

国内新戊二醇生产工艺评述

雷进海

(北京北清创业科技开发有限公司, 北京 100080)

摘要:新戊二醇主要用于制造高档树脂和粉末涂料,工业上采用甲醛和异丁醛缩合合成。歧化法工艺用液碱催化缩合;加氢法工艺用三乙胺催化,然后进行催化加氢。建议选择原料资源丰富、用户相对集中的地区建设一两套大型加氢法生产装置,以及改进现有的歧化法工艺。

关键词:新戊二醇;甲醛;异丁醛;歧化;缩合加氢;催化剂

中图分类号:TQ223.162

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)03-0027-03

Review for production processes of neopentyl glycol

LEI Jin-hai

(Beijing Beiqing Chuangye Sci. & Tech. Development Co., Ltd, Beijing 100080, China)

Abstract: Neopentyl glycol is mainly used for making top-grade resin and powder coating, which is produced industrially by the condensation route using formaldehyde and isobutyraldehyde as raw materials. The dismutation process uses sodium hydroxide as catalyst, while the hydrogenation process uses triethylamine as catalyst and then catalytic hydrogenation. It is proposed to select suitable places with abundant raw materials and consumers that group around to build 1 or 2 sets of large-scale plants with hydrogenation process, and improve the existing dismutation process.

Key words: neopentyl glycol; formaldehyde; isobutyraldehyde; dismutation; condensation hydrogenation; catalysts

新戊二醇(学名2,2-二甲基-1,3-丙二醇,简称NPG)主要用于高档醇酸树脂的生产,其用量占总消费量的75%。此外还用于润滑油、增塑剂、聚酯多元醇、阻燃剂、医药和农药等。随着人们对节能、环保、高固含量涂料需求的增加,对NPG的需求大幅增加。目前全球NPG年产量超过30万t,仍以8%的增长速度发展。国内NPG一直供不应求,长期依靠进口,特别是近几年汽车行业使用高档粉末涂料,使其消费量以30%的年增长速度急剧上升,年消费量已接近3万t。鉴于这种状况,国内很多科研单位和相关企业对NPG产生兴趣,相继调研或投资建设该产品,笔者在此对国内NPG的生产工艺进行评述。

1 生产工艺现状

NPG工业化生产路线有2条,即卤代丙醇路线和异丁醛路线。卤代丙醇路线以2,2-二甲基-3-氯代丙醇为起始原料,先环醚化,再碱解生成NPG^[1],因原料紧缺,产量极微。目前国内外工业生产NPG均采用异丁醛路线,即以异丁醛、甲醛为起始原料,经碱性催化剂催化缩合生成中间体2,2-二甲基-3-

羟基丙醛(俗称羟基新戊醛,简称HPA),再还原为NPG。因HPA被还原的方法有甲醛歧化和催化加氢,故工艺上又分歧化法、加氢法2种。

1.1 歧化法

歧化法又称一锅法、甲酸钠法,指异丁醛、甲醛在液碱(30%~40%NaOH溶液)催化作用下,先缩合生成HPA,再在强碱性条件下,HPA与甲醛发生Cannizzaro歧化反应,HPA被甲醛还原生成NPG;甲醛则被氧化成甲酸,经液碱中和成甲酸钠。

该工艺的具体操作为:将异丁醛、甲醛按1:2(摩尔比,下同)的配比备料并投入反应釜,搅拌下升温至30~35℃。滴加液碱,保持pH=9~11,缩合反应2.0~2.5h;再加液碱至pH≥13,即发生歧化反应,通过不断滴加液碱保持该pH值;反应1.0~1.5h后,停止加碱,保温反应0.2~0.5h。最后加甲酸,中和物料至中性(一般控制pH=6.6~7.2)。减压脱水浓缩物料,冷却后在萃取塔内套用纯苯(或其他有机溶剂)逆流萃取3次,萃取液再用去离子水清洗3次,沉降后除去含有甲酸钠的水层,减压脱除溶剂。最后分馏出微量的低沸物,冷却结晶即得到产品。其流程见图1。

