

己二酸生产效率提升的简易技术手段

王思思

唐山中浩化工有限公司, 河北 唐山 063611

[摘要]己二酸作为关键的化工原料,其生产效率对企业的产能、生产成本以及能耗水平有着直接的影响。目前在工业己二酸生产中主要分传统 KA 油法与环己烯法,其中环己烯法因其反应条件温和,原料利用率高,能耗低、副产物少等相关优势,已经成为主流应用工艺。但是,主流生产工艺中存在一系列不足之处,例如,设备易结垢堵塞、副产物生成量大、催化体系活性管控不到位等,对生产效能造成严重影响。文中围绕己二酸的生产全流程,从原料处理、反应工序优化,物料循环等关键维度梳理现有生产装置的优化路径,从而提高生产产能,降低能耗,为中小化工企业提供高收益、低成本的解决方案,实现原料利用率提高的目标。

[关键词]己二酸;环己烯法;生产效率;简易优化;工艺调控;物料回收

DOI: 10.33142/ect.v4i3.19427

中图分类号: TQ225

文献标识码: A

Simple Technical Means to Improve the Production Efficiency of Adipic Acid

WANG Sisi

Tangshan Zhonghao Chemical Co., Ltd, Tangshan, Hebei, 063611, China

Abstract: Adipic acid, as a key chemical raw material, has a direct impact on the production efficiency, production cost, and energy consumption level of enterprises. At present, traditional KA oil method and cyclohexene method are mainly used in industrial adipic acid production. Among them, cyclohexene method has become the mainstream application process due to its mild reaction conditions, high raw material utilization rate, low energy consumption, and fewer by-products. However, there are a series of shortcomings in mainstream production processes, such as equipment being prone to scaling and blockage, large amounts of by-products being generated, and inadequate control of catalytic system activity, which have a serious impact on production efficiency. The article focuses on the entire production process of adipic acid, and outlines the optimization path of existing production equipment from key dimensions such as raw material processing, reaction process optimization, and material circulation, in order to improve production capacity, reduce energy consumption, provide high-yield and low-cost solutions for small and medium-sized chemical enterprises, and achieve the goal of improving raw material utilization.

Keywords: adipic acid; cyclohexene method; production efficiency; simple optimization; process control; material recycling

引言

己二酸(Adipic Acid, 简称 AA)作为脂肪族二元酸中应用较为广泛的一种化工产品,目前全球超 90%的己二酸采用环己烯法生产,该工艺成熟可靠,运行稳定,但在精细化操作以及简易优化方面仍有很大的提升空间。现阶段,多数生产装置受到传统操作模式的制约存在诸多问题,例如设备故障偏多,过程控制粗放,原料管控不严等,不仅会影响产能,而且会提高生产成本。新型己二酸合成工艺普遍存在技术难度大,研发周期长,投入成本高等不足之处,而简易优化技术通过原料预处理优化、工艺参数微调可以直接适配现有装置,无需大规模改造,具有见效快、易实施、投资少的优势。并且通过物料的循环管控、规范日常运维等干预措施,便可提高生产效率。本文充分围绕环己烯法的工艺特点以及工业化生产现场的实操经验,对简易高效提升技术进行系统性的梳理,对各个环节的实施要点进行明确,助力企业实现高效、稳定、低耗生产,为现有己二酸装置优化改造提供参考思路。

1 己二酸传统生产工艺流程与核心痛点

1.1 主流生产工艺流程

工业己二酸生产采用环己烯法,核心流程分为三大工段,具体如下:

第一工段:苯选择性加氢制环己烯。以苯为核心原料,在钨基负载催化剂作用下,控制反应温度 120~150℃、压力 4.0~6.0MPa,苯与氢气发生选择性加氢反应,生成环己烯,副产少量环己烷,反应后经油相分离、精馏,得到高纯度环己烯。

第二工段:环己烯水合制环己醇。高纯度环己烯在强酸性离子交换树脂催化剂作用下,与去离子水发生水合反应,控制反应温度 100~130℃、压力 1.0~2.0MPa,生成环己醇,未反应的环己烯经分离后循环回用。

第三工段:环己醇硝酸氧化制粗己二酸。环己醇与质量分数 50%~60%的硝酸,在铜盐-钒盐复合催化剂作用下,于氧化反应器内发生氧化反应,控制反应温度 60~80℃、压力 0.1~0.4MPa,生成粗己二酸溶液,副产少量

