

基于苯酐生产的影响因素及对策思路分析

连超超

福建省福化古蕾化学有限公司 福建漳州 363000

摘要: 文章首先提出苯酐及其衍生物的用途, 然后介绍了苯酐生产的影响因素, 接着分析邻法制苯酐的几种工艺简介, 并详细论述邻法苯酐产品质量控制方法, 主要包括原料对产品质量的影响、氧化单元操作指标对质量的影响、加强氧化工艺过程的控制, 最后基于苯酐市场现状、未来发展前景来总结苯酐发展前景, 以此来不断提升苯酐生产水平, 有效应对其影响因素, 将其应用价值充分发挥出来, 仅供参考。

关键词: 苯酐生产; 影响因素; 对策思路

中图分类号: TQ245.23 文献标志码: A

1 苯酐及其衍生物的用途

苯酐的用途及其生产流程

在用途方面, 增塑剂在苯酐消耗市场中具有较强的影响力, 其主要在聚氯乙烯加工(80%)发挥作用, 而且在合成橡胶、聚氨酯等合成树脂的加工工艺中也得到了广泛应用; 不饱和聚酯, 苯酐可以使不饱和聚酯的不饱和度得到有效的调节, 将不饱和聚酯的综合性能发挥出来。

在生产流程方面, 主要包括工业萘的气相氧化、气相法处理邻二甲苯。针对于邻法苯酐的制备方法, 主要包括邻二甲苯, 在与加热的空气混合后, 借助催化剂来完成相应的催化, 分析所得的产品类型, 主要包括顺酐、柠檬酸、苯甲酸等。

苯酐衍生物用途。

四溴苯酐

作为系反应型阻燃剂的代表, 在聚酯、环氧树脂较为常见, 而且在制作添加剂阻燃剂方面也发挥着一定的作用。其锌盐具有良好的电绝缘性能, 可在聚苯乙烯、ABS树脂等方面发挥作用, 同时也有助于合成其他精细化学品。

邻苯二甲酰亚胺

该类型在有机合成中间体中扮演着重要的角色, 深刻影响并作用于农药、医药、染料以及邻氨基苯甲酸等生产。

2 苯酐生产影响因素

2.1 原料邻二甲苯的影响

对于少量间位、对位二甲苯, 自从有了催化剂以后, 是可以成功转化为苯酐或其他酐类物质的, 从而作用于产品质量。苯酐在空气氧化过程中, 顺丁烯二酸酐及二氧化碳等极容易形成, 一旦遇水, 会向氢酐进行还原, 如果湿度较大, 在空气中出现自氧化的几率是很高的。而且吸收可见光的作用我们不可忽视它。苯酐作为有色物质之一, 会向氢酐进行还原, 而在苯酐中体现出来, 从而升高色度, 如表 1 所示。

表 1 BASF 催化剂供应商对原料的要求

外观	清晰、无色液体
邻二甲苯含量	最低 98%
对、邻、间二甲苯含量	最低 99%
苯乙烯含量	最大 500ppm
异丙基苯	最大 3000ppm
色号	最大 20HAZEN

2.2 催化剂的影响

在苯酐生产中, 催化剂的作用不容忽视。催化剂的选择性与副产物的数量之间的联系可以说是相当紧密的了, 在副产物较多的情况下, 产品的质量是难以得到提升的, 这使得纯度、热稳定性方面成为象征、代表。在催化剂的前期, 活性和选择性得到了充分展示, 副产物也是比较少的。但是在催化剂最后的阶段, 其选择性降低迅速, 且出现较多的副产物, 这使得粗苯酐质量面临着严重的威胁。

如表 2 所示, 为不同阶段反应器出口气相苯酐质量。

表 2 不同阶段反应器出口气相苯酐质量 %

项目	前期	中期	后期
苯酐	97.6	95.3	93.7
苯甲酸	0.3	0.5	0.7
顺酐	2.0	4.0	5.0
苯酐	0.002	0.02	0.05

2.3 反应温度的影响

熔盐温度与反应温度相同, 作为重要的操作参数之一, 对于产品产量和质量的影响深远。如果熔盐温度较低, 可以充分展现出亚氧化反应的作用, 但是难以充分利用催化剂的选择性, 导致邻甲基苯甲醛、苯酐等形成。如果熔盐温度过高, 将会造成原料的过氧化反应的出现, 在反应产物中, 苯甲酸等过氧化产物的增加凸显, 且严重降低苯酐纯度。因此, 在开工后, 应立即确定装置运行的最佳熔盐温度。同时, 在装置的第一次运行中, 应加强质量控制, 以此来为熔盐温度最佳值的确定提供合理的依据。

2.4 原料负荷的影响

进料比降低, 与邻二甲苯负荷之间成正比的关系, 虽然可以提升产品质量, 但是装置运行与经济性原则并不相符。工业化装置在保证质量的同时, 应加强高负荷生产的应用, 旨在将装置运行的经济性提升上来。

