

技术进展

聚四氢呋喃生产技术的发展及 对我国研究开发现状和思考

白庚辛

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要: 详述了全球 5 种聚四氢呋喃生产工艺, 包括高氯酸催化剂工艺、氟磺酸催化剂工艺、Nafion 树脂催化剂工艺、活性蒙脱土催化剂工艺和杂多酸催化剂工艺。分析了各种工艺的优势和不足, 综述了今后发展的趋势。我国将成为聚四氢呋喃的生产 and 消费大国, 针对我国虽经多年研究开发, 但未能形成工业生产技术的现状, 分析了原因并提出了看法。

关键词: 聚四氢呋喃; 聚四亚甲基醚二醇; 生产技术; 催化剂

中图分类号: TQ340.42

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)01-0013-05

Advances in production technology for polytetrahydrofuran and consideration about R&D in China

BAI Geng-xin

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: Five processes for production of polytetrahydrofuran are introduced as follows: catalyzed by ① perchloric acid, ② fluorsulfonic acid, ③ Nafion resin, ④ activated montmorillonite, and ⑤ heteropolyacids. The superiorities and defects of various technologies are analyzed, and their development trends are summarized. Though China has become the largest producer and consumer of polytetrahydrofuran, over many years of R&D, these processes have not yet achieved a commercial scale of production in China. The causes are analyzed and means for resolution is suggested.

Key words: polytetrahydrofuran; polytetramethylene ether glycol; production technology; catalysts

聚四氢呋喃是一类具有不同分子质量的直链聚醚二元醇, 又名聚四亚甲基醚二醇, 它是由单体四氢呋喃经阳离子催化开环聚合而成, 其主要用途是生产 Spandex 纤维(我国称为氨纶)和聚氨酯弹性体。聚四氢呋喃工业产品有相对分子质量分别为 600、1 000、1 500、2 000、3 000 的不同规格, 氨纶用聚四氢呋喃的平均相对分子质量为 2 000, 占总消耗量的 60% 以上。近年来由于氨纶等产品的发展, 带动了聚四氢呋喃生产的快速增长, 现在全球生产能力约 30 万 t/a, 其中美国的产能最大。预计 2005 年后全球生产能力将达到 40 万 t/a 以上; 我国 2002 年以前没有进行聚四氢呋喃的生产, 2005 年后其生产能力将达到 15 万 t/a, 成为全球最大的生产和消费国。回顾我国聚四氢呋喃的研究开发过程, 研究其生产技术的现状和发展, 具有现实意义。

1 产品主要性能

聚四氢呋喃的形态随分子质量的增加从黏稠的无色油状液体到蜡状固体, 其中固体产品是一种低

熔点结晶体。微观研究表明聚四氢呋喃分子具有一平面锯齿形构型, 分子中存在的醚氧原子大大增加了它在极性溶剂中的溶解性, 苯、甲苯、二氯乙烷、四氢呋喃等能溶解不同分子质量的聚四氢呋喃, 而乙醇、乙醚、丙酮和水等只能溶解低分子质量的聚四氢呋喃, 脂肪烃则不能溶解聚四氢呋喃。

聚四氢呋喃的脂肪醚主链骨架容易进行氧化反应, 生成过氧化物, 因此在生产及储存运输过程中都要求隔绝氧气, 并添加有机胺及酚类抗氧剂以防止过氧化物的生成。产品中过氧化物的存在将对氨纶和聚氨酯弹性体的生产过程及其产品质量带来严重影响。此外, 在四氢呋喃聚合过程中还存在主链受攻击从而生成的带侧链结构物质或者冠醚等齐聚物, 也有同样影响^[1-2]。因此工业生产的目的是制造具有两端由羟基封端的线形结构, 且具有一定平均分子质量及窄分子质量分布的聚四氢呋喃产品。

