

## 市场研究

## 邻苯二酚合成技术进展与市场分析

吕咏梅

(中石化南京化工厂, 江苏 南京 210038)

**摘要:** 综合分析了国内邻苯二酚供需、生产和进出口等状况, 对今后生产与消费趋势进行了预测。介绍了苯酚羟基化法技术进展, 分析了我国与国外先进水平存在的差距, 并提出了一些发展建议。

**关键词:** 邻苯二酚; 生产工艺; 苯酚羟基化法; 市场分析

中图分类号: TQ243.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)01-0061-04

## Market analysis and production technological progress of pyrocatechol

LU Yong-mei

(Nanjing Chemical Plant, SINOPEC, Nanjing 210038, China)

**Abstract:** The production, demand, import and export of pyrocatechol in China were analyzed, and the future production and consumption of catechol were predicted. The technological progress of catalytic hydroxylating phenol was introduced emphatically. The gap between the advanced foreign standards and China's was analyzed, and some advice was put forward.

**Key words:** pyrocatechol; production process; hydroxylating phenol; market analysis

邻苯二酚是重要的精细化工原料, 广泛应用于农药、医药、香料、染料、感光材料及橡胶等行业。是国内十分紧缺的有机化工中间体, 年进口量超过 4 000 t。

## 1 合成技术进展

邻苯二酚的合成工艺有很多, 曾经或正在工业化生产的方法主要有: 邻二氯苯法<sup>[1-2]</sup>。邻氯苯酚法<sup>[3]</sup>和苯酚羟基化法<sup>[1-2]</sup>。目前国内已经成功开发此技术, 但与国外相比仍有一定差距。

### 1.1 法国罗纳-普朗克工艺

罗纳-普朗克公司采用磷酸与过氯酸为催化剂, 过氧化氢为 70% 水溶液, 反应温度 90℃, 生产中原料苯酚、过氧化氢、酸的摩尔比为 20:1:0.1, 苯酚转化率仅 5%, 以一般消耗的过氧化氢为基准, 二酚的收率在 85%~90%, 邻位苯酚与对位苯酚的摩尔比为 3:2。

氧化反应在 3 个串联的钢质反应器中进行, 磷酸、过氯酸、过氧化氢和苯酚加入第一个反应器, 各反应器均有良好热分散装置, 在第一个反应器中约

有 80% 的过氧化氢转化完毕; 为防止在蒸馏过程中生成焦油, 氧化反应液先在 45℃ 下洗去磷酸和过氯酸, 加入少量的二异丙基醚可使水相与有机相易于分离; 洗涤后液体在脱水塔中蒸出水-醚和水-苯酚共沸物, 经冷却后送返洗涤塔; 有机相在预浓缩塔中常压下进行蒸馏, 塔底保持 200℃ 以防苯酚降解, 从塔底放出的混合物料熔点为 70℃; 塔底出来混合物料进入操作压力为 6.08 MPa 的蒸馏塔, 温度维持在 230℃, 塔顶馏出物组成为苯酚 50%, 邻苯二酚 30%, 对苯二酚 20%, 塔釜分离出焦油; 塔顶馏出物进入浓缩塔, 蒸馏彻底去除苯酚; 浓缩塔釜底物进入邻、对位分离塔进行分离, 邻苯二酚从塔顶分出, 温度 165℃, 压力 8.1 kPa, 对苯二酚在塔底分出, 温度为 200℃, 压力为 7.09 kPa<sup>[1,4]</sup>。

### 1.2 意大利埃尼(布列希玛)工艺

意大利埃尼公司采用铁盐和钴盐混合催化剂, 苯酚转化率在 20% 左右, 以极少量的催化剂在浓溶液中操作, 反应进行的很快, 能防止过氧化氢在反应过程中积累, 使氧化反应比较安全。采用过氧化氢溶液浓度为 60%, 反应温度为 40℃, 以转化的苯酚

为基准,二酚总收率高于90%,邻苯二酚和对苯二酚的比值为1.5~4.0。该法优点是苯酚转化率高,回收循环量少,产品后处理简单。

将苯酚、过氧化氢和催化剂于40℃送入反应器,在激烈搅拌下用冷却水将反应温度保持在40℃,然后将物料直接送入3个串联的蒸发器中,其中压力分别为26.6、9.33 kPa和1.33 kPa,依次递减,无须预处理或惰性气体保护,即可将绝大部分未反应的苯酚和水分一起回收并循环使用,从第3个蒸发器底部放出残渣而从其顶部蒸出邻、对苯二酚及少量苯酚的混合物,送往后面2个精馏塔中,从第一个精馏塔蒸出苯酚以供循环使用,从第二个精馏塔顶部蒸出高纯度的邻苯二酚,从底部得到对苯二酚,含微量邻苯二酚,经水中重结晶加以提纯<sup>[1,5]</sup>。

