

# 丁辛醇的生产现状与供需分析

杜小元, 杨世东

(中化化肥有限公司, 北京 100031)

**摘要:** 综述了丁辛醇生产方法, 指出羰基合成法是目前生产丁辛醇的主流工艺; 分析了国内外生产能力的现状, 预测了今后供需的发展前景; 分析指出 2014 年国内丁辛醇可实现自给自足, 同时生产企业将由于原料成本不同形成 3 个梯队, 竞争力差距逐渐明显。

**关键词:** 丁辛醇; 生产方法; 供需; 市场

中图分类号: TQ243

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0004-05

## Production status of *n*-butanol and octanol and their market analysis

DU Xiao-yuan, YANG Shi-dong

(Sinochem Fertilizer Co., Ltd., Beijing 100031, China)

**Abstract:** The production methods of *n*-butanol and octanol are reviewed. Oxo synthesis is considered as the mainstream technique for the production of *n*-butanol and octanol at present. The status of productivity of *n*-butanol and octanol at home and abroad is analyzed according to the constructed and applied projects in China. The market demand and supply in the future is prospected as well. In the end, it is pointed out that domestic autarky of *n*-butanol and octanol will be realized in 2014, and an obvious competition pattern among three echelons will form.

**Key words:** *n*-butanol and octanol; production methods; supply and demand; market

近年来, 作为基本有机化工原料的丁辛醇发展迅速。丁辛醇是丁醇与异辛醇的总称, 异辛醇又俗称辛醇。丁醇主要用于生产邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 等增塑剂和醋酸丁酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯以及作为有机合成中间体和生物化学药的萃取剂。辛醇主要用于生产邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、对苯二甲酸二辛酯 (DOTP)、己二酸二辛酯 (DOA) 等增塑剂和丙烯酸辛酯 (2-乙基己基丙烯酸酯)、表面活性剂等<sup>[1]</sup>。

## 1 丁辛醇生产方法概述

工业上正丁醇有 5 种生产工艺, 分别为粮食发酵法、乙醛醇醛缩合法、丙烯羰基合成法、雷珀法和乙烯齐聚制高级脂肪醇副产正丁醇。辛醇主要有羰基合成法和乙醛缩合法 2 种生产工艺<sup>[2]</sup>。

目前, 羰基合成法是丁辛醇生产的主流工艺, 其生产过程为丙烯和合成气羰基合成粗醛, 精制得到正丁醛和异丁醛, 分别加氢得到产品正丁醇和异丁醇。根据羰基化反应压力和催化剂的不同, 羰基合成法又分为高压钴法、中压法 (改良钴法、改良铑法)、低压法 (低压铑法、改进铑法) 等工艺<sup>[3]</sup>。高压钴法由于污染大、能耗高, 已被逐渐淘汰; 中低压铑

法具有温度低、压力低、速度高、正异构比高、副反应少、铑催化剂用量少寿命长、催化剂可回收再用以及设备少、投资省、丁醇和辛醇可切换生产等特点, 已成为丁辛醇合成技术的主流<sup>[4]</sup>。

目前世界主要的丙烯羰基合成法为中压法 (以鲁尔技术为代表, 1984 年开发, 1988 年工业应用)、低压法 (以 Davy 技术、巴斯夫技术、三菱化成和伊士曼为代表, 于 1976 年工业应用)。现今世界液相循环低压改性铑法是最先进、最广泛采用的技术。

## 2 国内外丁辛醇生产现状

### 2.1 国外丁辛醇生产现状

2012 年底世界丁辛醇的产能突破了 1 000 万 t/a, 达到了 1 005.3 万 t/a, 产能集中分布在亚洲、西欧和美国地区, 其中仅亚洲的产能占总产能的近一半, 欧美地区已处于产能过剩, 亚洲地区仍存在较大供应缺口。世界丁辛醇产能分布见表 1, 世界正丁醇、辛醇主要生产企业的产能具体情况见表 2。

