

聚对苯二甲酸乙二醇酯合成的研究进展

张丹^{1,2}, 姚洁¹, 王越¹, 王公应¹

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 综述了合成聚对苯二甲酸乙二醇酯的 4 种方法以及相关的机理, 其中详细地阐述了聚酯缩聚过程中所用的催化剂的研究进展, 并展望了聚对苯二甲酸乙二醇酯合成技术的发展前景, 指明了其发展方向。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 催化剂; 酯交换; 直接酯化

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0080-04

Research progress in synthesis of polyethylene terephthalate

ZHANG Dan^{1,2}, YAO Jie¹, WANG Yue¹, WANG Gong-ying¹

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Four processes for synthesizing polyethylene terephthalate (PET) and their relative mechanisms are introduced, with the emphasis on the advances in the catalysts for the reaction of polycondensation. The prospect of the production technique of PET is forecasted and the direction of its development is pointed out.

Key words: polyethylene terephthalate; catalyst; transesterification; direct esterification

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)不仅是重要的合成纤维原料之一,而且可以用来制造薄膜和瓶子,在工程塑料以及其他工业领域也有重要的用途。随着石油化工的发展,我国的聚酯产业成就卓越,现已成为世界上最大的聚酯产品制造基地^[1-2]。目前,国际上比较先进的聚酯生产技术主要有德国吉玛(Zimmer)公司、日本钟纺(Kinebo)公司、美国杜邦(Dupont)公司、瑞士伊文达(Inventa)公司等^[3]拥有的技术。合成聚酯主要采用对苯二甲酸(PTA)与乙二醇(EG)的直接酯化(PTA)法和对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇的酯交换法,其中对苯二甲酸与环氧乙烷(EO)直接酯化法只在日本有工业化规模的装置。PTA法具有原料消耗低、反应时间短等优势,自 20 世纪 80 年代起已成为聚酯的主要工艺和首选技术路线。我国已在翔鹭石化企业有限公司、珠海碧阳化工有限公司和中国石化仪征化纤股份有限公司等地建成大型 PTA 装置。催化剂是聚酯生产的重要环节^[4-11],选择合适的催化剂能提高 PET 的生产效率。总之,PET 的合成已经成为国内外研究的热点。

1 合成方法

1.1 酯交换法

早年,由于对苯二甲酸的纯化技术未能达到使其满足生产聚酯的纯度的要求,因此开发了先把对苯二甲酸酯化为对苯二甲酸二甲酯,精制后再经酯交换反应合成聚酯,此法称为酯交换法。在酯交换反应的同时进行预缩聚反应,生成对苯二甲酸双 β -羟乙酯的低聚物。对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的摩尔比一般为 1:(2.1~2.3),反应温度为 155~210℃,在常压下进行。酯交换反应为可逆反应,过量的乙二醇有利于反应正向进行。通过不断地蒸出甲醇,使反应向生成对苯二甲酸双 β -羟乙酯的方向推移。金属盐,特别是可溶性的钙、锰、钴、锌化合物可作为酯交换反应催化剂,它的加入量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.05%~0.10%。

关于酯交换反应的动力学研究^[12],Skawarski 认为该酯交换反应是三级反应,而 Griehl 则证明其是一级反应。按一级反应的规律可知,尽管生产中降低乙二醇的配比,反应将以同样的速率达到酯交换

收稿日期:2005-11-07;修回日期:2006-04-02

作者简介:张丹(1980-),女,博士生,bestzhangdan@yahoo.com.cn;王公应(1963-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事催化剂清洁生产与工艺研究,028-85215405,gywang@cioc.ac.cn。

反应的终点,这是在技术和经济上均很有意义。后来经 Tomita 等^[13]进一步证明,对苯二甲酸与乙二醇的酯交换反应为一级反应。

1.2 PTA 和 EG 直接酯化法

自 20 世纪 60 年代美国阿莫克(Aramco)公司开发了对二甲苯空气氧化并精制得到高纯度的对苯二甲酸工艺以后,直接酯化法得到迅速发展,成为与酯交换法相竞争的重要方法。由于 PTA 中的 H⁺ 本身具有自催化作用,因此一般不使用专门的酯化催化剂,通常对苯二甲酸和乙二醇的摩尔比为 1:(1.1~1.4),反应在常压或加压下进行,温度为 220~230℃,反应时间 40~60 min,酯化度达 98% 以上。

