

我国脂肪胺工业的发展 及面临的挑战

薛祖源

(中国天辰化学工程公司, 天津 300400)

摘要:介绍了国内外高级脂肪胺的发展及其生产工艺路线,指出了我国在脂肪胺生产中的问题和差距,根据阳离子表面活性剂的发展趋势对国内脂肪胺的需求进行了预测,最后提出一些初步应变设想。

关键词:脂肪胺工业;阳离子表面活性剂;生产工艺;市场;发展建议

中图分类号:TQ226.3

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2003)07-0050-05

Development of China's aliphatic amine industry and challenges it faces

XUE Zu-yuan

(Tianchen Chemical Engineering Co., Tianjin 300400, China)

Abstract: The development trends of high-carbon aliphatic amine industry at home and abroad, and the production processes are introduced. The gaps between China and other countries in the production of aliphatic amine in China and other countries, and the problems existing in this industry in China are pointed out. The demand for aliphatic in future is forecasted on the basis of the developing trend of the cation surfactant. Some thought about the countermeasure is also put forward.

Key words: aliphatic amine industry; cationic surfactant; production technology; market; developments suggest

高级脂肪胺(含长链 $C_8 \sim 22$ 的有机胺化合物)是三大油脂化学主要中间体之一(脂肪醇、脂肪酸和脂肪胺)。它的开发与生产起步于 20 世纪 50 年代,到 70 年代才有较大发展,尤其近 10 多年来,它由脂肪酸经脂肪腈制成胺的技术在节能、提高催化剂活性、抑制副反应、工艺过程连续化等方面有了一定的改进。它可分为伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐等。

世界上脂肪胺的发展速度较快,我国由于受油脂原料和技术的限制,加之受市场尚未开拓等因素影响,前 10 年发展不快,进入 90 年代以后才有较快增长,目前国内脂肪胺生产能力约 4 万 t/a 左右,实际年产量约 3 万 t。

1970 年后由于受石油危机影响,以及人们生活水平不断提高和健康意识的增强,人们开始关注利用天然油脂为原料来生产油脂化学产品。由于天然油脂为可再生资源,又属绿色原料,用来生产脂肪胺和民用表面活性剂等产品深受人们的喜爱。

十几年来国外不少相关跨国公司厂商均在东南亚投资建厂以利用当地丰富价廉的油脂资源,如椰子油、棕榈油等来生产油脂化学产品,这样可大大降低成本。

目前国内不少油脂化学工厂所用的原料(如棕榈油、椰子油等)主要从东南亚地区进口。

我国盛产菜籽油、棉籽油等,但前者因含 C_{22} (芥酸酯)较高,故一般不适宜作洗涤、化妆品等日化用品,而棉籽油虽主要含碳 $C_{16 \sim 18}$,但其在脂肪酸生产过程中易发生堵塞水解塔等现象,国外现尚无成熟运行经验,所以目前国内一些脂肪胺生产企业仍主要依赖进口天然油脂(或脂肪酸)来生产。

1 脂肪胺及其衍生物的生产工艺

1.1 生产工艺简介

脂肪伯胺、仲胺、叔胺、二胺等均系表面活性剂等生产的重要原料,所以对其工艺技术的开发和生

产十分令人关注。而当前工业上脂肪胺生产大多是以天然脂肪酸为原料,现也有以脂肪醇或合成脂肪酸为原料进行生产的,此外也有用 α -烯烃来制备叔胺,最近开发的以脂肪醇直接与低级胺一步法合成烷基二甲基叔胺的方法引人注目。

以脂肪醇为原料生产叔胺具有产品质量好、“三废”少等优点,但对原料脂肪醇和低级胺的纯度则要求很高(均要求在 99% 以上),而目前国内一般产品尚满足不了要求而需进口,因此产品成本高。

我国于 1987 年研发的油脂一步法制脬,存在着催化剂的稳定性及甘油回收和处理等问题。已建了 10 多个规模均在 500 ~ 1 000 t/a 的工厂,现都停产,主要问题是产品伯胺纯度只有 95% 左右,不如脂肪酸氧化加氢法的产品纯度高(95% 以上)。