3 邻法制苯酐的几种工艺简介

3.1 BASF 工艺

此法在前期阶段, 主要以低温低空速法为主, 然后向低温高空速法进行转变。经净化预热后的空气与气化的邻二甲苯一旦混合, 应在列管式固定床反应器进行放置, 在钒-钛环形催化剂表面, 完成相应的反应。在微负压下, 粗苯酐借助少量化学品的添加, 以此来对某些杂质进行去除, 随即向精馏塔精制完成后续的操作。

3.2 Von-Heyden 工艺

目前, 该工艺在新建的苯酐生产装置中具有较高的应用优势, 广泛应用于现有的 110 套以上的装置当中, 总生产能力、单台反应器的最大生产能力分别为 160 万 t/a、50kt/a; 在装置方面, 邻二甲苯比较适合应用, 且原料的灵活性突出; 该工艺的 V-Ti 系催化剂主要为 3 种, 分别在邻二甲苯、萘及两者的混合物中进行应用, 其催化剂的寿命在 3 年以上, 且没有对添加 SO₂ 提出较高的要求; 对于顺酐收率, 最大为 114%, 最高为 115%, 在以萘为原料的情况下, 最低为 97%, 最高为 99%。

3.3 Alusuisse Italia 工艺

对 Alusuisse Italia 低空烃比工艺特点进行分析, 主要对大型反应器进行使用, 以此来提升设备利用率, 效率提升在 40% 以上, 空气对邻二甲苯的质量也出现了明显的降低^[1], 主要为 9.5: 1 (原来是 20: 1)。

4 邻法苯酐产品质量控制方法

4.1 原料邻二甲苯对产品质量的影响

在苯酐合成中,副反应较多,其可逆性特点显著,催化剂的反应活性和选择性具有较强的影响力,而且反应过程的控制也是重要的影响要素之一。相对工业萘制苯酐中,邻法苯酐涉及的不饱和化合物较萘法较少,产生杂质的含量也较少。而对这些杂质基于精馏过程,明显加剧了分离的难度性。所以通过与邻法苯酐相互对比,萘的质量并不理想,也不具价格优势,从而难以提升增塑剂的生产质量,使得产品的使用范围严重受限。在实际生产中,其纯度应大于98%,以此来将产品质量改善到最佳,同时给予设备的操作稳定性有力的支持,防止停机事故的发生。

4.2 氧化单元操作指标对质量的影响

氧化单元在苯酐生产中占据着一定的地位,加强其优化操作,可以为设备高负荷运行的稳定性奠定良好的根基,将产品质量与产率提升上来。现对氧化工艺控制的主要因素进行深入分析:

(1) 熔盐温度。熔盐温度,是苯酐产量和质量的关键性要素之一。在“热点”温度越低的情况下,即在440℃以下,“热点”的分布与列管长度方向相一致,以此来防止单一反应的发生。在高温条件下,原料的过氧化现象凸显,使得产品中的过氧化较多,并且迅速降低苯酐产率。基于此,为了推动产品品质和产率平衡性目标的实现,应对设备的最佳熔盐温度进行合理调整。一般来说,熔盐的温度最低为346℃,最高为380℃。

(2) 空速。气流速度与滞留时间之间成反比例的关系,在气流速度较慢的影响下,会明显提升工业萘的氧化反应,一些产品的过氧化现象也会由此出现,促使顺酐、CO₂的形成;如果气流速度较快,热点的移动主要向下,不断降低原料和中间产物的滞留时间,难以保证中间体的残留量,加剧中间体的醌类等氧化为苯酐的难度性,无法保证良好的氧化效果,同时副产物也会严重影响到苯酐的颜色。对此,要想推动产品品质的提升,空气流速应进行及时调节,基于负载相同的情况,注重反应气成分的测定,以此来将亚氧化物对制品品质的影响程度降至最低。

(3) 投料负荷。对于邻二甲苯的加入量,应与催化剂规定的范围相符,如果与该限值不相符,热点飞温 and 隔爆膜爆炸等安全隐患经常发生。所以在产品的品质和安全方面,应严格控制原料的加入量。如果热点温度低于450℃,为了保证产品品质,应注重加料量的合理增加;如果热点温度在440℃以上,投入量应控制在合理范围内,从而切实保障产量与品质,保证高度的协调与一致。

(4) 苯酐预处理对苯酐质量的影响。在成品的品质方面,粗苯酐的热处理作用不容忽视。为了顺利解决苯酐的热稳定色号偏高这一问题,应做到:①在处理池中,应将粗苯酐的滞留时间提升上来;②注重预处理温度的增加;预处理池的温度,应低于270℃;③合理增加KOH和NaCO₃。为了避免过量现象的出现,且防止引起苯酐裂解问题,应控制好KOH和NaCO₃的含量。

