

论聚四氢呋喃生产工艺及市场预测

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

摘要: 随着当前我国经济社会的快速进步和发展, 聚四氢呋喃 (PTMEG) 的研究和应用也越来越广泛, 此类材料主要可以被用作有机化工以及精细制造等工程中的原材料, 在我们的现代化工业中也是一个非常重要的领域。目前, 聚四氢呋喃已经在国内发展了许多年, 并且其生产方式、工艺水平和技术的发展等方面都有了很大的改进和提高, 但与目前的国际水平相比仍然还是存在着较大的差距。本文从聚四氢呋喃 (PTMEG) 的概念出发, 了解了聚四氢呋喃的生产方法, 分析了聚四氢呋喃 (PTMEG) 技术的发展方向。

关键词: 聚四氢呋喃; 生产工艺; 市场; 研究

在近几年科学技术迅猛发展的过程中, 聚四氢呋喃 (PTMEG) 已经能够逐渐将自身工业原料的优势展现出来, 在世界范围内, 对于聚四氢呋喃 (PTMEG) 的生产方法与技术被知道的国家牢牢掌握并进行了保密, 我国若要想更好地掌握这种工业原料的主要生产技术和工艺方法, 就必须要对现在已有的各个地区和非保密性的技术展开深入的研究, 从而提高它们的生产效率, 缩减我国和世界上其他地区聚四氢呋喃 (PTMEG) 在工业领域的生产质量的水平差距。

1 聚四氢呋喃的相关概述

聚四氢呋喃 (PTMEG), 分子结构: $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$, 又称聚四亚甲基醚二醇 (简称 PTMEG)、聚四甲撑醚二醇, 也称四氢呋喃均聚醚。因其分子结构中无侧链, 聚合结构排列紧密, 分子密度较其他聚醚高而引人注目, 是合成热塑性和浇注型聚氨酯、聚氨酯弹性纤维、酯醚共聚弹性体等的主要原料。在石油化工、机械、军工、造船、汽车和合成革等工业具有广泛的应用。聚四氢呋喃 (PTMEG) 常温下为白色蜡状固体, 在 40°C 左右融解为无色透明黏稠液体, 易溶于醇、酯、酮、芳烃和氯化烃, 不溶于脂肪烃和水。当分子量增加时, 溶解度会下降。它是由四氢呋喃 (THF) 经阳离子引发开环再聚合而制得的一类具有不同分子质量的直链聚醚二元醇它可以用来生产聚氨酯弹性体、聚氨酯纤维及酯醚共聚弹性体, 其链体主要由醚链和碳键两部分构成, 通过单体四氢呋喃 (THF) 在催化剂作用下开环聚合经醇解得到。根据分子量不同, 聚四氢呋喃 (PTMEG) 可划分为一系列不同牌号的产品, 如: P1000, P1400, P1800, P2000, P3000 等产品。因其较强的吸水性, 工业生产时通常会利用干氮作为密封介质对密闭的容器来进行氮封, 其吸水取决于分子量的大小, 最高时可吸收 2% 的水分。用聚四氢呋喃 (PTMEG) 制成的氨纶纤维有良好的柔韧性和回弹性, 在伸长率为 300% 时瞬间回弹率达 99.8%, 单丝可伸长 500% 而不断裂, 号称人类第二皮肤, 广泛应用于纺织服装领域。此外, 它还具有优异的水解稳定性、透气性、耐磨性及低温力学性能, 在

纺织、管材、化工、合成革、医疗器械、汽车、造船、建筑及军工等领域具有独特的应用前景。

2 聚四氢呋喃的生产工艺

在对这种有机聚合型四氢呋喃产品进行原料加工和精制生产的整个工艺过程中, 四氢呋喃 (THF) 是其主要生产原料, 四氢呋喃 (THF) 是五元环单体, 性能相对稳定, 只有用高酸度的催化剂通过阳离子聚合才能使其开环聚合。通常四氢呋喃 (THF) 的聚合需要在调聚体 (相对分子量调节剂) 存在下进行。在进行加工和精制生产的整个过程中我们通常需要精制的四氢呋喃 (THF) 原料作为主要原料, 然后再通过一些催化剂来辅助完成原料聚合、醇解、中和、干燥、过滤或压滤、窄化等多个工序, 最终得到精制的符合指标要求的聚四氢呋喃 (PTMEG)。以下我们就具体的工艺对流程做一个说明。

