

乙撑胺国内外市场需求分析及合成工艺设计

邵 胤 (沈阳新意精细助剂有限公司, 辽宁 沈阳 110132)

摘 要: 随着国内经济的发展, 经济成本和价格的影响, 对乙撑胺类产品的需求不断增加, 对乙撑胺类产品质量的不断提升, 乙撑胺的工艺设计的提高是必需的, 也是国内化工行业不断发展的基础。

关键词: 乙二胺; 二乙烯三胺; 四乙烯五胺; 转化率; H 型催化剂

0 引言

乙撑胺是指乙二胺的无环多聚体类产品, 如乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺等和环状胺类如哌嗪、氮乙基哌嗪、羟乙基哌嗪等, 作为重要精细化工中间体, 乙撑胺在有机合成、医药、染料、农药、化学助剂、橡胶塑料助剂、有机溶剂及环氧树脂固化剂等领域有广泛应用, 目前国内 90% 以上的是依赖进口, 成为中国急需发展的精细石油化工中间体之一。

1 国内外市场需求及分析

近些年来美国、西欧和日本的乙撑胺消费稳步上升, 但增长率不高, 三大地区乙撑胺的消费结构也不相同。

美国是全球最大乙撑胺消费国, 2002 年的消费量约为 127kt, 其中以多烯多胺为主, 美国乙二胺主要是于生产螯合剂、聚酰胺树脂, 多烯多胺则主要是于润滑油添加剂、环氧树脂固化剂和纸张湿强增强剂等, 美国是全球乙撑胺最主要出口国, 其中 35% 产品用于出口, 美国对乙撑胺需求呈现出慢增长速度。

20 世纪 90 年代西欧乙撑胺需求增长速度比较快, 平均年增长率约为 4%, 2002 年消费量约为 126kt, 与美国不同的是西欧乙撑胺消费中主要为乙二胺, 约占总消费量的 65%, 西欧乙二胺主要用于生产螯合剂、杀菌剂和四乙酰乙撑胺等, 多烯多胺则与美国消费结构相似。随着展中国家杀菌剂的快速发展, 未来几年西欧乙二胺增长速度将变缓, 但是多烯多胺的消费增长速度将保持一定增长速度。

2002 年日本乙撑胺消费量约为 19kt, 其中乙二胺占总消费量的 47.4% 左右, 日本的消费结构和西欧消费结构相近, 日本目前也有一定数量乙撑胺出口, 去向主要是中国、韩国等周边的亚洲国家和地区。日本未来年均增长率约为 2%, 2015 年将达到 24.5kt。

中国乙撑胺生产起步比较晚, 20 世纪 80 年代末期开始于国内下游市场, 国内建设多套中小型乙撑胺

生产装置, 最多的时候达到 30 余家, 多为数百吨级的小装置, 生产规模小、生产技术水平低、原材料及能耗比较高, 导致生产成本低, 难以与国外产品竞争。2003 年中国乙撑胺生产能力约为 7900t/a, 年产量约为 5000t, 产品质量和成本无法同国外产品相抗衡, 因此国内需求主要依赖进口。

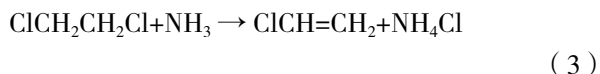
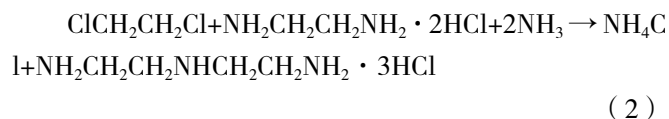
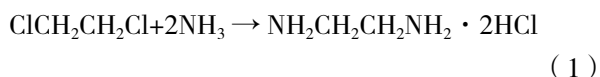
乙撑胺系列产品中主要消费是乙二胺, 2000–2003 年中国乙二胺进口量分别为 13636t、13854t、20902t、24035t, 2004 年 1–9 月中国乙二胺进口量为 23382t, 另外中国每年还进口一定数量的乙二胺盐和其他乙撑胺产品, 2003 年乙二胺盐进口量约为 2120t, 其他多烯多胺和哌嗪进口量约为 5000t, 因此目前中国乙撑胺总进口量超过 3 万 t 以上, 近年来进口量逐年快速增长, 年均增长率高达 20%, 远远高于其他有机中间体产品。