利用合成脂肪酸生产往往因环保问题及有异味,不易被人们所接受,而以 α -烯烃为原料则受原料烯烃质量的影响,得到的是直链和支链脂肪胺的混合物。

国外工业上普遍使用成熟的技术路线是以天然脂肪酸氧化法制脬再加氢制得脂肪胺。当氧化反应完全,产物中非脬类就极少。工艺路线见图 1。

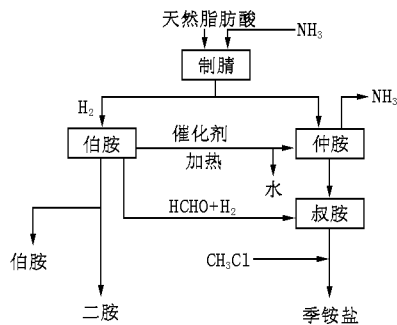


图 1 天然脂肪酸氧化法制脂肪胺工艺路线

荷兰 Akzo 联合化学公司就是使用这种工艺路线由天然脂肪酸 $C_8 \sim 12$ 、 $C_{12} \sim 18$ 馏分,先制备脂肪脬,再由脬制备伯胺。在胺共存下在反应温度 120 ~ 150℃,反应压力 3.0 ~ 7.0 MPa 条件下进行,同时加水和氨可提高伯胺的选择性,抑制仲胺生成,从椰油脂肪脬制伯胺产品得率可达 96%。工业上一般生产胺是以脬在反应温度 130 ~ 140℃ 及氢压力为 1.6 MPa 时进行。

仲胺在工业上大多采用间歇法生产,将脬加入反应器,在催化剂存在下,加压加热并连续排气除氨,在一定反应时间后,产物泵入过滤器除去催化

剂,然后送蒸馏提纯仲胺产品。连续法生产分两步进行,第一步是脬在反应器中连续转变为伯胺和部分仲胺;第二步是将第一步的反应产物在淤浆反应器中转化为仲胺,再滤出催化剂后送去提纯。仲胺也可在有催化剂存在下加热伯胺的方法进行生产或在不断除去水的情况下同醇类与氨反应。

叔胺(二甲基烷基胺)的生产一般是用伯胺与甲醛或甲醇发生二甲基化的还原甲基化法。

反应温度 120 ~ 130℃,反应压力 1.0 ~ 1.5 MPa,添加醋酸及磷酸进行反应,使副反应受到抑制而增加了二甲基烷基胺的收率。

季铵盐则是所有阳离子表面活性剂和两性表面活性剂中用量最大的一类产品,其生产途径可以用伯胺、仲胺、叔胺、二元胺等作原料,并根据烷基键的长度不同用 CH_3Cl 、硫酸二甲酯、氧化苄或环氧乙烷作为季铵化剂。

另一条途径是用仲胺与甲醛进行还原性烷基化反应,产生二烷基甲基胺,然后将此叔胺与氯甲烷反应后即得。

如二脂肪烷基二甲基氯化铵是用作织物柔软剂的最重要季铵化合物。脂肪烷基二甲基胺与氧化苄或硫酸二甲酯反应,可生成脂肪烷基三甲基季铵盐或脂肪烷基二甲基苄基季铵盐,它被广泛用作杀菌剂,也是最重要的阳离子表面活性剂。

季铵生产时大多使用醇/水作溶剂,例如异丙醇,该产品常作为醇溶液出售,含活性物质 75% 或 50% 等,而乙氧基季铵化合物更易溶,一般为水溶液,在特殊情况下,也可成为无溶剂的纯液体产品。季铵盐的工业生产一般考虑更换品种方便,通常采用间歇工艺。

1.2 主要生产设备介绍

脂肪胺生产工艺中最关键的设备是反应器,过去应用最多的是搅拌式鼓泡反应器,它具有制造简单、运行稳定、安装维修方便、价格便宜等优点,适宜于间歇式分批操作。其最大的不足是传质、传热差,反应时间长,得率低,现国外较多采用环路反应器来生产脂肪胺,对相同规模来讲,环路反应器体积将是搅拌反应器的一半。

据介绍,这种环路反应器主要适用于气-固-液三相介质反应。藉循环泵将反应物料通过往环路反应器内顶部的专用喷嘴喷入循环反应物料以提高传质效果,使反应时间大为缩短。

目前世界上如阿克苏(Akzo)、花王(Kao)等公司的脂肪胺装置已采用该公司的环路反应器。国内吉

化染料厂二乙基苯胺生产(烷基化反应)也是采用 Buss 环路反应器。

现太原市日用化学工业研究院已完成了环路反应器胺化装置制叔胺的中试试验,并在此基础上编写了年产 5 000 t 规模装置的基础设计文件,这对推动我国建立大规模生产装置十分有益。

