

1,6-己二醇生产用途与国内外市场前景分析

王永强（河南神马尼龙化工有限责任公司，河南 平顶山 467013）

摘要：综述了1,6-己二醇作为一种重要环保型化工原料的用途，目前国内外的生产方法、应用前景及发展潜力。

关键词：1,6-己二醇；用途；生产方法；应用前景

1 1,6-己二醇的定义

1,6-己二醇，英文名称为1,6-hexanediol(HDO)，分子式为： $C_6H_{14}O_2$ ，相对分子量为：118.17，熔点为：42℃，沸点为：250℃，外观为白色固体，易溶于水、甲醇、丁醇、醋酸丁酯、微溶于乙醚等，是一种重要的对环境无污染的环保型化工原料，是多种有机合成的重要原料之一，具有较高的活性，与有机酸、异氰酸盐、酸酐的反应可形成不同类型的衍生物。其主要功能如下：①改性合成可生物降解和低熔点等不饱和聚酯，用于食品外包装、高档合成纤维、电工绝缘材料等；②改性合成线性饱和树脂，具有高拉伸强度、高弹性及优异的耐溶性，特别适用于照相用片基；③改善聚氨酯弹性体的水解弱点及增强耐久性，用于生产合成皮革、弹性纤维、汽车组件类高档机械产品；④用于复配生产高档环保涂料、黏合剂；⑤合成单元碳脂增塑剂，与传统的低分子量增塑剂相比，具有更优良的耐提取性、耐水性和耐低温性。

2 1,6-己二醇的用途

1,6-己二醇是对环境无污染的环保型化工原料，因其具有独特的性能，无腐蚀性，被誉为当今“有机合成的新基石”，是国家明确提出要加快发展的化工产品，其性能独特，能以任意比例与有机化学品混合，无腐蚀性，并可衍生出一系列新型的精细化学品，主要用于改善产品的机械强度，提高产品的抗水解性、耐热、耐化学试剂等性能。应用于聚酯二元醇（热塑性聚氨酯弹性体TPU、浇注型聚氨酯弹性体CPU、微孔聚氨酯鞋底、PU革树脂、聚氨酯胶粘剂、聚氨酯油墨及色浆、织物涂层等的原料）、UV涂料、增塑剂、医药中间体等，潜在应用是聚酯改性，在聚酯合成工艺中，添加1,6-己二醇作为改性组分，将柔性基团和较低的玻璃化温度引入普通聚对苯二甲酸乙二醇酯（又俗称涤纶树脂PET）分子链中，使聚酯熔点整体下降，广泛应用于服装用非织造布或电工绝缘非织造布

等，也用于农药除虫菊酯、有机过氧化物、环状麝香、聚乙烯塑料交联剂和聚醚橡胶的生产等。

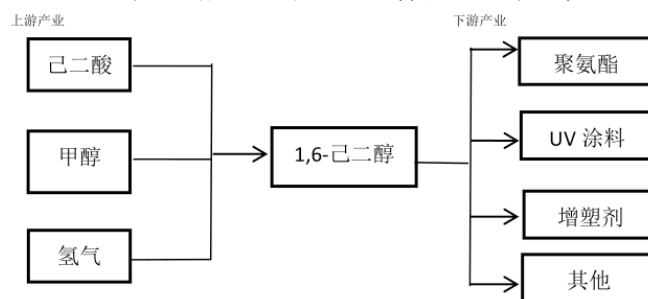


图1 1,6-己二醇产业链示意图

2.1 聚酯多元醇

聚氨酯由异氰酸酯（如二苯基甲烷二异氰酸酯：MDI；甲苯二异氰酸酯：TDI）与聚酯多元醇反应而成。其中，聚酯多元醇由多元醇和多元酸反应生成，多元酸可为己二酸、邻苯二甲酸等，多元醇可为1,4-丁二醇、乙二醇、1,6-己二醇等产品。聚酯多元醇合成的聚氨酯根据下游应用对象的不同，主要分为热塑性聚氨酯弹性体（TPU）、浇注型聚氨酯弹性体（CPU）、聚氨酯鞋底原液、聚氨酯（PU）浆料、胶黏剂（鞋胶）及油墨涂料。HDO性能独特，使用领域高端，HDO合成的聚酯多元醇可替代1,4-丁二醇、乙二醇合成的聚酯多元醇制备聚氨酯。

