

异壬醇的发展现状及市场分析

张传兆

(中国石化镇海炼化分公司, 浙江宁波, 315200)

摘要 介绍异壬醇国内外主要的生产工艺, 并对产品的市场前景进行分析。目前中国大陆异壬醇产量较低, 而需求快速增长, 建议抓住机遇发展异壬醇以替代进口产品, 满足市场需要。

关键词 异壬醇 生产工艺 消费 需求

中图分类号: TQ223.12 **文献标识码**: C **文章编号**: 1009-9859(2010)04-0341-05

市售异壬醇(Isononyl alcohol, 简称 INA)实为异壬醇的混合物, 约 90% 的 3,5,5-三甲基己醇, 主要用于生产 PVC 用增塑剂邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)。DINP 是优良的通用、无毒型增塑剂, 主要用于聚氯乙烯、氯乙烯共聚物、醋酸纤维素、乙基纤维素和合成橡胶等。DINP 与聚氯乙烯相容性好, 挥发性、迁移性低, 增塑效率高, 性能优于邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 具有优良的耐热性、耐光性、耐老化和电绝缘性, 在玩具膜、电线、电缆中得到广泛应用^[1]。随着市场对 DINP 使用安全性的逐步认可, DINP 作为 DOP 的环保代用品, 其需求量将快速增长, 从而推动异壬醇的消费量快速上升。

1 异壬醇生产工艺^[2]

异壬醇的生产包括两个主要步骤, 第一步是辛烯氢甲酰化反应生成异壬醛, 第二步是异壬醛加氢还原反应生产异壬醇。

用于异壬醇生产的辛烯, 既可来自炼厂催化裂化装置, 也可由烃类蒸汽裂解制乙烯的副产抽余 C₄ 二聚得到。如埃克森美孚化学公司(Exxon Mobil)在美国路易斯安那 Baton Rouge 的异壬醇生产装置是以叠合汽油 C₈ 支链烯烃为原料, 得到高度支化的 C₉ 醇(主要是二甲基-1-庚醇)。中国台湾南亚塑料公司的异壬醇生产装置以丁烯二聚物为原料, 得到轻度支化的 C₉ 醇, 所需正丁烯就是乙烯装置副产抽余 C₄。

1.1 国外异壬醇的生产工艺

目前生产异壬醇的羰基醇生产工艺主要有传

统工艺、Exxon Mobil 工艺、Oxeno 工艺、Johnson Matthey 工艺等。生产高碳支链增塑剂醇的关键是烯烃氢甲酰化技术, 而催化剂是高碳烯烃氢甲酰化的关键所在。就氢甲酰化反应而言, 到目前为止铑是最活泼的催化剂, 钴的活性低得多。但是由于长链烯烃沸点的原因, 难以将长链烯烃从催化剂中简单地蒸馏出来。长期以来包括 C₈ 在内的长链烯烃主要是用经典的钴催化工艺进行氢甲酰化。不过, 随着 Oxeno 工艺、Johnson Matthey 工艺的工业化, 铑催化剂在长链烯烃氢甲酰化反应的应用中有了重大突破。

1.1.1 传统工艺

在 20 世纪 40 ~ 50 年代, 许多公司开发并在生产中使用了最初的氢甲酰化工艺。这些工艺采用未改性的钴催化剂, 丙烯反应产物的正异构比为 80/20。BASF 现仍采用 Co 催化剂的工艺, 用于辛烯的氢甲酰化。其工艺过程为: 将预制的氢化钴羰基物与烯烃和合成气一起导入到反应器, 反应后废气首先在高压条件下被排出, 脱气后的反应产物在容器中与氧气、富马酸或乙酸接触反应, 含钴的水溶液随后从反应产物中被分离出来, 然后浓缩, 通过使钴在减压合成气作用下预活化, 再一次形成氢化羰基物, 最后循环到反应器, 分离钴后得到粗产品。

收稿日期: 2010-07-20; 修回日期: 2010-10-28。

作者简介: 张传兆, 副主任经济师。1990 年毕业于抚顺石油学院, 长期从事国内外石化商情及相关政策的分析与研究, 现就职于中国石化镇海炼化分公司信息中心。电话: 0574-86445238, 13858243488, E-mail: luckycho@sohu.com 或 zhangchuanzhao_zhlh@sinopec.com。