表 1 世界丁辛醇产能分布

地区	亚洲	东欧	西欧	美国	其他
比例	49	6	23	17	5

表2 2012年世界正丁醇、辛醇主要生产企业产能

		万 t/a			
地区	公司名称	正丁醇	辛醇	合计	
美国	Dow 化学	52.6	5.4	58.0	
	BASF 化学	24.0	4.5	28.5	
	Eastman 化学	18.7	19.1	37.8	
	Celanese	17.5		17.5	
	Shell	6.6		6.6	
	Sunoco 化学		12.7	12.7	
	Sterling		10.0	10.0	
	联合碳化物		5.4	5.4	
	美国小计		119.4	57.1	176.5
	西欧	德国			
Celanese			30.0	30.0	
BASF		26.0	20.0	46.0	
欧洲羰基化学品公司		37.5	15.0	52.5	
Oxeno 烯烃化学			24.0	24.0	
法国	Oxochimic	16.0	13.0	29.0	
瑞典	Neste Oxo	6.5	12.5	19.0	
瑞典	伯斯托	10.0	12.0	22.0	
西班牙	巴斯夫西班牙	1.2	3.5	4.7	
	西欧小计	97.2	130.0	227.2	
东欧	俄罗斯				
	Salavatnefteorgsintez	14.0		14.0	
	Angarsk 石化	3.3		3.3	
	Interchimprom-Oxosintez	2.3	11.5	13.8	
	波兰	Zakłady-Azotowe Kedzierzyn	2.0	17.0	19.0
	罗马尼亚	Oltchim	1.9	4.7	6.6
	东欧小计	23.5	33.2	56.7	
亚洲	马来西亚				
	BASF 石化	14.0		14.0	
	Optimal 化学	14.0		14.0	

	DOW	14.0		14.0
日本	协和油化	13.0	12.0	25.0
	三菱化学	9.5	17.0	26.5
	Chisso 石化	2.5	7.5	10.0
印度	Andhra 石化	0.5	2.5	3.0
	National Organic 化学	1.0	1.7	2.7
	Reliance Assam 石化	1.0	5.0	6.0
韩国	LG 化学	7.0	31.0	38.0
	Hanwha 化学	12.0	10.0	22.0
中国台湾	Nanya 塑料	6.0	15.0	21.0
	台塑集团	25.0		25.0
新加坡	Eastman 化学		6.0	6.0
印尼	Petro Oxo Nusantara	2.0	10.0	12.0
伊朗	Arak 石化	1.1	4.5	5.6
沙特	Samad	15.0	17.0	32.0
中国大陆		106.0	112.0	218.0
	亚洲小计	243.6	251.2	494.8
其他地区				
南非	Sasol 化学	16.0	20.0	36.0
巴西	Ciquine	4.0	10.1	14.1
	其他地区小计	20.0	30.1	50.1
总计		503.7	501.6	1005.3

## 2.2 国内丁辛醇生产现状

截至2012年底国内丁辛醇产能为227万t/a,其中辛醇112万t/a,丁醇115万t/a。丁辛醇产能集中度高,尤其山东的丁辛醇产能达到国内总产能的46%,东北、华北、华东分别占总产能的28%、15%和12%。目前国内已投产丁辛醇项目的生产工艺主要采用以丙烯为原料的羰基合成法,而羰基合成丁辛醇装置均采用低压羰基合成工艺,具体见表3。

(上接第3页)

自1992年以来, Richard P. Wool教授的安全材料已获得了5项专利,同时申请了3项附加专利。从2012年起,迪克西化学开始为全球市场生产 Richard P. Wool教授的生物基复合树脂。他的发现导致用于生产船只、拖拉机板和风力涡轮机部件的大豆基复合材料的发展。他与CREY生物树脂有限公司合作,开发了聚氨酯泡沫替代品生物树脂泡沫,几个包装和汽车供应商已经考虑把这种生物泡沫作为零部件的替代品。Richard P. Wool教授的新公司——生态皮革有限公司已经开始和耐克、彪马公司合作,在他们的产品中使用 Richard P. Wool教授的皮革替代品。

## 参考文献

- [1] 美国环境保护署. Presidential green chemistry challenge awards [EB/OL]. [2013-12-16]. <http://www.epa.gov/>.
- [2] 熊健,宋臻善,叶君. 第十一届美国总统绿色化学挑战奖介绍[J]. 精细化工, 2006, 23(12): 1145-1147.
- [3] 顿静斌,张晓昕. 2007年美国总统绿色化学挑战奖获奖介绍[J]. 精细化工, 2007, 24(12): 1145-1147.
- [4] 杨双春,杨兰英. 2008年美国总统绿色化学挑战奖项目介绍[J]. 精细化工, 2008, 25(8): 729-732.
- [5] 潘一,魏义正. 2009年美国总统绿色化学挑战奖项目介绍[J]. 精细化工, 2009, 26(7): 625-628.
- [6] 杨双春,潘一. 2010年美国总统绿色化学挑战奖项目介绍[J]. 精细化工, 2010, 27(7): 625-628. ■