目前1,4-丁二醇、乙二醇用于聚酯多元醇领域，主要包括浆料、鞋底原液和热塑性聚氨酯弹性体（TPU）等。聚氨酯行业，特别是浆料及鞋底原液已经进入相对稳定的发展阶段，增幅变缓；未来该消费领域增幅主要在于TPU。TPU是由MDI、TDI和大分子多元醇、扩链剂共同反应聚合而成的高分子材料。TPU具有卓越的高张力、高拉力、强韧和耐老化的特性，是一种成熟的环保材料。TPU按应用主要分为鞋材、薄膜、胶粘剂、管材、电线、滚轮、塑胶改性等。

2.2 UV 涂料

UV涂料，中文全称紫外光固化涂料，具有防止

污染和节能效果。UV 涂料因体系不含或含极少量的溶剂,辐射固化后几乎 100% 固化,挥发性有机化合物 (VOC) 排量极低等特点,近年来在国内得到飞速发展。

1,6- 己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 是 UV 涂料常用活性单体之一,该单体低黏度、固化速度快,具有低挥发性、柔韧性、抗水解性、耐热性、耐化学试剂性等综合性能,广泛应用于光固化涂料、油墨、密封胶、注塑制品等领域。HDDA 是以 1,6- 己二醇、丙烯酸为原料,在催化剂作用下,通过酯化反应合成的双官能团特种丙烯酸酯。近年来,我国 UV 涂料行业发展迅猛,UV 涂料领域 1,6- 己二醇消费量增加迅速。随着人们环保意识的逐步提高,未来 UV 涂料需求量将持续增加。

2.3 增塑剂

增塑剂是目前塑料橡胶用量最大的助剂品种,增塑剂 90% 消费量用于 PVC 树脂。在增塑剂领域使用 1,6- 己二醇可改善一些产品的性能,如传统型聚酯增塑剂增塑效率低及耐低温性差,1,6- 己二醇基类聚酯增塑剂有良好的耐提取性和耐低温性;酸酯增塑剂耐水性及耐油性较低,苯甲酸 1,6- 己二醇聚酯可有效改善增塑剂的耐水性及耐油性。目前尽管 1,6- 己二醇在增塑剂领域的消费量较少,但它可有效改善传统增塑剂的一些缺点,未来此领域消费潜力非常大。

2.4 其他

1,6- 己二醇还可用于生产多种精细化工产品,在医药领域可用于合成降压药、稳定剂、吡啶类抑制剂药物等;在农药领域,用来合成农药中间体辛二腈等;在日用化工领域,由于具有一定的杀菌性,常用来合成洗涤剂、洗发水,以及餐具、禽舍的消毒液等;在试剂领域,可用来合成聚合物的格氏试剂。1,6- 己二醇可用来合成分散红染料,也可应用于制造化妆活性组分、润滑剂、明胶固化剂、肥料缓释剂、棉布防皱剂、香料、盘尼西林中间体、痉挛抑制药、肿瘤抑制药、麻醉剂、消毒剂、金属研磨液及打印机中的喷墨打印墨水等。随着这些潜在应用领域的不断成熟和拓展,该领域新技术的推广应用将促进 1,6- 己二醇消费需求的增长。

3 1,6- 己二醇的生产方法

①采用苯、乙炔、丙酮和氢氧化钾进行反应生成乙炔二醇钾盐,经过中和、分离得到乙炔二醇苯溶液,再经蒸馏、结晶、离心分离、脱苯后得到乙炔二醇溶液,再经加氢得到 1,6- 己二醇溶液,最