2.1 氟磺酸工艺

氟磺酸工艺采用氟磺酸为催化剂, 它的基本生产流程为: 四氢呋喃 (THF) 单体在氟磺酸的水合作用下首先进行聚合、水解后并密闭在开封端, 然后用电闪蒸馏法脱除所有四氢呋喃, 再经高温水洗, 溶剂中的甲苯进行萃取后生成二甲基聚合物四氢呋喃, 经有机中和工艺脱酸、脱水、过滤, 脱除所有有机溶剂中的甲苯 (其中甲苯最后进入废物回收处理系统) 后即可得到该工艺产品的主要聚合物四氢呋喃。此工艺在制备过程中使用的原材料及生成的小分子副产物具有强烈的腐蚀性, 对设备材质要求较高且存在催化剂无法回收、废水处理困难的问题, 容易造成环境污染, 目前已逐步被淘汰。

2.2 醋酐酯化-醇解工艺

四氢呋喃 (THF) 和醋酐首先进入聚合反应釜, 经过两次聚合反应之后再分别进入一个四氢呋喃 (THF) 的蒸汽提塔以从其中进行脱除一个四氢呋喃 (THF) 和加入四氢呋喃 (THF) 再次进行返回以得到一个聚合反应体系。含有噻喃聚合物的主要原料由惰性气体通过氧化水或液氨后浸泡于水或乙醇中并加热进入快速醇解酯化反应塔 (气体催化剂多数为酸或碱性气体催化剂)

与水和乙醇反应进行快速醇解酯化反应,然后在高度酸碱环境中快速脱酸,甲醇和乙醇快速蒸汽化,深度高温真空下将低聚物的水蒸气快速汽化以及快速脱除其他高温低聚物,最终可以获得目前产品中的聚四氢呋喃 (PTMEG)。

2.3 高氯酸-酸酐工艺

该工艺以高氯酸作为催化剂,醋酸酐作为封端剂在 25℃ 以下进行聚合,然后加入氢氧化钠溶液终止反应,经蒸馏脱除未反应的四氢呋喃 (THF) 及水,水洗聚合物出去盐分,蒸馏脱水得到聚四亚甲基醚二乙酯,然后进行与甲醇进行醇解反应,然后中和、蒸发分离过量的甲醇和生成的乙酸甲酯,得到粗 PTMEG,再次脱水得到纯的聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG)。此工艺优点是转化率高,副产物容易脱除,但是,由于使用高氯酸作为催化剂,因此对设备材质要求较高,同时副产物较多,多次水洗蒸馏,分离步骤较多,生产过程繁琐。

2.4 杂多酸工艺

杂多酸具有很高的催化活性,并且化学稳定性好,易溶于大多数有机溶剂。日本旭化成公司首先采用杂多酸工艺生产聚四氢呋喃,他采用的杂多酸是磷钨酸,含 5% 杂多酸的四氢呋喃 (THF) 在常压下 60℃ 下进行聚合反应,反应 4h,反应结束后溶液分层,上层为聚四氢呋喃 (PTMEG)、四氢呋喃单体 (THF) 及少量溶解的催化剂。下层为聚合物、四氢呋喃单体 (THF)、催化剂的粘稠物。通过闪蒸及萃取提取上下层未反应的四氢呋喃单体 (THF),再通过蒸发和氧化铝脱出溶剂和催化剂,最后经高真空蒸馏脱出参与溶剂,得到聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG)。此工艺与氟磺酸法相比,无水洗步骤,工艺简化,但是由于杂多酸比表面积小,活性中心少,使得聚合反应单程转化率偏低。

