

文章编号:1008-1534(2009)01-0058-03

季戊四醇的生产应用及市场分析

扈士海

(石家庄新宇三阳实业有限公司,河北石家庄 051430)

摘要:介绍了季戊四醇合成工艺的现状及应用情况,分析了国内外季戊四醇的生产现状和市场情况,指出中国目前季戊四醇生产存在的问题,并给出一些建议。

关键词:季戊四醇;应用;市场分析

中图分类号: TQ223.164 **文献标识码:** A

Production ,application and market analysis of pentaerythritol

HU Shi-hai

(Shijiazhuang Xinyusanyang Industry Company Limited ,Shijiazhuang Hebei 051430 ,China)

Abstract :This paper introduced the production process and application of pentaerythritol and analyzed its market situation. Then the paper pointed out the problems unsettled and gave some advices.

Key words :pentaerythritol ; application ; market analysis

季戊四醇包括单季戊四醇(pentaerythritol,简称 PE)、双季戊四醇(简称 DPE)和叁季戊四醇(简称 TPE)及多季戊四醇。工业上所指的季戊四醇一般为单季戊四醇,结构式为 $C(CH_2OH)_4$,相对分子质量为 136.15,白色粉末状结晶。可燃,无毒,溶于水,微溶于乙醇,不溶于苯、四氯化碳、乙醚和石油醚等。季戊四醇因其对称分子结构所形成特有的性质,其产品应用领域不断扩大和深化。

1 生产方法

1.1 Cannizzaro 法^[1]

在碱存在下,首先是三分子甲醛与一分子乙醛缩合反应形成季戊四糖(多羟甲基醛),季戊四糖与甲醛都无氢原子,进一步发生氧化还原,甲醛较活泼,被氧化为酸,生成甲酸钠,季戊四糖被还原成醇。根据催化剂的不同,该法又分为以下 4 种。

收稿日期:2008-07-10;修回日期:2008-09-28

责任编辑:张 军

作者简介:扈士海(1970-),男,河北临西人,工程师,主要从事有机产品开发方面的研究。

1.1.1 氢氧化钙法^[1]

以氢氧化钙作为碱性催化剂,简称“钙法”。“钙法”原材料成本低廉,但后处理增加沉淀和过滤步骤以除去钙离子。此外,产品中残余“钙灰”在高温下对季戊四醇的分解有催化作用。另有些研究认为 Ca^{2+} 会催化甲醛缩合为甲醛聚糖的副反应,对提高季戊四醇的收率不利。

1.1.2 氢氧化钠法^[1]

以氢氧化钠作为碱性催化剂,简称“钠法”,生产中又可细分为高温钠法和低温钠法。高温钠法的反应温度为 $40 \sim 50$,反应快,生产能力大,结晶物纯度低,双季戊四醇含量高。低温法的反应温度在 20 左右,设备利用率稍低,但一次产品含量高。双季戊四醇的收率低。

1.1.3 混合碱法^[2]

采用弱碱碳酸盐和碳酸氢盐为催化剂制备季戊四醇的方法。该法是 20 世纪末国外开发的新工艺。混合碱法有如下特点:其一,反应条件较为稳定,可减少副反应的发生,对提高季戊四醇的产率有利;其二,弱碱碳酸盐和碳酸氢盐对设备的腐蚀性较小;其三,将副产物甲酸钠在贵金属催化剂的作用下,通过

氧化或水解转化为本反应所需要的碳酸盐和碳酸氢盐,作为下一批循环使用。

1.1.4 离子交换催化法

该工艺使用的是固定床间歇式反应器,以强碱性离子交换树脂为缩合剂,控制一定的停留时间。交换柱的流出物经蒸馏分离出甲醛,母液浓缩分离出季戊四醇和甲酸钠。离子交换树脂用稀的强碱溶液(如质量分数为6%的NaOH溶液)再生,然后用蒸馏回收的甲醛溶液进行洗涤。该法能有效地抑制甲醛的自身缩合的副产物,但工艺较为复杂,对离子交换树脂的再生和洗涤较为繁琐,且同样面临着副产物甲酸钠的问题,产品的规模也不会太大,该法尚处在摸索阶段。

1.2 缩合加氢法^[3]

国外有专利报道了加氢法生产季戊四醇的新工艺,此法是将甲醛、乙醛和三乙胺及水按一定的比例混合后,在低温下缩合,生成季戊四糖;再在减压下蒸馏,分离出来的三乙胺返回缩合工段;季戊四糖在加压下催化加氢,使醛基还原成羟基。该方法反应温度较低,后处理步骤简单,产品质量好,可节省甲醛和大量的碱,而彻底解决了“钠法”和“钙法”生产季戊四醇所带来的甲酸盐没有出路,对环境污染大等问题。该法提纯精制工艺简单,设备少,投资省,成本低,但对氢源、加氢设备和催化剂要求较高,不适合大规模连续化生产。