2 国内外合成方法

目前, 工业上生产乙二胺的方法主要有二氯乙烷法和乙醇胺法, 两者生产乙二胺的产量分别占全球乙二胺产量的 60% 和 40% 左右^[1]。由于二氯乙烷原料价格低廉, 来源广泛, 因此早期的乙二胺装置主要采用二氯乙烷法。二氯乙烷法为连串反应, 以多烯多胺为主要副产品, 但该方法污染严重, 设备腐蚀严重, 投资费用高。而乙醇胺法相对污染较小, 投资费用较低, 且可生成高附加值的哌嗪及其衍生物, 已成为乙二胺合成的新研究方向。

2.1 二氯乙烷法

氨水和二氯乙烷在高温、高压下反应生成乙撑胺^[2]系列产品, 其中的产品组成分布取决于以下因素: 二氯乙烷和氨水摩尔比; 产品再循环; pH 值大小及反应釜的几何尺寸等。当氨水与二氯乙烷摩尔比为 2:1.1 时, 典型组成分布为: 乙二胺 55%, 二亚乙基二胺 1.9%, 二乙烯三胺 23%, N-(2-氮乙基)^[3]哌嗪 3.5%, 三乙烯四胺 9.9%, 四乙烯五胺 3.9% 及分子量更高的多烯多胺 2.3%。



工艺条件：反应在液相中进行，无催化剂，氨水过量，氨与二氯乙烷的摩尔比可由 2.6:1~3:1.1，氨一般以 50%~60% 的水溶液加入，反应温度在 120 到 180℃，压力为 2.0~2.5MPa，该反应进行迅速，强烈放热。

具体工艺流程为：氨与二氯乙烷反应后产物用氢氧化钠进行中和，温度为 120~180℃，产品胺与水一起蒸出，氯化钠以淤浆析出，过滤后再进行蒸发，反复进行，直至将产品全部蒸出。蒸出的粗产品经分离精制得到乙二胺和其他单一的多烯多胺。

美国 Dow 化学公司、德国 Bayer 公司、荷兰 Delamine 公司以及日本 Tosoh 等公司都采用该方法生产乙二胺。但二氯乙烷法的主要缺点是能耗高，大量的氯化钠对设备腐蚀严重，三废问题突出。

2008 年，江西飓风化工有限公司独创了一套催化法二氯乙烷氨化合成乙撑胺新工艺，采用自制复合催化剂，乙二胺单程收率约为 50%，乙撑胺产品总收率大于 95%，产品纯度在 99% 以上。该新工艺使用低浓度氨水并将氨烷摩尔比降到 4:1，氨化反应时间仅为老工艺的 20%，能耗减少约 70%，设备投资减少 60%，并且实现了催化剂、氨、废水及副产氯化钠回收利用。

2.2 乙醇胺法

乙醇胺法首先由 BASF 公司开发成功并实现工业化生产，根据工艺过程又可分为氨化催化剂还原工艺和缩合工艺。

2.2.1 氨化还原工艺

氨化还原工艺在氢气存在下进行，以乙醇胺与氨为原料，采用 Ni、Co、Cu 等金属催化剂，反应温度为 150~230℃，反应压力 20.0~30.0MPa，反应生成乙二胺、多乙烯多胺和哌嗪等，该法最大特点就是产品组成乙二胺含量比较高，通常乙二胺收率为 70%~74%，产品组成分布也可以通过调节反应温度、氨与乙醇胺的摩尔比、氢气压等来控制。例如氨与乙醇胺的摩尔比为 9.3:1 时，乙醇胺转化率为 60% 时，产品的典

型组成分布为乙二胺 71%、二乙烯三胺 10.2%，（氨乙基）乙醇胺 6.9%，二亚乙基二胺 9.2%，氨乙基哌嗪 1.4%，羟乙基哌嗪 1.3%。该工艺过程^[4]基本没有三废排放，适应大规模、连续化生产的清洁工艺，具有较强的竞争力，欧美许多公司采用。

