

BDO 生产技术及市场现状

王 基 (陕西延长石油 (集团) 油田气化工科技公司, 陕西 延安 717114)

摘要: 本文针对 BDO 的生产技术和市场状况, 通过对我国现有的 BDO 生产工艺和设备状况进行了细致的调研和收集, 得出了一些结论: BDO 企业的产能过剩、能耗较大等问题。针对目前国内生产企业的生产现状, 提出了相应的改进方案, 并借鉴了国内外的先进经验, 对原工艺进行了优化, 提高了生产效率, 降低了生产成本, 增强了产品的竞争能力。

关键词: BDO 生产技术; 市场现状; 建议

1 BDO

BDO 为无色油状液体。可燃, 温度约为 20.1℃, 折射率约为 1.4461。在乙醇, 酒精, 丙酮溶液中溶解, 在乙醇中微溶。具吸湿性, 有一定苦度, 入口后微甜。用作一种溶剂和增湿剂, 比如: 医药, 聚酯树脂, 聚氨酯树脂等。

2 1, 4- 丁二醇主要生产工艺技术及比较

BDO 的制备方法有很多, 包括雷珀法、丁二烯 / 乙酸法、环氧丙烷法、正丁烷 / 顺酐直接加氢法、正丁烷 / 顺酐加氢法。

2.1 雷珀 (Repe) 法

这是一种传统的 BDO 生产工艺, 它有经典法和改良法两种。

2.1.1 经典法

在压力 13.8-27.6MPa、250-350℃时, 乙炔与甲醛在催化剂下进行反应, 再用 Ni 催化剂将 BYD 加氢制 BDO, 其整个过程的典型理论收率为 91%。该工艺具有催化剂与产物不分离、运行成本低廉等优点。但乙炔分压大, 容易发生爆炸, 反应器的设计安全系数可达 12-20 倍, 使装置昂贵, 且投入较大; 同时高压下导致乙炔大量聚集生成聚乙炔, 阻塞了管道, 从而降低生产周期, 减少生产能力, 增加劳动强度。

2.1.2 改良法

把乙炔气体与甲醛溶液放入 3 台串联浆床反应器中, 再采用经过改进的铜铈催化剂, 在 85-98℃、0.07-0.12MPa 的条件下进行化学反应, 获得丁炔二醇, 然后再进行过滤, 将催化剂和生成丁炔二醇分开, 催化剂返回反应器内, 生成丁炔二醇溶液送至罐区, 然后进行提纯处理后, 再送到加氢单元。结果表明: 1,4- 丁炔二醇的收率约为 95%, 而甲醛转化率则为 98%。在第二阶段中, 第二步是首先使用改进的雷尼镍催化剂在 60-70℃和 2-4MPa 的浆床反应器中完成丁炔

二醇的一步加氢生产丁炔二醇, 然后在固定床反应器中采用雷尼镍催化剂, 在 120-150℃, 25-30MPa 条件下完成丁炔二醇的加氢反应 BDO, 再经过精制提纯, 得到纯度 99.5% 以上的 BDO。改进工艺的主要技术特征为:

①采用改良的铜铈催化剂, 在低温下进行, 使乙炔本身的压力不超过 0.14MPa;

②在所述反应器中设有将所述催化剂和所生成的丁炔二醇从所述反应器中进行分离的专用过滤装置;

③采用改良的雷尼镍催化剂对丁炔二醇进行加氢实现加氢生产 BDO;

④原料成分具有弹性, 在甲醛水溶液中的甲醛含量可以达到 38-45%, 在不使用惰性气体的情况下, 添加乙炔。

经计算, 与传统的方法相比, 运行成本和投入降低了 10-20%。

2.2 丁二烯 / 乙酸法

这一工艺是由三菱化学于七十年代研制成功的方法:

①利用 Pd-Te/ 活性炭做催化剂, 在 60℃高温下, 丁二烯在 6.9MPa 的压力下与乙酸和氧气反应, 从稳定床反应器中获得 1,4- 乙基二乙酰氧基 -2- 丁腈;

②在相同的温度和压力下, 在固定床反应器中, 将糖尿病酸的反应溶液催化氢化以获得 1,4- 乙基二乙酰氧基丁烷床;

③ BDO 和 1- 乙酰氧基 -4- 氧代阴离子丁烷是通过阳离子树脂的热水解过程获得的, 通过离子交换树脂工艺去除乙酰氧环的 TCP, 并对其开展了研究。

丁二烯的物理吸收效率约为 80%-85%。该方法具有原料资源充足、不会产生重大安全隐患、中间材料稳定和产品生长率较高的特性; 而通过改变水解方法, 则能够改变二种产品的转化率。