丁二酸、戊二酸二元酸及一氧化氮废气,后续经降温结晶、离心分离、水洗、重结晶、干燥,得到合格精己二酸产品。己二酸传统生产工艺流程见图 1。

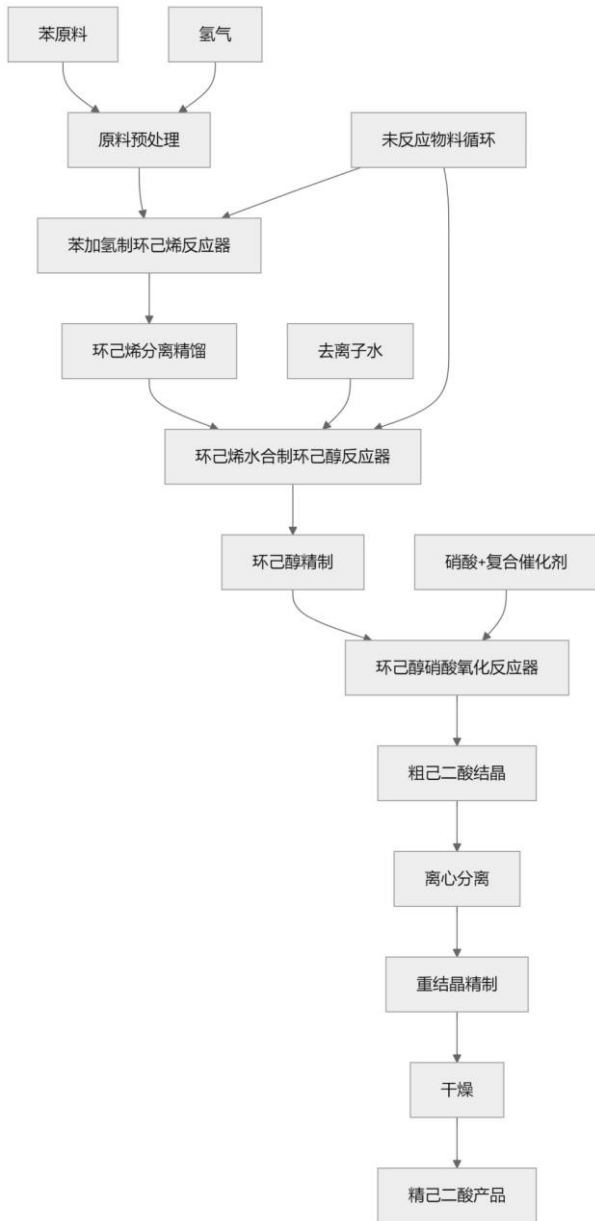


图 1 己二酸传统生产工艺流程

1.2 生产效率核心痛点

结合现有装置运行现状,传统工艺制约生产效率的核心痛点集中在五个方面:一是原料纯度不足,杂质易导致催化剂中毒、反应选择性下降;二是工艺参数控制粗放,反应转化率偏低,副产物生成量过多;三是分离精制工序效率低,结晶效果差、产品损耗大,延长生产周期;四是反应器、换热器、管道等设备易结垢、堵塞,换热效率下降,装置运行周期缩短;五是未反应原料、催化剂、稀硝酸等物料未充分回收,物料利用率低,浪费严重。这些问

题均可通过简易技术手段针对性解决,无需大额技改投入。

2 原料预处理环节简易优化手段

原料中的微量杂质会直接影响反应速率、催化剂活性与产品纯度,影响生产效率,该环节优化以“简易过滤、脱水、纯度调控”为核心。

2.1 苯与氢气原料精密过滤

苯作为环己烯法的起始核心原料,运输与储存过程中易混入杂质,导致钌基加氢催化剂永久中毒。氢气中含有的微量氧气、水分,会抑制苯选择性加氢反应,加剧副产物环己烷生成。针对该问题,在苯进料缓冲罐至加氢反应器的管线上,加装高精度旁路过滤器,过滤精度控制在 $3\sim 5\mu\text{m}$,在氢气进料管线上加装简易脱水脱氧吸附罐,确保过滤器维护、清洗时不中断原料供应,不影响装置连续运行。该手段可有效滤除苯中 95% 以上的有害杂质与固体颗粒,氢气脱水脱氧率达 98% 以上,避免杂质进入反应体系,减少催化剂中毒风险,同时降低反应器与管道堵塞概率,装置非计划停车次数减少。

