

顺酐下游GBL及NMP生产技术

王 微

天津海成能源工程技术有限公司 天津 300000

摘要: 随着锂离子行业快速发展, NMP 市场需求持续增加。对 GBL 和 NMP 生产技术分别进行对比, 提出顺酐加氢生产 GBL、GBL 胺化合成 NMP 技术路线的良好发展前景。

关键词: NMP; GBL; 顺酐加氢

Production technology of maleic anhydride downstream GBL and NMP

Wei Wang

Tianjin Haicheng Energy Engineering Technology Co., Ltd Tianjin 300000

Abstract: with the rapid development of lithium ion industry, the market demand for NMP continues to increase. The production technologies of GBL and NMP were compared, and the good development prospect of GBL by maleic anhydride hydrogenation and NMP by GBL amination was put forward.

Keywords: NMP; GBL; Maleic anhydride hydrogenation

为了节约资源, 保护生态环境, 国务院办公厅于 2007 年底发布“限塑令”, 政策的出台给国内可降解塑料市场带来广阔的发展前景。可降解塑料出现需求井喷, 与此同时, 给上游顺酐 (MA) 市场带来了不小的增量需求。顺酐作为一种重要的基本有机化工原料, 通过加氢 (或酯化加氢) 可制备 γ -丁内酯 (GBL)、1, 4-丁二醇 (BDO) 等。

GBL 甲胺化可生产 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), NMP 是一种氮杂环化合物, 具有较好溶解性、较高化学稳定性, 作为优良有机溶剂已在锂电、医药、农药、颜料、清洗剂、绝缘材料等各个领域中广泛应用。随着我国新能源汽车行业的爆发, 及手机和笔记本电脑的更新换代频率速度, 锂离子电池产业呈现出平稳的增长趋势, 该行业已发展成为我国新兴产业中国内产业化程度最高的行业, NMP 作为锂离子电池生产不可或缺的材料, 市场需求持续扩张。

