

乙醇胺生产工艺进展

罗铭芳 李鑫钢 徐世民

(天津大学化工学院精馏技术国家工程研究中心,天津 300072)

摘要:从提高一乙醇胺收率或二乙醇胺收率及改善三乙醇胺产品质量等 3 个方面,对近年来出现的比较典型的工艺作了综述。指出今后开发乙醇胺生产工艺的发展方向为:通过改进流程、开发新型高效催化剂以及实现不同乙醇胺产品之间的转化等措施来改善产品分布,同时提高产品质量及降低能耗。

关键词:乙醇胺;环氧乙烷;产品分布;能耗

中图分类号:TQ226

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)02-0016-03

Process advances in production of ethanolamines

LUO Ming-fang, LI Xin-gang, XU Shi-min

(School of Chemical Engineering and Technology of Tianjin University, National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Some typical processes which appeared in recent years were reviewed on the basis of increasing the yield of monoethanol amine or diethanol amine and improving the quality of triethanol amine product. The tendency of developing the technology of producing ethanolamines in China is to adjust the product layout by means of modifying the process, developing new catalysts with high efficiency and converting among different ethanolamines, so as to improve the product quality and lower the energy consumption.

Key words: ethanolamines; ethylene oxide; product profile; energy consumption

乙醇胺包括一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)和三乙醇胺(TEA),是重要的石油化工原料,具有广泛的用途。目前,乙醇胺的工业生产都是通过环氧乙烷(EO)与氨反应,以水为催化剂,合成并分离出 3 种产品。产品组成主要决定于原料中氨与环氧乙烷的摩尔比,提高氨烷比有利于 MEA 的生产,通过将 MEA 或 DEA 循环到反应器或者使它们在一个单独的单元中与环氧乙烷反应可提高 DEA 或 TEA 含量^[1]。为了抑制副反应,原料中氨须大大过量,对过量氨及原料中的水进行循环的能耗大,但不同循环方式的能耗相差较大,并成为评价装置工艺水平的重要因素之一^[2]。目前先进的乙醇胺生产工艺多为带压进料、液液相反应、闪蒸脱氨脱水和真空蒸馏精制产品^[3]。为适应市场变化,近年来对于乙醇胺生产技术的研究大多致力于改善产品分布,尤其是提高 MEA 或 DEA 的收率。对于 TEA 的生产,则仍侧重于提高产品质量特别是在颜色稳定性方面。

1 提高一乙醇胺收率的工艺

1.1 提高有效氨烷比

反应中加大氨烷比可提高 MEA 收率,而原料混合不均匀容易造成局部环氧乙烷浓度比较高,使局部氨烷比小于整体的氨烷比,通过改进工艺,使局部氨烷比等于甚至大于整体氨烷比,可在一定程度上提高 MEA 收率。

美国联合碳化物公司(Union Carbide Corporation)^[4]提出超临界状态下环氧乙烷与氨反应生产具有高 MEA 收率的乙醇胺连续工艺。其中,氨烷摩尔比为(15~50):1;反应温度 130~180℃;反应压力大于混合物的临界压力,使混合物维持单一相态,同时密度维持在最小,为 240 kg/m³,以达到合适的反应速度,适宜压力为 17~24 MPa。采用该工艺,保证了反应在均相进行,避免了气液两相时液相有效氨烷比的降低,因此能获得较高的 MEA 收率,得到的乙

收稿日期:2003-08-20;修回日期:2003-12-06

作者简介:罗铭芳(1972-),女,硕士生;李鑫钢(1961-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为传质与分离、环境工程,通讯联系人,

022-27890628, lsg409@263.net。

醇胺混合物中 MEA 质量分数可达到 70% ~ 85%。该工艺的操作压力过高,条件苛刻,对设备要求高,不易实现工业化生产。

为便于操作,大部分工艺是以氨水为原料,反应过程中维持一定压力使反应体系保持液相,防止出现气液两相。浙江大学^[5]提出的液液管式反应工艺,以液相环氧乙烷和浓氨水为原料,原料预冷后进入低温混合器中充分混合,然后送入管式反应器中反应。采用该工艺,产品分布大大改善,当氨烷摩尔比为 10:1 时,得到的乙醇胺混合物中 MEA 质量分数达到 76.63%。这种工艺是国内自行开发的先进的乙醇胺生产工艺,工艺条件适中,容易实现工业化生产。