表 3 国内已投产丁辛醇项目

万 t/a

地点	企业名称	分类产能			总产能 合计	技术路线	原料来源 (丙烯来源)	合成气 供给方式	投产时间
		辛醇	正丁醇	异丁醇					
东北	吉林石化	12	12	—	24	DAVY/DOW 第二代丙烯铑法低压羰基合成-液相循环工艺	自产丙烯、合成气	从合成氨抽出合成气自供	1999
	吉林松原吉安生化有限公司	—	12	—	12	发酵法	玉米等粮食作物	—	2007 年底投产
	大庆石化	13	7.5	2.2	22.7	美国 UCC 公司铑法低压羰基合成	自产丙烯	焦油气化	2012. 10. 11 开车
	吉林中海化工有限公司	—	0.6	—	0.6	生物发酵法	—	—	—
	吉林凯赛生物技术有限公司	—	3.0	—	3.0	生物发酵法	—	—	—
华北	北京东方化工四厂	5	2	1	8	日本三菱化学液相低压循环	自产丙烯、合成气	重油部分氧化制合成气自供	1996
	天津碱厂(一期)	14	8.5	2.5	25	戴维工艺低压羰基合成技术	Shell 煤气化外购丙烯	壳牌粉煤加压气化	2010 年 12 月
	中科天元淀粉化工有限公司	—	0.6	—	0.6	生物发酵法	—	—	—
山东	山东利华益集团	14	8.5	2.44	25	陶氏和戴维的 LP 丁辛醇技术	自产丙烯、水煤浆气化合成气	水煤浆气化	2010 年 8 月
	齐鲁一化建兰化工	14	7	—	21	和川大共同研发的具有自主知识产权的液相铑法	外购丙烯、常压制合成气	常压制气	2011 年 2 月投产
	齐鲁二化	25	8.5	—	33.5	英国戴维公司的低压铑催化剂羰基合成工艺	自产聚合级丙烯	水煤浆气化	2008 年投产
	蓝帆集团	10	5	—	15	低压羰基合成	来自齐旺达公司集团的丙烯	—	2012. 11. 08 投产
	东明东方化工一期	5	3.5	1.5	10	—	—	—	2012 年投产
华东	扬子-巴斯夫	—	22	—	22	BASF 公司低压羰基合成工艺	自产丙烯, 外购合成气	水煤浆气化	2005 年 6 月
	江苏联海生物科技有限公司	—	3.5	—	3.5	生物发酵法	—	—	2008 年 3 月
华南	广西桂平金源酒精有限公司	—	1.8	—	1.8	生物发酵法	—	—	2007 年 8 月
合计		112	106	9.64	227.64	—	—	—	—

### 3 国内外供需情况

#### 3.1 丁醇

截至 2012 年底,世界丁醇的总生产能力为 503.7 万 t/a,产能主要集中在美国、西欧、中国,其中美国是最大的丁醇生产国,产能为 119.4 万 t/a,占世

界产能的 23.70%;中国是第 2 大丁醇生产国,产能为 106 t/a,占世界产能的 21.07%。中国是丁醇发展最快的国家,产能从 2003 年的 22 万 t/a 增加到 2012 年的 104 万 t/a,年均增长率为 19.09%。目前,美国、西欧和日本 3 个地区的丁醇市场已基本成熟,需求增长较缓,亚洲等其他地区由于供应缺口较大,需求增长迅速。

### 3.2 辛醇

世界辛醇的生产能力在2012年底为501.6万t/a,产能分布与丁醇具有一致性,亚洲、西欧、美国产能分别占总产能的50%、26%和11%,亚洲产能主要集中在中国大陆、日本和韩国,分别占亚洲总产能的44.1%、12.4%和12.1%。目前,西欧、美国和日本