2 国外生产现状及消费情况

2006年全世界季戊四醇的总生产能力约为61.0万t/a,产量约为45.0万t/a,装置开工率约为73.8%,生产厂家主要集中在西欧、北美和亚洲地区。主要的生产厂家有美国 Hercules 公司(2.2万t/a)、美国赫司特/塞拉尼斯公司(3.6万t/a)、瑞典

柏仕德(Perstorp)公司(12.0万t/a)、中国台湾李长荣化工公司(3.0万t/a)、加拿大 Chemcel 公司(2.5万t/a)、德国德固萨公司(9.0万t/a)、日本三菱瓦斯化学公司(1.8万t/a)、日本广荣化学公司(2.0万t/a),柏仕德公司为全球最大的季戊四醇生产厂家,在美国、意大利、德国和印度都建有生产装置。

季戊四醇广泛用于醇酸树脂生产行业。醇酸树脂几乎全部用来生产醇酸表面涂料,涂料中使用季戊四醇,使涂料的性能得以改善,快干、高硬度、光泽好且不易褪色。该行业占季戊四醇总消费量的58%。

季戊四醇的第二大用户是合成润滑剂用的新多元醇酯类,它是氯氟烃替代制冷剂的最佳基础原料,因其热稳定性高,还可用于航空发动机、汽车用发动机的润滑剂。该行业占季戊四醇总消费量的16%左右。

季戊四醇与松香和妥尔油反应生成酯类,可用于胶黏剂、填缝复合物、油墨和地板材料。上述材料可改善复合物产品的多种性能,该行业的消费占到12%。

其他行业约占总消费量的15%,其中以季戊四醇四硝酸酯的用量稍大。

基于环保及能源价格的影响,美欧市场上季戊四醇的产量以年均约5%的速度萎缩,日本也有类似情况,从地域结构来看,亚洲将是今后季戊四醇工业发展的重点地区,将维持较高的生产和消费增长速度,而发达国家市场相对饱和,增长日益趋缓。

3 国内生产现状及消费情况

3.1 生产厂家及生产能力

目前中国有季戊四醇生产厂家近30家,部分厂家及产品情况见表1。

表1 中国季戊四醇主要生产厂家一览表
Tab.1 Main manufactures of pentaerythritol in China

生产厂家	生产能力/t	产品等级	工艺	双季戊四醇	备注
濮阳市鹏鑫化工有限公司	15 000	90%,95%,98%	钠法	无	2008年扩20 000 t
濮阳市永安化工有限公司	10 000	92%,95%	钙法	无	—
湖北宜化集团	70 000	92%,95%,98%	钠法	有	2008年扩30 000 t
保定市化工原料厂	15 000	92%,95%,98%	钠法	无	—
宜兴三木集团	10 000	92%	钠法	无	—
衡阳长兴经贸有限公司 (衡阳三化实业公司)	12 000	92%,95%,98%	钠法	有	—
云天化工集团公司	10 000	—	钠法	无	—
漯河市瑞阳化工有限公司	10 000	92%,98%	钠法	有	—
赤峰瑞阳化工有限公司	15 000	92%,98%	钠法	无	—
霸州市胜芳联合化工有限公司	10 000	92%	钠法	无	2008年4月投产

表1所列厂家的生产能力之和占国内总生产能力的70%以上,湖北宜化集团的产量为亚洲第一、世界第二,该集团购买了韩国三洋化学实业公司的单季戊四醇及双季戊四醇专有技术,生产技术达到国际领先水平,产品大部分出口。

3.2 用途及市场分析^[4,5]

中国季戊四醇主要用于生产醇酸树脂,在聚氨酯、松香酯、润滑油、表面活性剂、增塑剂、医药和炸药等领域也有应用。

3.2.1 在醇酸树脂行业中的应用

中国是世界上最大的涂料生产国,近几年来国内涂料工业尤其是珠江三角洲和长江三角洲涂料生产基地开始结构性调整,走高档化、环保化和专用化道路,因此许多涂料生产企业开始使用季戊四醇以生产高档优质的油漆。随着国内涂料工业的结构调整和汽车、建筑工业的快速发展,必将推动季戊四醇在醇酸树脂领域中的应用,预计今后几年该领域对季戊四醇的需求将保持年均8%~10%的增长速度。