(5) 轻组份塔和产品塔的操作。对于邻苯二甲酸来说,可以实现粗苯到苯酐、水的顺利转变,将一些低沸物和杂质进行去除,迅速聚合大分子量的杂质,从而衍生为高沸点产物。在轻组分塔和产物塔中,通过添加苯酐,可以顺利分离低沸物和重组份,这对于产品质量的影响极为深远。

4.3 加强氧化工艺过程的控制

在氧化反应的各项参数调整方面,应从催化剂的负荷及实际运行情况出发。尤其在90g/m³负荷较高的催化剂时,为了保证良好的操作水平,应注重邻二甲苯的雾化效果的提升,迅速升高邻二甲苯和空气预热温度,催化剂的床层内温度也要进行相应的控制。对于热点温度,应符合催化剂要求的范围,在温度过高时,极易造成过氧化反应的出现;而热点下移,亚氧化反应难以避免,两者会大量产生出副产物,且产品质量难以保证。

4.4 合理运用夹套管

苯酐生产过程,其放热反应较强,整个过程所产生的热蒸汽较多,部分企业在生产中,将热蒸汽在其他化工装置生产的热源或发

电等方面进行应用。而通过使用夹套管,可以推动能源使用效率的提升^[2],而且可以反复使用产生的冷凝水。同时,在苯酐生产负能耗的影响下,通过夹套管的应用,可以给予经济、操作、安全方面强有力的扶持,这是其他生产工艺不可匹敌的。

5 苯酐发展前景

5.1 苯酐市场现状

现阶段,我国苯酐的生产能力在300万t/a左右,在世界的苯酐生产国家中占据着重要的地位,所占的份额高达全球的50%。就目前而言,我国苯酐下游主要以增塑剂及不饱和树脂为主,下游开工水平低于50%。因为国内拥有着较为的食品安全法规,国家严格控制食品用保鲜膜等生产,同时在国内涂料行业发展过程中,涂料产品的发展速度极为迅猛,其原料主要以醇酸树脂为主,未来,其增幅将会出现一定的饱和;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等原料,凭借低价的影响,带给苯酐的挑战非常大。

5.2 未来发展前景

5.2.1 产能

目前,我国诸多煤化工有限公司对于苯酐生产装置建设有着较高的重视度,其中,萘法工艺得到了广泛应用。通过分析我国苯酐行业产能扩张速度,与市场需求并不一致,其产能过剩问题严重,企业开工率较为低下,通常来说,国内萘法苯酐行业开工率不超过70%,邻法开工率低于50%。因此,在企业考虑进入苯酐行业时,应与苯酐上下游行业形势紧密结合,建议采用邻萘混合作为原料来源,以增加生产灵活性,同时深入分析国家相关宏观经济政策。

5.2.2 市场及价格

在苯酐的消费领域中,增塑剂领域有着较强的影响力,但所占比例并不高;分析苯酐生产和消费地区,主要集中在中国大陆、韩国等,而印度、东南亚市场的发展速度也比较迅速,对此,能力较强的企业,应注重印度及东南亚等市场的深入考察,将优势、不足分析到位,推动市场份额的增加。在我国苯酐产能增加的影响下,难免会降低上游原料邻二甲苯和萘价格,下游消费趋近于缓和,在我国,苯酐的市场价格的低迷将维持一定期间。

5.2.3 技术研发方向

在生产技术方面,催化剂,那是对苯酐生产技术发展造成很大影响的了。对于邻法工艺,在未来研发中,催化剂的收率、负荷水平等应得到保障,而且也要不断调整生产工艺、装置,合理处理废水、废气、废渣,有效控制能耗和物耗水平,从而与清洁化生产不谋而合。由于萘法工艺原料是不同寻常的,所以,苯酐产品质量我们是务必关注的,并对产物萘醌等副产物的含量进行控制。邻法催化,与萘法催化工艺之间的差异性较大,基于可行性研究方向视角,应注重通用型催化剂的积极研发,也就是说,对于企业来说,应与原料市场价格相结合,将反应原料随意切换,以此来推动经济效益的提升。

6 结束语

通过之前的相关论述能够看出,在苯酐生产工艺过程中,其危险因素不容忽视,所以在建设方案中,应加强安全设施建设,给予各种危险有效的预防,并加强事故预防和应急救援,以此来满足安全性需求。笔者在本文中结合自己的思考,对苯酐生产谈了几点认识,以期提供借鉴和参考。

参考文献

- [1]许永江,李瀚,钟宛君,等. C₅ 烷烃生产顺酐技术经济-环境风险集成评估[J]. 东莞理工学院学报,2022,29(3):108-114.
- [2]王圆超,王桂荣,闫云,等. Amide-AlCl₃类离子液体催化苯与苯酐酰基化反应[J]. 石油学报(石油加工),2022,38(2):292-301.

收稿日期: 2023-02-06

作者简介:

连超超(1988-),男,福建泉州人,工程师,主要研究方向为苯酐装置化工工艺生产。