

## 市场研究

# 由氢氰酸合成精细化工产品的 生产技术及市场评述

赵 燕 李慧文

(中国石油兰州石化分公司石化研究院,甘肃 兰州 730060)

**摘要:**通过对中国西南及西北市场的调研,分析了国内市场热销的三聚氯氰、原甲酸三乙酯、黄血盐钾、苯胺基乙腈、叔丁胺、亚氨基二乙酸、2-吡咯烷酮等氢氰酸下游产品的生产技术及市场状况,并阐述了生产过程中存在的问题。在氢氰酸的后加工产品中,目前最具市场竞争力的仍然是氰化钠片剂产品,建议提高氰化钠的生产技术和产品质量,以稳定并拓宽氰化钠市场。

**关键词:**氢氰酸;工业利用;精细化工产品;生产技术;市场

中图分类号:X78;TQ073.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)12-0051-04

## Production techniques and market analysis of fine chemical products synthesized from hydrocyanic acid

ZHAO Yan, LI Hui-wen

(Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, Petrochina, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** According to the investigation made in southwest and northwest area in China, the domestic market status and production techniques of the salable downstream products of hydrocyanic acid was summarized, including cyanuryl chloride, triethyl orthoformate, potassium ferrocyanide, n-phenylcyanonitrile, tert-butylamine, aminodiacetic acid, 2-pyrrolidone etc. And the existing problem in production process was comprehensively expounded. It is clear that sodium cyanide tablet is still the most competitive product among them at present. So, it was finally pointed out that to enhance the production techniques and quality of sodium cyanide is the only way to stabilize and expand the market.

**Key words:** hydrocyanic acid; industrial utilization; fine chemical product; production technique; market

氢氰酸是一种化学性质活泼的物质,在精细化工领域一直备受重视,由它可以合成一系列价格较高、市场走俏的精细化学品。这些化学品有着广泛的用途,可用作医药、农药、染料、食品和饲料添加剂以及合成材料助剂等,在我国将有较大的发展前景。

### 1 国内氢氰酸生产及应用现状

我国拥有 5 万 t/a 副产氢氰酸和 6 万 t/a 来自天然气氨氧化和轻油裂解 2 种工艺的氢氰酸原料,并开发了较多的氢氰酸衍生物生产技术,同时也拥有较大的氢氰酸衍生物产品的市场。2000 年我国氢氰酸生产能力约为 11.1 万 t/a,其中丙烯腈副产

5.0 万 t/a,占 45%。氢氰酸后加工产品主要有氰化钠、丙酮氰醇、苯胺基乙腈、羟基乙腈、三聚氯氰、亚氨基二乙酸、原甲酸三乙酯、原钾酸三甲酯、黄血盐钾、赤血盐钾、氮川三乙酸、己二腈、苯乙腈、乙二胺四乙酸(EDTA)、蛋氨酸、海因及其衍生物等<sup>[1]</sup>,最具市场竞争力的是氰化钠片剂产品。

我国氢氰酸的主要消费领域原来是以生产氰化钠和丙酮氰醇为主,近几年由于市场供求形势发生变化,丙酮氰醇和氰化钠的装置开工率较低,大部分氢氰酸得不到有效利用,只能在焚烧炉中白白烧掉,造成了资源的极大浪费。

## 2 氢氰酸下游精细化工产品的生产技术及市场现状

### 2.1 三聚氰氨

三聚氰氨是多种农药除草剂、活性染料和荧光增白剂的重要原料。同时还可以用来生产氮肥增效剂、杀虫剂、杀菌剂、表面活性剂、增塑剂、稳定剂、橡胶硫化促进剂、聚合剂、发泡剂、树脂固定剂、聚合催化剂、防火剂、耐久性抗静电整理剂、照相感光剂、粘合剂、氰醛树脂、反向渗透膜、稳定性火药和多种药用药物。据了解,5 000 t/a 装置规模所需投资为 1.4 亿元(不包括土地租用费),目前市场价格约为 4 500 元/t。据资料显示 2001 年我国三聚氰氨产量达到 2.5 万 t,国内需求约 2.5 万~2.6 万 t,供求基本平衡。

