

己二腈工艺技术进展及市场分析

胡 月 (中石化(天津)石油化工有限公司, 天津 300270)

摘要: 己二腈被广泛用作有机合成的关键原料, 特别是在制造尼龙 66 方面发挥着重要作用。经过多年发展, 己二腈技术已经取得了显著进步, 目前仍然被巴斯夫、英威达国外公司垄断, 严重限制了我国尼龙产业链的发展; 本文详细介绍了三种用于合成己二腈的工业方法和反应机理; 经过全面分析, 国产己二腈技术取得了重大突破, 尼龙 66 行业不再受到国外的限制, 实现了跨越式发展; 应该勇于突破技术壁垒, 缩小技术差距, 为我国尼龙产业的发展注入新的活力和动力。

关键词: 己二腈; 尼龙 66; 产业化进程; 工艺路线; 市场情况

己二腈 (ADN), 又名 1,4-二氰基丁烷, 分子式为 $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, 是一种无色透明的油状液体, 有轻微苦味, 易燃, 有毒性和腐蚀性, 通过口腔吸入或皮肤吸收均能引起中毒, 可溶于甲醇、乙醇、氯仿, 难溶于水、环己烷、乙醚、二硫化碳以及四氯化碳^[1]。

AND 在有机化工行业中属于重要的中间体, 其主要通过催化加氢来生产聚酰胺 (PA) 66 的中间体己二胺 (HMDA), 目前世界上己二腈约 90% 的产能用于生产己二胺^[2]。HMDA 与己二酸 (OA) 发生缩聚反应制备 PA66, PA66 在结晶度、强度、耐热性、吸水性均优于 PA6, PA66 是全世界产量和市场需求量最大得工程塑料产品, 被广泛应用于新能源汽车、精密仪器、服装等领域^[3-5]。产业链如图 1 所示。

己二腈, 但该法存在腐蚀、投资大等缺陷, 因此早就被淘汰了; 同期, 法国罗纳普朗克公司开发了己二酸催化氨化法, 然而这项技术的工艺路线很长, 且当时己二酸市场价格很高, 造成生产成本过高, 这并非理想的工艺路线, 因此并没有被广泛推广; 1970 年代初, 杜邦开发了丁二烯直接氰化法, 因其不使用氯气, 大大降低了原料成本和能耗, 但其产物的分离纯化单元技术属于难点, 作为卡脖子技术一直处于高度垄断状态; 同年代, 美国孟山都顺利开发了丙烯腈隔膜式电解二聚法, 而后改进开发出无隔膜式电解二聚法; 日本旭化成在无隔膜电解法基础上开发了乳液法^[4-7]。近年来, 丁二烯法和丙烯腈法的不断改善, 己二酸法市场越来越小, 杜邦、巴斯夫等己二腈生产巨头均将己二酸法改为丁二烯法或丙烯腈法。但随着己二酸产能过剩, 己二酸法也许在未来发挥巨大的应用潜力^[4]。

1.2 国内产业化进程

我国己二腈核心技术的发展历经坎坷。20 世纪 70 年代, 我国才首次引进己二腈技术, 1975 年, 辽阳石化通过引进法国罗纳普朗克技术, 于 1982 年投资建设规模为 4.5 万 t/a 的尼龙 66 盐装置, 随后又扩建了一条 5 万 t/a 的装置, 一度成为国内最大的生产厂家。但由于装置能耗高、流程长, 于 2002 年停产^[8]。1997 年, 中国神马集团引进日本旭化成, 建设 6.5 万 t/a 尼龙 66 盐生产装置。该技术中己二腈全部进口, 导致原料被卡脖子, 处于被动状态^[7]。过去己二腈一直依靠进口, 成为制约尼龙 66 市场发展的一大瓶颈, 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, 而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^[9]。2011 年, 丙烯腈电解二聚法技术由山东润兴化工所研发; 2015 年, 中国天辰等公司自主开发了丁二烯直接氢氰化法制己二腈技术; 2018 年,

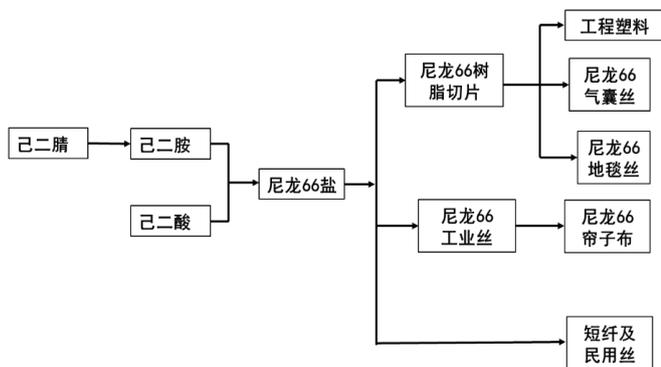


图 1 己二腈 - 尼龙 66 产业链示意

1 国内外己二腈产业化进程

1.1 国外产业化进程

1930 年, 美国杜邦公司成为世界上第一个实现己二腈工业化生产的企业^[6], 伴随着尼龙 66 走向工业化生产的舞台, 己二腈的序幕正式拉开。己二腈的常用工艺路线主要包括己二酸法、丙烯腈法、丁二烯法等^[3]。1960 年代初, 杜邦又成功开发了丁二烯氯化氰化法制

