应工艺流程进

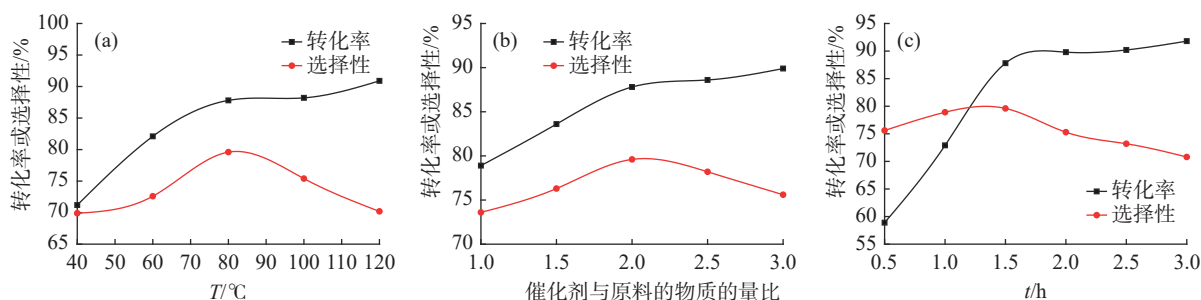


图4 温度(a)、催化剂与原料的物质的量比(b)和时间(c)对转化率与选择性的影响

Fig. 4 Effect of temperature (a), ratios of the amounts of substance of catalysts and raw material (b) and time (c) on the conversion and selectivity

行模拟的基础上,为了提高一级氢氰化反应产物的选择性和产率,降低副产物产率,从而降低后续工段特别是异构化工段的处理量,根据反应动力

学的特征,提出了一级氢氰化反应工段的改进方案。一级氢氰化反应工段三级串联反应釜工艺流程见图 5,方案的模拟计算结果见图 6。

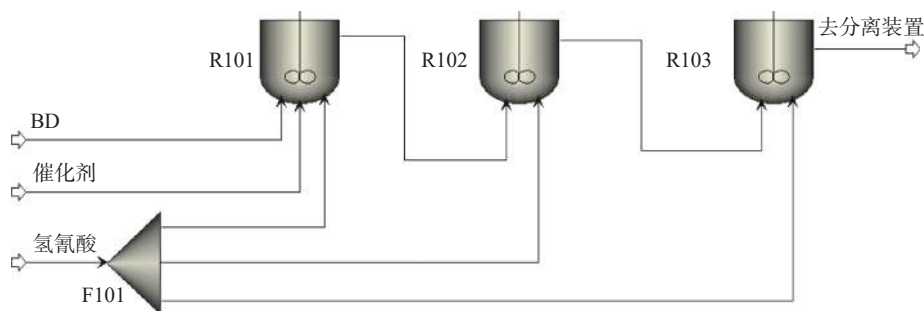


图 5 一级氢氰化反应工段三级串联反应釜工艺流程图

Fig. 5 Flowsheet of the three-stage series reactors of the first-order hydrocyanide reaction process