1.1.2 Exxon Mobil 工艺

对长链烯烃进行氢甲酰化的改进工艺是 Exxon Mobil 工艺。在该工艺中,钴的氧化段在分离上没有变化。分离是采用 Kuuhlmenn 技术来进行,钴以钠盐的形式被回收,四烷基钴盐随后被转化成氢化钴烷基物。

目前 Exxon Mobil 公司的 Co 催化技术是生产异壬醇的主导技术。工艺流程是:辛烯(由丙烯、乙烯或丁烯异构化)高压下在烷基化反应器中与合成气接触反应,从烷基化反应器排出的未反应合成气循环使用,用清扫物流来控制惰性成分浓度。首先去掉粗醛产品中挥发性的四烷基钴,然后用水洗去水溶性钴。脱钴后的醛加氢再通过 2 个串联的分馏器脱出轻重组分,最后再加氢精制得到产品。理论上可将 Co 催化剂以四烷基氢钴($\text{HCo}(\text{CO})_4$)的形式加以回收利用。

1.1.3 Oxeno 工艺

Oxeno 开发了一种以异构烯烃混合物为原料生产高碳烷基醇的工艺。该工艺的特点是氢甲酰化反应分两阶段进行,所用催化剂可以是钴或铑。系统会选择性地对第一反应器中的混合物加氢生成醇;而未反应的烯烃进入第二个反应器继续进行氢甲酰化反应,并选择性加氢生成醇。与传统工艺相比,Oxeno 工艺的投资成本稍高,但反应原料利用率较高。

如果用钴作为催化剂,第一反应器的反应产物含量 8%~45%,尾馏段馏分含量 15%~35%,主要产物是烯烃;第二反应器中产物含量 10%~40%,尾馏段馏分含量 15%~30%,产物包括少量烯烃、大量饱和烃、水和甲醇。如果以铑为催化剂,反应产物中石蜡和甲酸盐含量要少些。

该工艺加氢阶段的转化率大于 98%,选择性大于 99%。整个工艺的转化率为 97%,选择性为 91.5%。目前,世界上大多数异壬醇生产企业都采用了该工艺,其氢甲酰化反应混合物的典型组成见表 1。

表 1 Oxeno 工艺氢甲酰化反应混合物的典型组成 %

组分	比例
C_8 烯烃	6.0~8.0
C_8 石蜡	3.0~4.5
异壬醇	48.0~55.1
酯/甲酸盐	2.0~8.8
异壬醇残液	1.0~9.8

1.1.4 Johnson Matthey 烷基醇工艺

21 世纪初,Davy 和 Johnson Matthey 开发出 Johnson Matthey 烷基醇工艺,该工艺的前身是 ICI 的高压烷基醇工艺,Johnson Matthey 催化剂公司于 2002 年收购了 ICI 公司的 Syntex 公司。

Johnson Matthey 烷基醇工艺适合生产 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{15}$ 高碳烷基醇,尤其适合生产以异辛烯和异壬烯为原料的异壬醇和异癸醇。与其他工艺的区别是,以无配位体的铑为催化剂及高效的铑回收技术。这使得工艺灵活性很强,可根据需要连续地在 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{15}$ 高碳烷基醇之间实现无缝切换,大大减少了投资成本,而且副产物非常少(以烯烃为基准, $\text{C}_8 \sim \text{C}_{10}$ 烷基醇的产率可达 87%~93%)。另外,该工艺对环境的影响很小。

利用该工艺生产异壬醇的费用与生产 2-乙基己醇(2-EH)非常接近,远低于异癸醇的生产费用,而 2-EH 是生产 DOP 的原料。Johnson Matthey 烷基醇工艺于 2002 年实现工业化,主要生产异壬醇。不久的将来,Johnson Matthey 烷基醇工艺可能会逐渐替代其他工艺,成为生产异壬醇的主导工艺。

1.2 中国大陆异壬醇的研发进展^[3]

近几年来,中国大陆科研人员对高碳烷基醇制备的研究取得了一定进展,研究范围已涉及高碳烯烃氢甲酰化反应的 3 个主要催化体系:均相催化体系、水/有机两相催化体系、固载水相催化体系。