布斯公司(Buss)是设备制造供应商,该厂所生产的 2,6-二乙基苯胺的工艺技术是由瑞士 Lonza 公司提供的工艺包,再由 Buss 公司按其工艺数据要求进行反应器的设计和制造,所用的催化剂是由法国另一公司供应,由于该反应压力为 60 ~ 65 MPa(表压),对高速循环泵的密封系统要求很严格,采用双端面机械密封,一旦出现密封系统泄漏,往往会将内部反应物料向外泄漏,在较高压力进行反应时,要密切注意密封运转情况。如果催化剂配制不好,颗粒不细,容易对喷嘴产生磨损。

据 Buss 介绍,环路反应路(Loop Reactor)的基本特点是:

①混合均匀,气泡最小直径可达 10^{-6} cm;

②气液接触面积大,整个反应器内混合非常均匀,没有温度梯度,在反应器底部不会出现温度过热现象;

③催化剂悬浮效果好,优于传统的搅拌式反应器,使催化剂每批消耗率约为 0.1%;

④环路反应器放大效应好,操作弹性好。

山东某厂所引进的脂肪胺装置工艺技术,经初步分析实际是与 Kao 公司技术相似,它的脂肪腈生产是在间歇操作立式反应釜内进行,反应温度 270 ~ 300℃,反应压力 2.5 ~ 3.5 MPa(表压),使用 ZnO 为催化剂,反应进行的关键是要设法完全地除去反应所生成的水,以便获得好收率和理想的产品色泽。当反应完成后,釜内物料在真空下于 200 ~ 230℃进行反应,批料操作,时间为 10 h 左右,该装置既是腈的反应装置也兼作腈的间歇蒸馏。而脂肪腈加氢制脂肪胺是在一带有喷射器的反应器中藉釜外的循环泵至换热器释热并将反应物料进行密闭循环,而使气、液两相介质混合均匀以达到良好的反应率。这实质上与 Buss 公司环路反应器的技术相仿。

江苏某厂所引进的主要设备据称是意大利某公司专用反应器,该反应器有循环泵将物料循环,目前主要用于生产叔胺。

四川某厂所引进脂肪胺装置是采用釜式搅拌反应器。

2 国内脂肪胺生产主要问题及与国外的差距

当前国内脂肪胺的生产装置除四川、山东、江苏、张家港等引进装置外,绝大多数装置规模小,过于分散,工艺技术水平不高,反应周期长,消耗高,收率低,产品质量差,产品品种中缺乏有特色的新产品的推出。这些生产企业往往不能适应市场变化及时调整产品结构,这是目前国内脂肪胺生产存在的主要问题。与国外对比的差距见表 1 及表 2。

表 1 以脂肪酸氨化制脂肪腈技术对比

项 目	国内指标	国外指标
技术路线	无催化剂液相氨化,或有催化剂/气相氨化两种	脂肪酸经无催化剂液相氨化制腈
脂肪酸消耗量/t	脂肪酸 1.165	脂肪酸 1.073
液氨消耗量/kg	液氨 225	液氨 77
生产规模/ $t \cdot a^{-1}$	最大为 1 500(国内引进装置除外)	最小 3000

注:脂肪酸和液氨的消耗量为每吨粗腈的消耗。

表 2 脂肪腈加氢制脂肪伯胺技术对比

项 目	国内指标	国外指标
技术路线	间断加氢	连续加氢
腈消耗量/t	0.988	0.970
伯胺质量分数/%	> 97.5	> 98.6
产品质量	波动较大	质量稳定
主馏分质量分数/%	80 ~ 85	> 95

注:腈的消耗量为每吨粗胺的消耗量。

产品质量的差距以脂肪腈—伯胺—甲醛加氢法生产叔胺为例,国内外质量对比见表 3。

表 3 国内外质量对比

	国 外	国 内
生产工艺路线	脂肪酸液相高温氨化制腈 高压低温连续法制伯胺 伯胺甲醛氢化制叔胺	脂肪酸液相高温氨化制腈 中压高温间歇法制伯胺 伯胺甲醛氢化制叔胺
反应周期/h	4 ~ 5	18 ~ 20
产品纯度/%	腈纯度 > 99.5 伯胺纯度 > 99.5 叔胺纯度 > 99.5	腈纯度 > 98.5 伯胺纯度 > 98 叔胺纯度 > 97
总收率/%	> 95	> 85