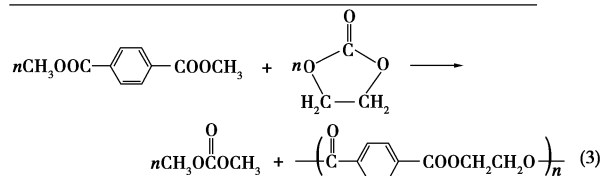
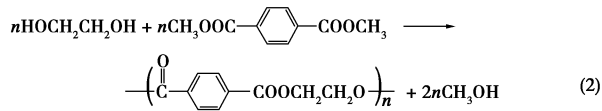
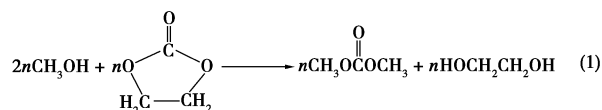
此法应用 PTA 与 EG 直接酯化为对苯二甲酸和乙二醇的低聚体,再进行缩聚反应。直接酯化法与酯交换法相比,流程缩短,投资降低,反应设备效率增加,生产较安全,这些优点使此法比酯交换法先进。为了进一步缩短工艺流程,在生产集成化的基础上,研究人员把聚酯生产过程与 PTA 生产过程进行整合,把 PTA 浆料配制工序与 PTA 生产工序合并,甚至更进一步把酯化工序放在 PTA 生产过程中进行。另一种可能的进展是环氧乙烷直接与 PTA 进行转化反应。

1.3 PTA 和 EO 加成法

对苯二甲酸和环氧乙烷的加成反应制备对苯二甲酸双 β-羟乙酯,从反应式上看该法是最简单的方法,不需要将环氧乙烷制成乙二醇。但是在实践中会遇到许多困难,因为容易生成许多副产物,包括环氧乙烷聚合成聚醚和聚醚与对苯二甲酸的反应产物,使醚键引入聚酯链中,降低聚酯的熔融温度。日本过去曾用此法进行过 PTA 生产,但由于此法具有易燃、易爆、有毒等缺点,目前已被淘汰。

1.4 碳酸乙烯酯和 DMT 酯交换耦合法^[14-15]

碳酸乙烯酯与甲醇的酯交换法可以合成碳酸二甲酯(DMC),见反应式(1),EG 与 DMT 又可以合成 PET,见反应式(2),如果将这 2 个反应耦合就能得到新的联产 DMC 和 PET 的合成路线。小冶伸八等在碳酸乙烯酯与 DMT 的摩尔比为 3:1、温度 250℃、压力 0.101 MPa、Ti(OBu)₄ 作催化剂、N₂ 保护下反应 2 h,生产出了工业上有用的 DMC,并已证明在烧瓶内还生成了较低分子质量的 PET。还有报道用有机锡化合物 n-Bu₂Sn(OCH₃)₂ 和 n-Bu₂SnO 为催化剂,由于所得到的产物均有工业价值,此法具有非常好的发展前景。



上述合成方法的不同之处在于中间体对苯二甲酸双 β-羟乙酯的合成方法不同,但缩聚过程是相同的。

华东理工大学刘向波将聚酯缩聚反应分成了 3 个阶段^[16]:①动力学控制阶段,特性黏度 $[\eta] \leq 0.34 \pm 0.01$;②速度阶段, $0.34 \pm 0.01 \leq$ 特性黏度 $[\eta] \leq 0.414 \pm 0.01$;③扩散控制阶段,特性黏度 $[\eta] \geq 0.414 \pm 0.01$ 。

多数研究仍采用工业上沿用的预缩聚和终缩聚 2 个阶段的方法。

从酯化阶段进入缩聚反应容器的物料,酯化率在 96% 左右,所以缩聚反应过程中也同时存在着酯化反应。预缩聚反应的温度应控制在一定的范围内:较高的温度会使聚合物黏度降低,有利于小分子的脱挥,也可使反应速率增大,但太高的反应温度会加速副反应。

终缩聚阶段要注意的问题是:由于反应温度及聚合度的提高,发生热降解及氧化降解的副反应几率增大,因而要防止反应熔体因搅拌不当引起局部过热,或者反应器内存在死角使该处反应物停留时间过长;同时反应器的气密性能也要有足够保障^[17]。