### 1.3 日本宇部兴产工艺

宇部兴产公司用质量分数为60%过氧化氢与酮(一般选用甲乙酮、异丁基甲酮或二异丁基酮)以及少量的酸(硫酸或磺酸)为催化剂,其实酮起到催化剂和引发剂的作用,先生成酮的过氧化物,该中间产物作为氧化剂,在80~100℃下与苯酚进行氧化反应。苯酚氧化反应转化率为5%,产品中邻、对位之比约为3:2,苯二酚的总产率为86%~94%,反应后酮又恢复其本性。

酮的过氧化物与苯酚快速反应,由于酸催化剂用量很小,对设备并无腐蚀作用,不须除去催化剂即可将物料进行蒸馏,在后处理和分离过程中,采用2塔蒸馏分别脱除酮/水和苯酚,然后再精馏分离出邻苯二酚,加入的酮可以在蒸馏中回收循环使用。有的专利报道如果采用酸性白土或石膏粉之类的固体催化剂,则产品中邻、对位之比可以达到1:1。宇部兴产公司的工艺过程与罗纳普朗克公司方法基本相同<sup>[1,6]</sup>。

### 1.4 工艺技术比较

为了更直观地了解3家公司合成工艺的特点,将主要工艺条件与指标列入表1。尽管国外苯酚羟基化法合成邻苯二酚技术已经工业化30年,但是这些公司仍投入相当资金进行完善与工艺革新,研究的重点越来越集中于新型催化剂的选择上,尤其是选择易分离的无机非金属材料,主要选用钛硅化合物分子筛或硅铝沸石类催化剂,目前又研究出无定型或微晶偏磷酸锆,并且该类催化剂正越来越受到重视。

表1 3种苯酚羟基化法生产工艺比较

项目	罗纳-普朗克 工艺	宇部兴产 工艺	埃尼公司 工艺
过氧化氢质量分数/%	70	60	60
催化剂	磷酸、过氯酸	酮引发剂	铁盐或钴盐
反应温度/℃	90	80~100	40
苯酚转化率/%	5	5	20
二酚收率/%	85~90	86~94	90
消耗定额/t			
苯酚	1.53	1.92	1.802
过氧化氢	1	0.875	1.24

注:消耗定额为每吨产品所消耗的原料。

## 2 生产现状

目前世界上主要的邻苯二酚生产企业有法国罗纳-普朗克公司、日本宇部兴产公司及意大利埃尼(布列希玛)公司,且均采用苯酚羟基化法,总生产能力约为3.3万t/a,其中法国罗纳-普朗克公司为1.9万t/a(其中有6000t/a装置在美国);日本宇部兴产公司8000t/a;意大利埃尼公司6000t/a。年总产量约为2.8万t。

我国邻苯二酚工业始于20世纪70年代,多年来生产能力一直徘徊在数百吨,产量甚微,需求主要依赖进口,但国外3家公司均不对外转让技术,严重影响了其下游产品的发展。为了打破国外公司的垄断局面,“八五”末原化工部将“邻苯二酚技术改造”作为重点攻关课题下达给有关科研院所,经过长期不懈的努力,目前以取得突破性进展。

随着苯酚羟基化技术的开发成功,近年来邻苯二酚工业发展迅速。连云港三吉利化学工业公司与天津大学、清华大学、大连理工大学、原化工部第六设计院、原化工部科研总院等20余家进行合作,已试生产成功。2000年生产能力达到1400t/a,产品外观及内在质量均达到国际同类产品水平;南开大学和江苏神农化工集团铜山精细化工总厂共建的600t/a装置也顺利投产;南京化工大学自行开发的苯酚羟基化法生产邻苯二酚技术,在山东苍山化工总厂新建1000t/a装置。2001年我国总生产能力约为3000t/a,后2套装置正在试车与调试阶段,只有连云港三吉利公司正常运行,但是由于受到国外

低价产品的冲击,2001 年举步维艰,2002 年初停产相当长时间,而另外 2 家因为多种原因尚未有商品问世,其中 1 家企业因为无法偿还巨额债务,面临破产。与国外发达国家相比,我国邻苯二酚的生产技术与原材料消耗还有相当差距。