中国石化上海石油化工研究院以 T-99 固体磷酸为催化剂,采用超临界—近临界相结合技术,突破了混合丁烯齐聚中不同异构体反应活性不同引起的催化剂迅速失活问题,形成了完整的丁烯齐聚技术。齐聚物中异辛烯占 80%~85%,从而有可能为异壬醇的生产提供原料。同时清华大学 C_1 化工国家实验室以丁烯齐聚制得的混合辛烯为原料,采用氧化三苯基磷为配位体的铑催化剂,在 140℃、10.5 MPa 下,使异壬醇收率达 90%,为进一步工业放大奠定了基础。

2 世界异壬醇主要生产企业^[1]

全球异壬醇的生产主要控制在少数几个生产商手中,包括 Exxon Mobil、Oxeno、BASF、Shell、日本 Kyowa Yuka 公司和中国台湾南亚塑料公司,其中 Exxon Mobil 和 Oxeno 两者生产能力分别占全

球总产能的 34.6% 和 28.4%。目前只有 Exxon Mobil 直接采用炼厂叠合汽油抽提烯烃为原料生产异壬醇, Kyowa Yuka 公司以购买的辛烯为原料, 其他生产厂家均以丁烯二聚物辛烯生产异壬醇。目前各公司大多以钴作为氢甲酰化反应生产异壬醇的催化剂, 而中国台湾南亚塑料公司则以铑为催化剂, 其采用的是 Johnson Matthey 羰基醇工艺, 具体见表 2。

表 2 世界主要异壬醇生产企业情况					kt/a
生产公司	装置所在地	产能	工艺/催化剂	备注	
Oxeno	德国, Marl	340	OCTOL 工艺/Co	以正丁烯二聚物为原料, 是德固赛的子公司, 自有的 OCTOL 工艺	
Repsol - YPF	阿根廷, Ensenada, Buenos Aires	340	OXO/Co	以丙烯和正丁烯为原料, 同时还可生产异辛醇、异癸醇、十三烷基醇。Exxon Mobil 独享营销权, 全部出口	
Exxon Mobil	法国, Harnes	30	Exxon Mobil 工艺/Co	装置总产能为 130 kt/a, 其中异癸醇 60 kt/a, 异辛醇或十三烷基醇 40 kt/a。2004 年 1 月因环境问题关闭停产	
Exxon Mobil	荷兰, Rozenburg - Europoort	85	Exxon Mobil 工艺/Co	以炼厂叠合汽油抽提烯烃为原料。装置总产能为 300 kt/a。异癸醇为 85 kt/a, 异庚醇、异辛醇、异十一烷基醇及十三烷基醇 130 kt/a	
Exxon Mobil	美国, Baton Rouge, LA	120	Exxon Mobil 工艺/Co	以炼厂叠合汽油抽提烯烃为原料。装置总产能为 425 kt/a, 还可生产异庚醇、异辛醇、异癸醇、十二烷基醇、十三烷基醇产品, 产品可根据需要调节	
Exxon Mobil	新加坡, Jurong	220	Exxon Mobil 工艺/Co	以炼厂叠合汽油抽提烯烃为原料, 装置总产能为 220 kt/a。初始产能为 150 kt/a, 2005 年增至 180 kt/a, 2007 年扩至 220 kt/a	
BASF	德国, Ludwigshafen	150	传统工艺/Co&Rh	用正丁烯二聚物生产	
台湾南亚塑料公司	中国台湾, 麦寮	115	Johnson Matthey 羰基醇工艺/Rh	采用 Johnson Matthey 工艺。2002 年 5 月投产, 异壬醇初始产能 100 kt/a, 2005 年增至 115 kt/a	
Kyowa Yuka Company, Ltd	日本, 千叶	100	Johnson Matthey 羰基醇工艺/Co	装置总产能为 130 kt/a, 异癸醇和十三烷基醇为 30 kt/a, 以辛烯、壬烯和十二烯为原料。自 2004 年起停止生产异壬醇	
Shell	美国, Geismar, LA	45	OXO	装置总产能为 63 kt/a, 其他产品产能为 18 kt/a。以正丁烯二聚物和线性烯烃为原料, 产品主要用于出售	

