

水合肼工艺技术及市场应用分析

(新疆天业(集团)有限公司,新疆石河子市,832000) 王峰 淡玄玄

摘要 水合肼作为实现“氯碱平衡”的耗氯产品,成为氯碱化工行业配套产品,以提升企业的核心竞争力。水合肼是一种重要的化学中间体和化工原料,在医药、农药、化学合成以及军工等领域广泛应用。本文通过水合肼产品介绍,生产工艺技术及过程污染处理探讨、下游工业应用与新产品研究、市场现状及应用前景等方面进行分析,水合肼合成原料上游产业和下游应用产业可实现多产业耦合发展,并为水合肼工业化生产及下游产业链延伸提出建议。

关键词 水合肼;工业应用;市场现状

中图分类号:TQ217 文献标识码:B

文章编号:1008-0899(2024)04-0048-03

由2024版我国聚氯乙烯深度研究报告可知,我国“碱氯平衡”是氯碱行业重点关注的问题,未来,氯碱企业应深度开发高附加值耗碱、耗氯产品。水合肼作为一个耗氯产品,成为较多氯碱企业配套产品。从而实现“氯碱平衡”,提升自身的竞争力。

目前,国内生产水合肼的工业技术主要包括拉西法、过氧化氢法、酮连氮法和尿素法,其上游原料主要包括酮、次氯酸钠、氯气、氢氧化钠和氨等,因水合肼具有较强极性、吸湿性和还原性等特性,其在化学中间体和化工原料具有重要的地位,此外在医药、农药、化学合成以及军工等领域广泛应用。水合肼可作为一种文章主要介绍水合肼的生产工艺技术、工业应用与下游产品研究,市场现状及前景,并提出发展建议。

1 水合肼介绍

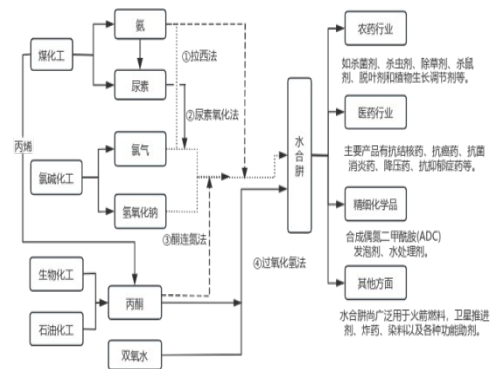
水合肼(外文名 Hydrazine hydrat)又称名水合联氨,分子量 50.06,化学式 $N_2H_4 \cdot H_2O$,外观呈无色透明,具有特殊氨臭味和强碱性、吸湿性、还原性、抗氧化性和腐蚀性等特性。根据不同浓度产品类型,工业水合肼细分为,水合肼 100%、水合肼 80%、水合肼 55%、水合肼 24% 和其他,工业上一般应用含

作者简介:王峰(1991~),男,汉族,河南内乡人,助理工程师,研究方向:化工项目规划和管理。

项目:2023年兵团“揭榜挂帅”项目(2023AA006)

量为40~80%的水合肼水溶液。

从生产水合肼的原料出发,水合肼产品耦合煤化工、氯碱化工、生物化工和石油化工,其中煤化工中产品尿素和液氨、石油化工产品丙烯合成丙酮,生物化工产品丙酮,氯碱化工产品氢氧化钠、液氨等为合成水合肼主要原料。从下游应用出发,水合肼可用于医药行业、农药行业、军工行业等,其关系如图1所示。



2 生产工艺技术

水合肼工业生产方法主要有4种,分别包括拉西法、尿素法、酮连氮法和过氧化氢法^[1]。

2.1 拉西法

1906年,该工艺技术最先用于工业化生产,采用8%氢氧化钠和氯气为原料,先合成次氯酸钠后通过与氨气和水反应,其在次氯酸钠和氨水质量比约为20:1及反应温度170℃下可合成水合肼,该方法采用的原料成本费用低,但其设备投资和能耗较高。

2.2 尿素氧化法

尿素氧化法通过优化原料,采用尿素替代氨,该方法具有投资低,设备简单等优点,适用于小规模生产(<1000t/a)水合肼生产装置,且该技术已实现了连续化生产,但由于其规模较小,大规模生产企业逐渐不采用该技术,国外已淘汰该技术,我国部分企业仍采用该技术。