由于我国以前没有邻苯二酚装置,需求主要依赖进口,其中主要进口法国和日本的产品,近年来进口量高达 3 000~4 000 t/a。随着我国邻苯二酚商品的问世,国外为了继续和长期垄断市场,2001 年邻苯二酚进口价格猛然下降,降到原价格的 40% 左右,到岸价为 2.1 万~2.2 万元/t。由于国外产品价格低、质量好,因此国内用户大量进口国外产品,2001 年进口量远远超过前几年,我国 1999~2001 年邻苯二酚的进口量分别为 1 169、2 581、3 981 t;2001 年进口产品中来自欧盟国家的为 3 934 t,占总量的 98.82%,主要来自法国和意大利,数量快速增加;2002 年进口量和进口单价分别为 4 777 t 和 2 157 美元/t,进口量同比增加 20%,进口单价同比下降 4.3%。大量进口对我国邻苯二酚工业产生了巨大冲击,目前连云港三吉利公司的邻苯二酚因为销售困难被迫停产,为了保护自己的利益,2001 年 9 月该公司正式起诉欧盟反倾销,2002 年原外经贸部公布了对原产于欧盟的进口邻苯二酚反倾销调查的初裁决定,并决定对被调查产品采取临时反倾销措施,该案的成功在一定程度上给民族邻苯二酚工业提供较好发展机会。2003 年国内邻苯二酚的进口量和进口单价分别为 999.7 t 和 2 321.2 美元,进口量同比减少 40%,进口单价同比增加 7.6%。

### 3 应用与市场

邻苯二酚是重要的低毒高效新型农药氨基甲酸酯类农药克百威(呋喃丹)、残杀威、乙霉威的中间体,也是生产香兰素、胡椒醛等香料的原料,同时可用于制备对叔丁基邻苯二酚阻聚剂、抗氧化剂,另外还用于制备染料、医药、感光材料、电镀材料、特种墨水、光稳定剂、防腐剂 and 促进剂等。

呋喃酚是新型农药呋喃丹的中间体,我国呋喃丹市场供应长期紧张,刺激了我国呋喃酚的生产与开发,主要生产厂家有江苏金龙集团公司、湖南海利化工股份有限公司、湖北沙隆达集团公司、山东华阳农药化工集团公司、湖南临湘氨基化学品厂等近 10 家企业。由于我国是农业大国,农药工业正处于更

新换代的时期,高毒的有机磷杀虫剂将逐步被淘汰,近年来国家已经颁布禁止使用部分高毒、高残留的有机磷农药,随着我国加入 WTO 后禁用力度还将加大,因此氨基甲酸酯类农药品种将得到很大的发展,如克百威(呋喃丹)的一系列衍生产品。呋喃酚的产量还将进一步增加,其增加数量的决定因素将会是国内邻苯二酚的产量、质量与价格等因素。2002 年国内呋喃酚产量约为 3 600 t 左右,需消耗邻苯二酚约 6 000 t。

残杀威是非内吸性杀虫剂,具有熏蒸作用,药效与敌敌畏接近,但毒性极低,是世界卫生组织推荐的家庭害虫和仓储害虫防治药剂中优良品种之一,具有很好的发展前景。目前国内已经开始生产,主要生产厂家有湖南海利化工股份有限公司和湖南临湘氨基化学品厂,而且目前国内有报道,尚有数家企业规划建设残杀威装置,因此发展前景比较看好,2002 年我国残杀威产量约为 1 000 t/a,需消耗邻苯二酚约 640 t。

对叔丁基邻苯二酚广泛用作聚苯乙烯、聚丁二烯的阻聚剂,其他聚合物、油剂等的抗氧化剂及有机化合物的光稳定剂等。我国仅有少数厂家生产,产量约为 100 t/a,消耗邻苯二酚的量很少,制约其发展的主要原因是以前原料邻苯二酚量少价昂等,随着邻苯二酚的国产化,将得到一定的发展。

我国是世界上主要的香兰素生产国和出口国,目前总生产能力约为 1 万 t/a 以上,2002 年出口量约为 3 800 t,主要生产厂家有吉化公司助剂厂、上海新华香料厂、嘉兴中华化工总厂、浙江罗海精细化工公司等 10 余家企业,其中许多工厂采用邻硝基氯苯为原料生产,工艺步骤冗长,收率低。随着邻苯二酚生产的发展,香兰素生产工艺将逐步采用新的邻苯二酚合成工艺。目前上海新华香料厂及吉化公司助剂厂已采用该法生产,年消耗邻苯二酚约 1 000 t。今后邻苯二酚法合成香兰素还将有较大的发展空间。

胡椒醛是传统产品,20 世纪 90 年代初年产量约为 500 t,由于受到国内外应用市场波动的影响,90 年代中后期产量呈下降的趋势,近年来产品出口形势有所好转,2002 年约为 1 000 t,消耗邻苯二酚约 350 t 左右。由于胡椒醛国内消费量很少,主要供应出口,因此今后胡椒醛消耗邻苯二酚的增长幅度要看国内市场的开发力度。