产能都有一定过剩,西欧是辛醇主要的出口地区,中国是主要的进口国。

## 4 国内丁辛醇供需情况预测

### 4.1 国内未来丁辛醇产能

在建丁辛醇项目见表4。

表4 国内在建丁辛醇项目

万t/a

地点	企业名称	分类产能			总产能 合计	技术路线	丙烯来源	合成气 供给方式	投产时间
		辛醇	正丁醇	异丁醇					
天津	天津碱厂(二期)	14	8.5	2.5	25	戴维工艺低压羰基合成技术	Shell气化产合成气	—	2013年下半年
江苏	江苏善俊清洁能源	14	8.5	—	22.5	—	自产丙烯	—	2013年中下旬
山东	兖矿国泰化工	0	13.6	1.4	15	丙烯羰基合成	自产丙烯	水煤浆加压机化	2013年月中旬
山东聊城	鲁西化工	14	8.5	2.5	25	—	自产丙烯	干粉煤气化	2013年
山东德州	华鲁恒升	18	2	—	20	英国戴维工艺	地炼+进口	水煤浆	2013年月中旬
山东烟台	烟台万华集团	0	22.5	0	22.5	—	地炼+进口+PDH	水煤浆	2014—2015
山东菏泽	东明东方化工二期	5	3.5	1.5	10	—	—	—	2013年底
河北	晋煤金石化工	14	8.5	2.44	24.94	—	—	—	2013年
山东	山东博斯腾醇业有限公司	18.74	0	3.26	22	铑法低压羰基合成	—	水煤浆气化	2014年8月
山东日照	山东晨曦石油化工有限公司	10	7.5	2.5	20	羰基合成	自产丙烯	石油焦气化	2013年
南京	惠生清洁能源	12.5	10	2.43	24.93	LP OxoSMS ELECTORSM技术低压羰基合成	自产丙烯	水煤浆	2013年9月
四川	四川石化-中石油	7.76	20.11	2.92	30.79	LP OxoSM SELECTORSM 10技术	自产丙烯	炼厂气气化	2013—2014
安徽	中石油安庆分公司	11	10	2.26	23.26	戴维/陶氏联合开发的第二代丙烯铑法低压羰基合成技术	自产丙烯	壳牌气化	2014年
广东惠州	中海油惠州分公司	14	8.5	2.5	25	—	自产丙烯	炼厂气	2013年计划投产
合计		153	131.71	26.21	310.92	—	—	—	—

根据国内现有产能和未来投产的丁辛醇项目可以看出:2013年国内辛醇新增产能115.5万t,达到227.5万t;正丁醇新增产能79.1万t,达到185.1万t;异丁醇新增产能17.77万t,达到27.41万t。到2015年,国内辛醇、正丁醇和异丁醇产能将分别达到265万t、237.71万t和35.85万t。

### 4.2 丁醇供需预测

丙烯酸丁酯、醋酸丁酯和DBP是正丁醇下游主要产品。目前丙烯酸丁酯行业开工水平不高,醋酸丁酯需求持稳,增塑剂将面临产能过剩,因此综合考虑正丁醇下游需求增长情况,预计2015年,国内丙

烯酸丁酯、醋酸丁酯与DBP及其他产品的产能折合成正丁醇的需求量分别为82、55万t和28万t,共计约165万t<sup>[5]</sup>,与届时237万t的产能相比,将有72万t的产能过剩。

### 4.3 辛醇供需预测

近年来,国内辛醇产能年均增长率为13%,表观消费量年均增长约9%,表观消费量增长相比辛醇产能增长较缓,而2012—2015年辛醇产能年均增长将高达33%。DOP、对苯二甲酸二辛酯(DOTP)、丙烯酸异辛酯是辛醇下游主要产品,预计到2015年,国内DOP、丙烯酸异辛酯及其他产品的产能折

合成辛醇需求量依次为 152 万 t 和 23 万 t, 共计 175 万 t, 与届时 265 万 t 的产能相比, 将出现 90 万 t 的产能过剩。

综合来看, 我国丁辛醇 2015 年预计需求量为 340 万 t, 产能为 412 万 t。由于 2013 年投产的项目大部分在年中或年底投产, 同时考虑到项目建设进度与新增产量的不确定性因素, 预计我国丁辛醇将在 2014 年上半年实现供需平衡, 到 2015 年出现 160 万 t 左右的产能过剩。