聚四氢呋喃产品没有统一的规格标准, 各生产厂家规定自己产品的质量指标, 但不同公司生产的产品区别不大, 其中美国 DuPont 公司生产的聚四氢

呋喃的商品名为“Terathane”,其规格具有代表性^[2]。

2 生产工艺

阳离子开环聚合是由四氢呋喃生成聚四氢呋喃的惟一聚合方法。Dreyfuss^[1]对四氢呋喃的聚合反应作了精辟的阐述,即:在引发剂存在下,聚合反应是一平衡过程,为本体聚合;高温反应速度快,但平衡转化率低;温度 $\geq 83^\circ\text{C}$ 时,实际只存在聚合物的解聚反应;低温下聚合有利于达到较高的平衡转化率,30 $^\circ\text{C}$ 本体聚合的平衡转化率为 72%,但低温聚合反应速率慢,在低于 -20°C 时,聚合反应慢到几乎不进行。这就需要选用低温高活性催化剂来提高反应速率,使聚合过程能在较短时间内达到平衡转化率。最早工业应用的催化剂有氟磺酸、高氯酸,近年工业化的催化剂有蒙脱土、杂多酸等固体酸,其工艺过程及优缺点分述如下。

2.1 高氯酸-醋酐工艺

该工艺以质量分数 70% 的高氯酸为催化剂,醋酐为封端剂,聚合反应是在 25 $^\circ\text{C}$ 以下进行,工艺过程框图见图 1。

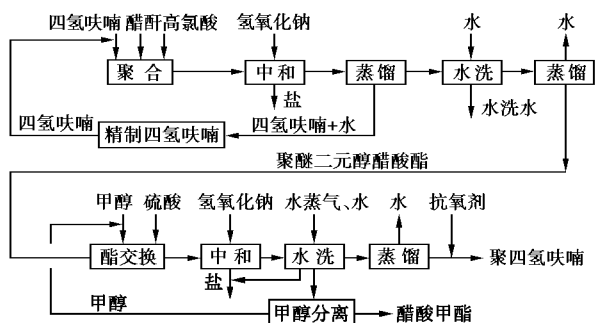


图 1 高氯酸法聚四氢呋喃工艺方框图

在一定比例的四氢呋喃和醋酐溶液中加入高氯酸催化剂,保持聚合反应在一定温度下进行,聚合完毕加入氢氧化钠中和并终止聚合反应进行。脱除生

成的盐,再经蒸馏脱除未反应的四氢呋喃和水,水洗脱除聚合物中的盐分等,再蒸馏脱水后得到聚四亚甲基醚二醇的二醋酸酯 $\text{CH}_3\text{CO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{OOCH}_3$ 。后者与过量甲醇在硫酸催化剂存在下进行酯交换反应,反应完毕,将反应液中和,加水蒸洗,蒸出多余的甲醇和生成的醋酸甲酯、水,得到粗聚四氢呋喃,再脱水得到聚四氢呋喃产品。聚合过程中过量四氢呋喃脱水后以及酯交换过程中过量甲醇脱除醋酸甲酯后循环使用。产品相对分子质量大小及分布可通过调节物料比例及反应条件进行控制。

该工艺在俄罗斯及日本等国家一些小规模装置上采用,其最大优点是催化剂高氯酸价廉易得,活性高,低温聚合反应速度快,单程四氢呋喃的转化率在 70% 以上,接近平衡转化率;副产盐的水溶性好,易除去;产品色泽浅,相对分子质量分布窄,含大环齐聚物少。其缺点是强酸催化剂的使用要求设备材质耐腐蚀,副产物较多(高氯酸盐、醋酸钠、硫酸钠和醋酸甲酯等),分离和利用烦琐,水洗等后处理步骤较多,物耗、能耗较高,影响过程的经济性。该工艺每吨相对分子质量为 2 000 的聚四氢呋喃的主要消耗定额为:四氢呋喃 1.05 t,醋酐 0.215 t,甲醇 0.15 t,高氯酸(70%) 0.04 t,硫酸 0.04 t,电 516 kW·h,工艺水 2.75 m³,冷却水 500 m³,蒸汽 10.5 t,冷冻水 2.5 m³;副产醋酸甲酯 0.092 t,醋酸钠约 0.2 t。