三聚氰氨的工业化生产方法是氰氨聚合法,即采取液氯(水分质量分数控制在  $50 \times 10^{-6}$  以下)和氢氰酸(水分质量分数控制在  $200 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ )以熔盐作为热载体在固定床中用电加热升温至 300℃ 启动氯化反应,后在催化剂的参与下进行聚合,生成三聚氰氨,气相经 -30℃ 的盐水冷却后,冷凝至固态,同时副产 25% 的盐酸。

上述三聚氰氨的生产技术是中国成达化学工程公司(原化工部第八设计院)的专有技术,该公司曾经为吉林石化公司作过 5 000 t/a 装置设计,但是最终装置在建期间因不明原因而项目停建。

### 2.2 原甲酸三乙酯

原甲酸三乙酯又称三乙氧基甲烷,作为中间体广泛用于合成医药、农药、染料、香料。例如,可用于生产高效、低毒、广谱抗生素合成药氟派酸,制造抗疟药氯喹、喹啉以及防光晕染料、花青染料等<sup>[2]</sup>。目前该产品市场需求量较大,前 2 年的市场价格一度飙升至 1.8 万元/t,在国内市场长期处于供不应求的状况,但目前市场价格已回落到 4 500 元/t 左右。

原甲酸三乙酯的工业化生产方法是采用无水氯化氢在无水乙醇、2# 溶剂(经了解为己烷等)中与氢氰酸在 25℃ 下进行亚胺化反应,得到主产品原甲酸三乙酯、副产氯化铵、硫酸、甲酸乙酯,反应结束后加热至 40~50℃ 脱出未反应氢氰酸。2 000 t/a 原甲酸三乙酯装置的投资估算为 667.99 万元,据了解国内市场由于传统的氯仿和乙醇钠为原料的两步法生产工艺存在收率低、成本高的缺点,新的氢氰酸法生产工艺技术是四川省天然气化工研究院的科技成果,但由于受氢氰酸原料价格的局限,无法产业化,仅仅进行了 200 t/a 装置中试,该院正积极寻求副产氢氰

酸的合作伙伴。

### 2.3 黄血盐钾

黄血盐钾(亚铁氰化钾)是一种重要的化工原料和工业添加剂,主要应用于制造颜料、印染氧化助剂、油漆、油墨、炸药及化学试剂,可用于钢铁热处理、石印、雕刻以及医药工业等。还可作食盐抗结剂。氧化后成赤血盐钾,在工业中有多种用途。目前黄血盐钾的市场价格在 1.5 万元/t 左右,在国内市场的销售空间、利润空间较大,是精细化工领域值得关注的产品。

工业生产亚铁氰化钾的方法很多<sup>[3]</sup>,主要有氰熔体法、氰化钠法、黄血盐钠转化法、氢氰酸法、含氰废水回收法和废气净化剂及氰泥制取法。

氢氰酸法是以氢氰酸、石灰乳、硫酸亚铁为原料,反应制得亚铁氰化钙,然后加入氯化钾制成复盐,用碳酸钾脱钙,即可得亚铁氰化钾。在此法中,反应的生成物亚铁氰化钙用碳酸钾代替纯碱来进行脱钙反应。如果将生成的亚铁氰化钙直接用硫酸钾一步脱钙,也可制得亚铁氰化钾。若可行的话,生产成本可大大降低。氢氰酸法是一种反应步骤少、生产流程短、收率高、产品质量好的一种生产亚铁氰化钾的方法,缺点是废水和废渣量大。若能较好地处理废水和废渣,该法较为适用<sup>[1]</sup>。

笔者还了解到重庆清华紫光英力天然气化工有限责任公司目前拥有 1 套 3 000 t/a 的装置,采用清洁生产工艺技术。该工艺消除了原生产工艺中两渣一废水,实现了黄血盐钾的清洁生产。该装置采用了先进的固液气三相反应器专有技术和螺旋桨式搅拌器专有技术,缩短了反应时间,产品品质得到进一步提高,氢氰酸直接利用率提高 10% 以上,其工艺路线具有独创性。自行设计的 2 000 t/a 黄血盐钾清洁生产工艺,于 2001 年 1 月进行工业化生产,共投入资金 350 万元。