2.2 原料脱水与比例调控

环己烷中微量水分会降低氧化反应速率,稀释催化剂浓度,因此需对水合工段用水进行二次简易纯化。在进水管道的加离子交换滤芯,同时,严格把控环己烯与水的进料配比,通过加装简易流量控制阀,将环己烯与去离子水的质量比稳定在 $1:3\sim 1:4$,进料流量波动控制在 $\pm 0.5\text{m}^3/\text{h}$ 以内。对于硝酸原料,需控制其质量分数稳定在 55% 左右,通过简易在线浓度检测仪,实时监测硝酸浓度,配合稀硝酸回收液调配,将浓度波动控制在 $\pm 1\%$ 以内。优化后预期效率提升效果见表 1。

表 1 优化后预期效率提升效果

优化项目	优化前指标	优化后指标	预期效率提升效果
苯中硫杂质含量	$\geq 10\text{ppm}$	$\leq 0.5\text{ppm}$	钌基催化剂寿命延长 30%, 环己烯选择性提升 3%
氢气水分含量	$\geq 200\text{ppm}$	$\leq 20\text{ppm}$	苯加氢反应速率提升 5%
硝酸浓度波动	$\pm 3\%$	$\pm 1\%$	副产物生成量减少 8%

3 反应工序简易效率提升技术

反应工序是己二酸生产的核心环节,反应转化率、选择性直接决定整体产能与原料消耗。通过工艺参数精细化调控、催化剂简易优化、反应体系气液配比调整等简易手段,即可提升反应效率。

3.1 苯加氢与环己烯水合反应参数微调

环己烯法前两段反应(苯加氢、环己烯水合)效率,核心受温度、压力、物料配比、氢气流量四大参数影响。简易优化措施如下:

一是反应温度阶梯调控。将原有固定 140°C 反应温度,调整为阶梯式升温,反应初期控制 125°C ,待反应体系稳定后逐步升温至 145°C ,反应后期降温至 135°C ,减少副产物生成。该调控方式无需改造温控设备,仅通过现有温

控系统微调设定值即可。

二是空气通入量精准配比。空气作为氧化剂，通入量不足会导致反应不完全，通入量过量则会增加尾气处理负荷，浪费原料。通过加装简易空气流量计，将氢气与苯的摩尔比控制在 3.5~4.0:1，根据反应器出口尾气氧含量动态调整空气流量。

三是水合反应压力稳定控制。将反应压力波动范围从原有 $\pm 0.2\text{MPa}$ ，缩小至 $\pm 0.05\text{MPa}$ ，通过微调反应器出口泄压阀，维持压力稳定在 1.2~1.5MPa，水合反应温度稳定在 115~120℃，提升环己烷转化率。

3.2 己二酸氧化反应简易优化

环己醇硝酸氧化制己二酸的反应核心痛点是催化剂分布不均、反应温度失控、副产物过多，简易优化手段实操性极强：

第一，催化剂均匀分散与微量补加。采用铜盐-钒盐复合催化剂，传统操作多为一次性投入，易出现局部浓度过高、催化剂沉淀问题。改为少量多次补加方式，先投入 70% 催化剂，反应中期补加剩余 30%，同时在反应器进料口加装简易静态混合器，使催化剂与 KA 油、硝酸充分混合，提升催化效率。

第二，反应温度分段控制。该反应为放热反应，温度过高易生成大量丁二酸、戊二酸副产物，过低则反应速率慢。将反应分为三段：初期 60℃，中期 70℃，后期 75℃，通过冷却水流量微调控制温度，避免温度骤升，减少副产物生成量，粗己二酸纯度显著提升。

第三，硝酸与环己醇配比优化。通过简易计量泵精准控制进料比例，将硝酸与环己醇的质量比稳定在 2.5~2.6:1，提升原料利用率。己二酸氧化反应简易优化流程见图 2。

4 分离精制环节简易提质增效手段

分离精制环节直接影响产品收率与生产周期，传统工艺存在结晶效果差、离心分离效率低、产品水洗不充分、干燥能耗高等问题，导致己二酸产品损耗大、纯度不达标、生产周期延长。该环节优化以“简易结晶条件调控、分离设备微调、能耗管控”为核心，无需更换核心分离设备。