2.2 氟磺酸工艺

该工艺由美国 DuPont 公司开发,现有 2 种不同工艺,其一是由美国 Penn Specialty Chemicals, Inc. 沿用,仍以氟磺酸为催化剂的工艺,工艺过程框图见图 2^[3-6]。聚合反应器由 3 台带搅拌的反应釜串联组成,一定比例的氟磺酸和四氢呋喃连续进入不同聚合条件的 3 台聚合釜,反应温度控制在 25~50 $^\circ\text{C}$ 、常压,四氢呋喃的单程转化率约为 67%。生成两端由氟磺酸封端的聚醚,通过水急冷终止聚合反应,并将

促进作用。注入原子经济性的新型化工科技,成为人类社会与大自然之间建立新型和谐关系的桥梁。

参考文献

- [1] 任仁. 化学与环境[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 顾登平. 有机电合成[M]. 石家庄:河北教育出版社,2002.
- [3] Trocciola J C, Landsmann D A. [P]. US 4596638. 1986.
- [4] 马淳安. 有机电化合成导论[M]. 北京:科学出版社,2002.
- [5] United Technologies Corp. [P]. US 4566957. 1986.
- [6] 查全性,等. 电极过程动力学导论[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [7] Lemons R A. [J]. J Power Sources, 1990, 29: 251. ■

(上接第 12 页)

的迅速发展,虽然不能全部将原料转变成目的物,但在最大限度地提高原料的利用率和最大限度地减少副产品及废物排放方面将取得较大突破。原子经济将会在利用廉价原料、缩短工艺路线、缩短建设工期、减少建设资金等方面得到深刻体现。

所以说,原子经济已经成为“可持续发展”的重要组成部分,它将在改变传统化工生产模式中起到巨大的作用,同时也为相关科技的发展起到积极的

两端的氟磺酸基水解成羟基,氟磺酸水解成硫酸和氢氟酸。反应液分层,水层经碳酸钾中和,蒸出未反应的四氢呋喃。聚四氢呋喃层再经水洗,并加入甲苯分层,含聚合物的甲苯层加入氧化镁调pH值为中性。以甲苯为共沸剂,共沸蒸馏脱出聚合物中的大量水分,特殊过滤脱除固体颗粒,进一步脱出甲苯,得到聚四氢呋喃产品。

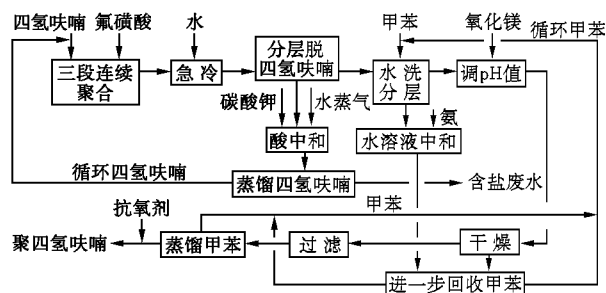


图2 Penn 氟磺酸法聚四氢呋喃工艺方框图

Penn 工艺的优点是过程连续,单程转化率高,不消耗醋酐,副产物只有氟化钾和硫酸钾。其缺点是大多数过程是在稀强酸介质存在下操作,对设备材质要求高;采用共沸剂甲苯脱水,大量甲苯循环导致能耗大;脱除氧化镁固体颗粒需采用特殊过滤方法,因此现在仅有 Penn 公司一套 2 万 t/a 装置采用该法生产。

1994 年 DuPont 公司在原有工艺的基础上开发出新工艺,采用一种叫作 Nafion 的磺酸基超强树脂催化剂,解决了催化剂连续使用并可以回收再生问题。该过程由 3 步构成:首先原料四氢呋喃和醋酐的混合物在常压及 54℃ 下通过固定床催化剂,停留时间为 4 h,四氢呋喃的单程转化率为 50%,得到聚醚二元醇的二醋酸酯;第二步反应为聚醚二元醇二醋酸酯在甲氧基木糖醇钠催化剂存在下与甲醇进行酯交换反应,得到粗聚四氢呋喃,酯交换反应在 104℃、近于常压下进行,反应时间约 2 h,催化剂加入量为 0.1% (质量分数);最后粗聚四氢呋喃在高真空下进行蒸馏脱除低分子齐聚物,得到聚四氢呋喃产品^[7-9]。该新工艺比老工艺的生产成本约低 20%,投资约节省 17%。该工艺每吨相对分子质量为 2 000 的聚四氢呋喃产品消耗定额为:四氢呋喃 0.997 t,醋酐 0.1384 t,甲醇 0.0613 t,冷却水 107 t,工艺水 0.67 t,蒸汽 2.23 t,电 102 kW·h;副产品有醋酸甲酯 0.1446 t,粗醋酸 0.042 t。DuPont 公司年产数万吨的工业装置采用该法生产^[3]。