作者简介: 王微 (1987-), 女, 汉族, 籍贯: 河北石家庄, 硕士, 天津海成能源工程技术有限公司, 工程师, 研究方向: 化工。

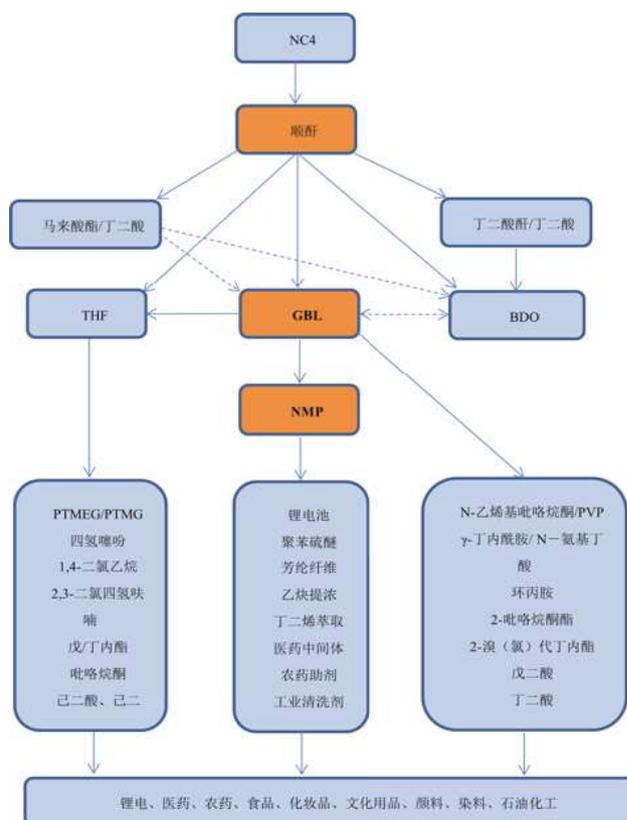


图 1 顺酐-GBL-NMP 产业链

1、GBL生产技术^[1, 2, 3, 4]对比

表1 GBL生产技术对比表

序号	生产技术	优点	缺点	工业应用
1	糠醛法	/	农作物生产受大自然制约, 原料价格和供应不稳定, 工艺路线长, 繁琐复杂, 生产成本高, 无竞争力	已淘汰
2	丁二酸加氢	反应温和、工艺简单	使用生物基化合物, 生产成本高, 不具有竞争力	应用少, 待发展
3	BDO液相脱氢	/	贵金属催化剂难以回收, 寿命短, 无法长周期允许, 产品分布差, 分离难度大	应用极少
4	BDO气相脱氢	技术成熟, 产品酸度低, 质量好, 无需氢源	反应过程中产生的氢气难于回收利用, BDO价格高, 生产成本高, BDO脱氢吸热, 增加了生产能耗	工业生产主导地位
5	顺酐液相加氢	流程简单, 操作方便, 投资低, 转化率和选择性高	高压, 贵金属催化剂寿命短, 再生困难, 体系中有有机酸对设备腐蚀严重, 副产CH ₄ 需排空, 氢耗增加, GBL收率低	应用少, 仅3家
6	顺酐气相加氢	低压, 流程简单, MA转化率高≥99%, 产物与催化剂易分离, 设备投资低, 生产成本低	高温, GBL选择性不高80-90%, 副产CH ₄ 需排空, 氢气单耗, 使用有机溶剂, 副产物有酸, 对反应器耐腐蚀性要求高	应用较多, 规模普遍偏小, 最具发展前景
7	顺酐均相加氢	操作温和, 选择性高	使用高价溶剂和均相络合物催化剂, 溶剂和催化剂分离困难, 催化剂活性低, 催化剂含腐蚀设备的卤素原子	应用极少
8	顺酐超临界CO ₂ 加氢	MA转化率达100%, 有效解决传热传质问题, 不使用溶剂	高压, 对设备要求高, 主产物是丁二酸酐, GBL选择性差	应用极少
9	顺酐酯化加氢	反应条件温和, 转化率高	工艺路线长, 设备多, 投资大, 控制困难, 产品成本高, GBL收率不高, 主要用于生产BDO	应用少

GBL合成工艺中, BDO气相脱氢法因其技术成熟、流程简单、产品品质好、安全节能等优势, 有较好经济效益, 在该领域约75%的企业采用该法, 占主导地位, 其次是顺酐加氢法, 工业上采用较多的是顺酐直接气相加氢法。

2、NMP生产技术^[5, 6]对比

表2 NMP生产技术对比表

序号	生产技术	优点	缺点	工业应用
1	吡咯烷酮法	/	原料卤代烃污染环境, 收率低	已淘汰
2	GBL和MMA催化合成	反应温度和压力低, 时间短, 无需加水, 转化率和收率较高, 能耗较低	重金属催化剂回收困难, 污染环境	研发阶段
3	GBL和MMA无催化间歇合成	/	温度和压力难达到, 反应时间长, 过程控制复杂, 投资巨大	工业应用极少
4	GBL和MMA无催化连续合成	转化率和选择性高, MMA和GBL摩尔比低, 投资和原料消耗低, 产品纯度高 NMP>99.5%, 水<0.05%, 操作稳定连续	反应温度和压力较高, 对设备和控制要求较高	工业应用最多
5	GBL和混合胺无催化合成	减少氨-甲醇分馏步骤, 投资和运行成本低, NMP>99.5%, 水<0.05%	反应温度和压力较高, 对设备和控制要求较高, 反应副产物多, 含甲醇等	适合于和甲基胺装置联合生产无工业化应用
6	BDO脱氢-胺化催化合成	减少工艺步骤和能耗, 投资和运行成本降低	使用催化剂且含重金属, 污染环境	研发阶段
7	电解合成	操作简单	收率及纯度低, 不适合大规模生产	研发阶段

NMP工业生产应用最多的是GBL无催化剂合成法。方法(2)和(3)所用原料均为精馏后高纯GBL,方法(4)所用原料为BDO。将BDO脱氢后中间产物不经纯化直接进行胺化,一定程度上减少了工艺操作步骤和能源消耗。

现有技术中,部分商品GBL是通过以BDO为原料,经脱氢、精馏得到。由于目前BDO大量用于生产PBAT等聚酯工程塑料、聚氨酯等,尤其是PBAT等可降解塑料行业的快速发展,BDO供不应求,价格持续飙升。

3、结论

随着石化行业“少油多化”产品结构转型升级,以及正丁烷氧化制顺酐工艺突破和工业规模化生产,大大降低了顺酐的生产成本,其在原料和原子经济性方面有着其他合成方法不具备的优势,该技术越来越具有竞争力和非常好的开发与应用前景。而顺酐加氢经过GBL和THF中间产物生成BDO,因此再用BDO逆向脱氢制备GBL的生产工艺略显不合理。顺酐加氢生产GBL,GBL

胺化生产NMP的顺酐—GBL—NMP技术路线是目前最具有发展前景的新兴合成路线。

参考文献:

[1]刘伟. γ -丁内酯的生产技术[J].科技情报开发与经济,2010,20(22):159-161.

[2]邱娅男. γ -丁内酯的生产方法及其应用综述[J].科技情报开发与经济,2008,18(34):83-84.

[3]张广省. γ -丁内酯合成方法的研究[D].济南:齐鲁工业大学,2018.

[4]赵晓静.顺酐加氢与1,4-丁二醇脱氢耦合工艺制备 γ -丁内酯的研究[D].天津:天津大学,2007.

[5]张军,唐建兴.N-甲基吡咯烷酮合成技术分析[J].合成技术及应用,2011,26(4):19-22.

[6]李忠县,董文江,封聚刚.N-甲基吡咯烷酮(NMP)最新生产技术和市场研究[J].甘肃科技,2007,23(1):140-142.