德国巴斯夫公司(BASF AG)^[6]开发的乙醇胺生产工艺,采用带冷却的管式反应器,原料环氧乙烷多份于反应器不同部位加入,这样能量交换更容易,反应温度比全部环氧乙烷与氨一次性混合时低得多,为防止生成两相所需压力也相应降低,工艺条件较缓和。采用该工艺,可以在低氨烷比下得到较高 MEA 收率。

采用上述工艺的氨烷比有所降低,利于节能。

1.2 提高反应对 MEA 的选择性

虽然反应中加入催化剂会带来许多不便,但为了降低能耗,采用高效催化剂以提高反应选择性仍然是重要的发展方向。日本催化化学工业(Nippon Catalytic Chem. Ind.)公司^[7]开发了一系列高效催化剂,用于环氧乙烷与氨的液态反应,可选择性地制备 MEA。该系列催化剂采用稀土元素如镧系元素、铈、钇等为活性成分,常见的耐热无机材料为载体。这些催化剂具有非常好的一元链烷醇胺选择性,降低了所需的氨烷比,利于降低能耗和节省设备投资。

日本三井东压化学公司(Mitsui Toatsu Chemicals Inc.)^[8]提出的工艺是在氨水与环氧乙烷反应体系中加入一种氨的碳酸盐,比如碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵等,这些物质在反应完成后,主要以氨基甲酸、氨基甲酸酯、乙醇胺的碳酸盐及重碳酸盐的形式存在,它们在对反应产物进行加热时分解并释放出二氧化碳。该工艺对 MEA 的反应选择性非常高,反应条件也比较温和,但在反应或蒸馏过程中还会生成较多的含氮杂环化合物以及哌啶酮等物质,分离提纯过程较复杂。

2 提高二乙醇胺收率的工艺

2.1 部分 MEA 循环

将反应后分离出来的 MEA 部分循环到反应部

位,是提高 DEA 收率的常见工艺。

美国亨兹曼专用化学品公司(Huntsman Spec. Chem. Corp.)^[9]用 2 个反应器,将环氧乙烷分成 2 部分分别加入,而循环的 MEA 加到第二个反应器。实验发现,采用这种方式,随着 MEA 循环量的增加,DEA 浓度显著增加,而 TEA 浓度有所减少。如果将 MEA 循环到第一个反应器,或者全部环氧乙烷和循环的 MEA 都加到第一个反应器,则 DEA 的浓度增加较慢,而 TEA 浓度提高很快,这会增大环氧乙烷的原料单耗,提高成本。因此,当利用 MEA 循环的方式提高 DEA 收率时,采用这种流程比较好。

2.2 开发催化剂,提高 DEA 选择性

对于 DEA 的生产,也可以采用选择性好、效率高的催化剂,以提高 DEA 的收率。Nippon Catalytic Chem. Ind. 公司^[10]发现,具有特定反应速率常数的催化剂有利于 DEA 的生产,同时可以抑制 TEA 的生成。催化剂的选择性用参数 α 和 β 来衡量,其中 α 为生成 MEA 的反应速率常数与生成 DEA 的反应速率常数之比, β 为生成 TEA 的反应速率常数与生成 DEA 的反应速率常数之比,适宜的催化剂需要满足: $\alpha = 0.10 \sim 1$, $\beta \leq 0.7$ 。他们开发的催化剂采用有效孔径 0.45 ~ 0.8 nm 的金属硅酸盐,具有良好的构型选择性。需预先将催化剂材料与一种稀土元素进行离子交换,并对原始粒子的外表面进行减活化处理。在选择合适催化剂的基础上,将原料中氨烷摩尔比控制在 $2\beta/\alpha$ 与 $2/(3\alpha\beta)$ 之间,可进一步提高生产 DEA 的选择性。