重庆紫光开发了丁二烯法制己二腈技术，并将此技术应用在了 500t/a 的中试工厂上，不仅达到了连续运行的目标，还能够满足下游装置的需求^[4]。

在国家大力推动己二腈技术的国产化的背景下，国内多家企业纷纷投入自主研发技术浪潮中。2020 年，重庆华峰化工采用己二酸法自有技术实现 5 万 t/a 己二腈装置稳定运行^[10]，预计一二三期产能可达到 30 万 t/a。天辰齐翔将丁二烯法制己二腈技术应用在了年产 50 万 t 的装置上，产能可达 20 万 t/a，已于 2022 年 4 月份投料试车。天辰和华峰项目的开工推动了己二腈国产化进程，或为 PA66 产业链带来新的发展契机。此外，河南神马艾迪化工有限公司 2021 年全力建设 5 万 t/a 丁二烯法制己二腈装置。山西润恒化工规划 1 期建设 1 万 t/a 丙烯腈无隔膜式电解二聚法己二腈装置。2020 年，英威达投资了 40 万 t/a 的己二腈项目^[4]。

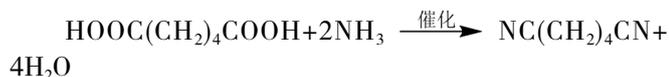
未来几年，国内己二腈产能将呈现几何级增长，但国产技术要达到甚至突破国际巨头技术水平还需要很长的一段路要走。

2 生产工艺路线

己二腈的工业合成方法主要包括己二酸法、丙烯腈法、丁二烯法等。下面详细介绍这三种方法。

2.1 己二酸法

己二酸法也被称为己二酸催化氨化法，基本原理为己二酸与氨反应，如下公式所示。先脱一分子水生成酰胺，再脱水生成腈。反应过程中氨是大大过量的，摩尔比应大于 5 以促进反应正向进行^[9]。



气相催化剂采用磷酸硼，反应温度约为 300–350℃；液相法催化剂采用磷酸，体系反应温度约为 200–300℃。

2.2 丁二烯氢氰化法

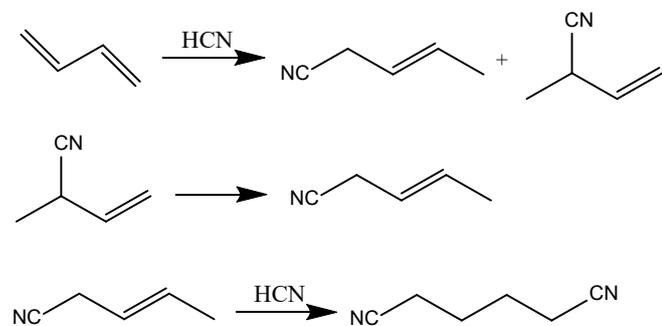


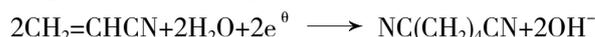
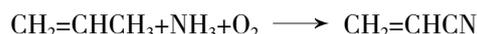
图 2 丁二烯法反应步骤

丁二烯氢氰化法的反应过程分两个阶段：①氢氰

酸与丁二烯加成，生成 3-戊烯腈；② 3-戊烯腈异构为 4-戊烯腈（4PN），并与 HCN 加成，生成己二腈^[11–12]，如图 2 所示。该工艺具有原料廉价易得、能耗低、反应条件温和等优点，是世界上最先进的技术。但该工艺原料涉及氰化氢，因此对操作管理要求极高^[3]。英威达、罗地亚公司高度垄断了此项生产技术，留给国产技术的市场并不明朗。

2.3 丙烯腈电解二聚法

该工艺最早是由孟山都公司开展工业化生产研发，后来旭化成、巴斯夫、杜邦等公司均掌握了相关的技术，丙烯腈通过丙烯氨氧化制备，随后丙烯腈在电解池中经过一聚、二聚生成己二腈^[9]。丙烯腈法反应历程虽然只有一步，但电极材料、电解液、电解温度、进料都会对反应产生影响，对操作条件要求较高^[3]。



3 国内外己二腈的市场情况

3.1 国际市场

表 1 己二腈主要生产企业上下游情况^[5]

序号	比较内容	英威达	Butachimic	奥升德
1	生产规模	约 80 万 t/a	约 50 万 t/a	约 40 万 t/a
2	原料供应	丁二烯市场采购 氢氰酸内部供应	丁二烯市场 采购氢氰酸 内部供应	丙烯腈内部供应
3	工艺技术	丁二烯法，先进	丁二烯法， 先进	丙烯腈法，较先进
4	下游配套	76.5 万 t/a 己二胺， 全球第一大己二 胺生产企业； 48 万 t/a 尼龙 66，全球第二大尼 龙 66 生产企业	16.5 万 t/a 己二胺，全 球第四大己 二胺生产企 业	48 万 t/a 己二胺， 全球第二大己二 胺生产企业； 53 万 t/a 尼龙 66，全球最大大尼 龙 66 生产企业