### 2.4 苯胺基乙腈

苯胺基乙腈主要用于制造苯胺基乙酸钾,最终产品为靛蓝。苯胺基乙腈是采用甲醛和氢氰酸为原料的反应工艺,但生产过程中的“三废”处理问题一直未能很好解决;而苯胺基乙腈新工艺的开发成功,不但降低了靛蓝的生产成本,还大幅度减少污水排放。2000 年江苏中丹集团与北京清华紫光英力化工技术有限责任公司携手合作,投资 420 万元,利用天然气生产苯胺基乙腈,来作为生产靛蓝的主要原料。2001 年 5 月,靛蓝产品一改过去用苯胺、氯乙酸、硫酸亚铁作原料的工艺路线为用苯胺基乙腈作

原料的清洁生产路线。该苯胺基乙腈新工艺于2003年4月进行工业化生产,生产工艺由复杂多变、物料流失严重,变成了快捷简单和绿色环保的生产过程,从根本上解决了苯胺废水和铁泥的污染。目前苯胺基乙腈的市场价格为1.2万元/t,是值得关注的一种氢氰酸衍生物产品。

## 2.5 叔丁胺

国外叔丁胺绝大部分用于合成次磺酰胺类橡胶硫化促进剂N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS)。据报道,国外发达国家如德、日、美等国已明令禁止使用N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NOBS),正在逐步用NS代替NOBS。我国“九五”期间,次磺酰胺类比例由22%提高到40%,并主要用NS来实现。随着国内子午线轮胎生产线的引进和橡胶行业新的安全法规制度的实施,NS在市场上的消费量必将与日俱增,NS取代NOBS是大势所趋。

据报道,50%含量的叔丁胺价格为1.8万元/t,NS为3.8万元/t。由于叔丁胺生产成本过高,导致NS的生产成本也过高,以致用户无法接受,使得产品无法推广使用。所以说,NS的市场就是叔丁胺的市场。我国叔丁胺生产能力不成规模,工艺落后,成本高,产量低,如果能够解决叔丁胺的成本及质量问题,那么就等于给NS的生产与使用带来良好的契机,许多橡胶轮胎厂引进的几十万、几百万套子午线轮胎的生产线需国产助剂NS的配套,在各种叔丁胺的生产方法中,甲基叔丁基醚-氢氰酸法就可解决叔丁胺的成本和质量问题<sup>[4]</sup>。

叔丁胺生产方法有叔丁胺水解法、叔丁酰胺水解法、异丁烯-氢氰酸法、异丁烯胺化法,甲基叔丁基醚-氢氰酸法等。

在这里着重介绍甲基叔丁基醚-氢氰酸法。齐鲁石化公司齐胜公司应用这一工艺、利用该公司副产的氢氰酸生产叔丁胺,其产品纯度达到95%~98%,收率达93%以上。日本等国用氢氰酸与异丁烯反应生成胺硫酸盐,再与氨中和,制得叔丁胺硫酸氢铵。

在叔丁胺的各种生产工艺中,叔丁胺水解法工艺成熟,但原料成本较高,不宜扩大生产;氢氰酸法原料成本适中,我国已有成熟的工艺,可在氢氰酸产地就近生产叔丁胺;异丁烯胺化法原料成本低,几乎无“三废”产生,但设备投资大,催化剂和生产工艺难度大,需要继续研究开发工业化生产技术,尽快投入工业化生产。

## 2.6 亚氨基二乙酸

亚氨基二乙酸是一种新的高附加值氢氰酸深加工产品,20世纪90年代后需求量不断上升。立足丙烯腈副产氢氰酸资源建设万吨级亚氨基二乙酸装置,对于有关石化企业和草甘膦行业均具有重要意义<sup>[5]</sup>。