2.3 以其他乙醇胺为原料转化生成 DEA

DEA 还可以由其他乙醇胺在一定条件下转化而成。德国 Johann-Peter Melder 等^[11]研究发现,在强碱作用下,纯 MEA 或纯 TEA 转化可得到 DEA。而制备 DEA 的更好方法是对 MEA/TEA 混合物在强碱作用下进行处理;还可以通过对 TEA 和氨的混合物进行处理制备 DEA,这一过程中还同时生成 MEA。采用该工艺,得到的反应混合物中 DEA 质量分数可达到 20% 以上。

乙醇胺产品之间的转化不仅可以从高级向低级进行,也可反向进行,一些乙醇胺衍生物也可以在强碱作用下转化成其他乙醇胺产品。该工艺有利于充分利用市场需求少而相对过量的乙醇胺产品及其衍生物,使其转化为目的产品。但这种工艺还产生很多副产物,例如 N,N'-二(2-羟乙基)哌啶、O-乙氧化产物等,文献未说明分离提纯目的产物的难易。

美国陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)^[12]公开

了 TEA 与氨在 150 ~ 275 °C 及加压下, 在一种氢化催化剂存在下反应, 转化成 MEA 或 DEA 的工艺。反应中氨相对于 TEA 过量, 催化剂采用第 VIII 族贵金属, 特别是钨、铑、铂。反应中加入少量氢气, 会提高金属催化剂的效果, 利于提高转化率。该工艺特别适用于从生产乙醇胺过程中的蒸馏残液中回收有价值的产品, 因为蒸馏残液中 TEA 质量分数通常可达到 80% ~ 90%。

3 高纯度、无色三乙醇胺的生产工艺

三乙醇胺主要是通过蒸馏从乙醇胺混合物中分离提纯, 在三乙醇胺生产中, 产品的热稳定性问题一直很突出。精馏得到的高纯 TEA 开始时往往无色, 但在储存后很易变色, 而为了将 TEA 保持液态, 储存温度通常要高于环境温度, 一般在 50 ~ 70 °C, 颜色更容易加深。造成变色的机理还不是很清楚, 根据 Chemical & Engineering News 报道^[13], 1 mol TEA 分解生成 1 mol MEA 和 2 mol 乙醛, 乙醛缩合生成巴豆醛, 后者再与 MEA 形成 Schiff 碱, 这种不饱和的 Schiff 碱由于 1,4-聚合作用, 在 TEA 中导致了有色产物。而 TEA 中杂质的存在, 以及在生产或储存过程中设备材料的选择等, 都对其颜色有影响。

巴斯夫公司^[14]对于生产装置中易腐蚀部件如反应器、蒸发器、换热器、填料及塔板等, 采用无镍或低镍材料, 很好地解决了腐蚀及产品变色问题。推荐的材料是含碳质量分数小于 0.0125%, 含镍质量分数小于 0.5% 的低碳铁素体钢。

为了解决 TEA 产品储存后变色的问题, 以前出现过许多方法, 如加入碱金属或碱土金属的硼酸盐等物质, 或者将粗乙醇胺氢化, 或者将粗 TEA 在无机氧化物存在下进行热处理等。其中, 向反应混合物中加入亚磷酸或次磷酸或其化合物的方法使用较多, 得到的 TEA 具有很好的颜色品质, 经储存后色值仍很低。如 Gunther Ruider 等^[15]指出, 在亚磷酸或其化合物存在下预先对粗胺进行热处理, 再进行蒸馏, TEA 产品的 APHA 色号小于 30。巴斯夫公司^[16]提出的工艺为: 分离反应产物中氨、水及 MEA 后, 先使所得的粗产物与环氧乙烷在 110 ~ 180 °C 反应, 得到含 TEA 质量分数约 80% 的粗三乙醇胺, 然后在至少 0.01% 的亚磷酸或次磷酸或其化合物存在下, 在低于 1 kPa 压力下进行减压蒸馏, 低沸点组分在塔顶回收, 塔侧得到纯 TEA 产品。其纯度大于 99%, 甚至大于 99.4%, 可达到 0 ~ 5 的 APHA 色号, 并且在密封容器、避光、10 ~ 30 °C 下经 6 个月存储