国外研究人员一直着力研究氨化还原工艺用新型催化剂，并取得较好效果，如 Ni-Cu-Cr-Fe 催化剂作用下，在 210℃，17.24MPa，液体空速 2.7h⁻¹，氨与乙醇胺比例为 5.9 条件下，乙醇胺的转化率可达到 86%，乙二胺与哌嗪的选择性分别为 42.3% 和 33%。Co-Ni-Cu/Al₂O₃ 催化剂，乙醇胺转化率为 76.9%，乙二胺收率为 49.7%。

近年来相继开发出 Ni-Re、Ni-Ti、Ni-Ru（或其他贵金属）改性的脱（加）氢氨化催化剂，以提高乙二胺的选择性。大连化物所丁云杰采用自制催化剂研究了乙醇胺临氢氨化制乙二胺工艺，其工业性中试科技成果已于 2010 年通过鉴定。目前，国内吉林高新技术产业开发区及东营港经济开发区年产 2 万 t 乙撑胺项目正在筹建中，均采用乙醇胺法。

2.2.2 缩合工艺

缩合工艺采用乙醇胺和氨为原料，以沸石等固体酸作为缩合催化剂，在高温高压下气相反应合成乙撑胺，其中重要医药中间体哌嗪比例较高（约 10%），使得该工艺经济效益更为显著，目前美国联合碳化、瑞典阿克苏诺贝尔公司采用该法生产。

目前国内外有关乙醇胺缩合工艺的研究主要集中于改变分子筛表面酸性、改变孔结构和晶体内静电场等，其中沸石改性的方法有脱铝处理、孔结构修饰、离子交换及表面钝化处理等。Deeba 等以 H 型的脱铝丝光沸石为催化剂对乙醇胺氨化制备乙二胺的反应进行研究^[5]，结果发现，乙二胺的选择性与沸石催化剂的脱铝程度密切相关，当使用脱铝程度中等的沸石催化剂时，可得到最佳的反应结果。黄伟等采用 NH₄Cl 离子交换后的 MOR 型分子筛作载体，并加入活性氧化铝制备成强固体酸催化剂，反应在常压固定床催化反应器中进行，温度 340℃，NH₃/MEA 摩尔比为 50、NH₃ 分压为 0.7MPa，单乙醇胺转化率大于 80%，乙二胺选择性为 48.1%，哌嗪选择性为 31%。反应产品分离采用精馏法，哌嗪脱除结晶水采用锌粉共精馏法或以烃类作共沸剂共沸蒸馏。

2.2.2.1 温度的影响

有研究发现高的反应温度有利于 MEA 的转化，

但高转化率会导致产物的选择性降低,并产生较高的环化副产物和少量的线性胺化副产物。Renken 在 Ni-Cu-Cr 催化剂的作用下研究了 MEA 的转化率和 EDA 的选择性随温度的变化规律,其研究表明低温有利于 EDA 的合成。华明月等研究以 ZSM-5 分子筛为催化剂,讨论了不同反应温度对反应物转化率和产物分布的影响,发现在 300℃ 下,MEA 的转化率较低,随着反应温度的提高,MEA 的转化率迅速升高,EDA 的选择性逐渐降低。华明月等还进一步研究了具有不同酸性的 3 种改性 ZSM-5 分子筛催化剂对反应中 MEA 原料的转化率以及产物的选择性影响,同时讨论温度对反应的影响。

2.2.2.2 压力的影响

Charles M. Barnes 等研究发现在反应液含水量相同的条件下, NH_3 的浓度对 NH_3 :MEA 的影响呈正比例关系,加入 10% H_2O 的情况下, NH_3 :MEA 值越大,反应速度越快,EDA 收率越高。

Lichtenberger 在 Ni 基催化剂的作用下研究了氨压对 MEA 胺化反应的影响,发现氨压为 13.17MPa 时,EDA 的选择性达到 70%-90%;氨压小于 8MPa 时,EDA 的选择性只有 40%。