亚氨基二乙酸的最大用途是生产除草剂草甘膦;作为螯合剂,它可广泛用于电镀、化学镀及水处理行业;将它引入不同的聚合体系,则可得到用途各异的螯合型阳离子交换树脂,这些树脂可用于处理化学镀和自动喷镀废液、核工业碱性废水和反应废水,去除或回收其中的重金属离子;利用其螯合性,它还可作为无色配位体用于合成新型偶氮基络合染料;还可作为印刷线路板预涂焊剂中的螯合剂组分。亚氨基二乙酸又是一种重要的精细化工中间体,它的某些衍生物也具有螯合性,可用于配制医疗诊断试剂、硬表面清洗剂等。还可用于合成顺-铂络合物及顺-铂类抗癌药物。作为一种二元酸,亚氨基二乙酸和对苯二甲酸一起与碳原子数不超过8的二元醇共聚,可得到特性黏度为0.5~1.5 Pa·s的聚酯树脂。该树脂可制成片材、薄膜、注塑件(如瓶子等),其制品具有优良的气体阻隔性。

利用目前被大量烧掉的丙烯腈副产氢氰酸和国内技术,建设生产能力为4000 t/a的亚氨基二乙酸装置,经济效益非常显著,而且还可以为拥有副产氢氰酸资源的企业带来氢氰酸销售收入,对于我国草甘膦行业实现清洁生产和技术升级由此全面提高我国草甘膦产品在国际市场的竞争力也具有十分重要的意义。

亚氨基二乙酸的生产方法有氯乙酸法、氮川三乙酸法和氢氰酸法等。前2种方法的生产成本高,而且受装置规模的限制,因此难以形成规模化生产,而依托量大价廉且纯度高的丙烯腈副产氢氰酸装置资源建设规模装置,可从根本上解决国内亚氨基二乙酸的产能和价格问题。这样既可以满足国内草甘膦行业1万t/a以上的亚氨基二乙酸的需求量又能为丙烯腈装置带来巨大的经济效益。

现主要将氢氰酸法做一介绍。该路线可直接利用大型丙烯腈装置副产的高纯度氢氰酸,该技术成熟,可以规模装置高效运行,产品质量、成本均具竞争力,目前国外大公司全部采用该路线生产亚氨基二乙酸。据了解,仅美国Hampshire化学品公司一家的亚氨基二乙酸生产能力为就在6万t/a以上。

国内广西化工研究院和四川省天然气化工研究

院开展了以氢氰酸为原料合成亚氨基二乙酸的研究工作,后者建有 500 t/a 工业化装置,产品纯度不低于 95%,完全能够满足草甘膦生产的要求。但与国外技术相比,还有一定差距,主要体现在收率低(以氢氰酸计为 62%),副产品量大,每生产 1 t 亚氨基二乙酸要副产 1.3 t 硫酸钠和 0.6 t 氮川三乙酸。而且该院是采用天然气氨氧化法生产氢氰酸,氢氰酸需要精制才能用于亚氨基二乙酸生产,这就加大了生产成本,又难以迅速形成规模,需考虑进一步改进技术。有副产氢氰酸资源的大型石油石化企业或其下属的多种经营企业,也可探讨引进国外先进技术,建设万吨级装置的可能性,同时对我国草甘膦行业实现清洁生产和技术升级,全面提高我国草甘膦产品在国际市场的竞争力也具有十分重要的意义。

### 2.7 2-吡咯烷酮

2-吡咯烷酮是一个经济附加值很高的精细化工产品,利用丙烯腈生产的副产物氢氰酸,经荷兰 DSM 公司的氢氰酸法工艺生产要比以乙炔为原料的雷珀法和以顺酐为原料经  $\gamma$ -丁内酯酯化路线更经济。国内市场供不应求,有条件单位可以考虑建设该项目。

2-吡咯烷酮的主要用途是作聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)单体 N-乙基吡咯烷酮(NVP)的原料,也是一种高档溶剂,在医药品、树脂、乙炔回收、地板蜡、专用油墨等生产中都有应用<sup>[6]</sup>。