在染料、医药、电镀材料、照相显影剂等其他方面邻苯二酚用量不大,目前年消耗量约为100 t。

用邻苯二酚生产的农药是目前替代高毒有机磷杀虫剂的主导产品。未来几年农药对邻苯二酚需求量还将保持较快速度增长。香兰素是邻苯二酚又一个重要的下游产品,以前主要采用邻硝基氯苯为原料生产,环境污染严重,产品质量差;目前国内主要生产企业已经或计划改成邻苯二酚路线,如上海新华香料厂及吉化公司助剂厂已经开始实施,预计今后国内多数香兰素企业均会改为邻苯二酚路线,一方面促进邻苯二酚消费,另一方面也提高我国香兰素竞争力和持续发展的能力。目前国内邻苯二酚消费量约为8 000 t/a,预计未来几年将保持年均6%~8%的速度增加,2005年将达到1万t左右,目前国内仅有3 000 t/a的生产能力,因此发展空间较大。

#### 4 发展建议

目前国内邻苯二酚工业将面临巨大的挑战,如何正确面对与分析局势,找出解决问题的方法是关键。笔者认为我国邻苯二酚工业竞争的不利因素和优势主要有以下几个方面:

不利因素,一是苯酚羟基化法合成邻苯二酚技术难度比较大,反应控制要求苛刻,我国投入巨大的资金和人力进行研究开发,在试产过程中,难免会走一些弯路,因此整个工业装置投资远远超过国外建设装置的费用。这是导致我国产品生产成本高的关键因素之一。二是装置规模比较小,没有规模效益。三是国外邻苯二酚装置一般有自己配套的下游产品,可以增加装置竞争力,向下游产品寻求更高的附加值。国外公司为了保护自己的利益,不可能使用国内企业的产品。四是国外公司为了达到长期占有中国市场的目的,可能会采取微利、甚至无利的价格进行竞争。

尽管我国邻苯二酚发展初期遭受冲击,但还具有很多优势。一是我国经过长期科研开发,研究出的苯酚羟基化法合成邻苯二酚技术在工业化和经济角度考虑是非常成功的,产品外观与内在质量都可以与国外产品相抗衡,如果不考虑前期技术开发投入,现在再建设装置,生产成本完全可以与国外产品一争高下。二是我国邻苯二酚下游产品生产与市场

潜力巨大,为我国邻苯二酚工业发展提供巨大发展空间。三是随着中国加入WTO,政府将出台一些优惠政策,帮助和指导企业发展。

由此可见,尽管目前国内邻苯二酚受冲击举步维艰,但是只有发展才是摆脱困境的最好的方法。针对国内局势,笔者对我国邻苯二酚工业的发展提出以下建议:

(1)建设规模化装置。我国邻苯二酚市场需求潜力巨大,前景光明,因此有条件的企业或正在生产的企业走联合兼并的道路,依托国内大型企业,装置规模应在5 000 t/a以上,最好能配套生产其下游产品,形成上下游一体化的生产局面。

(2)加快邻苯二酚下游产品的研发。国内应加快其他下游产品的开发与研究,一方面促进香兰素和胡椒醛的生产尽快改造成邻苯二酚路线,另外要加快对叔丁基邻苯二酚及邻苯二酚的一些下游医药和染料的开发与生产工作,促进邻苯二酚消费。

(3)进一步完善苯酚羟基化法合成邻苯二酚技术。目前国外研究的重点越来越集中于新型催化剂的选择上,尤其是选择易分离的无机非金属材料,主要选用钛硅化合物分子筛或硅锆沸石类催化剂,目前又研究出无定型或微晶偏磷酸锆,并且该类催化剂正越来越受到重视。另外,由于邻苯二酚生产同时联产对苯二酚,因此要加强装置的2种产品的调比技术与开发,根据市场需求调节2种产品的产量。

#### 参考文献

- [1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology [M]. 4th ed. New York: John Wiley & Son Inc, 1997.
- [2] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 3-76.
- [3] Drauz Karlheinz, Kleeman Axel. Dihydroxybenzenes [P]. DE 3308769, 1984-09-13.
- [4] Costantini Michel, Gubelmann Michel, Lecomte Jean Pierre, et al. Process for the hydroxylation of phenols and phenol ethers [P]. EP 346250, 1989-11-13.
- [5] Costantini Michel, Gubelmann Michel, Popa Michel. Process and catalysts for hydroxylating phenols and phenol ethers [P]. EP 314582, 1989-03-03.
- [6] 滨本俊一. 苯二酚的制备 [J]. 日本化学会志, 1980, (3): 314. ■