期, 仍然具有小于 50 甚至小于 35 的 APHA 色值。

在 TEA 的许多应用领域, 对产品质量要求非常严格, 不希望产品中出现这些抑制颜色的辅剂。Daniel Brun-Buisson 等^[17]描述了一种制备 TEA 的连续工艺, 可以得到热稳定性很好的高纯 TEA, 而且无须加入其他物质。该工艺对乙醇胺蒸馏部分的流程进行了改进, 控制 TEA 蒸馏塔进料组成, 使 DEA 质量分数为 0.5% ~ 5%。作为目标产品的高纯 TEA 从塔侧线抽出, 塔顶连续采出包含 DEA 的较轻的混合物, 并可以循环到前一塔。实验表明, TEA 蒸馏塔进料中 DEA 的存在能够减缓甚至完全防止 TEA 变色。采用上述工艺得到的 TEA 纯度 $\geq 99.2\%$, DEA 残留量少于 0.2%, APHA 色值低于 40。

4 结语

我国乙醇胺生产技术一直比较落后, 乙醇胺企业整体技术水平较低, 缺乏竞争力, 甚至许多中小企业处于停产或半停产状态, 生产能力不足, 产品大量依赖进口。国内装置普遍存在产品色度差、产品比例不能适应市场要求等问题。因此, 我国还要加大乙醇胺生产工艺的开发力度。从目前研究趋势看, 工艺开发的重点应集中在改善产品分布上, 即根据市场需求, 提高某一种乙醇胺产品的相对产量, 以提高产品价值。其主要措施是: ①改进流程, 优化工艺条件; ②开发新型高效催化剂, 提高反应选择性; ③实现不同乙醇胺产品之间的转化, 充分利用价值较低的联产品。在改善产品分布的同时, 必须注重提高产品质量并降低能耗。以上几个方面也是我国今后开发乙醇胺生产工艺的发展方向。

参考文献

- [1] Hammer Hans, Kornig Wolfgang, Weber Theodor, et al. Ethanolamines and propanolamines[A]. In: Gerhartz Wolfgang. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry[M]. Vol. A10, 5th Edition. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1987. 1 - 22.
- [2] 吴兆立, 蔡振云, 谢荣锦. [J]. 日用化学工业, 1994, (2): 23 - 27.
- [3] 徐长卿, 杨秀全. [J]. 日用化学工业, 1992, (6): 20 - 26.
- [4] Union Carbide Corporation. Continuous process for preparing alkanolamines[P]. US 4847418, 1989 - 07 - 11.
- [5] 浙江大学. 乙醇胺生产的液液管式反应工艺[P]. CN 1049653A, 1991 - 03 - 06.
- [6] BASF AG. Production of ethanolamines[P]. US 5545757, 1996 - 08 - 13.
- [7] Nippon Catalytic Chem Ind. Process for preparation for alkanolamine, catalyst used in the process and process for preparation of the catalyst [P]. EP 0652207, 1995 - 05 - 10.

(下转第 20 页)

在国家“七五”计划期间,上海京海化工总公司与北京橡胶工业研究设计院合作,已经能批量生产高含量的不溶性硫磺 IS95、高温稳定性不溶性硫磺 IS-HS、高分散性不溶性硫磺 IS-HS-AS 等“三高”产品^[5-9],技术指标基本达到美国 Stauffer 公司的 Crystex 同类产品水平,部分产品开始出口德国、巴西和美国。

在不溶性硫磺的工业生产中,存在易燃、易爆、静电、腐蚀、毒性等技术难题。50 多年来,尽管有若干国家从事 IS 的研究开发,但只有美国 Stauffer 公司取得了极大的成功,其 Crystex 产品已转手荷兰 Akzo 公司经营。70 年代后出现了高品位不溶性硫磺(IS 的质量分数在 90% 以上),并进一步形成充油型 IS 系列产品。我国虽然已经实现了 IS 产品的工业化,但是与 Crystex 产品相比,质量上尚有明显差距。