2-吡咯烷酮的工业生产路线主要有 3 条:①雷珀法:原料乙炔和甲醛反应生成 1,4-丁二醇,加氢为 1,4-丁二醇,转化为  $\gamma$ -丁内酯,再与氨反应制得 2-吡咯烷酮。②近来由于丁烷氧化制顺酐或 1,4-丁二醇新工艺开发成功, $\gamma$ -丁内酯的来源丰富,所以该路线已成为生产吡咯烷酮系列产品的主要路线。③氢氰酸法:氢氰酸与丙烯腈加成反应得到 1,4-丁二腈,经部分加氢还原为氨基丁腈,再水解环合为 2-吡咯烷酮。这条路线由荷兰 DSM 公司于 20 世纪 70 年代末开发成功并工业化。

### 2.8 其他产品

氰化钠是氢氰酸利用的主要途径之一,占氢氰酸总消耗量的 21%。目前世界上工业化生产氰化钠的方法是中和法,而国内仍采用落后的氨钠法生产。用氢氰酸和烧碱作原料,其工艺流程是将气态或液态的氢氰酸与约 50% 的烧碱溶液反应,生成氰化钠溶液,经蒸发、结晶、干燥、成型得到产品。中和法制氰化钠的工艺和设备近年来得到不断改进和完善,国内也陆续有许多专利文献报道。工业化生产

氰化钠的关键是如何获得高纯度、高收率的氢氰酸。目前国外工业生产氢氰酸主要是采用甲烷氨氧化法和丙烯腈副产法,我国采用的方法有轻油裂解、甲烷氨氧化、丙烯腈副产和甲醇氨氧化法。氰化钠主要用作钢渗透剂、选矿剂、电镀液等,其中在金、银粗加工中用得很多。氰化钠较氢氰酸易于运输(可呈固态和液态),所以氢氰酸常被转化成氰化钠,以利于异地使用。

丙酮氰醇的主要用途是制造有机玻璃,由于今后装饰材料的需求上升,丙酮氰醇需求量也将上升。2001 年国内产量不到 8 万 t,进口丙酮氰醇约 7 万 t。但是据资料显示,国内在丙酮氰醇的生产上,尽管采用丙烯腈副产氢氰酸为原料,但由于丙酮氰醇产品本身利润极微,加之另一原料丙酮价位比国外高,致使丙酮氰醇生产成本无法与国外竞争,形成多年来国内丙酮氰醇装置负荷不满,另一方面是由于大量进口的原因。

蛋氨酸在目前国内市场上是供不应求,2001 年国内进口 5.7 万 t,属于一种高附加值产品,市场售价在 2 万元/t 以上。具体生产工艺有斯托利格法和海因法。国内采用氯乙酸法,斯托利格法尚待开发。

氮川三乙酸,也是一种螯合剂,用于工业洗涤、家庭、金属洗涤,比 EDTA 螯合能力高几倍。国内生产能力只有 1 000 t/a,市场前景看好。

己二腈的主要用途是生产己二胺(尼龙-66 的原料)、己内酰胺,它在电子、轻工以及其他有机合成领域也有着广阔的应用前景。目前全球己二腈的生产厂商有 9 家公司 13 套装置,主要以丁二烯法生产,己二酸法居第 2 位,而丙烯腈法正被逐渐淘汰。国内最大的生产线为辽阳石化公司的 4.6 万 t/a 装置,其余的装置都未形成万吨级规模。若海南地区的 30 万 t/a 丁二烯法生产装置建成投产,将有助于缓解我国己二腈市场严重供不应求的局面,对其后续产品的开发与应用也将起到积极的促进作用<sup>[7]</sup>。

## 3 存在问题及发展前景

综上所述,各种产品的生产工艺技术都存在一些不足或局限,经归纳总结普遍存在的问题有以下几个方面:①工艺路线长,化工操作单元多,工艺控制过程复杂;②原副材料品种过多,原料采购不便,会造成原料成本上升、生产过程不稳定的影响因素增多,给稳定生产带来困难;③几种工艺在生产过程中不同程度地会有副产物生成,如盐酸、氯化铵

(下转第 57 页)