2 缩聚反应催化剂

用于缩聚反应的催化剂种类繁多,主要有铋系、锆系、钛系、锡系等。铋系催化剂应用最为广泛;锡类催化剂直到目前也只是作为辅助催化剂使用^[18];锆系催化剂价格昂贵,一般只用于合成高质量的聚酯。目前,国内外对钛系催化剂展开了深入的研究,接着又出现了铝基催化剂,日本东洋纺织公司(东洋纺)首次开发成功环境优良的聚酯用铋系新聚合催化剂。此外,用于酯交换反应的锰、锌、钴、铅等金属醋酸盐对缩聚反应也有一定的催化作用。

铋系催化剂^[19-23]主要品种有 Sb₂O₃ 和 Sb(Ac)₃,活性适中,副反应少,对 PET 的热降解效率

比 Ge^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 的都低。 Sb_2O_3 主要用作 DMT 路线和早期 PTA 路线的缩聚催化剂,一般与稳定剂 H_3PO_4 或其酯配合使用。 $\text{Sb}(\text{Ac})_3$ 作为 PTA 路线的单一缩聚催化剂,在室温下可以用 EG 将其配成溶液,然后直接用于 PTA 浆料的配制。乙二醇锑作为传统锑系催化剂的升级换代产品,也开始得到聚酯生产企业的关注。因为锑系催化剂对人体健康不利,存在污染环境的问题,在使用上受到了一定的限制,例如,日本已禁止含锑化合物用于和食品接触的 PET 生产中,韩国则限定 PET 中锑质量分数应在 0.02% 以下。

用于聚酯合成的锆系催化剂^[24-25]通常是指 GeO_2 、 GeO_2 属于催化作用比较温和的一种,在反应过程中引发的副反应较少,并且不与作为稳定剂的 H_3PO_4 发生作用。 GeO_2 催化剂表现出来的稳定性给生产带来了诸多好处。首先,产品质量得到提高,合成的聚酯切片表现出非凡的纯白色,透明度高;其次,产量得到增加;第三,缩聚真空系统的稳定性得到增强。但锆系催化剂活性低于锑系催化剂。 GeO_2 的价格非常昂贵,在目前市场竞争激烈的情况下不是很实用,更适合用在高水准、高档次的聚酯产品中。因此,一种能代替传统的锑系催化剂、且具有高反应活性的不含重金属的钛系催化剂,成为聚酯缩聚催化剂的发展趋势。

钛系催化剂^[26-30]与锑系催化剂相比,添加量较小,可缩短缩聚反应时间,早期被使用的钛系催化剂是钛的无机盐(如氟钛酸钾、草酸钛钾等)或有机酯类(如钛酸四丁酯、钛酸异丙酯等)。钛酸四丁酯用于 DMT 路线时,催化剂用量少,反应速率快,可以缩短反应时间。将它用于 PTA 路线时,由于水解作用以及缩聚过程中发生了副反应,使聚酯品质恶化,表现在色泽泛黄,端羧基及二甘醇含量上升,熔点下降。近年来又研制出了二氧化钛以及其他一些新型钛系催化剂,副反应少,生产成本低,同时也更有利于环保,用它合成的聚酯产品的色泽和热稳定性有了一定改善。

目前又出现了铝基催化剂^[25],将它用于生产 PET 时具有以下特点:催化活性与锑系催化剂相当,但对人体无毒害,PET 产品热稳定性和热氧化稳定性与锑系 PET 相似,优于常规钛系 PET,催化剂用量少。

对于新型催化剂^[31-32]的研究也日见成熟,美国杜邦(Du Pont)公司开发了 2 种无锑的钴/铝催化剂,其商品名称分别为 Tyzor PC-42 和 Tyzor PC-50,

前者可提高 PET 产能 25% 左右,后者则可代替锑系催化剂。英国阿考迪斯(Acordis)公司目前开发了一种活性很高的催化剂 C-94,它是 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合物,Ti 与 Si 的原子比为 9:1,粒径小于 $10\ \mu\text{m}$,易溶于乙二醇,据称其活性至少是锑系催化剂的 6~8 倍,既可用于 PTA/EG 工艺路线,也可用于 DMT 工艺路线。英国 Syntex 公司实现了一种钛基催化剂工业化生产,可使聚酯收率比采用传统锑催化剂的工艺高出 15%。该催化剂以钛为核心,周围包裹螯合配位体。对新型聚酯合成用稀土化合物催化剂也有研究报告,在酯交换反应中,可使反应时间缩短 59%,反应开始温度下降至 $103\ ^\circ\text{C}$;在缩聚反应中,可使反应时间缩短 18%,所合成的聚酯切片在不添加热稳定剂的情况下仍有良好的热稳定性。