2 不溶性硫磺的生产技术

2.1 形成机理

硫磺由固体变为气体,其结构变化非常复杂。固体硫磺加热熔化后,温度低于 159℃ 时的液硫为浅黄色液体,黏度随温度升高略有降低,基本结构单元仍是 S_8 环。通常将 160℃ 称为液硫的转变温度,温度超过 160℃ 则颜色变暗,黏度迅速增大(约增 100 倍),液硫的黏度随温度的变化见图 1。液硫出现上述黏度巨变的原因是:受热激发 S_8 环打开,形成两端带不饱和硫原子的链状自由基单体,此自由基单体再进行可逆的聚合反应,生成长度不等的长链聚合物,长链聚合物即为不溶性硫磺的主体^[10],在 190℃ 左右时其 n 值(n 为硫的原子数)可达到 10^6 ,此时的液硫黏度很大;随着温度的升高, n 值很大的聚合物断裂成 n 值较小的聚合物,其黏度随之急剧下降。

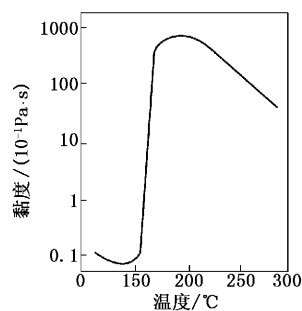


图 1 硫磺受热时的黏度变化

上述温度变化较为缓慢时,可视为可逆变化过程,平衡状态时硫磺的组成情况主要受温度控制。由上描述可见,不溶性硫磺主要在超过转变点温度的液态硫中形成。硫磺的形态转变如图 2 所示。

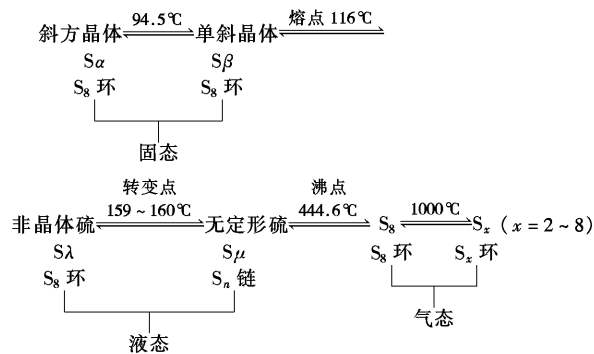


图 2 硫磺形态转变过程示意图

2.2 主要生产方法

2.2.1 接触法

以硫化氢和二氧化硫为原料,将其分别通过有酸性介质的反应器进行接触反应^[11],即可制得不溶性硫。反应产物为可溶性硫与不溶性硫的混合物,该混合物经过洗涤、干燥、粉碎、萃取等工序得到 IS。前苏联和东欧一些国家在这方面所做的研究工作较多,但是工业生产中很少用该法。

(上接第 18 页)

- [8] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Process for preparing alkanolamines [P]. EP 0690043, 1996-01-03.
- [9] Huntsman Spec Chem Corp. Production of diethanolamine [P]. US 6063965, 2000-05-16.
- [10] Nippon Catalytic Chem Ind. A process for producing dialkanolamines [P]. EP 0941986, 1999-09-15.
- [11] Melder Johann-Peter, Schulz Gerhard. Process for the preparation of ethanolamines [P]. US 20020115890, 2002-08-22.
- [12] Dow Chemical Co. Ammonation of trialkanolamines [P]. US 4328370, 1982-05-04.

- [13] Anon. [J]. Chemical & Engineering News, 1996, 74(38): 42.
- [14] BASF AG. Process and apparatus for preparing or reacting alkanolamines [P]. US 4567303, 1986-01-28.
- [15] Ruider Gunther, Robeta Karl-Heinz, Melder Johann-Peter, et al. Process for the preparation of alkanolamines having improved color quality [P]. US 20010031897, 2001-10-18.
- [16] BASF AG. Method of purifying triethanolamine [P]. US 6388137, 2002-05-14.
- [17] Brun-Buisson Daniel, Villegier Philippe. Process for manufacturing triethanolamine and product obtained [P]. US 20030100798, 2003-05-29. ■