

水合肼的生产工艺现状及未来趋势

王卫兵 杨雁南

(太原理工大学 太原 033324)

关键词 水合肼 生产工艺

摘要 对具有代表性的水合肼的两种生产工艺—尿素法、Bayer 法进行了介绍,并将它们的生产工艺进行技术经济比较。最后指出了水合肼生产的发展趋势,并分析了国内水合肼生产的落后现状,指出采用国外新工艺并结合国内资源是国内水合肼生产提高竞争力的必由之路。

《中国图书资料分类法》分类号 O621.56.3

0 引言

水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)又名水合联氨,是一种用途十分广泛的精细化工产品。水合肼由弗斯丘(Fischer)于 1875 年用有机衍生物将其鉴定出来。1987 年首先由 T. Curtius 分离出来。1907 年,拉希格(Rasching)发明了以氨和次氯酸钠制备水合肼的方法^[1,2]。德国在水合肼的生产方面处于领先地位,并于 20 世纪 40 年代首先实现生产工业化。在抗战期间,日本于 1939 年在大家(ohmiya)制药场开始投产,来满足军方需求,水合肼主要应用于水处理、制药、有机合成等领域,其脱水生成无水肼可用作火箭燃料和宇航飞行器的资控能源。自美国 Olin 化学公司于 50 年代在路易斯安纳州建成 2 040 t/a 水合肼生产装置后,肼的生产发展迅速。1981 年美、德、法、英和日等国的总产量,以 100% 水合肼计为 56.6 kt,其中美国为 25 kt。1982 年水合肼在美国农业方面的应用占 40%,发泡剂占 33%,锅炉水处理占 15%,火箭燃料占 5%。其余用于制药等^[3]。近年来,由于人们对水合肼的需求量直线上升,出现供不应求之态势。我国在水合肼的研究和生产方面起步较晚,产量很小,且大多数生产厂家技术落后、设备陈旧,生产方法落后,工艺流程复杂,单位产品成本昂贵。这很不符合我国现阶段能源短缺这一国情。因此寻求一种比较先进的生产工艺,以降低生产成本,具有重要意义。目前,国内化肥和氯碱生产都不景气,如能借鉴国外先进的生产工艺,不仅可以降低水肼生产成本,而且可为化肥和氯碱工业发展找出一条出路。

1 水合肼的性质及用途

1.1 水合肼的物化物质

水合肼是一种无色透明具有发烟的强碱性液体,并有独特的臭味。比重 1.032 (15℃)。熔点 -40℃,沸点 120.1℃,引火点 73℃,折光率 1.428 42。能与水、醇任意混合,

不溶于二氯甲烷和醚,是一种强还原剂,与氧化剂接触,会引起自燃自爆,有毒具有强腐蚀性、渗透性^[4]。

1.2 用途

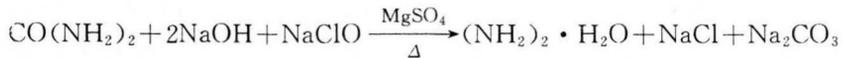
用作燃料,肼有较大的燃烧热,可与一系列氧化剂组成比冲和密度比冲较高的火箭推进剂,还可用于燃料电池,肼和肼衍生物可用来制备炸药^[5];在农药方面,用肼和肼衍生物能生产出多种农药,如植物生长调节剂,杀虫杀菌剂、落叶剂,除草剂等^[6]。在医药方面,以肼为原料合成的异烟肼的出现,为肺结核患者带来福音^[7]。水合肼还可用作高、中、低压锅炉除氧剂^[8]。肼可作多种塑料,橡胶的发泡剂,引发剂固化剂,聚合催化剂的制造。

2 水合肼的生产工艺现状

自从40年代以来,全球水合肼的产量和需求量逐年翻番。从1985年到1990年全球肼的生产和消费几乎翻了一番。1990年底肼的生产和消费量均接近10万t,生产工艺也逐年更新,水合肼的生产工艺主要有4种:氯氨法和尿素法^[9,10],Bayer法^[11]和Povk法。由于氯氨法和尿素法耗能大,成本高,在国外已被淘汰^[12,13]。而我国目前仍采用这两种方法。国外先进的Bryer工艺和Pcok工艺,由于具有投资少,耗能和成本低及无环境污染等优点,而备受生产厂家的青睐。以下简介具有代表性古老生产工艺—尿素法和代表新潮流的先进工艺—Baryer工艺。