3 结语

我国聚酯工业起步较晚但发展迅速,生产能力高于聚酯需求的增长速度,以致于聚酯产品出现过剩,装置利用率逐渐下降,这就要求科研工作者不断开发新的高效的聚酯生产方法,提高聚酯产品的质量。原材料成本在总成本中占的比例在 80% 以上,因此降低原料的成本可以大幅度地改善聚酯生产经营状况。而把聚酯链向上延伸到 PTA,甚至延伸到对二甲苯(PX)则是降低原料成本的有效途径。我国聚酯原材料发展相对滞后,在很大程度上依赖于进口,这就需要我国石化企业大力开发原料生产技术,加大生产力度,满足聚酯生产的需求。广大催化剂研究工作者应积极开发、研制、应用新型催化剂,以实现聚酯生产的高效化和绿色化。

从目前聚酯产业的现状来看,我国的聚酯生产技术将向低生产成本、高产品质量、安全环保的方向发展。

参考文献

- [1] 蒋士成,吴剑南. 2010 年中国聚酯产业链发展展望和建议[J]. 当代石油石化, 2005, 13(5): 1-7, 11.
- [2] 崔德人. 国内外聚酯纤维市场分析与展望[J]. 现代化工, 2003, 23(1): 52-55.
- [3] 杨元焱. 国外五家公司聚酯技术分析比较[J]. 合成纤维工业, 1992(10): 52-57.
- [4] 张师民. 聚酯的生产及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [5] 华道本. 聚酯催化剂研究的进展[J]. 聚酯工业, 2001, 14(1): 11-14, 31.
- [6] Teck Comineo Metals Ltd. A multi-component catalyst system for the polycondensation manufacture of polyesters: AU, 2003286061 [P].

- 2004-06-18.
- [7] Fischer Karl Ind GmbH. Process for producing polyesters using titanium-containing catalyst-inhibitor combinations: US, 6013756 [P]. 2000-01-11.
- [8] Eastman Chem Co. Production of particular polyesters using a novel catalyst system: US, 5886133 [P]. 1999-03-23.
- [9] Futura Polymers. A process for the preparation of polyethylene terephthalate (PET): EP, 1535946 [P]. 2005-06-01.
- [10] Putzig Donald Edward. Titanium-containing catalyst composition and processes therefor and therewith: MXPA, 01010421 [P]. 2002-05-06.
- [11] Mitsui Chemicals Inc. Method for producing polyethylene terephthalate: JP, 2004307597 [P]. 2004-11-04.
- [12] 杨焕兴, 尤其婉, 黄智全, 等. 聚酯纤维的试制(第一报)聚对苯二甲酸乙二醇酯的制造[M]//聚酯化学·物理·工艺, 广州: 中山大学出版社, 1995.
- [13] Tomita K, Lda H. Studies on the formation of poly-(ethylene terephthalate): 2. Rate of transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol[J]. Polymer, 1973, 14(2): 55-60.
- [14] Du Zhiping, Yao Jie, Wang Gongying. Transesterification of ethylene carbonate and dimethyl terephthalate over various catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(8): 637-638.
- [15] Teijin Ltd. Production of dialkyl carbonate: JP, 2000143585 [P]. 2000-05-23.
- [16] 韩晓丽. 聚酯聚合过程技术进展[J]. 山东化工, 2000, 29(1): 27-30.
- [17] 冯德新, 张鸿志, 林其棱, 等. 饱和聚酯与缩聚反应[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [18] 曹善文, 李朝晖, 付乐军. PET 缩聚催化剂的发展及展望[J]. 聚酯工业, 2004, 17(5): 5-9.
- [19] 胥荣, 龚钧, 魏高富, 等. 国产 PET 催化剂 Sb(AC)₃ 的应用评述[J]. 合成纤维工业, 1990, 13(5): 53-56.
- [20] 徐燕, 杨波. 新型催化剂乙二醇锑的试用[J]. 聚酯工业, 2004, 17(1): 38-40.
- [21] 郭灵通, 符强. 聚酯催化剂乙二醇锑的合成与应用进展[J]. 聚酯工业, 2004, 13(2): 9-10.
- [22] 陈玉君, 杨始堃, 何国山. 三氧化二锑对缩聚反应的催化活性的评价[J]. 聚酯工业, 2001, 14(1): 24-26.
- [23] 陈黎文. 锑催化剂在聚酯生产中的特殊性[J]. 合成技术与应用, 1998, 13(3): 46-49.
- [24] 李志敏. PTA 法缩聚工艺中催化剂对 PET 色相的影响[J]. 聚酯工业, 1996(1): 18-21.
- [25] 黄兴山. PET 非锑缩聚催化剂的现状和前景[J]. 合成技术与应用, 2004, 19(1): 28-31.
- [26] 石铮. 聚酯生产中 Ti 系催化剂开发的新进展[J]. 聚酯工业, 2003, 16(5): 1-4.
- [27] 武荣瑞. PET 合成化学[J]. 合成纤维工业, 1984, 7(5): 55-61.
- [28] Wedle M. Inorganic highly-efficient Ti catalyst for today's and future challenges in PET manufacturing[J]. Chemical Fibers International, 2002, 52(6): 400-402.
- [29] Seidel U, Ecker T. New highly active PET catalyst commercially available on production scale[J]. Chemical Fibers International, 1996, 49(3): 27-29.
- [30] 陈锡荣, 张伟, 闫一凡, 等. 钛系聚酯催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2005, 24(5): 480-482, 488.
- [31] 张瑜, 彭庆瑞. 聚酯缩聚反应催化剂的应用与研究进展[J]. 金山油化纤, 2003, 23(4): 1-3.
- [32] 张天骄, 武荣瑞, 王继云. 稀土催化体系催化酯交换和缩聚反应[J]. 合成纤维工业, 2001, 24(3): 5-8. ■

