

# 苯酐生产技术与发展前景

王向东

邢台旭阳化工有限公司 河北邢台 054000

**摘 要:** 文章在国内外的苯酐发展、生产情况, 以及其市场需求等角度, 进行了分析, 重点对苯酐的工艺进展, 进行了研究, 并且其对市场的发展趋势等, 也开展了相关预测。指出当前我国需要加大对新苯酐生产技术的开发力度, 在符合国内市场要求的基础上, 提高苯酐的生产水平。

**关键词:** 苯酐; 生产技术; 发展前景

## Production technology and development prospect of benzene anhydride

Xiangdong Wang

Xingtai Xuyang Chemical Co., LTD., Xingtai, Hebei 054000

**Abstract:** In this paper, the development and production of phthalic anhydride at home and abroad, as well as its market demand and other perspectives, were analyzed, focusing on the process progress of phthalic anhydride, and its development trend of the market, also carried out the relevant forecast. It is pointed out that the development of new production technology of phthalic anhydride should be strengthened at present, and the production level of phthalic anhydride should be increased on the basis of meeting the requirements of domestic market.

**Keywords:** Benzene anhydride; Production technology; Development prospect

针对苯酐, 其生产主要用作聚氯乙烯的合成, 对纤维玻璃部件进行生产, 比如船体, 或者是浴盆一般用不饱和聚酯, 其在当前的应用范围较为广泛。当前, 大部分的苯酐, 主要是经过邻二甲苯工艺的路线, 进行生产。要想进一步提高苯酐的生产质量, 优化工艺流程, 要注意对新生产技术的研究, 了解其发展前景, 从而对现有的方案进行完善。

### 一、发展现状

据调查, 工业萘氧化法, 所生产的苯酐, 也就是萘法苯酐, 其可以说是我国最早生产苯的方式, 到了90年代, 随着整体经济的快速发展, 对苯酐的需求, 也在增加, 原料的工业萘, 其供应越来越紧张, 价格正在上涨<sup>[1]</sup>。在石油工业, 与邻二甲苯技术快速发展, 让邻法苯酐生产技术得到了一定的发展。

由于这种生产方式的优势好, 越来越多的企业都投入到了生产邻法苯酐中, 产能可以迅速膨胀, 受到最近几年房地产行业发展的影响, 工业萘的价格, 也落入了低谷, 并且上下游增塑剂等产品的需求, 也会在对增加, 一些工厂已经将邻法苯酐装置, 慢慢转产为萘法, 获取的利益较多。2012年起, 萘法苯酐得到了新发展, 生产技术水平提高, 流程已经完善。

### 二、分析苯酐行业的发展趋势原理

#### (一) 可知性原理

其还被称为规律性原理, 主要是对苯酐行业发展情况, 或者是变化规律等, 进行调研, 在此基础上预测苯酐行业在日后的发展状况。同时, 还要在可知性的原理上, 对苯酐生产技术的发展趋势, 进行提前预测和判断。

#### (二) 延续性原理

如果苯酐行业, 在具体的生产经营中, 过去与当前的某种发展规律, 一直延续下去, 且决定过去与现在的发展条件, 也适用于未来。结合延续性原理的特点, 能够将未来苯酐行业作为基础, 在发展历史上, 进行延伸与推测<sup>[2]</sup>。

#### (三) 相关性原理

苯酐的生产与发展, 还与其关联的产业, 存在密切关系, 会相互制约, 未来的发展趋势, 也会受到多种因素的影响。在其共同作用下, 结合影响因素的关联性关系, 对苯酐行业的未来市场变化, 或者是发展规律性等, 进行准确性预测。

#### 常见苯酐发展前景分析方法

##### (一) 定量分析法

借助数学方法以及其不同的现代化计算技术, 对市场的经济信息, 进行有效加工处理, 建设预测分析模型。在此基础上, 揭示不同关键变量的联系, 对苯酐行业情况,

进行有效预测。通过对数据资料的处理,了解未来苯酐发展的趋势。

## (二) 定性分析法

此方式也就是“非数量分析法”,一般是说由苯酐行业中的专业人员,结合个人经验,与知识之间有效结合,在掌握苯酐行业特点的基础上,通过综合性的分析,对当前苯酐行业发展情况,进行研究,了解其未来发展趋势。

## 三、苯酐生产工艺的研究

首先是苯酐工艺中催化剂的研发,在对其进行改进与完善时,要注意以下重点内容:加入适当的催化剂助剂,借助多层的催化剂,利用不同的堆积比,或者是其他催化剂等,实现对苯酐的生产。注意OX与奈混合原料的分析,在开发时,要同时处理2种原料的催化剂。对于OX的来源<sup>[3]</sup>,若其属于芳烃的抽提,在进料中,要加入SO<sub>2</sub>。主要是为了处理OX中的杂质,提高催化剂的作用效果,延长其应用寿命。