Hironaka 研究发现,在该反应中氢气分压高有利于环胺的生成,氢气分压低容易引起催化剂的失活。Deeba 常等认为氢气在胺化反应中并不是非常重要,它的作用只是保证催化剂处于活化状态。

2.2.2.3 乙醇胺还原胺化催化剂

为进一步改善工艺条件,提高乙二胺收率,各国科研人员一直在着力研究还原氨化工艺用新型催化剂,并取得较好成果。还原氨化工艺用催化剂早期多采用 RaneyNi (Co) 和改性的 RaneyNi (Co) 催化剂,后来发展为负载金属催化剂,载体采用 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 以及硅铝酸盐等多孔材料,催化剂可有效提高催化剂反应活性,降低反应压力。弗劳恩克朗等将 Ni、Co、Cu、Ru、Re、Rh、Pd 或 Pt 中的 2 种或多种金属的混合物负载在 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 和 SiO_2 等氧化物载体上制成胺化催化剂。Deeba 等研究发现在乙醇胺还原氨化反应中低 Cu-Ni 比有利于生成 EDA,高的 Cu-Ni 比有利于生成二乙烯三胺。Legoff 等研究了镍的负载量对催化剂活性的影响,发现随着镍负载量的增加,原料 MEA 的转化率不断提高,但是反应对环胺(如哌嗪)具有更高的选择性。Lif 等研究了在氢气和氨气氛围内, Al_2O_3 负载的 Ni 基催化

剂的失活现象,并把其失活的原因归结为活性组分 Ni 颗粒的迁移而引起的烧结。赵锋伟、杨建明等研究了丝光沸石脱铝及金属改性等对合成乙二胺反应性能的影响,研究表明,脱铝改性时 HCl 溶液的最佳浓度为 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu 和 Zn 改性可极大提高催化剂的活性和选择性。

3 改性 H-ZSM-5 分子筛为催化剂的乙醇胺法

首先制备催化剂,反应所需催化剂采用离子交换法制备。具体方法为:将 H-ZSM-5 分子筛在金属硝酸盐溶液浸渍一段时间,然后抽滤、水洗至中性,干燥,最后再加入粘结剂造粒、打片,置于马弗炉中程序升温焙烧即得。乙撑胺的合成,催化反应在自制的不锈钢固定床管式反应器中进行。采取分段填装,上端和下端均装惰性三氧化铝,中间填装催化剂。采用管式电阻炉加热,上下热电偶用于调控反应温度,下面的热电偶末端置于填装的催化剂中心,控温精度为 5℃。乙醇胺和液氨以一定流量进入预热混合器汽化,之后进入反应器反应。

4 结语

乙二胺是重要的化工原料,国内对乙二胺的需求量正逐年递增,但是国内的需求,国外成本价格的增长,对产品质量的要求,及目前国内的生产能力远远不能满足国内对乙二胺的需求。从长远利益考虑,国内必须加大对乙二胺的投资力度,着力解决国内对乙二胺日益增长的需求与落后的生成技术之间的矛盾。MEA 法污染相对较小,投资费用较低,适合于大规模、联系化生产,是当今研究的主要方向。国内必须加强对 MEA 催化胺化反应合成乙二胺的工艺研究,完善其生产技术,提升我国乙二胺生产技术水平,满足国内经济发展的需要。

参考文献:

- [1] ZhangYP, BaiGY, YanXL, et al. Amination of ethanolamine over co-balt modified H-ZSM-5 catalysts[J]. Catal. Comm., 2007.
- [2] 徐竞. 乙撑胺的生产现状分析[J]. 上海塑料, 2009, 147(3):9-14.
- [3] 邢磊磊. 二氯乙烷氨化合成乙二胺工艺研究[D]. 上海:华东理工大学, 2012.
- [4] 郑学明, 高攀, 尚会建, 等. N-β-羟乙基乙二胺合成工艺改进[J]. 精细石油化工, 2012, 29(4):42-45.
- [5] 葛亮明. 制备乙撑胺产品的新工艺及其催化剂, 中国:CN200910115213[P]. 2009.