2.3 酮连氮法

酮连氮法新技术最高兴起于国外七十年代,该方法以氨和丙酮为主要原料先合成甲酮连氮,后通过加压等过程制备水合肼,该方法具有收率高(95%左右)和能耗低等优点,但其生产的有机副产物,给后续处理造成一定困难。

2.4 过氧化氢法

该方法由法国的一家化学公司经多年完成开发,并简称5000吨/年(100%)水合肼。该方法采用氨和浓双氧水为主要原料,先合成甲甲乙酮连氮,后续通过加压合成水合肼。该方法具有无副产物产生,产品易分离提纯,但其缺点是原料损耗较高。通过合成水合肼工艺技术采用的原料及合成方法分析比较可知,尿素法已逐渐被国内外淘汰,而拉西法是尿素法的前身,也逐渐被淘汰,甲酮连氮法虽存在一定的副产物,处理处产物造成成本增加,但其工艺技术原料较易得且来源广,生产过程产品的收率高、能耗低,是目前国内水合肼生产企业的主流工艺技术选择。过氧化氢法制备水合肼过程虽无副产物产生且工艺流程简单,具有较好的环保性,但目前国内未见该技术的实际工业化应用。

2.5 生产过程污染处理

水合肼生产过程中,产生的废水中污染物处理是水合肼生产企业需解决的关键难题。陈尚思采用次氯酸钠氧化法、芬顿法、臭氧氧化法、树脂吸附法和高温煅烧法研究去除酮连氮法水合肼副产盐水蒸发母液中的有机物,研究结果表明,该5种方法各有优缺点,针对于企业采用的而不同的生产工艺技术,其处理方法选择不同,同时需结合投资成本、流程长短、操作难易等方面综合选择^[2]。

3 应用与新领域研究

3.1 应用领域

农药和医药作为水合肼的主要应用市场,其合成的农药已有40余种实现工业化应用,主要包括杀虫剂、脱叶剂、杀菌剂、除草剂以及调节剂等。其合

成的药品在医药方面用量不断增加,主要用于抗癌、高血压、结核病和抑郁症等方面。

刘洋等人研究采用苯乙酮一锅法合成吡唑类化合物,通过苯乙酮及其衍生物等与水合肼反应合成吡唑类化合物过程影响因素的分析,结果表明,在一定的反应温度、反应时间和物料比例条件下,得到最优工艺条件并合成四种吡唑类产物^[3]。

水合肼在塑料和橡胶行业不断发展的同时,水合肼的消费量不断增加,尤其是用于合成ADC发泡剂。发泡剂具有发气量大、无毒、无污染,可适用于常压和加压发泡,ADC发泡剂是目前应用范围最广泛的一种发泡剂。

罗源军等研究水合肼消除丙烯酸异辛酯改性PVC中残留单体,通过水合肼用量的探索,研究表明,加入适量的水合肼,可有效提高丙烯酸异辛酯转化率,降低其残留单体浓度,改性PVC后可提高PVC的加工性能,降低PVC树脂的刺激性味道^[4]。

3.2 新领域研究

水合肼中氢含量较高(8.0wt%),成为了一种良好的储氢材料,近几年成为众多科研工作者的研究热点,研究不同活性组分及制备方法制备的催化剂用于水合肼制氢,验证其催化活性和使用的稳定性,也成为水合肼开拓的另一新应用领域。

吴慧等研究NiPt/CeO₂催化剂的制备以及制备的最优催化剂催化水合肼制氢,通过催化剂表征的催化性能结果的分析表明,制备该催化剂制备方法简单且催化剂性能优异,该催化剂催化水合肼分解制氢具有较高的活性和良好的循环稳定性,可作为一种制氢的原料^[5]。

4 市场现状及分析

4.1 供需现状

据公开资料可知,近年来,全球水合肼的发展迅速,产能从最初的2万吨/年,已发展至约45万吨/年,我国水合肼产能占全球产能约67%。

国外主要生产厂家有美国奥林公司、德国拜耳公司、日本大塚化学株式会社、法国阿托公司、日本三菱瓦斯化学公司,其中除法国阿托公司和日本三菱瓦斯化学公司采用双氧水法外,其他公司均采用酮连氮法。