3 国内外异壬醇供需现状及未来预测

3.1 世界异壬醇产能、产量及消费情况

目前, 世界异壬醇的产能主要集中在德国、新加坡、美国、中国台湾、日本和荷兰等, 其产能分布如图 1 所示。

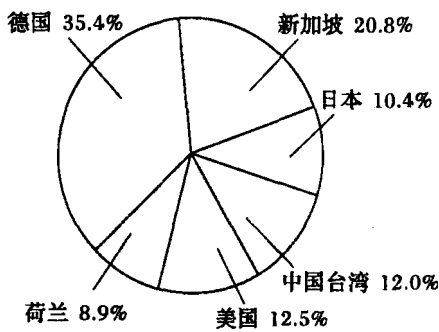


图 1 世界异壬醇(INA)产能分布
(资料来源: CBI 易贸资讯)

全球异壬醇主要用于生产 DINP, 占到异壬醇总消费量的 85% 以上。近几年来, 在美国、西欧、日本及亚洲其他地区, 用于生产 DINP 的异壬醇占其总消费量的比例分别是 85%、90%、95% 和 98%。2008 年中国大陆异壬醇的消费结构中, 用于生产 DINP 占到异壬醇总消费量的 95% 以上。2005—2009 年世界异壬醇产能及消费情况见表 3。

表 3 2005—2009 年世界异壬醇产品产能、产量及消费情况					kt
项目	2005	2006	2007	2008	2009
生产能力	1 164	1 185	1 211	1 231	1 253
实际产量	995	1 012	1 033	1 051	1 070
世界消费量	951	953	961	972	994

3.2 中国大陆异壬醇供、需情况(表 4)

表 4 2004—2009 年中国大陆异壬醇
供给量和潜在需求量变化

项目	2004	2005	2006	2007	2008	2009
供给量	198	212	231	252	264	277
需求量	267	292	326	372	392	415

资料来源:中国石油和化学工业协会

由于中国大陆没有异壬醇生产厂家,产品需求全部依赖进口。由表 4 可见,2004—2009 年中国大陆异壬醇市场产品供给量和潜在需求量都在不断增多,但仍供不应求。而华东地区异壬醇消费占据首位,其次为华北地区、华南地区、东北地区。见表 5。可见中国大陆异壬醇的地区消费差别较大,地区的集中度相对较高,分布比较集中。

表 5 2008 年中国大陆异壬醇分地区消费份额

项目	华东	华南	华中	华北	东北	西北	西南
消费比例	27.4	12.4	17.5	19.4	9.3	6.8	7.2

资料来源:中国石油和化学工业协会

3.3 异壬醇供需未来预测

3.3.1 世界异壬醇供需预测

预计到 2012 年,世界异壬醇产量将以平均每年 1.68% 以上的速度增长,而需求量则以每年 4.3% 的速度增长。2012 年,世界对异壬醇的需

求量将达到 1 165 kt,而届时异壬醇的产量仅为 1 142 kt,将呈现供应不足的局面,详情参考表 6。

表 6 2010—2012 年世界异壬醇产量
与消费对比预测

项目	2010	2011	2012
世界产量	1 091	1 114	1 142
世界消费量	1 037	1 095	1 165

3.3.2 中国大陆异壬醇供需预测

目前,中国大陆的异壬醇生产还是空白。但中国大陆异壬醇的消费量却突飞猛进,2001 年消费异壬醇 43 kt,2004 年 198 kt,2009 年猛增至 277 kt,基本依靠进口解决。预计 2012 年中国大陆异壬醇需求将达到 505 kt,预测情况见表 7。

表 7 2010—2012 年中国大陆异壬醇供需预测

项目	2010	2011	2012
供给量	326	367	419
进口量	291	307	326
需求量	440	470	505

4 异壬醇生产成本与价格变化

4.1 异壬醇的生产成本及投资情况

表 8 列出了投资 100 kt/a 能力的异壬醇装置的生产成本情况,同时也对比了 2-乙基己醇和异癸醇两种羰基醇的生产成本。

表 8 异壬醇等几种羰基醇的生产成本比较

项目	异壬醇	2-乙基己醇(2-EH)	异癸醇
原料	辛烯	丙烯	壬烯
工艺	Johnson Matthey	Davy and Dow LP 30	传统工艺,无配位体的钴为催化剂
装置产能/(kt·a ⁻¹)	100	100	100
总项目投资/百万美元	162.5	86.3	171
总人力资本/百万美元	177.5	98.1	188.5
生产费用/(美元·kg ⁻¹)	1.024	1.041	1.237
烯烃原料	0.576	0.689	0.893
合成气(1:1)	0.075	0.161	0.075
其他原材料	0.099	0.007	0
净公用事业	0.059	0.055	0.022
直接固定资产费用	0.035	0.026	0.051
分摊固定资产费用	0.033	0.022	0.044
折旧	0.147	0.081	0.152
10% 投资回报	0.178	0.099	0.189
生产费用+投资回报	1.202	1.14	1.426