4.1 结晶工序简易优化

结晶是粗己二酸提纯的关键工序，结晶效果决定产品粒度、纯度与离心分离效率。传统降温方式为快速降温，

易导致晶体细小、包裹杂质，分离难度大。简易优化措施为“梯度降温结晶”：将粗己二酸溶液从 75℃，以每小时 5~6℃ 的速率缓慢降温，降至 25℃ 后保温 2h，使晶体缓慢生长，形成粒度均匀、杂质含量低的大颗粒晶体。

同时，在结晶罐内加装简易慢速搅拌装置，转速控制在 30~40r/min，避免晶体沉淀结块，提升结晶均匀性。该措施可使结晶收率提升 4%~5%，粗己二酸结晶时间缩短 10%，减少后续分离负荷。

4.2 离心分离与水洗优化

离心分离环节易出现滤饼含水量高、产品夹带杂质多、物料泄漏等问题，仅需微调离心机参数即可优化：将离心机转速稳定在 800~900r/min，延长离心时间 1~2min，确保滤饼含水量降至 10% 以下；同时采用低温软水多次少量水洗，替代原有一次性大量水洗，去除滤饼中残留的硝酸与副产物，减少水洗用水量，提高产品纯度。

4.3 干燥工序简易节能增效

干燥工序能耗占比较高，传统干燥温度控制粗放，易出现干燥不均匀、能耗浪费问题。通过微调干燥设备进气温度与风量，将进气温度控制在 95~100℃，风量根据物料进料量动态调整，确保产品含水量稳定在 0.1% 以下，同时避免过度干燥。加装简易余热回收装置，回收干燥尾气中的余热，用于预热进料物料，降低干燥工序能耗。

5 设备简易维护与防结垢技术

己二酸生产装置多为连续运行，反应器、换热器、管道、阀门等设备易因物料结垢、杂质附着、腐蚀等问题，导致换热效率下降、物料流通不畅、装置运行周期缩短，进而降低生产效率。该环节采用简易清洗、防结垢预处理、日常运维规范等手段，无需设备大修，即可保障装置高效运行。

5.1 换热器简易除垢与防结垢

换热器是换热核心设备，物料中的硝酸盐、二元酸杂质易附着在换热管壁，形成结垢，导致换热效率下降，反应工序能耗增加。简易处理措施：一是定期采用温水在线清洗，每 15~20d 对换热器进行一次在线清洗，无需拆卸设备，通过通入 60~70℃ 软水，循环清洗 2~3h，去除管壁松软结垢；二是在换热器进料口加装简易阻垢滤芯，过滤微量结垢前驱物，减少结垢生成。清洗后换热器换热效率提高，降低反应工序加热、冷却能耗。

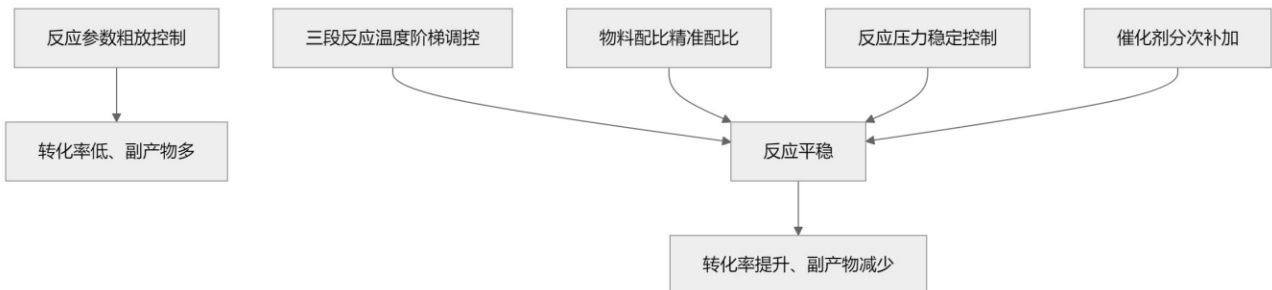


图 2 己二酸氧化反应简易优化流程

5.2 反应器与管道日常维护

反应器内壁易附着催化剂残渣与反应副产物,影响反应混合效果,每30d采用简易机械清洗。管道阀门定期检查,及时更换老化密封垫,杜绝物料跑冒滴漏,减少物料损耗;针对易堵塞管道,加装旁路管道,堵塞时可切换至旁路运行,同时对主管道进行简易疏通,提升装置连续运行时间。