据国外有关资料介绍,当脂肪胺生产规模小和运转率低时,其单位生产成本将比规模大运转率高的大大增加。如以牛脂脂肪腈加氢制脂肪伯胺时,规模为 1 000 t/a(满负荷运转)的单位生产成本将比规模为 5 000 t/a 高 1.3 倍,而当运转率为 50% 时,则前者会比后者高 1.8 倍。所以国内不少企业规模小(每年仅为几百吨),有时还低负荷运行,故其产品成本就必然会高,所以无法与规模大的企业及国外产品相抗衡。

3 脂肪胺及其衍生物的需求预测

据国外几个主要生产脂肪胺厂商介绍,脂肪伯胺从用途来看它的产量约有 1/3 是用作矿物浮选剂、润滑油添加剂、杀菌剂及燃料添加剂等,其余 2/3 的脂肪伯胺主要用来生产脂肪叔胺和季铵盐等。

季铵盐是用于制作阳离子表面活性剂和两性表面活性剂。2002 年世界范围内表面活性剂市场的总产量为 1 100 万 t,按年均增长率 3% 计到 2010 年将达 1 430 万 t 左右。按其种类分,阴离子型占 60%,非离子型占 30%,阳离子型占 8%~9%,两性型为 1%~2%。预计 2005 年全球阳离子表面活性剂年需要量将超过 100 万 t,利用脂肪伯胺为原料作阳离子表面活性剂约占总脂肪伯胺消耗量的 2/3。

脂肪胺生产的增长率一般高于表面活性剂工业的平均增长率,尤其是发展中国家/地区的增长率又高于发达国家/地区的增长率。

近年来国内脂肪胺市场表面活性剂工业得到迅速发展,但国内阳离子和两性表面活性剂的产量仅占表面活性剂总产量的 3%~4%,远低于世界水平(9%~10%)。

使用阳离子表面活性剂作织物柔软剂将比用阴离子表面活性剂效果好,使织物吸水性、缝纫性较好。现代漂洗剂的主要成分也是阳离子表面活性剂,它可附在毛发表面,形成单分子膜,使头发易于梳理和整形,有的还具有杀菌作用。

据有关资料表明,西欧仅织物柔软剂用的脂肪胺每年的消费量就近 7 万 t(以 100% 计),而美国脂肪胺等阳离子表面活性剂消费量每年近 33 余万 t,我国尚不到 3 万 t。这说明国内阳离子表面活性剂前景看好,同时可促进脂肪胺消耗量的增长。

美国是世界上第一大表面活性剂产销国,美国各种类型表面活性剂的需求情况见表 4。

表 4 美国表面活性剂需求

名称	需求量/万 t			年增长率/%	
	1985 年	1994 年	2000 年	1985~1994 年	1994~2000 年
阴离子型	149.3	218.0	253.8	4.3	2.6
非离子型	65.5	85.7	101.6	3.0	2.9
阳离子型	19.1	31.8	39.0	5.8	3.5
两性离子型	1.1	2.4	3.4	8.7	6.0
消费者制品用	126.1	189.0	221.4	4.6	2.7
工业用	109.0	148.8	176.5	3.5	2.9
合计	235.0	337.9	397.8	4.1	2.8
阳性及两性占合计比例/%	8.6	10.4	10.6		

国内表面活性剂生产发展情况见表 5。

表 5 国内表面活性剂生产情况 万 t

年份	总产量	年均增长率/%	阳离子及两性合计产量	阳离子型和两性型占合计的比例/%
1981	19	—	0.342	1.8
1990	32	—	1.05	3.3
1995	58	—	~2.2	3.8
2002	80	6~7	3.9	4.6
2010 (预测)	130	6.5	7.2(5.5%) 增长率	5.5