2.3 环氧丙烷法

这一技术是日本可乐利公司研发的，它的主要原料是环氧丙烷，并在美国德克萨斯州建立了生产厂。其主要技术路线是：采用环氧丙烷作催化剂，烯丙醇再经氢甲酰化反应，在兰尼镍催化剂的帮助下，反应后物质再通过加氢作用生成 BDO，其理论收率可达 93%。本工艺具有投资低、流程简单、副产品回收价值高、回收周期长、BOD 收率高、蒸汽消耗低、氢甲酰化和加氢为液相反应，工艺负荷变化较小，BDO 的生产特性可随市场变化而变化。这一过程的经济性与原料环氧丙烷的价格有很大关系。

2.4 正丁烷 / 顺酐直接加氢法

该工艺也是一种以正丁烷为原料，以顺酐为主要原料，气相氧化加氢制备顺酐的新工艺。在钒和磷氧化物的混合物催化下，正丁烷氧化得到马来酸酐，并在固定床上进行催化氢化。省却了顺酐脱水、精制、酯化等工序，使原 8 个工序减少到 4 个，使整个工艺流程缩短，设备数量减少，投入成本降低 20%，节约 25-40% 的生产成本。本方法的副产品很少，可以实现顺酐的完全转化。在加氢、回收、提纯等过程中，通过适当的工艺参数的调节，可以得到 THF。

2.5 正丁烷 / 顺酐酯化加氢法

工艺分三步进行：

①在催化剂的作用下，将正丁烷经空气氧化为顺酐；

②顺酐在催化剂的作用下反应生成丁内酯和 THF；

③提纯，精制成反应产品。

通过调整反应条件，可以使 BDO、 γ -丁内酯与 THF 的配比发生变化。近年来，酯化加氢技术在 BDO 生产中的应用越来越多，成为 BDO 生产技术的主要发展方向。

3 关于对投资 BDO 装置技术路径研究的建议

在 BDO 装置的建设 and 扩建中，要结合原料资源的优势，开发相应的工艺。例如，在附近的炼化企业或是油田地区，一旦有了丰富的正丁烷，就可发展出以正丁烷为核心的生产技术；在特别需要乙炔的地方，可采用 Reppe 技术；鉴于国内外丁二烯和环氧丙烷的供给严重短缺，中国目前尚不具有完全采用这二个技术制造 BDO 产品的条件。从长期发展的角度来看，要在消化吸收国外先进技术的基础上，形成自己的技术，既能满足国内的市场需要，又能在技术上达到国际竞争的水平。根据世界化工原料的现状，尤其是我

国的天然气资源比较丰富，甲醛、乙炔资源比较丰富，采用顺酐法和 Reppe 工艺是国内已有的工业化生产技术。

国外利用顺酐法制备 BDO 的工艺路线基本上为直接加氢法，该工艺已较为成熟。顺酐法以正丁烷为起始原料，由正丁烷制备马来酸酐，由顺酐法制备 BDO。正丁烷的主要原料来源为油田的伴生气、炼油工业的副产品。国外的正丁烷价格低廉，我国资源少，价格高，且一次投入大。因此，国内对顺酐法 BDO 工艺的研究将会有一定的局限性。目前顺酐工艺多为大型炼厂采用。

Reppe 工艺是以乙炔、甲醛、氢气为主要原料的 BDO。我国是世界上最大电石生产国，电石资源丰富；甲醛是从甲醇中提取的，由于甲醇来源容易，而甲醛的制备生产技术比较成熟，投入小，而且容易进行；同时利用其他生产工艺各种形式的 H_2 弛放气，也能够实现对氢资源再生利用，从而拥有较低的投入和较低的生产成本。近两年，由于原油价格不断上涨，以天然气为原料的 BDO 的生产成本一直很高，但在高油价的影响下，Reppe 的 BDO 价格仍然相对便宜，具有较强的市场竞争力。

目前 Reppe 法主流工艺有三种 ISP 工艺、FT 工艺、英威达。三种工艺在国内外都有长期的工业化生产经历，技术先进、品质优良，能满足下游深加工的需要，而且三废含量低、可回收利用，达到了环境保护的目的。另外，已完成并正在实施中的 Reppe 工艺 BDO 的制造项目，也能够与 BDO 的上下游生产规模相匹配，比如 THF、GBL 等，一旦 BDO 的销售遭遇障碍，就能够直接制造高附加值的下游制品，从而减少了由于单独生产所带来的行业损失。

随着中国 BDO 项目的陆续投产，国内 BDO 产能将持续增加，预计 2025 年 BDO 产能将达 800 万 t，目前在建及拟在建产能分析，未来几年 BDO 将呈现井喷式发展，BDO 企业将从 2021 年的 19 家扩展至 30 家，BDO 产能从 21 年 200 万 t 扩产至 800 万 t，同时 BDO 还有 1000 万 t 的规划产能未落地。

此外，我们也预测在 2025 和 2026 年 BDO 的供应量都将比较高，大约为 625 万 t，原因就在于这些年因为可降解塑料及新能源汽车的发展，PBT 和 GBL 都将会大规模扩产，例如，近两年 PBT 产能扩产近 200 万 t，GBL 扩产近 100 万 t，随着环保要求越来越严，新能源及可降解塑料成为未来影响 BDO 行业的主要支柱。