后结晶、过滤得到 1,6- 己二醇成品。此工艺路线复杂,生产成本低;②采用丙烯酸酯首先二聚,然后再加氢得到 1,6- 己二醇路线,该方法目前还处于采用釜式间歇加氢的探索阶段;③采用氢甲酰化的方法来制备 1,6- 己二醇,但该方法生产 1,6- 己二醇的选择性很低;④日本三菱化学公司曾提出羧酸不经过酯化直接加氢还原成醇的技术方案。日本宇部兴产公司和旭化成公司也分别做了混合酸或己二酸直接加氢的研究工作,该工艺理论上步骤简单,成本低廉,但关键在于开发合适的催化剂,目前为止,还没有性能较好的催化剂见诸报道,工艺也只是存在于理论中。该技术催化剂大多选用铂、铑、钯等贵金属,增加了催化剂的费用投资,采用铬来替代这些贵金属是一个不错的选择,但是金属铬毒性大,铬催化剂的生产过程、使用过程、后处理过程均不可避免地造成环境污染。此项技术开发工作目前在不断进展当中,没有工业化装置见于公开报道;⑤采用环氧丁二烯制备 1,6- 己二醇的工艺方法但其原料环氧丁二烯市场资源少,价格较高,该技术不具备工业化的条件;⑥采用环己烷为原料,经一定浓度的硝酸氧化生成混合二元酸,处理后的混合二元酸与甲醇发生酯化反应后得到混合二元酸二甲酯,再用精馏的方法分离混合二元酸二甲酯,分离后纯度较高的戊二酸二甲酯和己二酸二甲酯再分别加氢,得到目标产物;⑦采用己二酸二甲酯加氢法,以 1,6- 己二酸经过与甲醇酯化生成己二酸二甲酯 (DMA),然后再加氢制 1,6- 己二醇,最终通过精馏提纯得到纯 1,6- 己二醇产品,此工艺可有效地提高产品的纯度并降低副产品的生成,三废很少,原料易得,生产成本相对较低。

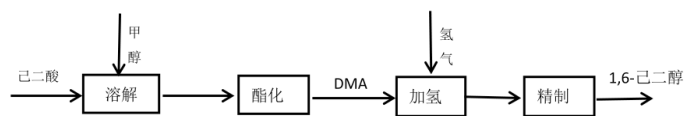


图2 己二酸二甲酯加氢法工艺流程图

4 1,6- 己二醇国内外现状

BASF 为全球最大的 1,6- 己二醇生产企业,总产能约 7 万 t/a,已建有两套装置,分别位于德国路德维希港和美国德克萨斯州。巴斯夫 1,6- 己二醇产品部分在市场公开销售,另有部分产品用于自身化学品生产;朗盛在德国装置的产能为 2.2 万 t/a,主要供应欧洲本土以及北美主要市场,随着下游需求的扩张,其已开始对现有装置进行扩产;日本宇部 1,6- 己二醇产能约 1.8 万 t/a,其 1,6- 己二醇产品部分在市场公开销售,另有部分用于自身生产下

游产品聚碳酸酯二元醇 (PCD)。

在市场消费方面,国外市场主要集中在欧洲、北美,以及亚洲的日本;其中,欧洲和北美地区因聚氨酯、UV 固化等行业大型企业相对集中,目前是 1,6- 己二醇最大的消费市场,2018 年 1,6- 己二醇国外市场消费量约 10 万 t。随着 1,6- 己二醇下游市场的进一步拓展,国外 1,6- 己二醇消费量年均增长率将维持在 10% 左右。

目前我国 1,6- 己二醇的市场占有率很小,产能及产量都不大,我国 1,6- 己二醇的应用市场有限,主要是与产品的价格过高有关 (HDO 产品的价格要高出乙二醇近 5 倍,高出 1,4- 丁二醇近 2 倍) 与其他二醇类材料相比,高昂的价格大大制约了该产品在国内中低档制品的应用,目前只是应用在部分高档产品中。随着新增 1,6- 己二醇产能的陆续释放,将拉低 1,6- 己二醇市场价格,必将进一步刺激下游领域的应用开发。同时,随着我国经济的迅速发展及环保要求的不断提高,尤其是国内产品的不断增加,预计未来几年 1,6- 己二醇将呈现高速发展之势,市场份额也将不断增大。