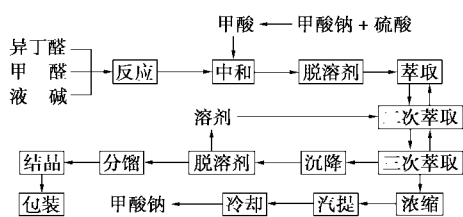


图 1 歧化法工艺流程

歧化法的工艺条件温和、操作简单,最早由上海南大化工厂投产。1980 年以后,随着国内几套丁辛醇大型装置的引进,副产的异丁醛量大价廉,吉化化肥厂、长松化工厂、江城助剂厂、天津大沽化工厂、吉化助剂厂、大庆市天源化工厂、淄博市永流化工有限公司、山东东辰集团有限公司等企业先后采用此工艺建立生产装置,使该工艺进一步完善,精制后的产品纯度可达 99.5% 以上,工艺总收率达 72% ~ 74% (以异丁醛计,下同)。目前行业内对该工艺总结的要点是:严格控制反应的 pH 值和温度,注意加料顺序和速度,采用 2 个反应器使两步反应在最优化条件下进行。

歧化法以甲醛作还原剂,不仅消耗较多甲醛和液碱,使生产成本升高,还副产大量低价值的甲酸钠和生产废水,而且产品中微量的甲酸钠对产品的质量有很大影响,因此,在国外歧化法已逐渐被加氢法取代。

1.2 加氢法

加氢法采用三乙胺催化缩合,然后在中压或高压下催化加氢,将 PHA 还原为 NPG。间歇式液相加氢法工艺的具体操作是:将异丁醛、甲醛按 1:1.03 ~ 1.05 的摩尔比备料并投入缩合釜,用 40% (质量分数)的去离子水(或有机溶剂)稀释,搅拌下加入配比为 0.02 ~ 0.04 的三乙胺,在氮气保护下升温回流(一般为 65 ~ 70℃),缩合反应 2.0 ~ 2.5 h。然后减压(真空度为 0.09 ~ 0.10 MPa)脱除三乙胺和未反应的异丁醛、甲醛(回收三乙胺和原料)。冷却后加去离子水(或有机溶剂)溶解 HPA,分离杂质并转移到加氢釜;加入加氢催化剂,用氮气置换后升温,在搅拌下通入氢气至 1.0 ~ 5.0 MPa,还原 2.5 ~ 3.0 h。泄压并用氮气置换,反应物料用稀碱液洗涤,然后去脱溶釜减压脱除水(或有机溶剂),分馏低沸物,最后冷却结晶得产品。其工艺流程见图 2。

加氢法是在中、高压下的气-液-固三相反应,又要求较高的搅拌速度,因此对设备(如加氢釜)要求较高,但后期精制简单,设备总投资并不比歧化法的高。它不仅工艺总收率达到 95% 以上,而且产品

质量也好,适用于下游各种产品。目前国外大型装置都采用加氢法,并根据原料来源和企业技术特点进行工艺改进,采用不同的加氢催化剂,已有多种工艺形式。1998 年,德国巴斯夫(BASF)公司与吉化长松化工厂合营在国内建设了 1.5 万 t/a 加氢法生产装置,生产出高质量的 NPG 产品。

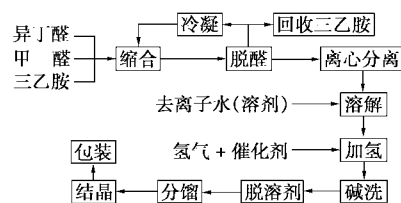


图 2 加氢法工艺流程

2 存在问题

目前国内 NPG 生产厂家有 5 ~ 6 家,在建厂家 2 ~ 3 家,仅有中德 BASF 吉化新戊二醇有限公司是加氢法,其余全部是歧化法。目前这 2 种工艺存在以下问题。