## 5 结论及建议

(1) 未来几年我国丁辛醇建设处于高潮期, 产能“井喷”式扩张。预计 2014 年国内丁辛醇即可以实现自给自足, 并由净进口转向净出口, 丁辛醇装置开工率降低。行业将打破丁辛醇市场卖方强势的局面, 随着丁辛醇行业投资增加, 需求增长放缓, 市场供需格局将趋向平衡。因此建议国内投资者应充分研判丁辛醇拟新项目建设的可行性和经济性, 避免“跟风”热潮。

(2) 国内在建单套生产装置已具有一定规模, 同时采用国际较领先的工艺技术, 在产品成本和质量上将有较大提升, 将增强与国外产品竞争力。

(3) 丁辛醇下游市场发展方面, 预计 2013 房地产投资增速的弱回升与保障房建设能部分弥补房地产投资增速不高的影响, 房地产行业对丁辛醇消费将产生一定的拉动作用。同时白酒塑化剂超标事件导致国家在增塑剂使用方面管控更加严格, 一定程

度上影响辛醇的消费。

(4) 随着丁辛醇行业由卖方市场向买方市场转变, 丁辛醇的成本优势主要体现在上游原料丙烯的自给与否和合成气的低成本供应方面。根据主要原料供给方式不同, 国内生产企业成本竞争优势从高到低大体可以分为 3 个梯队: 第一梯队为原料丙烯自有, 合成气自供的生产企业; 第二梯队为丙烯外购, 合成气加压平台自供的生产企业, 或者丙烯自给, 外购加压气化平台合成气企业; 第三梯队为丙烯外购, 合成气常压自供的生产企业。

目前原料丙烯市场越来越紧张, 第一、二梯队的成本优势愈加明显。同时随着近年煤化工行业发展迅速, 大型合成气与 MTO、MTP 工业化相结合适合建设大型丁辛醇装置, 随着丁辛醇市场的逐渐扩大, 具有一定的发展前景。

## 参考文献

- [1] 余黎明, 张东明. 国内外丁辛醇发展趋势分析[J]. 化学工业, 2011, 29(12): 21-26.
- [2] 袁志, 朱丽敏. 丁辛醇的技术进展与市场前景[J]. 广东化工, 2012, 39(11): 108-109.
- [3] 侯志扬. 国内外丁辛醇市场及技术发展分析[J]. 中国石油和化工经济分析, 2011, (10): 46-50.
- [4] 史瑾燕, 邹佩良, 张俊先. 低压羰基法生产丁辛醇工艺技术进展[J]. 化工中间体, 2008, (7): 15-16, 26.
- [5] 吕建辉. 集中扩能下的国内丁辛醇市场回顾与展望[J]. 当代石油石化, 2012, (9): 28-35. ■

## 生物法制取丁二酸中试取得突破

日前, 中国石化重大科研项目、国内首套生物法制取丁二酸试验装置、扬子石化 1 000 t/a 丁二酸中试装置成功完成第 3 次生产试验任务, 并产出高纯度丁二酸产品, 为该中试装置后续万吨级工艺包的研究开发奠定了良好基础。

传统的丁二酸生产主要以丁烷为原料制取, 对环境的影响较大。扬子石化与南京工业大学共同开发的生物发酵法合成丁二酸技术, 试验阶段以玉米为原料的中试装置, 每生产 1 t 丁二酸产品, 可以吸收 0.37 t 二氧化碳, 生产过程和产品都具有典型的环保特点; 工业装置增加前端处理单元, 可以秸秆为原料, 为农民处理秸秆找到了新出路, 提供了既

有利于企业又有利于环境保护的综合解决方案。因此, 运用该技术, 二氧化碳和秸秆成为可循环利用的资源, 该产业是典型的绿色低碳产业。

扬子石化 1 000 t/a 丁二酸装置包括菌种选育、厌氧发酵、分离纯化等处理单元, 该试验装置形成了系列自有技术, 在物耗、能耗等方面居国内领先、世界先进水平。该装置是集团公司推进绿色低碳技术战略下, 生物质资源替代化石资源技术开发的重要课题, 项目的建成投产将为新型的生物炼制工艺转化为可持续发展的工业模式提供重要依据。目前, 丁二酸中试装置第四阶段试验生产又开车成功, 装置全流程试验生产工作正在稳步推进。(张力)