另外,人类环保意识的日益增强,相关法律法规日趋严厉,推广应用环境友好材料是必然的趋势。以 1,6- 己二醇为原料制得的聚氨酯、聚酯、涂料等材料环保性能优异,尤其是聚氨酯涂料等方面,国外在此方面的应用发展迅速,这也是 1,6- 己二醇在我国待开发的领域之一。

5 1,6- 己二醇生产及应用前景分析

1,6- 己二醇是正在崛起的精细化工新产品,是近些年国家明确提出要加快发展的化工产品,其性能独特,能以任何比例与有机化学品混合,无腐蚀性,并可衍生出一系列新型的精细化学品。我国“十四五”期间 1,6- 己二醇产品不仅需要满足高质量发展的市场要求,尤其在疫情冲击下,需改变营销策略,扩展渠道,改善技术,优化结构来提高 1,6- 己二醇及其有关材料的应用潜力,提升其市场潜力及商业价值。

5.1 生产工艺分析

第一,由于精细化工行业产品通常具有技术含量高,工艺难度大的特点,对于实际生产过程需要积累丰富的经验。第二,生产过程可能产生废水、废气和废渣等三废问题,需要处理达标后方可排放,而且国家在环保方面也提出了更高的要求,并加大了对环保的执法力度,需要增加相应环保设施的投入。第三,安全生产历来是化工行业的重点问

题,需增大对安全设备及设施的投入及监管。从长远来看,安全、环保要求的提高及安全、环保投入的加大,有利于精细化工行业提高风险防范意识,提升对社会的贡献,有利于行业的长期健康发展。

5.2 应用前景分析

1,6- 己二醇作为一种新兴的精细化工原料,那些与它有相似性能的精细化工产品成为 1,6- 己二醇的主要竞争品。这种竞争品会以各种形式影响行业中现有企业的市场战略。首先,现有企业产品售价以及获利潜力的提高,将由于存在着能被用户方便接受的竞争品而受到限制;第二,由于竞争品生产者的加入,使得现有企业必须提高产品质量、或者通过降低成本来降低售价、或者使其产品具有特色,否则其销量与利润增长的目标就有可能受挫;第三,源自竞争品生产者的竞争强度,受产品买主转换成本高低的影响。

总之,竞争品价格越低、质量越好、用户转换成本越低,其所能产生的竞争压力就强。目前受价格和人们消费水平的影响,1,6- 己二醇还只用于有限的高端领域,未来随着人们生活水平的提高和对高品质生活水平追求的提速,1,6- 己二醇在市场上的应用范围将不断扩大,竞争能力会不断增强。目前国内市场每年的需求量逐年增长,而且国内市场有限的产品有很大一部分被外国公司直接全部购买,出口需求缺口较大,而且未来将随着在建产能的增长有逐年递增趋势。可以预料 1,6- 己二醇的发展前景将会非常广阔。

6 结语

1,6- 己二醇的应用市场及应用领域很广,但同类性质竞争产品也很多,而且由于价格的原因,目前国内 1,6- 己二醇仍然主要应用于高端领域,很多中低端应用领域仍然需要拓展。这就使 1,6- 己二醇产品不得不进一步满足差异化的市场需求,丰富产品结构,从而来拉动产业规模及市场需求。

参考文献:

- [1] 鲁华,高伟.1,6- 己二醇的产业现状及应用 [J]. 精细与专用化学品,2013,21(7):9-11.
- [2] 伊帆,周春兵,魏浩.我国 1,6- 己二醇的产业现状与发展建议 [J]. 山西化工,2019,39(6):21-22.
- [3] 贾冬梅.1,6- 己二醇国内市场分析 [J]. 精细与专用化学品,2011(5):1-4.

作者简介:

王永强 (1985-),男,汉族,河南安阳人,本科,助理工程师,研究方向:化工。