2.1 产品质量

采用这两种工艺生产的 NPG 产品一般都能达到行业标准“HG/T 2309—1992 工业新戊二醇”的要求,根据中德 BASF 吉化新戊二醇有限公司和淄博市永流化工有限公司公布的产品质量指标可以看出,歧化法产品多数质量指标虽然与加氢法产品接近,但在熔点明显不同于加氢法产品。吴国军等^[2]认为,影响 NPG 产品质量的主要因素是产品中含有低沸点的醇或酯。

歧化法工艺的两步反应都伴随有副反应发生,产品精制过程中也有副反应发生,其中对产品质量产生影响的有:

①原料异丁醛被空气氧化生成异丁酸,再与产品 NPG 缩合成酯,形成异丁酸新戊二醇单酯;

②中间体 HPA 被空气氧化生成羟基新戊酸,再与产品 NPG 缩合成酯,生成羟基新戊酸新戊二醇单酯(HPNE);

③碱性条件下,异丁醛自身缩合生成 2,3,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD);

④国产工业异丁醛中含少量正丁醛,其性质和异丁醛基本相同,碱性条件下也与甲醛缩合,再歧化生成 2,2,4-三羟甲基丙烷(TMP);

⑤甲酸钠与 NPG 都易溶于水,二者分离很困难,必须反复萃取;由于考虑能耗和操作,生产中一般用有机溶剂套用萃取 3 次,然后再用水洗涤萃取

液3次,但半成品中仍有微量的甲酸钠;甲酸钠的存在不仅影响产品质量,还在半成品分馏蒸除低沸物时,催化分解NPG,导致工艺收率降低,同时增加新的杂质。

2.2 工艺收率

在歧化法工艺中,一般其缩合工序的收率为80%~85%,歧化工序的收率为88%~90%,工艺总收率最好为74%。加氢法工艺中,其缩合工序的收率为95%,加氢工序的收率为98%,工艺总收率可达93%;二者有明显的差距。歧化法由于副反应的存在,造成NPG收率降低,因此,减少副反应是提高歧化法工艺收率的主要途径。

歧化法采用价格低廉的无机强碱,如NaOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 等。一般地, K_2CO_3 来源不足,工业上较少使用;采用 Na_2CO_3 催化,虽副反应少,但其碱性弱、用量大,需要的反应温度高;液碱的催化活性高、用量少、反应温度低,而且价格低廉、来源方便;但其碱性较强,引发的副反应多。由于无机盐对加氢催化剂有较大的影响,则加氢法一般选择叔胺(三甲胺、三乙胺或叔丁胺)作催化剂,常用三乙胺;加氢催化剂品种更多,常用的有贵金属、雷尼镍、铬酸铜等。镍系催化剂活性稍低需要较高压力,铜系催化剂则在中压下使用。

2.3 甲酸钠的精制

甲酸钠是歧化法生产的主要副产物,除少量生产中循环自用外,每吨产品将同时生成850~900 kg甲酸钠,它能否被市场接受,直接影响该工艺的经济效益。在国内,甲酸钠主要用来生产保险粉、甲酸和草酸。由于副产的甲酸钠含有5%~6%的NPG,必须精制后才能使用,通常采用常压加热到140℃,使NPG升华蒸出分离^[3]。

2.4 废水的处理

为了抑制羟醛缩合反应中副反应的进行,常用溶剂来稀释反应物,国外使用高浓度甲醛作原料,故一般采用有机溶剂甲醇、乙醇或异丁醇稀释。国产甲醛通常为37%的水溶液,因而甲醛中的水可以作为溶剂。对于歧化法,为除去产品中的甲酸钠,需要反复萃取、洗涤,因此每吨产品将产生3 t废水。对含NPG的生产废水,目前国内尚无经济有效的处理方法。

3 发展建议

随着NPG应用领域的拓展,其消费量进一步增

大,供需矛盾更加突出,也刺激了行业的进一步发展。因此,根据目前的行业现状,笔者提出以下几点看法和建议:

(1)适当增加生产能力。NPG的生产工艺并不复杂,反应条件和生产设备要求也不苛刻,但作为大宗化工产品,十几年来国内生产一直不能满足市场需要,长期依赖进口。因此,国内确实有必要选择原料方便、消费集中的合适地点,建设一两套像BASF吉化公司那样的大型加氢法生产装置,以满足国内的需求。

国内NPG市场缺口估计有5 000~7 000 t/a,再上大型NPG项目有可能造成国内市场饱和,可以通过出口调节,同时加快淘汰性能低、质量差、消耗高的生产装置。而且只需改变原料,NPG生产装置就可以生产国内紧缺的TMP、HPNE、TMPD,甚至还可以生产季戊四醇。

(2)选择加氢工艺。虽然歧化法生产条件温和、操作简单,但其工艺收率低、产品质量差、废水量较大。新上项目应尽可能采用加氢法。加氢工艺在国外已广泛使用,国内对该工艺的研究也比较深入,催化剂的效果和寿命也完全能够满足工业生产的需要^[4-5]。

(3)改进歧化工艺。国内目前生产NPG仍以歧化法为主,故对歧化法的工艺改进有助于行业整体技术的提高。歧化法由一锅煮改进为在2个反应器中进行,其工艺总收率提高并不显著,只有72%~74%,可提高的空间非常大。国外惟一采用歧化法的日本三菱瓦斯化学株式会社(Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.)仍采用单釜,将异丁醛、甲醛和液碱按1:2:1.05的摩尔比配比备料并投入反应釜,在63℃下加压反应,一步收率可达98%。

北京北清创业科技开发有限公司通过对歧化法工艺进行深入研究,筛选缩合、歧化反应不同的催化剂,将工艺操作改进为双催化合成,在现有工艺基础上设计出新的流程,降低产品中的杂质含量,并简化精制操作,使工艺总收率达到82%~85%。

(4)减少生产用水。为提高产品质量和工艺收率,生产中对中间体或成品进行提纯是必要的。加氢法一般对HPA进行纯化脱水,成品采用溶剂如甲醇、异丁醇、丁醚等进行萃取。溶剂因昂贵不得不回收,因而废水较少。歧化法因原料带进大量的水,精制时用水对萃取液洗涤分离甲酸钠,故产生较多废水,如果也改用有机溶剂萃取并回收溶剂,不仅可提

(下转第31页)

液混合均匀。

$K_2Cr_2O_4$ 、甲醛、甲酸、二次蒸馏水、各类无机酸等,均为分析纯。 TiO_2 采用德国德固赛(Degussa)公司生产的P-25型 TiO_2 粉末,其比表面积为 $59\text{ m}^2/\text{g}$,平均粒径为 27 nm ,物相组成: $m(\text{锐钛矿}):m(\text{金红矿})=73:30$ 。采用酸和NaOH调节反应体系酸碱度。

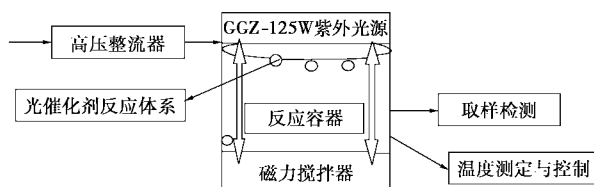


图1 光催化反应器装置示意图

1.2 反应过程

反应在自制温控光催化反应器中进行,取1 L预先配好的Cr(VI)浓度为 0.4 mmol/L 的溶液置于光催化反应器中,准确调节反应溶液的pH值后,加入 1 g/L 的P-25型 TiO_2 ,充分搅拌以消除固-液两相的边界阻力,暗反应30 min后取适量体系中的溶液以确定其吸附性能。再经紫外线(UV)照射后,每隔一定时间取样分析。