2.1 现阶段国内水合肼主要生产工艺—尿素法

尿素法合成水合肼是目前国内工业生产普遍采用的方法。又分为间歇生产法和连续生产法两种。由于连续生产法比间歇法具有更多优点,故间歇生产法逐步被淘汰。尿素法是以尿素为原料,在硫酸镁催化剂参与下,尿素与次氯酸钠—奇性钠溶液反应生成水合肼。

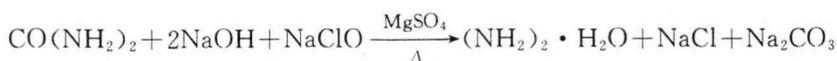


2.1.1 反应工艺条件

氯化反应分为低温和高温两步,前期反应温度不能太高,反应控制在低温下(20℃左右)进行。一是有利于尿素的氯化,二是防止NaClO的分解,后期反应尽快升温(控制在110~140℃)。随着反应温度的升高,产物的含肼率最高,但温度不能太高,否则会增加肼的汽化量。温度应控制恰当,混合均匀,在极短的时间内完成肼的生成反应,才可达理想状态,提高氧化的转化率。

水合肼的氧化反应采用连续套管式的应器(内套 $\varnothing 60 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$,外套 $\varnothing 108 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,尿素和次氯酸钠混合液走内套,蒸汽走外套,这样传热面积小,反应时温度受蒸汽压力的影响较大。当蒸汽压力(表压) $< 0.3 \text{ MPa}$ 时,就达不到反应所要求的温度。即便是蒸汽压力 $\geq 0.3 \text{ MPa}$ 时,满负荷生产仍需要两根反应器同时进行,可能满足温度的需求。针对上述生产中存在的问题,在原有的基础上对氧化反应进行了改造,在内套内增加一根 $\varnothing 32 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ 的蒸汽管。这样增大了传热面积,反应温度很容易达到工艺控制指标。

2.1.2 流量配比确定



根据反应方程式可推导出其理论配比:



在反应中, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NaOH}$ 必须适当过量, 否则, NaClO 过量, 它是一种强氧化剂, 就会引起强烈反应使尿素转化成为 N_2 、 NH_3 , 为了找到比较理想的配比, 我们在理论配比的基础上, 在次氯酸钠的配制中, 有效氯控制在 7.3%~7.6%, 游离碱控制 10.8%~11.2%^[14], 即 $\text{NaClO}:\text{NaOH}=1:1.135\sim 1:1.463 > 1:1.075$, 则次氯酸钠的配制中 NaOH 是过量的, 所以实验中着重分析尿素与次氯酸钠的最佳配比。将配制好的 30% 尿素溶液 ($d=1.08$) 和含有效氯 7.4% 的次氯酸钠 ($d=1.27$) 溶液分别经过两个转子流量计控制体积流量, 在氧化反应前的混合反应器中混合, 再进入氧化反应器反应, 固定次氯酸钠流量, 不断改变尿素的流量, 取样分析一次粗胂液中含量, 然后计算尿素的转化率, 测试数据如表 1 所示。

表 1 流量配比比例测试

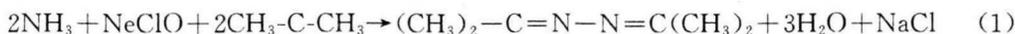
序 号	次氯酸钠流量(L/h)	尿素流量(L/h)	粗胂液含胂量(L/h)	尿素转化率(%)
1	1 200	340	40.06	66.10
2	1 200	330	41.06	70.51
3	1 200	320	40.69	70.41
4	1 200	310	40.20	72.52
5	1 200	300	39.94	72.25
6	1 200	290	37.93	72.18
7	1 200	270	36.10	70.70
8	1 200	200	35.06	69.00
9	1 200	200	33.18	69.00
10	1 200	250	32.20	68.35

