

市场研究

顺酐生产技术与市场分析

韩刚^{1,2}, 李照银¹

(1. 西安交通大学, 陕西 西安 710049; 2. 兰州炼油化工总厂助剂厂, 甘肃 兰州 730006)

摘要: 2003年全球顺酐生产能力约1.3 Mt/a, 消费量为1 Mt, 国内近几年顺酐消费量逐年增长, 预计2005年顺酐需求量将达到24.8万t。分析了顺酐生产技术进展及国内外市场现状, 提出了我国顺酐发展的建议。

关键词: 顺酐; 生产; 市场分析

中图分类号: TQ225.23

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)01-0061-03

An analysis of production technology and market for maleic anhydride

HAN Gang^{1,2}, LI Zhao-yin¹

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Additive Plant of Lanzhou Petroleum Processing and Chemical Complex, Lanzhou 730006, China)

Abstract: In 2003 the global production capacity of maleic anhydride was 1.3 Mt/a, and the consumption was 1 Mt. China's demand for it can reach 0.248 Mt/a by 2005, as estimated by the increasing consumption year after year in China. The production technology and market for maleic anhydride are reviewed, and some advice about development of China's maleic anhydride industry is put forward.

Key words: maleic anhydride; production; market analysis

顺酐是重要的有机化工基本原料, 是消费量仅次于醋酐和苯酐的第三大酸酐。顺酐的主要用途是用于生产不饱和聚酯树脂, 另外顺酐还用于涂料、油墨、润滑油添加剂、农用化学品、纸张施胶剂、纺织品永久整理剂、表面活性剂等方面。以顺酐为原料还可以生产1,4-丁二醇、 γ -丁内酯、四氢呋喃、富马酸和四氢苯酐等一系列重要的精细化工产品。

1 生产技术

最初顺酐是苯酐生产过程中的副产品, 1948年美国孟山都(Monsanto)公司建成苯氧化制顺酐装置。1962年, 美国Petro-Tex公司开发了正丁烯氧化工艺, 1970年日本三菱公司开发了以含丁二烯的C₄馏分为原料的固定床氧化制顺酐的工业化生产工艺。1974年Monsanto成功实现了以正丁烷为原料生产顺酐。由于正丁烷原料价廉, 生产工艺污染小, 使得以正丁烷法工艺逐渐盛行起来, 除中国和亚洲少数地区外, 1980年以后建设的顺酐装置基本都采用正丁烷法。

由于C₄馏分是一种多组分的混合物, 其氧化产物复杂, 副产物多, 分离提纯相当困难, 导致顺酐的

收率较低, 因此, 以C₄馏分为原料的顺酐工艺已被淘汰。

目前, 全球近80%的顺酐生产能力采用正丁烷路线, 其余采用以苯为原料的工艺。

1.1 苯氧化法

苯氧化法是苯蒸气和空气在V₂O₅-MnO₃等为活性组分, α -Al₂O₃等为载体的催化剂上气相氧化生成顺酐。苯氧化法最典型的生产工艺是美国科学设计公司(SD)的技术, 该工艺采用固定床催化氧化、水吸收的方法生产顺酐。

以苯为原料生产顺酐的工艺是将苯蒸气按摩尔分数1.6%和空气混合后, 进入固定床列管式反应器, 反应温度为350~380℃, 压力为0.15~0.2 MPa, 反应热用熔盐取出并副产蒸汽。反应后的气体经冷却到稍高于顺酐熔点时, 约一半顺酐被冷凝, 气相中未凝的顺酐在吸收塔中吸收。吸收所得的顺丁烯二酸水溶液用二甲苯进行共沸蒸馏脱水, 使酸脱水重新转化成顺酐。粗酐再经减压精馏即得顺酐产品, 吸收塔顶排出的尾气送催化焚烧炉处理。

苯氧化法近来研究的重点是提高氧化反应器中苯的进料量, 如意大利朗沙(Lonza)公司通过改进苯

/空气混合器和反应器控制系统,采用高负荷催化剂,使反应器单管苯进料由 150 g 提高到 190 g。

1.2 正丁烷氧化法

从 Monsanto 公司实现正丁烷制顺酐的工业化生产以来,经不断改进,目前正丁烷氧化法的氧化反应器有固定床、流化床,其顺酐回收工艺分为水吸收法和有机溶剂吸收法 2 种。

1.2.1 丁烷法固定床工艺

丁烷法固定床工艺主要由亨斯曼(Huntsmen)公司(1993 年 Monsanto 将顺酐业务转让给 Huntsmen 公司)、BP、SD、康斯尔(Conser)公司拥有,与苯氧化法基本相似,但正丁烷氧化转化率和选择性均比苯低,其顺酐的摩尔收率按正丁烷计仅为 50%~55%,而原料气体中苯和正丁烷的摩尔浓度基本相同。因此对于同样规模的生产装置,正丁烷法需要较大的反应器和压缩机。反应温度 400~450℃,压力为 0.25~0.30 MPa。

