

# 聚四氢呋喃生产工艺探析

李鹏哲 刘媛

陕西延长石油集团油田气化工科技公司

**摘要**聚四氢呋喃的制得给我们的生产生活带来了巨大的改变,由它制成的产品韧性好、耐磨、机械强度高、耐老化等特点,使得它可以运用在军工、轻工、化工、化纤、纺织、人造革等的泛领域。但传统工艺的落后,设备腐蚀及“三废”等污染问题也给环境带来了不小的伤害,“三废”污染及设备腐蚀的问题在新工艺中得到解决同时还提高了产品的质量,也解决了,生产成本也大大降低了很多,国内对聚四氢呋喃的需求增长较快,应加快研究开发步伐,发展新的生产技术、工艺路线,调整企业产品结构提升企业技术装备水平,增加企业的经济效益。满足国内的市场需求,多方位的全面发展。

**关键词**聚四氢呋喃; 生产工艺; 探析

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6261.2021.09.1603

## 1 国内现状

由于国内经济结构以及先进工艺技术的双重制约,致使聚四氢呋喃研发起步较晚,直到20世纪90年代才将聚四氢呋喃的研发提上日程,最早由河南化学研究所率先展开研究,而后大连理工大学、南开大学、中科院长春应用化学研究所等高校及研究所势如破竹开展研究工作,并取得了较好的成绩。

河南化学研究所率先建成450吨/年的工业化试验装置,并在聚四氢呋喃所用到的杂多酸催化剂方面取得了突破性的进展。随后,高校中的大连理工大学化工学院与烟台氨纶进行校企合作,采用旭化成公司的杂多酸生产工艺,产出分子量分布窄的聚四氢呋喃,同时工业“三废”基本达到零排放。该装置最大的优点就是在萃取分离所用溶剂选择、杂多酸催化剂与水的分离方面均实现了技术创新,并在聚四氢呋喃的生产工艺上形成了校企装置的自主知识产权,可与同类装置技术相媲美,由于其对溶剂选择比较苛刻,工业化装置尚未形成。

21世纪初,国内随着市场经济的不断调控与自我完善,市场对于聚四氢呋喃的需求量逐年增多,当时聚四氢呋喃工业装置还未建成,主要依赖于进口。此时,国际上的聚四氢呋喃生产厂家着眼于改革开放带来的机遇,不断的将生产中心向国内转移,各省市也将其列入重点招商引资项目。

直到2002年,济南圣泉集团公司采用俄罗斯国家应用化学科研聚四氢呋喃生产技术,建成国内首套1500吨/年生产装置,标志着我国聚四氢呋喃工业化装置的开始,但由于各方面的原因,该装置停产。

在2004年,山西三维引进韩国K-PTG的聚四氢呋喃生产工艺,建成当时国内最大的1.5万吨/年生产装置,2009年又陆续建成3万吨/年PTMEG装置并已投产,同年采用意大利Conser工艺建成第三套1500吨/年PTMEG中试装置并顺利投产,为建成工业化的装置提供了技术数据。

2012年底,阳煤集团新疆国泰新华矿业股份有限公司引进山西三维意大利Conser工艺包,将建成6万吨/年PTMEG生产装置,届时该公司将成为世界首套工业化装置,最终形成自主知识产权的聚四氢呋喃生产装置,从而为国内填补此项技术的空白。同年,四川泸天化股份有限公司控股子公司四川天华富邦化工有限责任公司投资23.99亿元,建设4.6万吨/年聚四氢呋喃生产装置,2019年延长石油引进全国首套日本三菱工艺。

## 2 聚四氢呋喃生产工艺

1.1全氟磺酸工艺。全氟磺酸工艺主要应用的是英威达公司的生产工艺,首先通过聚合工序将精制THF(四氢呋喃)与ACAN(醋酸酐)、HAC(醋酸)在聚合反应器中反应生成PTMEA(聚四亚甲基二酯),并通过THF分离器和HAC汽提塔除去其中的THF、HAC及ACAN,得到精制的PTMEA;然后通过醇解工序,在催化剂甲醇钠作用下,通过反应精馏塔将乙酯封端的PTMEA与甲醇反应生成羟基封端的PTMEG,并通过甲醇闪蒸

罐和甲醇汽提塔将甲醇分离回收,通过共沸精馏塔将反应精馏塔塔顶产出的副产物乙酸甲酯分离除去;接下来通过中和及催化剂工序将来自醇解工序的含NaOMe(甲醇钠)的物料与20%硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)在MgSO<sub>4</sub>中和罐中进行中和反应,反应后的物料经一级干燥器、二级干燥器干燥得到含固体颗粒的物料,在高温压滤机中过滤除去其中的固体颗粒,得到纯的PTMEG;最后通过窄化工序去除PTMEG产品中的轻组分和低分子量PTMEG。窄化蒸馏工序分为脱气和短程蒸馏两个部分,其中脱气的作用是去除PTMEG中的轻组分,短程蒸馏的任务是去除低分子量PTMEG,使最终的PTMEG产品分子量分布变窄,窄化后的PTMEG在线添加BHT和硫酸后送往成品罐区PTMEG储罐作为产品出售。

1.2浆床工艺。日本三菱化学(MCC)的聚四氢呋喃(PTMEG)专利工艺技术,以1,4-丁二醇(BDO)、醋酐、甲醇及氢气为原料,在酸性催化剂的作用下,发生环化反应、聚合反应和醇解反应,聚合通过控制反应温度和进料配比,醇解反应通过控制甲醇配比,得到聚四氢呋喃,分离单元通过控制真空系统,经过蒸发器分离,可以得到四种分子量的聚四氢呋喃产品和中间产品四氢呋喃,并副产废油、低聚物(低分子量的聚四氢呋喃)等。其中副产的低聚物在催化剂脱离树脂的作用下可以分解生成四氢呋喃,精馏后返回聚合单元作为原料使用提高利用率。分别代表平均分子量为2000、1800、1000及650的产品。

1.3黏土工艺。把高岭土、蒙脱石、水母石、皂石等这类有着层状铝硅酸盐结构的矿物质称之为黏土。四氢呋喃的开环聚合是经过酸化处理后所催化出来的,这种黏土工艺被韩国PTG公司和德国BASF公司所采用。催化原料通常是用高岭土来催化制造的,硅酸铝要制成不同的形状就要将高岭土经过高温灼烧、活化酸化得到。四氢呋喃在聚合过程中的封端剂是醋酸酐、温度为30~55℃的常压下用固定反应器反应生成了二酯。二酯在存在着镍或铜-铬催化剂的条件下进行加氢,酯交换反应也在有着甲醇钠的情况下和甲醇进行反应,得到了最终的产品。该工艺的优点是催化剂是可以重复利用的,过程避水。

### 结束语

聚四氢呋喃是重要的化工原料,对各个行业的发展起着重要的作用。因此,其产品密度较高,与其他产品相比其高密度的特性也引起了人们的高度关注。常用的分子量为1000~2000,在军工、轻工、化工、化纤、纺织、人造革等方面都有广泛的应用领域。近年来又发现它制成的嵌段聚氨酯具有良好的凝血性,可用作医用高分子材料。

### 参考文献

- [1]康小兵.聚四氢呋喃生产工艺探析[J].黑龙江科技信息,2015,(18):45.
- [2]程亮,李健达,马骏,苏军平,卫世锋,刘旭.聚四氢呋喃的生产工艺及发展建议[J].广州化工,2018,(19):114-115+138.