2.5 黏土工艺

单体 THF 在酸性黏土催化剂的作用下与醋酸酐在固定床聚合反应器中进行聚合,醋酸酐作为分子量调节剂与 THF 开环生成聚四亚甲基醚二乙酯 (PTMEA),经过滤系统除去固体催化剂粉末,然后经闪蒸除去未反应的四氢呋喃单体 (THF) 及未反应的醋酸酐及与原料中水等摩尔的醋酸,然后在真空下除去低分子量的聚合物,得到纯的聚四亚甲基醚二乙酯 (PTMEA)。然后与甲醇在催化剂甲醇钠的作用下进行酯交换反应,聚四亚甲基醚二乙酯 (PTMEA) 两端的酯基被甲醇的羟基取代,生成粗聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG),然后经磷酸中和反应终止,得到含有磷酸二氢钠及磷酸氢二钠的粗聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG),再经过滤除去易结晶的钠盐、经闪蒸除去醇解反应中过量的甲醇及生成的乙酸甲酯,然后在高真空下经薄膜蒸发器进行分子量切割,除去小分子量的聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 得到所需分子量

的聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG)。闪蒸出来的甲醇及乙酸甲酯经精馏进行分离,分离出来的甲醇返回系统作为醇解反应的原料进行使用。常见的黏土包括高岭土、蒙脱土等。此工艺反应温度 30~50℃,转化率 40~60%。

3 聚四氢呋喃市场预测

据粗略统计 2020 年国内聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 的消耗量在 76 万 t 左右,其中进口聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 分别是来自日本、韩国、美国及我国台湾省等。国际上目前 50% 的国内聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 用于弹性体纤维、共聚醚等方面,40% 用于合成橡胶弹性体材料,10% 用于其他方面,我国主要用于氨纶生产。目前产品行业伴随着新建装置的投入聚四氢呋喃产品的数量进一步增加,市场上呈现出了供大于求的局面,并且国外市场也已经成熟,所以我国对聚四氢呋喃的出口仍然面临着巨大的压力,必须以低于国内市场水平的价格与国内竞争。但以聚四氢呋喃为主要的原料的氨纶行业今年正在进入平稳增长期且存在较少的增量,鉴于目前中国聚四氢呋喃多余产能市场存在供过于求的局面,我们必须开拓新的应用范围,走扩展内需道路。特别是目前我国广泛使用于非氨纶领域的聚四氢呋喃消耗仅仅占全国总消耗量的 10.3%,而美国广泛使用于非氨纶领域的聚四氢呋喃消耗量已经达到 40.4%。所以建议目前的我国聚四氢呋喃生产厂家们不应该将其产品的定位全部都放在氨纶领域,除了聚四氢呋喃-2000 外还需要大力研究非氨纶领域的创新性产品,同时研发高分子量及低分子量产品的用途。

4 结束语

近几年来,我国对于聚四氢呋喃生产方法、工艺技术等方面的研究已经取得了较大的进步,但是我国目前所掌握的技术与取得的成果和发达国家对比起来,在质量与技术方面还是存在着较大的差距,因此,我们仍需加强对于聚四氢呋喃的研究,以提升聚四氢呋喃的品质,取得更大的市场份额,以使中国聚四氢呋喃工业稳步健康的发展。

参考文献:

- [1] 王桂莲. 聚四氢呋喃的生产方法及国内外技术发展 [J]. 内蒙古石油化工, 2013, 39(03): 120-121.
- [2] 李相元. 聚四氢呋喃的生产方法与技术发展的研究 [J]. 化工管理, 2018, (07): 184-185.
- [3] 时骋, 霍磊. 高低压真空系统在聚四氢呋喃生产中的工艺技术及布置实例 [J]. 化肥设计, 2018, 56(05): 32-36.
- [4] 郭辉. 聚四氢呋喃生产过程中分子量控制的影响因素 [J]. 云南化工, 2019, 46(08): 154-155.
- [5] 李健达, 李志音, 程亮, 张亮亮, 张洪波. 聚四氢呋喃生产工艺中醇解反应的研究 [J]. 化学工程, 2019, 47(02): 75-78.