近年来,由于BDO需要的不断增长,2020年以来,中国BDO的生产能力也在逐步提高。近两年新增产能近50万t,BDO的总消耗量约为230万t。而进入中国的BDO产量占整个国际市场的60%。

我国BDO消费实现100%国产工艺;但因为技术落后我国目前生产BDO纯度较低,成本高,能耗高,随着BDO规划产能的落地,在未来我国BDO市场将面临严重挑战。

到2021年,我国BDO的消费总量为168万t,其中对四氢呋喃的生产占85%,大部分主要用于生产聚亚四基醚二醇,医药中间体物,甚至还可以用作化学溶剂; γ -丁内酯约占总消费量的13%左右,可利用与炔类的再反应而得到2-吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯基吡咯烷酮;其中PBT树脂的利用率大约为12%。

另外,浆料、PBS/PBA和热塑性弹性体的消费量分别为5%、5%和2%。以上应用极大地提高了BOD的生产,使之成为一种重要的基础有机化学品。随着“限塑令”的实施,可生物降解塑料在国内外的需求量不断增加,BDO是PBS和PBAT的主要原料,其生产规模不断扩大。

这一时期,中国BDO的产能从2016年的170.5万t增加到21.59万t,从而使BDO产能迅速增加。2019年,我国的产能增长幅度最大,已完成了22.4万t的扩建,新增产能集中在新疆(每年1.64万t)和陕西(每年6万t)。

BDO的涨价,再加上下游的前景看好,使得BDO的产能在这两年内猛增,计划生产规模达到2800万t。BDO目前已开工、2022-2023年可开工的产能为416.3万t,已公示但尚未开工的2153.5万t(其中290万t已举行开工仪式),现有及在建拟建产能总计高达2786.8万t。

4 世界BDO生产现状以及市场分析

因为技术壁垒和原材料供应的限制,BDO公司在全球范围内的生产活动相对集中。2011年,全球BDO的制造范围主要以亚洲地区日本、中国、欧盟为首,在亚洲地区的BDO生产能力已经超过了56.6%,已经成为了国际上最大的市场。

在世界范围内,BDO的主要生产公司包括:德国BASF,大连化学,美国利安德巴塞尔市,美国ISP,中国美克、陕化、天业、东源等,2021年,中国占在世界范围内生产的BDO产能之和,已经在全球范围内达到了60%左右。

中国BDO行业的发展离不开对外国技术的吸收。目前,中国国内除了大连化工(江苏)公司之外,绝大多数的BDO产品都是通过Reppe法和顺酐工艺加工完成的。我国的化石能源工业的蓬勃发展,加上我国的节能减排措施,在未来,Reppe的BDO产品的数量将会大幅减少;马来酸酐法由于具备投入少、质量好、污染小的优势,在中国具有很大的使用发展前景。

5 结语

文章首先简要地总结了BDO的产业状况,指出了我国目前的BDO生产企业所面临的技术落后、管理水平低、装备落后、信息化水平低等问题。

其次,通过对BDO企业的统计资料进行分析,发现目前国内BDO企业的车间相对劳动强度大,生产组织落后;而在国外,自动监测技术主要用于对产品的质量进行监测,从而使成本和费用得到最大程度的控制。

参考文献:

- [1] 茹林旺.BOD生产技术与市场现状[J].中国化工贸易,2013:268-269.
- [2] 彭元嘉.BOD生产技术与市场现状[J].全文版:工程技术,2016:276.
- [3] 周舟,江宏富,吕磊.冷氢化生产技术的发展现状及市场分析[J].化工管理,2017:30-32.
- [4] 谭捷,田月,李威.国内聚丙烯生产工艺技术现状及市场分析[J].弹性体,2016:71-76.
- [5] 郝爱,冯普凌,张耀亨,齐永新,曹耀强,何春.聚乙烯市场现状分析及生产技术进展[J].弹性体,2016:80-85.
- [6] 虞小三,王鸣义.亲水改性聚酯纤维的生产技术现状及市场前景[J].合成纤维工业,2020:60-66.
- [7] 段加超,李吉焱.关于甲基丙烯酸甲酯生产技术现状及市场分析[J].中国化工贸易,2018:10.
- [8] 胡靖,殷恒波.丙烯酸市场状况及其生产技术状况[J].乙醛醋酸化工,2016:7-14.
- [9] 高洪泽,赵平,秦海英,赵继文.濮阳市小麦生产现状及技术需求[J].农业科技通讯,2016:8-10.
- [10] 李玉芳,伍小明.1,4-丁二醇生产技术与国内外市场分析[J].上海化工,2015,40(3):27-33.
- [11] 李海侠.实施BDO技改由内而外提高企业运营效率Reppe法生产1,4-丁二醇ISP与Dupont结合工艺的技术改进[J].中国化工贸易,2014,6(21):62.