为了降低正丁烷的单耗,比利时的 Pantochim 公司采用尾气循环工艺,吸收塔顶出来的尾气约 50%经处理后与新鲜空气一并进入反应器,该工艺可使正丁烷的单耗下降约 10%。

1.2.2 丁烷法流化床工艺

流化床工艺是 Lumms 公司和 Lonza 公司合作开发的 ALMA 工艺。流化床反应器中,正丁烷和空气分别进入反应器后混合,避免了其混合时发生爆炸的可能,因此原料气中正丁烷的摩尔分数可以提高到 4%,反应所需空气约为固定床的一半,减少了空气压缩机的投资和操作费用。

流化床工艺的能耗低于固定床,但丁烷的单耗要比固定床高约 8%,另外流化床催化剂的磨损也较大。

1.2.3 顺酐溶剂回收工艺

在采用丁烷法生产顺酐的初期,主要是一些苯法装置通过更换催化剂实现,就是新建的装置工艺也与苯法基本一致,均为水吸收法回收。由于丁烷氧化反应生成少量的乙酸和丙烯酸,而苯氧化反应几乎不生成乙酸和丙烯酸,另外丁烷氧化生成的水也比苯氧化多 1 倍,所以丁烷法水吸收工艺遇到的腐蚀和堵塞问题要比苯法多。为了减轻腐蚀,提高顺酐收率,降低能耗,各公司在改进丁烷氧化催化剂的同时,加强了对顺酐回收工艺的研究。目前全球丁烷法顺酐装置中除少数装置采用水吸收工艺外,绝大多数丁烷法顺酐装置采用溶剂吸收工艺。溶剂吸收工艺的顺酐收率比水吸收工艺约高 5%。

溶剂吸收工艺采用低挥发性有机溶剂,ALMA 工艺采用六氢邻苯二甲酸二异丁酯(DIBE),Huntsmen 公司和 Conser 公司采用邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)。在工业生产中 2 种溶剂的消耗接近。DIBE 溶剂处理需进行水洗和碱洗 2 个过程,而 DBP 溶剂仅需水洗。另外 DIBE 的价格要高于 DBP。

表 1 是 1993—2003 年全球新开工正丁烷法顺酐装置所采用的技术,从表 1 中可以看出,氧化工艺以固定床为主,顺酐回收工艺除我国 2 套装置采用水吸收法,其他装置均采用溶剂吸收法,溶剂采用 DBP 要多于 DIBE。

表 1 1993—2003 年全球新开工正丁烷法顺酐生产技术

公司	能力/ kt·a ⁻¹	工艺
日本 Tonen 公司	45	ALMA 流化床溶剂吸收
美国 Miles-Bayer 公司	54	Conser 固定床溶剂吸收
比利时 Pantochim 公司	110	Conser 固定床溶剂吸收
意大利 Lonza 公司	50	ALMA 流化床溶剂吸收
韩国永山化学	20	Huntsman 固定床溶剂吸收
比利时 Eurodiol 公司	100	Conser 固定床溶剂吸收
德国 Condea-Huntsman 公司	56	Huntsman 固定床溶剂吸收
中国台湾 TCC 化学公司	40	Huntsman 固定床溶剂吸收
马来西亚巴斯夫(BASF petronas)	113	Huntsman 固定床溶剂吸收
中国胜利油田	15	ALMA 流化床溶剂吸收
中国辽宁盘锦有机化工厂	10	SD 固定床水吸收
中国石油吐哈油田分公司	20	固定床水吸收

2 市场分析

2.1 国外市场

据 Huntsman 介绍,2003 年不包括供 1,4-丁二醇装置原料的顺酐全球生产能力约 1.3 Mt/a,消费量为 1 Mt,其中北美 278 kt,欧洲 350 kt,亚洲 354 kt。北美的顺酐生产商有 Huntsman、Bayer、BP、亚仕兰(Ashland)、加拿大的巴特克(Bartek)等。北美的消费结构为不饱和聚酯树脂占 55%,富马酸 12%,润滑油添加剂 8%,纸张及农用化学品 7%,聚合物 4%,其他 14%。欧洲的顺酐生产商主要有 BASF、Lonza、Condea-Huntsman、Pantochim、奥地利 DSM 等。欧洲的消费结构为不饱和聚酯树脂占 43%,四氢呋喃 17%,富马酸 9%,聚合物 9%,醇酸树脂 4%,润滑油添加剂 3%,其他 15%。日本的消费结构为不饱和聚酯树脂占 28%,富马酸 16%,食品添加剂 10%,增