注:所有的估值是以 2006 年第 4 季度美国海湾地区为基准。

资料来源:中国石油和化学工业协会。

4.2 异壬醇产品价格变化

2005 年来,世界异壬醇市场价格一直处于上升态势,到 2008 年,世界范围异壬醇价格达 1 228 美元/t,中国大陆市场价更是达到 10 079 元/t,分别比 2005 年上涨 13.81% 和 15.28%。2009 年底至 2010 年初,受金融危机影响,异壬醇价格经历了低潮,随着经济逐步复苏,目前处于快速回升之中,2010 年 10 月,中国大陆市场纯度为 99.9% 的异壬醇报价已回升至 8 000 元/t 以上,最高报价甚至达 11 200 元/t^[4],详见表 9。

表 9 2005—2009 年世界异壬醇平均价格变化

项目	2005	2006	2007	2008	2009	2010*
世界/(美元·t ⁻¹)	1 079	1 119	1 192	1 228	1 026	1 343
中国大陆/(元·t ⁻¹)	8 743	9 142	9 769	10 079	7 000	9 000

*:2010 年是指 10 月份报价,数据来自中国化工网

5 异壬醇投资建议

(1) 中国大陆已经成为世界最大的塑料玩具生产国和出口国,且大量出口欧美等发达国家。从作为玩具增塑剂看,由于安全原因,欧美市场对 DOP 都采取了禁入的措施,用 DINP 替代 DOP 将更环保、更有市场前景。从世界发展趋势来看,DINP 也将逐步取代 DOP,其需求量将快速增长,从而推动异壬醇的消费量快速上升。

(2) 目前中国大陆异壬醇生产装置奇缺,正

是发展异壬醇的大好机会。有条件的厂家应抓住这难得的机会,走精细化的路子,提高产品附加值,建设 100 kt/a 以上的异壬醇生产装置,以满足快速增长的市场需要。

(3) 由于 Oxeno 工艺在转化率和选择性等方面的独特优势,目前,世界上大多数异壬醇生产企业都采用了该工艺。2009 年,中国大陆乙烯产量为 10 663 kt,比上年增长 8%^[5],预计到 2015 年,中国大陆乙烯生产能力将达到 19 000 ~ 21 000 kt^[6],届时,裂解 C₄ 的产量将达到 6 100 ~ 6 700 kt/a。利用这些裂解 C₄ 资源,开发生产异壬醇,具有较为广阔的市场前景。

参考文献

- 1 2009—2012 年异壬醇市场调查分析及投资预测报告. (2009-06) [2010-10-10]. <http://www.inbaogao.com>
- 2 梁晓霏. 异壬醇的发展现状及市场分析. 石油化工技术与经济,2008,24(2):23~25
- 3 白尔铮. 高碳支链增塑剂醇的生产技术进展. 当代石油石化,2002,10(10):15~19
- 4 异壬醇产品供应价. (2010-10-09) [2010-10-10]. <http://www.cheminfo.gov.cn/HQZX>
- 5 中国新一轮烯烃建设高潮已经到来. (2009-03-04) [2010-10-10]. <http://www.ylrqw.com>
- 6 2009 年中国乙烯产量同比增长 8%. (2010-02-26) [2010-10-10]. <http://www.stats.gov.cn>

PRESENT STATUS AND MARKET ANALYSIS OF ISONONANOL

Zhang Chuanzhao

(Zhenhai Refining & Chemical Company, SINOPEC, Ningbo, Zhejiang, 315200)

Abstract This paper described the production processes of isononanol at home and abroad, and analyzed the market prospect of the product. At present, the output of isononanol is low and the demand is rapidly growing in China mainland. This paper advised domestic enterprises to seize the opportunity and develop isononanol to meet the market demand and substitute imported product.

Key words isononanol, production process, consumption, demand

本刊祝广大作者、读者新年快乐!