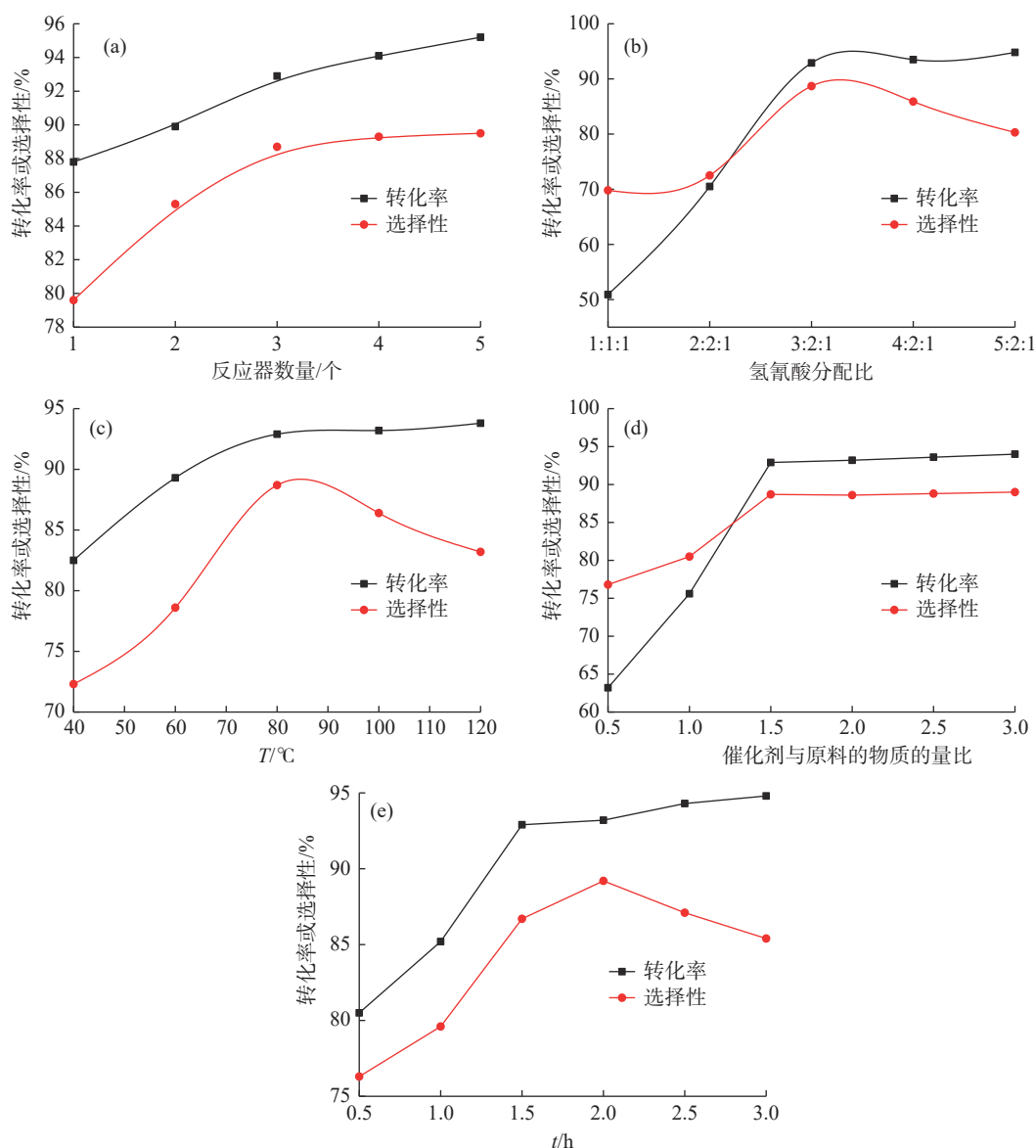


图 6 反应器数量 (a)、氢氰酸的分配比 (b)、温度 (c)、催化剂与原料物质的量比 (d) 和时间 (e) 对转化率与选择性的影响

Fig. 6 Effect of number of reactors (a), distribution ratios of hydrocyanic acid (b), temperature (c), ratios of the amounts of substance of catalysts and raw material (d) and time (e) on conversion and selectivity

如图5所示,R101、R102和R103为全混釜;F101为分配器,用来调整氢氰酸的分配比。对BD直接氢氰化生产己二腈的一级氢氰化反应工艺,改善串联反应釜的进料方式,通过多釜串联来降低返混现象对一级氢氰化反应的影响。采用图5流程作为模拟流程,以反应的BD转化率和3-PN选择性为目标,模拟反应器的数量、氢氰酸分配比、温度、时间、催化剂与原料的物质的量比等条件对反应的影响。

如图6所示,随着串联反应器数量的增加,反应转化率和选择性呈增加的趋势,当反应器数量>3后,增加的趋势变得平缓。这主要是由于反应器是全混釜,返混程度最大,不利于一级氢氰化反应;采用全混釜串联的方式,可以降低返混程度,提高3-PN的选择性,因此,反应器数量为3~4个较合适。同样,提高反应选择性的另一途径是尽量减少副反应,为此可以采用氢氰酸多次进料的操作方式来降低氢氰酸的浓度。当3个反应器的氢氰酸分配比为3:2:1左右时,反应选择性最佳。改进后的反应温度为70~90℃,时间为1.5~2.5h。此时BD的转化率为92.9%,3-PN的选择性为86.7%,且降低了后续工艺的负荷。

3 结 语

采用Aspenplus软件对1,3-丁二烯直接氢氰化生产己二腈工艺中一级氢氰化工段进行优化和分析,改进了原一级氢氰化反应工艺,并对新工艺进行优化分析,研究了串联釜数量、反应温度、反应时间、氢氰酸分配比以及催化剂/原料对反应转化率和选择性的影响规律,确定了较适宜的新工艺条件,转化率为92.9%,选择性为86.7%,可减

少原料消耗并降低后续工艺的分离负荷。

参考文献:

- [1] 邓东奎,姜阅民,周喜财.丁二烯直接氰化法生产己二腈工艺技术进展[J].*化工设计通讯*,2022,48(5):62-64.
- [2] 赵国忠.己二腈生产技术进展及展望[J].*化工设计*,2022,32(4):10-13.
- [3] 郭琳,袁秋华,韩艳辉,等.己二腈市场现状及工艺技术进步[J].*山西化工*,2017,37(4):13-16.
- [4] 许凯,杨璐,琚裕波,等.丁二烯氢氰化法制己二腈催化剂的研究进展[J].*石油化工*,2021,50(11):1174-1184.
- [5] 冯程杰.高效低成本铂基氢氰化气体扩散电极的制备及其在己二腈电合成中的应用[D].盐城:盐城工学院,2024.
- [6] 高增朝.精细化工中丁二烯直接氰化法生产己二腈工艺技术进展[J].*石化技术*,2023,30(5):202-204.
- [7] 石广雷.丁二烯氢氰化法制备己二腈工艺的研究与优化[D].青岛:青岛科技大学,2017.
- [8] BINI L, MÜLLER C, WILTING J, *et al.* Highly selective hydrocyanation of butadiene toward 3-pentenitrile[J].*Journal of the American Chemical Society*,2007,129(42):12622-12623.
- [9] GÖTHLICH A P V, TENSFELDT M, ROTHFUSS H, *et al.* Novel chelating phosphonite ligands: syntheses, structures, and nickel-catalyzed hydrocyanation of olefins[J].*Organometallics*,2008,27(10):2189-2200.
- [10] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [11] 初杨.1,3-丁二烯直接氰化法制备己二腈工艺过程的模拟与优化[D].青岛:青岛科技大学,2014.

(编辑 张永博)