我国水合肼生产企业较集中,主要有潍坊亚星

化学股份有限公司、新疆新仁谦实集团有限公司、陕西北元化工集团股份有限公司、宜宾天原集团股份有限公司、江西世龙实业股份有限公司、宁夏日盛精化工集团有限公司、长治市霍家工业有限公司、内蒙寒锦化学工业有限公司、江西南恒达化工有限公司、唐山晨虹化工有限公司、新疆康义化学股份有限公司等10余家。其中除宁夏日盛精化工集团有限公司和江西南恒达化工有限公司两家企业采用尿素法工艺技术合成水合肼外,其他9家企业均采用酮连氮法工艺技术合成水合肼。水合肼生产厂家产能调研分析可知,采用尿素法合成水合肼生产企业中宁夏日盛精化工集团有限公司产能为12万吨/年,位居国内第一,采用酮连氮法合成水合肼生产企业中新疆新仁谦实集团有限公司产能最大,约为4.2万吨/年,其次为宜宾天原集团股份有限公司和内蒙寒锦化学工业有限公司均为3万吨/年,最小产能为唐山晨虹化工有限公司0.6万吨/年。

目前国内最大的水合肼生产企业为宁夏日盛高新产业股份有限公司,占比国内水合肼总产能约40%。此外,据宁夏新闻网报道可知,该公司以生产水合肼和发泡剂为主,除12万吨/年水合肼外,还包括水合肼下游产品ADC发泡剂20万吨/年。

由长治市霍家工业有限公司报道可知,该公司已筹建二期水合肼,预计完成项目投产后产能合计6万吨/年,具有一定的市场占有率。

近年来,随着ADC发泡应用于工程塑料、医药和农药工业、军工燃料领域和设备除氧剂等领域的需求的不断增长,带动水合肼消费大幅增长,从而提高了生产能力和产量,其中下游应用领域ADC发泡剂成为水合肼最大的消费领域,其消费量占生产总量约为40%,因此部分水合肼生产企业配套ADC发泡剂,形成产业集群。

4.2 进出口现状分析

随着生产技术的逐渐提升,我国水合肼市场供应量不断增加,并且在满足国内需求的情况下,本土企业还积极拓展海外市场,使得国内水合肼对外出口规模不断增加。根据中国海关总署发布的相关数据显示,2020年和2021年应客观因素

影响,导致水合肼出口量大幅降低,2022年出现好转,出口量已达2019年水平,2022年中国水合肼出口量为10403.3吨,同比去年增加6631.56吨,增幅175.82%。2023年上半年水合肼出口量可观,1~5月份累计出口量达3358.9吨,同比去年同期增幅70.21%。

由海关总署数据来源可知,2022年我国水合肼主要出口量排名依次为印度、德国、俄罗斯联邦、阿联酋、伊拉克、泰国、吉布提、印度尼西亚、以色列等国家,占比前三国家为印度、德国和俄罗斯联邦,其占比分别为73.78%、8.88%、4.93%。

5 结语

水合肼作为一种重要的化学中间体和化工原料,具有广阔的应用领域。随着技术的不断创新及设备优化,国外淘汰拉西法和尿素法生产水合肼工艺技术,国内通过优化尿素法生产水合肼技术,结合上游配套氯碱工业项目,下游配套ADC发泡剂项目,通过多产业联合发展,提高尿素法经济性,降低水合肼生产成本和改善环境污染。目前酮连氮法成为水合肼主流工艺技术,耦合氯碱工业、石油工业和下游塑料行业,保证原料供给充足、价格可控,确保水合肼的上下游能协同发展,实现多产业可持续发展。下一步可持续关注双氧水法合成水合肼工艺技术的研发进展,早日实现水合肼的新工艺技术产业化,为水合肼企业可持续发展献策。

参考文献

- [1]崔小明.水合肼的生产、应用及市场前景[J].中国氯碱,2007,11:13-16.
- [2]陈尚思.酮连氮法水合肼副产盐水蒸发母液处理研究[J].中国氯碱,2023,11:53-57.
- [3]刘洋,张佳晋,聂进利,等.苯乙酮一锅法合成吡啶类化合物[J].广东化工,2024,51(1):10-12.
- [4]罗源军,梁梓灏,王万萍,等.水合肼消除丙烯酸异辛酯改性PVC中残留单体的研究[J].聚氯乙烯,51(6):12-15,29.
- [5]吴慧,郑君宁,李蓉,等.NiPt/CeO₂催化剂的制备及其催化水合肼分解制氢性能研究[J/OL].中国稀土学报,2023.