3.2.2 在聚氨酯行业中的应用

季戊四醇作为甘油代用品,主要用于生产聚酯多元醇和聚醚多元醇,进而合成聚氨酯泡沫材料。近年来随着聚氨酯工业发展迅速,加上国内外甘油市场供求波动和货源偏紧,今后季戊四醇的消费量将持续增加。

3.2.3 在润滑油行业中的应用

季戊四醇与C₅-C₁₀脂肪酸反应生成的脂肪酸酯,主要用于生产高档合成润滑油。这种润滑油耐高温,多用于喷气式飞机引擎的润滑,季戊四醇脂肪酸酯还是一种耐高温、性能优异的增塑剂,用于耐高温、高绝缘性PVC电缆的生产。另外,一些新的不破坏臭氧层的新型制冷剂需要大量季戊四醇脂肪酸酯类润滑剂。

3.2.4 在其他行业的应用

季戊四醇还用于医药、农药、日化等方面,包括氯化聚醚、表面活性剂、环氧交联剂的中间体、聚氯乙烯稳定剂、合成纤维纺丝油剂、炼钢用轧钢液、治疗心血管疾病药物、烯炔抗氧化剂、季戊四醇三丙烯酸酯及炸药原料季戊四醇四硝酸酯等。

4 存在的问题

国内季戊四醇目前生产处于急剧膨胀的状态,在暂时的繁荣下隐藏着巨大的危机。

4.1 生产规模偏小,管理落后

目前国内60%以上的生产企业季戊四醇的产

能在10 000 t/a以下,自动化程度低,消耗高,管理上是落后的作坊式管理,缺少积极的开拓意识,更无几个厂家认真进行合成与提纯的理论研究。在市场好时有一定的利润,但市场一旦波动即停产,造成很大的浪费。

4.2 产品质量低,产品结构不合理

目前中国虽能够采用自行开发的技术建设万吨级装置,但是与国外先进技术相比,存在着产品结构单一、档次低等问题。多数厂家只能生产88%~92%的工业级产品。含量98%以上的产品与双季戊四醇只有几个大厂可少量生产,且中间分离提纯复杂,影响收率,硝化级的产品几乎没有。虽然大量的工业级产品出口,但中国每年仍需进口高档的双季戊四醇和参季戊四醇。

4.3 技术落后

中国季戊四醇生产均采用Cannizzaro法生产,但总体技术水平落后。最大的生产厂家湖北宜化引进韩国三洋的技术,云天化集团公司则引进意大利的整套设备与技术。衡阳三化是最早的生产厂家,进行了一些前期的工作^[6,7],其他的大部分厂家都是直接从国外引进相关技术和设备。季戊四醇技术的核心在于对缩合反应的控制,这方面与国外技术有很大的差距。国外技术可实现连续缩合,设备的能力大,利用率高。国内技术都还是间歇操作,在产品结晶分离上差距更大。国内除宜化集团实现了真空结晶外,其余的都是常压操作,万吨设备的结晶离心装置都需要几十套,造成很大的浪费。

5 发展建议

5.1 做好引进技术的消化、调整,优化产品结构

目前中国具有规模化装置的企业要加强技术完善与提升,在节能降耗上做文章,对引进的技术,积极消化拓展,将连续缩合、真空结晶、多效浓缩做到位,实现整体的提高。此外要淘汰污染严重、产品质量差的小规模装置,今后新建或扩建装置要具有万吨级以上的生产规模。另外,大部分装置仅能生产工业级季戊四醇,而国内需求增长较快的是高纯度单季戊四醇,而且国际市场双季戊四醇和参季戊四醇比较紧俏,出口前景看好,因此要加快产品结构调整,产品分级,做到精细化、高纯化,以满足不同用户需求。

5.2 借鉴国外同行的经验,在有原料优势的地区发展季戊四醇系列产品

季戊四醇生产的原料乙醛、甲醛都是高危险的

(下转第64页)

临国际膜技术的激烈竞争,中国陶瓷膜产业任重而道远。

参考文献:

- [1] 林琳. 国产陶瓷膜清洗方法的探讨[J]. 广州食品工业科技, 2003, 19(2): 57-58.
- [2] 袁群杰, 李必文, 阎安. 管式陶瓷膜元件行业标准[J]. 中国化工, 2002, 20(2): 9-10.
- [3] 周洁. 陶瓷膜技术及应用现状[J]. 现代陶瓷技术, 2004, (2): 35-38.
- [4] 牟旭凤, 陈红盛. 陶瓷膜处理淋浴污水及膜的清洗[J]. 水处理技术, 2006, 32(7): 52-54.
- [5] 时春华, 戴长虹. 陶瓷膜的污染与清洗[J]. 节能技术, 2007, 25(1): 61-62.
- [6] 张艳, 赵宜江. 陶瓷微滤膜处理印染废水的膜再生研究[J]. 水处理技术, 2000, 26(6): 336-339.
- [7] 邱运仁, 张启修. 超滤过程膜污染控制技术研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 18-19.
- [8] 李红兵, 尤新. 陶瓷膜污染问题[J]. 石油化工环境保护, 2003, 28(3): 24-26.
- [9] 赵杰, 王晓琳. 膜的污染和劣化及其防治对策[A]. 全国膜及其新型分离技术在油田、石油化工、化工领域应用研讨会论文集[C]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [10] FUTAURA O, MASCO K, KAYOS T, et al. Organic wastewater treatment by activated sludge integrated type membrane separation[J]. Desalination, 1994, 98(1-3): 17-25.
- [11] 黄显怀, 霍守亮. 膜污染及其控制方法研究[J]. 安徽建筑工业学院学报, 2003, 11(1): 65-68.
- [12] 刘忠洲. 陶瓷膜清洗技术研究进展[J]. 水处理技术, 2003, 29(8): 187-190.
- [13] 韩建华. 陶瓷膜清洗方法的探讨[J]. 环境科学, 2004, 18(2): 57-60.
- [14] 赵宜江. 陶瓷膜污染机理及其清洗[J]. 石油机械, 2005, 12(3): 45-48.
- [15] 董强, 刘立敏, 林淑钦, 等. 中药复方水提液澄清过程中陶瓷膜污染的防治研究[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(6): 34-37.
- [16] 董秉直, 陈艳, 高乃云. 混凝对膜污染的防治作用[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 90-93.
- [17] 赵广英. 饮水净化中反渗透膜过程的预处理和污染的研究[D]. 北京: 清华大学, 2000.
- [18] 镇祥华. 膜污染及控制[J]. 建设科技, 2002, (2): 50-52.
- [19] 袁群杰, 李必文, 阎安. 陶瓷膜处理油田采出水时的膜污染清洗研究[J]. 石油机械, 2003, 31(7): 1-2.
- [20] ZHANG J, FENG C. Study on reduction of inorganic membrane fouling by ultraviolet irradiation[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 244(2): 179-183.
- [21] 金江, 陈悦. 陶瓷膜处理餐饮废水的膜化学清洗再生[J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(1): 67-69.
- [22] MUTHUKUMARAN S, SHOBHAL K, SANDRAL L, et al. The optimization of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultra filtration membranes[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2005, 12(1): 29-35.
- [23] 刘昕, 葛伟. 超声波清洗膜污染的研究进展[J]. 环境与可持续发展, 2006, (4): 45-47.
- [24] MUTHUKUMARAN S, YANG K, SEURENETAL A. The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 39: 99-107.
- [25] 黄霞. MBR在净水工艺中的膜污染特征及清洗[J]. 中国给排水, 2003, 19(5): 8-12.

(上接第60页)

产品,尤其是乙醛,因此新上季戊四醇企业应首先考虑原料,在有优势的地区建设,同时生产三羟甲基丙烷和新戊二醇这2种产品,3个产品所用原料、工艺过程、应用领域与季戊四醇有许多相通之处,这样可以适当降低投资和生产成本。

5.3 加强行业的管理,积极应对挑战

近几年,随着季戊四醇出口量的增加,生产企业遭遇着国际上的贸易壁垒。前几年连续受到欧盟及印度的反倾销调查,虽最终解决,但对中国的生产企业仍然敲响了警钟。我们的产品在欧盟占不到2%的市场,尚不如土耳其,与国外的大公司有很大的差距。恶性竞争使不少企业受损,我们应强化行业的自律,提高产品的品位,在对外贸易中协调一致,实现良性发展。

参考文献:

- [1] 陈冠荣, 时钧. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [2] 胡兵, 龙化云, 孙凤兰, 等. 季戊四醇合成新工艺研究[J]. 湖北工学院学报, 2003, 18(5): 4-6.
- [3] DONL M, BILLY W P. Process for the Production of Neopentyl Glycol[P]. US:4855515, 1989-07-25.
- [4] 郭立新, 李辉. 季戊四醇生产工艺及技术进展[J]. 化工设计, 2002, 12(5): 44-47.
- [5] 陈洪波. 国内外季戊四醇市场前景预测[J]. 化工技术经济, 2003, 21(7): 29-32.
- [6] 王强, 刘启东, 邓胜民, 等. 单、双、叁季戊四醇的制备方法及其设备[P]. CN:1097004, 1995-01-04.
- [7] 腾冬成, 洪澎, 方敏, 等. 一种将叁季戊四醇从缩合液中分离出来的新工艺及吸滤器[P]. CN:1408691, 2003-04-09.