比如,日触企业在日触的NX-16R催化剂上,对现有的工艺进行了完善,在20世纪初,所开发出的高负荷催化剂100g这种新工艺,能够提高PA的收率,让其达到113%~114%<sup>[4]</sup>。同时,空气对OX的质量比,一般会减少到11.7:1。部分技术人员,还对反应器进行了设计,让反应热的传导,处于最好的状态,在总体的工艺设计上,还需要考虑与分析预防液态PA冷却等问题。

对于新一代的高负荷催化剂,一般专供长约3m的反应器应用,主要为“三层”催化剂。此公司在未来发展中的下一步开发目标,是让苯酐生产中的催化剂,达到120到140g的新工艺。

最近几年,德国的Wacker公司,主要致力于对奈和OX混合进料催化剂的开发,这种混合进料催化剂,其性能一般介于单独原料,与最好催化剂的性能之间,其所开发的新型混合进料,其更高的负荷催化剂,主要为3段床层。比如,在具体的研发中,添加了专用的助催化剂,也就是V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>新型高负荷,或者是高收率等催化剂,控制好催化剂的总装填高度,并且在催化剂床层,也就是第一、第二段上,通常会分别出现热点,但是在第三段上,不存在明显热点。

这种催化剂,一般应用在Lurgi公司的50kt/a 100g工艺中,满足这种类型的生产装置。分析传统的50kt/a 70~75g苯酐工艺,发现其大约需要18000根反应管,这会增加生

产费用。然而,新催化剂反应管的减少,能够让生产中所需的鼓风量慢慢减少,降低能源的消耗量。此公司在发展中,还开发了NXR-HL奈进料新型的催化剂,能够在48h中,提满生产中的负荷<sup>[5]</sup>。

日本的制铁企业,结合的OX原料流动特点,也就是其方向,分段提高了固定床催化剂的应用效果,对其体系空间体积进行了改善,所应用的分段钛酸钒催化剂,主要具备以下特点:空隙率的分段已经增大,能够促进反应热的散逸,这会提高PA的选择性。同时,空体积的变化,能够通过选择催化剂的形状,或者是尺寸,满足苯酐的生产要求。将催化剂,制成球形、圆柱体,或是环形,可以在一定程度改善空隙率。

当前,工业化装置中的PA,具有选择性,通常为77%(摩尔分数),或是质量收率107%,适当提高的6个百分点,能够降低原料OX的价格。日本某个企业PA工业化中的生产装置,主要以奈为原料,将其作为流化床工艺,这不仅能够提高PA的产率,还能够改善催化剂的流动性,并且该企业还研制了A型与B型,这两种不同的催化剂。

其中A型,主要是以硅胶为载体,是一种球型催化剂,B型是将活性成分比例,控制到了最低,还在其中添加了Cs的催化剂。A型与B型催化剂,其主要按1:3比例,进行混合性生产,定期补充一些含Cs的催化剂。主要是为了让流化床中的催化剂Cs/K,其活性组分比能够保持稳定,保证催化剂的流动性,在提高PA产率的同时,提高苯酐的生产效果,在最大程度上减少催化剂的应用量。

部分学者通过对当前苯酐生产工艺的研究,提出类似双层的催化剂,其第一层主要是应用含Cs的V-Ti催化剂,第二层的V-Ti催化剂中,存在Sb、P,能够同时处理OX和奈中的相关混合原料。大多数的OX,主要来源于BTX抽提,存在一定量的含氮化合物,比如N-甲酰基吗啉,其反应器中,还会残留部分有机物,经过加入一定量的SO<sub>2</sub>,能够加强对此问题的预防<sup>[6]</sup>。

所以说,对于苯酐生产中反应器的设计,也属于其生产中的关键,要想进一步提高收率与质量,降低主反应器的温度,控制其运行速度,延长主反应器的应用寿命。一些公司还在原有的技术上,开发了后置的反应器技术,在生产中的主反应器后,安装了一台后置反应器,能够降低主反应器的温度。与普通的反应对比,盐温能够降低5到10℃,这表示反应管中的反应温度,通常会降低40~50℃。

这种时候主反应器中的气体，能够去后置反应器，实现进一步反应，提高苯酐的生产质量。

最后，要注意对生产工艺的完善与开发，部分企业开发了OX两步氧化法，实现了对苯酐的生产，对现有工艺进行了完善。对于PA的选择性，会达到85%到88%，在提高苯酐纯度的同时，对于未反应的OX，进行严格处理，实现循环与再氧化。如果气相氧化，其放热减少了50%，反应一般会在更低温度下进行，这会降低各项生产操作的风险。在注入纯氧气时，除了要考虑热点因素，在反应器中，要注意极高热点，在物流中，注入少量纯氧，降低生产的危险性。

分析热传递，对其进行改善，降低热点，适当增加反应器的效率。但是，要注意对纯氧成本的控制，主要是其限制了大规模竞争，所以说在某些生产方面，对于其他的操作，要注意对大量纯氧气的控制，降低成本，保持其可以满足苯酐生产的要求。一些学者发现，在催化剂与氧气共同存在下，经过气相氧化邻二甲苯，能够制备高收率，或者是高选择性苯酐，但非生产过程中，催化剂在惰性气体，比如氮气中保存，进而为后续的生产提供保障。