(上接第 79 页)

- [13] Chen Y, Geh J. Copolymers derived from 7-acryloyloxy-4-methylcoumarin and acrylates: 1. Copolymerizability and photocrosslinking behaviours[J]. Polymer, 1996, 37(20): 4473-4480.
- [14] Chen Y, Geh J. Copolymers derived from 7-acryloyloxy-4-methylcoumarin and acrylates: 2. Reversible photocrosslinking and photocleavage[J]. Polymer, 1996, 37(20): 4481-4486.
- [15] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [16] Kennedy J P, Castner K F. Thermally reversible polymer systems by cyclopentadienylation: I. A model for termination by cyclopentadienylation of olefin polymerization[J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1979, 17(7): 2039-2054.
- [17] Kennedy J P, Castner K F. Thermally reversible polymer systems by cyclopentadienylation: II. The synthesis of cyclopentadiene-containing polymers[J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1979, 17(7): 2055-2070.
- [18] 邴涓林, 李效玉, 焦书科. 烯丙基环戊二烯的制备和结构表征[J]. 合成橡胶工业, 1994, 17(3): 149-152.
- [19] 邴涓林, 李效玉, 焦书科. 含环戊二烯基的丙烯酸衍生物的合成和表征[J]. 北京化工大学学报, 1994, 21(2): 43-48.
- [20] 焦书科, 邴涓林, 李效玉, 等. 热可逆性共价交联热塑性弹性体的研究[J]. 高分子学报, 1994(6): 702-708.
- [21] 陈晓农, 焦书科. 开环共聚法合成热可逆共价交联聚醚橡胶[J]. 高分子学报, 1999(5): 564-570.
- [22] Chen X N, Ruckenstein E. Thermally reversible linking of halide-containing polymers by potassium dicyclopentadienedicarboxylate [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37(23): 4390-4401.
- [23] Ruckenstein E, Chen X N. Crosslinking of chlorine-containing polymers by dicyclopentadiene dicarboxylic salts[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(5): 818-825.
- [24] 董永强, 夏宇正, 陈晓农, 等. 环氧氯丙烷橡胶的热可逆共价交联[J]. 高分子学报, 2002(5): 647-651.
- [25] 夏宇正, 刘文利, 石淑先, 等. 活性氯型丙烯酸酯橡胶的热可逆共价交联及力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(2): 73-77. ■