5.3 设备运行状态简易监测

无需加装高端监测设备,利用现有压力表、温度计、流量计,建立日常监测台账,每小时记录关键设备运行参数,反应器压力骤升时,检查进料比例与排气系统;换热器进出口温差大于15℃时,判定为结垢严重,及时安排清洗。通过常态化简易监测,可以保障生产连续高效进行,缩短装置非计划停车时间。

6 物料循环回收简易技术

己二酸生产过程中,未反应的环己烷、KA油、稀硝酸、催化剂等物料,若直接排放会造成极大浪费,降低原料利用率,增加生产成本。通过简易回收装置加装、循环流程优化,实现物料二次利用,大幅提升物料利用率,无需复杂回收设备。

6.1 未反应原料回收

环己烯分离精馏工序产生的尾气中含有微量环己烷,采用简易冷凝回收装置,通过常温冷却水冷凝,回收尾气中的苯与环己烯,直接回流至苯加氢反应器进料缓冲罐,提高环己烯回收率。离心分离与水洗工序产生的母液中,含有未结晶的己二酸与副产物,通过简易过滤去除杂质后,回流至结晶工序,作为结晶底料循环利用,提升己二酸产品收率。

6.2 硝酸与催化剂回收

粗己二酸离心分离母液中含有大量稀硝酸与微量催化剂,采用简易蒸馏浓缩装置,将稀硝酸浓缩至55%,直接回流至己二酸氧化反应器,替代部分新鲜硝酸,减少硝酸消耗量。催化剂通过简易沉淀过滤,回收母液中的铜盐、钒盐,经活化处理后重复使用,提高催化剂利用率,降低原料成本。

7 配套操作管控简易措施

除工艺与设备优化外,操作管控的精细化是保障简易

技术手段落地、维持高效生产的关键,无需复杂管理制度,需要严格规范日常操作流程。根据生产的具体情况,加强完善标准化的操作流程,对操作人员进行培训,培训过程中着重讲解各工序优化后的具体操作步骤,以及工艺参数。另外,为了增强操作人员的记忆与理解,可将培训内容制作成操作卡片,使其能够严格按照卡片进行操作,在一定程度上可以避免因人为操作失误而导致工作效率的下降。每两小时进行巡检,巡检的内容主要包括设备的运行状态、原料的预处理、分离精制等环节,及时巡检有助于第一时间发现隐患和处理。建立物料消耗台账,对原料的进料量、物料回收量、产品的产量做好准确记录,针对异常情况及时调整工艺参数。

8 结论

己二酸生产效率提升,仅需通过原料预处理、反应工序、分离精制、设备维护、物料回收、操作管控六大环节的简易技术优化,即可实现产能、能耗、物料利用率的全面改善,具备显著的经济性与实用性。

[参考文献]

- [1]潘强,盛琳,曹莉,等.己二酸生产工艺比较[J].河南化工,2004,23(5):10-11.
 - [2]王军,谢云峰,陈晨.己二酸产品质量分析及改进措施[J].煤炭与化工,2016,39(8):152-153.
 - [3]许建华.己二酸合成技术进展与市场分析[J].化工中间体,2006,2(6):4-9.
 - [4]周禹君,李多春.己二酸生产中的废气净化技术及其影响因素[J].化学工业与工程技术,2012,33(5):50-54.
 - [5]龚旭鹏,王东.己二酸生产工艺的研究及改进措施[J].煤炭与化工,2021,44(12):122-125.
 - [6]董建勋,冯晓燕,徐蓓蓓.己二酸工业化生产运行研究[J].河南化工,2020,37(10):38-40.
 - [7]康寿东.己二酸生产工艺技术路线[J].化学工程与装备,2023(7):44-45.
 - [8]聂方元,李健,李豪,等.基于PBAT生产工艺的己二酸投料系统改造与设计[J].聚酯工业,2024,37(4):57-59.
- 作者简介:王思思(1991.2—),河北省唐山市,女,汉族,大本学历,唐山中浩化工有限公司从事化工生产工作。