1.3 分析测试

所有取得的样品在高速离心机上以 $8\ 000\text{ r/min}$ 转速离心10 min后,以二苯碳酰二肼为显色剂,用分光光度法在 540 nm 波长处测定Cr(VI)离子浓度^[7-8]。

2 结果和讨论

2.1 不同酸度下 TiO_2 对Cr(VI)吸附作用的影响

Cr(VI)离子在 TiO_2 体系中剧烈搅拌,暗反应30 min达到饱和状态。在不同的pH值体系中 TiO_2 吸附Cr(VI)的量如图2所示。

结果表明吸附量在pH值为 $1.5\sim 2.5$ 时达到最

大值。pH值大于2.5时,随着pH值的增大,吸附量明显减小,并到达一恒定值;而在pH值小于1.5时,吸附量却随着pH值的增大而增加,这归结于 TiO_2 表面的水解作用,主要是 TiO_2 表面的质子化和去质子化过程^[9]。

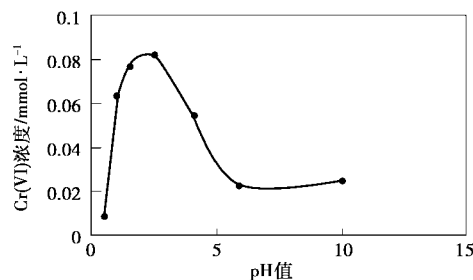


图2 pH值对吸附性能的影响

在酸性条件下 TiO_2 表面带正电荷,而Cr(VI)的任何一种存在形态都以负离子的形态出现($Cr_2O_4^{2-}$, $H_2CrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$),因此有利于Cr(VI)吸附到 TiO_2 表面。相反在碱性条件下, TiO_2 表面带负电荷,由于负电之间的相互排斥作用^[10]而阻碍 TiO_2 对Cr(VI)吸附。另外,由于Cr(VI)的水解作用,Cr(VI)离子的存在形式随pH值的改变而改变^[8]。

TiO_2 对不同形式Cr(VI)离子的吸附能力也不相同,对 $Cr_2O_4^{2-}$ 的吸附能力比对其他形式Cr(VI)离子的强^[8]。当pH值小于1.5时,体系中Cr(VI)主要以 $H_2CrO_4^-$ 形式存在,且此时溶液中的 H^+ 含量比较大, H^+ 同 TiO_2 的接触机会也大大增加,部分 H^+ 会被竞争吸附到 TiO_2 表面,减少了 TiO_2 为Cr(VI)离子所提供的有效吸附^[8],同时也消耗 TiO_2 表面的电子,不利于Cr(VI)的转化。

2.2 不同酸度对Cr(VI)转化降解的影响

TiO_2 受紫外线照射后,表面产生空穴和高能电子,见式(1)。Cr(VI)离子能通过利用 TiO_2 表面产

(上接第29页)

高萃取效果,而且可减少生产废水。

4 结语

我国几套大型丁辛醇装置满负荷运行,副产物丁醛达 15万 t/a ,而其开发尚在初期阶段^[6]。随着新戊二醇应用领域逐渐拓宽和涂料产量的增加,国内NPG市场消费量还要增大。在原料资源丰富、用户相对集中的地区,适当建设新的大型加氢法工艺

生产装置,提高国内NPG的产量和质量是必要的。

参考文献

- [1] 山东新华制药股份有限公司. 新戊二醇的制备方法[P]. CN 1301685A, 2001-07-04.
- [2] 张少华, 袁景辉. 从新戊二醇副产甲酸钠中回收新戊二醇的方法[P]. CN 1258668A, 2000-07-05.
- [3] 吴国军.[J]. 化学与粘合, 1997, (1): 55-57.
- [4] 吕志果, 郭振美, 刘秀兰, 等.[J]. 山东化工, 2003, (2): 6-8.
- [5] 黄凤兴, 刘小红, 安静, 等.[J]. 石油化工, 1999, 28(12): 824-826.
- [6] 秦伟程.[J]. 化工中间体, 2004, (5): 19-22. ■