现在全国脂肪伯胺年生产能力为 2.65 万 t(含 3 套引进的先进技术/装备在内),而季铵盐实际年产量约 1.2 万 t。今后如果阳离子型和两性型表面活性剂与表面活性剂总量的所占比例从现在的 4%~5% 提高到与国外相同的水平,即 9%~10%。则制叔胺和季铵盐所消耗的脂肪伯胺量必将相应地增加,到 2010 年国内脂肪胺的消费和潜在市场将是大有可为,届时脂肪胺的实际消费总量会有较大幅度的增长(将增加 1 倍)。但必须考虑到加入 WTO 后进口产品会拥入国内市场。当前国内化妆品市场已近 80% 被国外品牌占领,所以今后国内脂肪胺生产能力的增加要按逐年实际消费增长并经市场周密调查研究和评估,采取积极和慎重态度循序渐进发展我国的脂肪胺工业。

4 应变设想

(1) 我国加入 WTO 后,将逐步降低化学商品的

关税,就应在客观上促使国外的脂肪胺、阳离子表面活性剂等产品以低成本、高质量的优势进入国内市场。这样将淘汰一批规模小、成本高、质量差的小企业。为此建议国内一些技术力量强、规模经济及设备较先进且有发展条件的企业组成集团公司,进行产品产业重组,进行企业管理改革、减员等措施来降低生产成本。今后应根据市场及发展预测,在现有基础上适度扩能,而不应再建新装置,以节省投资。

为了不失去今后存在的空间,所组成的集团公司或油脂化工生产基地可实行合理的分工来发挥各自的优势,以便能生产制造市场急需且有特色的优质系列产品。要争取创名牌产品,进而替代部分进口产品。可考虑往东南亚等地接近椰子油、棕榈油等原料产地与国外合作建设生产油脂化学产品。

(2)脂肪胺生产企业要进一步向下游深加工成各类商品,这样可提高企业的整体效益。例如美国 Sherex 公司的脂肪胺生产就是与各类表面活性剂等最终产品相结合在一起而形成产品生产链,使企业能增加较多获利的机会,从而提高企业整体效益。

(3)考虑与国外拥有先进技术和设备的脂肪胺生产厂商实行合资,来改造扩大国内现有生产装置,这样不仅能提高我国脂肪胺等产品的技术水平,还

能推动国内脂肪胺、表面活性剂工业的发展。

(4)由于脂肪胺等产品属精细化工范畴,所以装置一定要考虑有灵活性,要走柔性生产和系列化发展的路子。这样可随时按各种营销信息能很快适应市场、季节变化的需要来调头生产。国外有一些小公司所以能生存就是本着这个原则来经营。如仅60余人的日本 HODAG 私人公司可生产各种类型表面活性剂 100 多种,该公司两条主要经验是:①避开和大公司竞争而不生产大公司的产品,生产用量小、用途多的产品;②充分适应用户需要,努力搞好售前、售后的服务工作。通过免费送料,传授使用本公司产品的方法协助试用和试验,以便依据用户使用目的提供参考性样品等,这样既密切了和用户的联系,又可取得应用开发中的经验。

(5)用各种鼓励政策来集聚人才,使企业能拥有一批高素质的技术队伍,并从财力上对试验手段给予积极支持,以便能开发一些市场需要的新产品,实现产品升级换代,随时形成自己的技术优势,提供名牌/拳头产品。尽可能通过深加工发展一些专用化学品,这也是当今国内化工企业赖以生存和发展的基本途径。■

欢迎订阅《全国拟在建项目汇编(2003~2004)化工卷》

为系统介绍“十五”期间国内拟在建项目的情况,本着为投资建设项目服务的原则,满足广大企业对建设项目信息的需求,扩大项目业主与工程咨询单位、施工企业、各类设备企业、建筑材料企业之间的交流与合作,中国拟在建项目网(北京华信捷投资咨询有限责任公司)等单位组织编撰了《全国拟在建项目汇编(2003~2004)》一书。该书按行业分为六卷,分别为化工卷、水利卷、电力卷、环保卷、交通卷和冶金矿山卷。

《化工卷》包括以下内容:

- (1)化工行业拟在建项目精选,包括石油化工类、基本有机化工及原料类、无机化工类、精细化工类、医药类、化学试剂和助剂类以及化工建材及设备类;
- (2)化工行业“十五”投资规划与政策;
- (3)推荐各行业优秀的设备供应商与服务单位;
- (4)招商引资项目专题。

《化工卷》定价为 200 元,另每本加收邮费 20 元,订购者可来函来电索要订单,电话:010-64444090/4095 转 839,837~841,E-mail:husm@cheminfo.gov.cn,联系人:胡世明。