截止 2018 年，己二腈的世界消费总量约 150 万 t，同比增长 1.2%。北美、西欧和东北亚等地区是己二腈生产、消费和贸易的主要集中地；东北亚和南美是 100% 进口地区，而北美及西欧是 100% 出口地区；北美地区是世界己二腈消费最集中的地区，占世界消费总量的 50.6%^[5]。

目前己二腈市场呈现高度垄断状态，2018 年调研报告显示：英威达、Butachimie 及奥升德公司被誉为世界己二腈三大巨头，合计产能高达 170.3 万 t/a，约占全球总产能 97.5%。

表1为己二腈主要生产企业的上下游情况,充分体现了三巨头上下游一体化产业链布局的行业竞争。

世界己二腈产业处于高速发展的时期,未来世界己二腈的新增产能越来越多,技术也将愈加成熟。

3.2 国内市场

截至2019年底,我国并未无出现己二腈工业化生产装置,完全依赖进口,进口量高达30万t左右,这已严重威胁到我国整个尼龙下游行业。己二腈技术成为我国尼龙66产业链发展的一个瓶颈。其中自美国进口的己二腈约占80%,剩余的来自西欧和日本;英威达尼龙、宁波海翔及神马实业占据着我国主要的己二腈进口,其进口总量约占国内进口总量的95%以上^[5, 13]。

表2所示为我国2015-2020年己二腈消费情况,近五年来我国己二腈消费量逐年递增,年平均增长率达13.26%^[4, 14]。2020年我国消费量为28.84万t,其中自产3万t,其余进口,对外依赖性由100%降至89.6%。

表2 2015-2020年我国己二腈消费情况^[4]

年份	消费量 / 万 t
2015	13.66
2016	22.06
2017	27.95
2018	29.47
2019	25.01
2020	28.84
年平均增长率 / %	13.26

我国是尼龙66消费大国,2015-2020年,我国尼龙66产能增长速度较快,从约30万t增长到约60万t,增长率超10%。由于受原料己二腈卡脖子技术,近三年需求将维持在40-50万t/a^[13]。随着己二腈自有技术实现零的突破,不断扩能壮大,我国“己二腈—己二胺—尼龙66”产业链结构体系初具雏形,趋于完善^[4]。国内尼龙66行业逐步摆脱了国外的技术制约,相信在未来几年我国尼龙66行业将发生天翻地覆的变化。

4 结论

结合120万t/a乙烯南港项目,尼龙66产业链可以充分整合公司C₃、C₄、C₆等资源,这是本篇论文的

立意;尼龙产业链关乎国家基础原材料战略安全,致力于解决卡脖子技术、实现国内零的突破,这是我们作为央企的责任。未来几年,国际巨头凭借其技术、成本、产业配套等优势仍将处于垄断地位,但国内己二腈项目的集中投产,为我国尼龙产业发展注入新生力量;在国家双碳政策号召下,加速产业升级已然迫在眉睫,伴随着百万吨产业集群的相继启动,未来化工产品的市场形势必然严峻,而己二腈产业链的提前布局也许会为我们带来强有力的竞争力。我们应积极突破技术封锁,缩小技术差距,开发低成本、低能耗的绿色工艺流程,进而推动己二腈国产化进程。

参考文献:

- [1] 屠庆华. 己二腈市场及其原料路线分析[J]. 化学工业, 2012(12):26-30.
- [2] 李金朋. 己二腈生产技术现状及市场趋势分析[J]. 河南化工, 2012,35(2):34-36.
- [3] 刘海华. 丙烯腈电解二聚合成己二腈的工艺研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2015.
- [4] 孟迎. 我国己二腈的产业化现状与发展建议[J]. 合成纤维, 2022.
- [5] 屠庆华. 己二腈行业现状及发展趋势分析[J]. 化学工业, 2020,38(1):44-51.
- [6] 赵鑫, 常静. 己二酸合成己二腈技术路线[J]. 煤炭与化工, 2020,43(10):124-126.
- [7] 孙德兴. 丙烯-丙烯腈-己二腈-HDI链条技术浅析[J]. 广东化工, 2021,48(15).
- [8] 郭琳. 己二腈市场现状及工艺技术进展[J]. 山西化工, 2017(4):13-16.
- [9] 朱云峰, 郜亮, 温朋友, 等. 己二腈工业合成工艺的研究进展及原子经济量化分析[J]. 科学通报, 2015(16):1488-1501.
- [10] 肖英芝. 华峰集团300kt/a己二腈项目在渝开建[J]. 合成纤维工业, 2020,43(6):19.
- [11] 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[J]. 化工进展, 2009(28):832-835.
- [12] 吕洁. 丁二烯直接氰化法生产己二腈工艺技术进展[J]. 炼油与化工, 2016,27(5):4-6.
- [13] 李伟斌, 孟迎, 韩艳辉. 我国尼龙66的产业化现状与发展建议[J]. 合成纤维, 2021.
- [14] 张兴刚. 未来5年国内己二腈产能不过剩[J]. 中国石油和化工产业观察, 2021.