由实测可知, 当尿素和次氯酸钠体积配比为 300:1 200 时比较有利于氧化反应, 换算成重量比为 1:1.22, 和理论配比 1:1.24 比较, 更加说明在生产中尿素必须适当过量, 才能提高尿素的转化率。

2.2 国外水合肼先进生产工艺—Bayer 法

德国的 Bayer 公司首先在水合肼的生产工艺上取得突破。它在拉西工艺的基础上引入丙酮, 用 NaClO 将 HN_3 氧化生成酮连氮, 酮连氮再通过独立的水解步骤生成水合肼, 还原出丙酮。酮连氮这一中间产物具有不被进一步氧化的特点, 使肼的收率获得突破性提高(以氯计总收率可达 98%)。

Bayer 工艺的化学过程分为两步, 第一步在丙酮的参与下, 氨被次氯酸钠氧化生成酮连氮:



反应后溶液除去 NaCl 等盐份后, 再进行生成肼, 还原出丙酮, 丙酮分出循环使用。



加到酮连氮反应器中混合, 在 30~40℃ 微压条件下发生(1)反应, 生成酮连氮稀合成液,

该合成液经氨回收塔分离回收过剩氨后,经加热进入酮连氮塔。从塔顶分离出酮连氮与水的共沸体(95℃),塔底物基本上是盐水,并含少量胍及相关有机物,须经处理排放。酮连氮共沸体加压送入水解塔,在约 10 atm 压力下发生水解(2)反应,生成水合胍和丙酮,丙酮从塔顶冷凝分离,返回连氮反应器,塔底获得 10% 水合胍溶液,该溶液再经水合胍塔浓缩成为 68% 的水合胍^[15]。

3 国内外两种具有代表性生产工艺比较

两种水合胍生产工艺的消耗定额和生产特点比较。

表 2 两种生产工艺比较

工 艺 方 法	消 耗 定 额(t/t)	生 产 特 点
尿 素	尿素 1.95;烧碱 6.53	流程和设备简单,投资小,适合于小规模生产,但其消耗成本高
	氯气 2.65;电 400 kWh/t	
	蒸汽 62.5;冷却水 250	
Bryer 法	氨 0.930;氯气 2.100;冷却水 1 700	收率高,投资较省,成本低,对环境造成污染 ^[16,17] 。
	丙酮 0.130;烧碱 2.370	
	电 2 000 kWh/t;中压蒸汽 40	

表 3 两种水合胍生产工艺技术经济对较

指 标	工 艺 方 法	
	尿素法	Bayer 法
收率(%)	70(以 Cl ₂)	98(Cl ₂ 计)
应液中胍的浓度(质量%)	3.5	7
单位能耗比电+蒸汽	3.19	1.83
单位产品成本	>1	1
装置投比	>1	1
副产物	NaCl Na ₂ CO ₃	NH ₄ Cl NaCl
环境污染	需处理排放	有机物污染处理排放

从表中可看出,建同一规模(5 000 t/a)的装置,Bayer 法投资比尿素法低得多,Bayer 法收率也远远高于尿素法,因此,Bayer 工艺优于尿素法^[18~20]。

4 水合胍生产工艺未来发展趋势

从国外先进生产工艺代替古老生产工艺过程中可以看出,新工艺总是朝着耗能少,成本低,对环境污染少的方向发展。总的趋势有以下几方面:

4.1 首先,新工艺要耗能少,设备简单。只有耗能少,设备简单,才能保证产品单位成本

4.2 其次,用连续生产代替间歇生产。水合胍生产过程如采用间歇生产,由于存在副反应,操作稍控制不当,反应就会激烈进行,易造成反应物爆喷事故。采用连续生产,使反应易于操作,易于控制,产量增加。