所迫而不得已而为之。

包括 Dow、BASF 和 Bayer 以及其他公司都在进一步延伸这种核心投资战略概念,积极吸引第三方在其工厂内投资。

支持向内投资的地区刺激对于化学工业来说还是很重要的。然而面对三四家石化总厂每年有限的投资,需要投资的地方之间的竞争将会很激烈。

#### 4 欧洲石化长期前景

欧洲石化工业正处于一个极端重要的时刻。在未来 2~3 年里,公司投资决定和行动将会极大的影响欧洲整体化工在 10~15 年的发展和竞争力。在过去 10 年中,公司投资通过积极竞争已经成为股东增加价值的重要途径,而未来 10 年,由于企业股东希望通过更大规模的工业合作实现长期可持续发展,因此公司投资对于股东增加价值仍将具有重要意义。

这种合作性可持续发展的实施形式有以下几种:

①受到工业本身的刺激,区域发展机构之间扩大合作规模。

②由于生产技术已经趋于相同,公司之间在生

产能力市场占有率方面开展更多合作。

③增加资产交换以重塑产品组合和优化供应链。

④重新争取获得管理部门和其他研究机构的支持,增加欧洲化学工业的发展潜力。

工业自身能够掌握的一个重要的主动权是欧洲化学工业共同希望创建五六个世界级的生产平台,这将为欧洲提供未来 20 年具有稳定竞争力的生产基地。这些世界级的生产平台需要具有原材料优势或者具有接近重要需求中心的竞争力,或者两者兼备,但是最重要的是他们需要成为长期投资战略中的组成部分。

由于世界各大企业对中国市场增长前景深信不疑,中国将继续吸引投资。但是从长期来看,由于该地区不具备结构优势,如原料来源有限、电力和其他配套设施投资不足和主要工业园区之外后勤系统落后,这些都对下一轮的投资造成负面影响,因此投资速度必将放缓。中东则不能无限期地为世界其他地区满足所有的日用化学品需求。

综合起来,欧洲石化企业面临的不仅是在哪里进行业务投资,而且还有如何在竞争和合作中确保其全球生产基地的长期持续性发展的挑战。■

(上接第 54 页)

等,这将给生产过程带来不便,并且副产品的市场销售也有困难;④生产工艺对设备要求比较苛刻,有的会有强腐蚀性,对劳动环境不利;⑤生产过程中产生的“三废”难以处理;由于是氰化物生产,废气、废液、废渣中必然含有少量的氰化物,因此“三废”的处理难度极大;⑥部分辅助材料消耗偏高,相应增加了最终目的产品的成本;⑦由于产品产量相对较低、用途范围相对狭窄,因而造成产品市场空间波动极易受各种因素的影响;⑧装置投资相对较大,产品市场变化频繁,投资风险相对高;⑨产品在包装、运输、销售上存在一定困难。

随着我国石化行业的不断壮大,众多的大型丙烯腈装置的投产,副产出产量相当可观的氢氰酸,这就为开发研制氢氰酸系列精细化工产品提供了物质基础。随着由副产氢氰酸合成的精细化工产品开发应用工作的不断深入,尚可开发出附加值更高、品种

更多、市场急需的产品,这为合理利用好副产氢氰酸资源开辟了新的途径,并可为企业创造出更大的经济效益和社会效益。

根据对西南地区氢氰酸后加工产品的市场调研情况以及与销售中心负责氰化钠产品销售人员的交流情况来看,目前在氢氰酸的后加工产品中最具市场竞争力的仍然是氰化钠片剂产品。建议提高氰化钠生产的技术档次和产品质量档次,以稳定原有氰化钠市场,并积极拓宽市场。

#### 参考文献

- [1] 黄仁才.[J].金山油化纤,2000,19(4):40-45.
- [2] 徐晓波.[J].化工生产与技术,1994,1(1):8-10.
- [3] 陈华英.[J].四川化工与腐蚀控制,2000,3(1):42-44.
- [4] 纪萍,徐伟平.[J].辽宁化工,2001,30(2):64-65.
- [5] 刘长春.[J].应用化工,2001,30(2):16-18.
- [6] 周邦荣.[J].金山油化纤,1998,17(4):27-29,47.
- [7] 郑黎,赵义山.[J].河南化工,1998,(11):5-6.■