#### 四、苯酐生产中的问题与发展

##### (一) 问题

虽然我国苯酐行业在最近几年，已经快速发展，但受到市场环境等因素的影响，所面临的生存压力比较大，再加上当前市场内忧外患，苯酐的短期，难以冲出重围，国内的一些苯酐生产企业还存在挣扎，且苯酐的行情并不好，主要是因为苯酐与邻苯，长期倒挂，无力扭转。再加上，受到环保与安全检查等多种因素的影响，下游的需求，始终不能充分满足。国内的苯酐厂家，一般在2018年的下半年，就陷入了亏损状态，虽然在此期间，大部分工厂已经进行了减产降负操作，但是局势非但没有改善，反而越来越严重，上半年厂家，其亏损的最大值，已经到达了550元/吨，这会严重影响苯酐行业的稳定发展。

苯酐属于当前我国典型的产能过剩产品类型之一，在其发展前期，投资的热情高涨，扩张的步伐过多，这代表苯酐行业的竞争，也非常激烈。在最近几年需求萎缩下，苯酐企业为了快速发展，对生产技术等进行了改善，通过对原料和整体运营成本等因素的分析，对现有的苯酐生产方案进行完善，避免其发展局势持续性恶化。

虽然苯酐的最大下游产品，其DOP也是长时间萎靡不振，但是因为辛醇产能的提高，DOP开工也存在灵活优势，DOP的避险能力，也比苯酐高。其中DOP通过减产，能够将压力，部分转移到上游生产环节。国内的DOP利润比较微薄，苯酐企业生产的积极性较为低迷。这会导致脆弱的苯酐市场，再次出现失衡情况，影响其在后续的发展情况。

##### (二) 展望

通过对苯酐生产技术的分析，相关研究人员，对其中的反应器进行了改进，重点控制其温度，借助实用热点温度，作为其中的控制点，调节生产中盐浴温度，其所开发的控制系统，可以对邻二甲苯的浓度，以及激活能量等，进行严格控制。如果应用此系统控制反应器，产品的纯度与苯酐的选择性等，都会得到有效改善。

例如，我国的某大学，在特殊模型中，对固定床反应器的相关操作，进行了模拟。主要是在这种假绝热模型上，分析管外冷却液特点，注意其与管里反应物的特点，明确方向流动。此模拟的顺流，会增加系统的稳定性，加强对温度的严格控制。对于可知的热点进行分析，避免连续监测，减少了温度试样。在后续发展中，其他学院在工业化反应器中，还加强了上述研究，并且在工业化的管反应器中，开展了相关试验。

实验发现，若将冷却液，从逆流转向顺流，不仅能改善温度控制情况，还可以增加其选择性。目前，以邻二甲苯作为原料，实现对苯酐的制备，已成为当今工业化生产中的关键，在其中占主导地位。最近几年，对于此部分内容的研发，主要集中在改进苯酐生产技术上，对现有的工艺进行完善，一般要向低温、高收率、高选择性以及低空烃比的方向，快速发展，满足市场发展要求。钒钛体系催化剂，在现阶段邻二甲苯制苯酐生产中的应用，可以提高生产效果，降低能源损害。

目前，我国苯酐行业，其整体水平，不管是在规模与技术上，还是对于催化剂的开发，都与国外先进技术之间，存在非常大的差距。国内的一些大型苯酐生产装置，所应用的催化剂，大部分都是在国外进口的。我国需要研究和开发新型的催化剂，强化其开发性，替代进口的产品，让我国的苯酐催化剂、生产技术等，得到快速发展，跃上新的台阶。

#### 五、结束语

总而言之, 根据我国的苯酐整体产能, 或者是产量变动特点, 提出针对性的改进方案。随着国内整体苯酐产能的增长, 对苯酐的生产要求也越来越高, 需要通过改善其生产技术, 提升产能效率, 降低生产成本, 实现对相关能源的充分应用。但是, 与先进苯酐生产水平对比, 要加大技术的开发力度, 促进高性能催化剂, 与大型反应器之间的有结合, 进而满足我国各行业发展对苯酐的需要。

#### 参考文献:

[1]吴飞,周锐. 催化氧化技术在苯酐装置尾气治理中的应用[J]. 河南化工,2022,39(12):41-42.

[2]李坤,张新平,陈臣举,张春雷. 蒽醌类化合物合成的研究进展[J]. 复旦学报(自然科学版),2022,61(6):777-785.

[3]史沈明,杨丽艳,范鸿炜,吴荣明,沈建琴. 甲基四氢苯酐生产过程碳五尾气回收利用及处置技术研究[J]. 当代化工研究,2022,12(23):75-77.

[4]谭捷. 我国苯酐的市场分析[J]. 精细与专用化学品,2022,30(10):16-19.

[5]谭捷. 我国苯酐合成技术研究进展[J]. 精细与专用化学品,2022,30(5):50-52.

[6]唐洁,雷军,张清建. 金属助剂对邻二甲苯氧化制苯酐催化剂影响的研究进展[J]. 煤化工,2022,50(1):61-64.