塑剂 10%, 酰亚胺 6%, 纸张上浆剂 3%, 其他 17%。

2.2 国内市场

我国顺酐的消费量增加较快, 1998—2003 年 5 年间我国顺酐的表观消费量从 81 kt 增加到 211 kt, 增加了 1.6 倍, 见表 2。

表 2 近几年我国顺酐表观消费量 kt

年份	产量	净进口量	表观消费量	增长率/%
1998	82	-1	81	—
1999	105	1	106	30.9
2000	102	9	111	4.7
2001	143	5	148	24.3
2002	174	5	179	20.9
2003	204	7	211	17.9

我国顺酐主要用于不饱和聚酯树脂生产, 2003 年我国不饱和聚酯树脂的产量约为 720 kt, 消费顺酐约 145 kt, 占顺酐总消费量的 69%。不饱和树脂产量的快速增长拉动了顺酐消费的增长。近 5 年我国顺酐消费量增长了 130 kt, 其中不饱和聚酯树脂对顺酐的消费增加了 100 kt。预计 2005 年我国不饱和聚酯树脂的产量将达到约 850 kt, 对顺酐的需求量将达到约 170 kt。

胜利油田已关闭了 15 kt/a 顺酐装置, 但其 10 kt/a 1,4-丁二醇装置已恢复生产, 预计 2005 年消费顺酐约 12 kt。

顺酐在涂料方面的应用主要是用于生产醇酸树脂涂料。2003 年我国醇酸树脂涂料和氨基树脂涂料的产量约为 800 kt, 占涂料总量的 1/3, 消费顺酐约 13 kt。预计到 2005 年我国对醇酸树脂和氨基树脂涂料的需求量将达到约 860 kt, 相应对顺酐的需求量将达到约 14 kt。

2003 年我国酒石酸的产量约为 8.5 kt, 对顺酐的需求量约为 8 kt。目前我国酒石酸产品主要供出口, 出口形势看好, 预计 2005 年对顺酐的需求量将达到约 14 kt。

2003 年我国润滑油添加剂和农药对顺酐的需求量约为 4 kt。预计未来几年顺酐在此领域的消费量不会增长。

2003 年顺酐在琥珀酸、四氢苯酐、聚合物、水处理剂及其他化学品的消费量约为 32 kt, 预计 2005 年需求量将达到 34 kt。

由此可见, 预计 2005 年总需求量将达到约 248 kt。

我国在 2001 年以前, 单套顺酐装置的生产能力

普遍较小, 开工装置除中河化工厂有 2 套 10 kt/a 装置外, 其余装置多为 3kt/a 左右的小装置, 并且采用完全水吸收法, 产品质量差, 能耗物耗高。2001 年山西太明化工工业有限公司和侨友化工有限公司 2 家国产化万吨装置投产后, 有力地推动了我国顺酐生产技术的提高, 2001 年之后, 我国新增的 140 kt/a 生产装置规模均为万吨级规模。2003 年顺酐的生产厂家有 30 多家, 生产能力达到 385 kt/a, 产量 204 kt/a, 供需严重失衡, 见表 3。

表 3 2003 年我国顺酐生产能力及产量

生产厂	能力/kt·a ⁻¹	产量/kt
天津中河化工厂	45	36
太原侨友化工有限公司	28	23
山西太明化工工业有限公司	27	17
常州常茂生物化学工程有限公司	20	17
常州亚邦化工集团公司	20	15
江阴顺飞精细化工厂	20	14
上海华亨化工厂	12	10
中国石油吐哈油田分公司	20	8
黄骅鸿承企业集团	10	6
兰州炼油化工总厂	10	5
富阳富鹿化工有限公司	15	5
其他	158	48
合计	385	204

3 建议

(1) 逐步采用正丁烷法工艺生产顺酐

目前国外顺酐的原料绝大多数采用正丁烷, 2004 年由于石油价格上涨, 引起苯价格大幅上扬, 欧洲、日本和韩国等关闭了其苯法顺酐装置, 我国 1—5 月苯法生产的顺酐占产量的 96%。建议利用大型石化企业的 C₄ 资源以及进口 C₄, 逐步采用正丁烷法工艺生产顺酐。

(2) 开发高抗硫的催化剂以适应国内顺酐的生产

我国是焦炭生产大国, 每年有 300 kt 以上的焦化苯, 焦化苯的价格低于石油苯, 但由于焦化苯中 CS₂ 和噻吩含量远大于催化剂的要求, 不能用于苯法顺酐的生产。建议催化剂生产商研发高抗硫的催化剂, 以提高国内顺酐生产商的生产能力。

近几年, 尽管我国顺酐的产品质量较 2000 年前有了长足的进步, 但产品质量在热稳定性方面与国外产品差距明显, 因此国产顺酐需进一步提高质量, 以满足高档不饱和聚酯树脂的生产需要。■