4.3 对环境污染要尽量减少。

4.4 水合肼的生产工艺将朝着生化方向发展。如何在常温常压下固定空气中 N_2 来合成肼是现代世界范围内科学研究的重点课题。这种方法是通过具有催化活性或生物活性的物质,使空气中的 N_2 直接还原制成肼。这类有催化活性或生物活性物质如二氮-钴络合物,金属钛和锆的有机化合物。虽然这种生产工艺还处在研究阶段,但其科学价值是巨大的。

5 我国水合肼生产发展方向

我国水合肼的生产起步较晚,且为小规模生产,大多采用被国外已淘汰的尿素法和氯氨法,这样水合肼单位生产成本比西方国家要高得多,且耗能大,对生态环境造成严重的污染。由古老的生产工艺生产出来的水合肼在国外市场上毫无竞争力。况且我国水合肼的年产量只有5 000 t左右,大多数工业所需要的水合肼完全依赖进口。因此在某种程度上制约了我国肼衍生物工业的发展。如能采用符合世界先进潮流Bayer法和PCVK法生产工艺,充分利用国内氯氨资源,不仅能增强我国水合肼在国际市场上的竞争力,而且能挽救一批即将破产的化肥厂。肼系发泡剂、肼基农药、染料在国内和国外市场潜力很大,在国内发展肼的生产,又具有得天独厚的自然资源,采用世界最先进生产工艺,实行大规模生产,无疑会给我国的化工发展注入活力。

参考文献

- 1 Ber. dtshg. chem. Ges. 1907, 40:4588
- 2 Ind. Eng. chem. 1953, 45:2608
- 3 Schmidt Ecartw. Hydrazine cindits dercevitives 1984, 114:6
- 4 化学工业部天津化工研究院. 化工产品手册—无机化工产品, 北京:化学工业出版社, 564
- 5 叶青萱, 肼法制肼黎明化工研究院. 1979. 1
- 6 郑小启, 浙江化工. 1983, (2):32~36
- 7 全国医药产品技术经济定额手册. 石油化工部产品分配组, 1975
- 8 UPS. 3. 728, 281; USP. 3. 758, 998; USP. 3. 845. 547.
- 9 Chemie—Ingeniecr—Teehink 1974. 46(9):391
- 10 英国专利 1. 153. 483 1969
- 11 Martin Grayson etc. Kcrk—Othmer Enycyclopedia of chemical Fechnology, 3rdedicion 12, NewYoR; Johm wilet Lsons, 1981, 899~105
- 12 同上
- 13 化学经济手册—水合肼(化工特种文献). 北京:化工部科学技术情报研究所 1997. 261
- 14 氯碱工业 1989, 8
- 15 周永红, 国外先进的水合肼生产工艺, 湖南化工 1995, (4):2~3
- 16 Ccemichel Proless Economics (化工特种文献)1987. 北京化工部科学技术情报研究所 1995. 1~5
- 17 化学经济手册—水合肼(化工特种文献). 北京:化工部科学技术情报研究所 1997. 261
- 18 Chemicerceol Process Ecoronics(化工特种文献)1986北京. 化工部科学技术情报研究所 1993. 1~4
- 19 Ccemichel Proless Economics (化工特种文献)1997. 北京化工部科学技术情报研究所 1995. 1~5
- 20 Chemical proless Economics(化工特种文献)1988北京化工部科学技术情报研究所 1995. 1~4

THE PRESENT PRODUCTION TECHNIQUES FOR HYDRAZINE HYDRATE AND ITS FUTURE TREND

Wang Weibing

(Taiyuan University of Technology Postgraduate of 97 Box:151 03324)

Yang Yannan

(Taiyuan University of Technology Institute of chem. Eng. for coal. 030024)

Key words Hydrazine hydrate Production process

Abstract pr—oduction techniques for hydrazine hydrate such as carbonyl. diamide method, and Bayer method are summarized and technically and economically compared. The future development trend for hy—drazine hydrate is predicted. The lagged production processes are analyzed at last, The only way to improve the ability of competition of production for hy—drazine hydrate in china is to use the worlds advanced production techniques and make full use of chinas natural resources,

作者简介:

王卫兵,男,1974年出生,硕士