该新工艺的优点是催化剂可回收及重复使用,过程避水缓解了强酸催化剂对设备的腐蚀,从而避

免了水洗、脱水等环节,减少了副产品的种类及产量,简化了流程并降低了能耗。其缺点是整个过程严格避水操作,大大增加了操作难度,由于树脂催化剂活性低于直接采用强酸作催化剂的活性,因而降低了四氢呋喃的单程转化率,增加了循环量;由于反应温度较高,低分子质量的齐聚物生成较多,影响到产品质量,而且需在高真空、高温下将它们脱除,导致增设了低聚物解聚回收四氢呋喃过程。

2.3 黏土法工艺

黏土是指具有层状铝硅酸盐结构的黏土矿物质,如高岭土、白土、蒙脱石、水母石、皂石等,经酸化处理后可以催化四氢呋喃开环聚合。采用黏土作催化剂并开发成功的生产工艺有德国 BASF 公司工艺和韩国 PTG 公司工艺^[3,6,10]。以后者为例,PTG 工艺过程方框图见图 3。用于制造催化剂的原料为多水高岭土,将经高温灼烧、酸化活化处理后的硅酸铝粉末制成一定大小的条、球等形状。四氢呋喃的聚合过程应用固定床反应器,反应温度 30~55℃,常压,醋酐为封端剂,四氢呋喃单程转化率约 40%。聚合反应生成的二酯在镍或铜-铬催化剂存在下进行加氢,然后在甲醇钠存在下与甲醇进行酯交换反应,得到两端为羟基的聚醚二元醇产品。加氢的目的是脱除聚合过程中产生的低分子齐聚物和冠醚等。

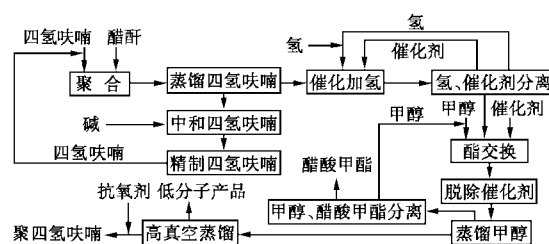


图3 PTG 工艺流程方框图

该工艺每吨相对分子质量为 2 000 的聚四氢呋喃消耗定额为:四氢呋喃 1.023 t,醋酐 0.0721 t,甲醇 0.0663 t,聚合催化剂 4.4 kg,脱色剂 0.37 kg,甲醇钠 7 kg,解聚催化剂 1.97 kg,氢气 7.87 m³,中压蒸汽 0.984 t,低压蒸汽 7.98 t,循环水 420 m³,冷冻水 5.25 m³,电 420 kW·h。副产相对分子质量为 250 的聚四氢呋喃(约为总质量的 1.7%)及醋酸甲酯等。该工艺在 BASF 及 PTG 公司都建有万吨规模的工业装置。

该工艺的优点是催化剂可以连续使用,过程避水,没有强酸物料,大大改善了对设备的腐蚀性,简化了流程,降低了能耗。其缺点是催化剂为天然矿

物,组成不稳定,制成的催化剂活性较低,必须提高聚合反应温度以增加反应速率,但平衡转化率降低,副反应增多,从而带来一系列附加过程,即高温高真空蒸馏、脱色、加氢、过滤、解聚等专用过程。

2.4 杂多酸工艺

杂多酸工艺是由日本旭化成工业株式会社 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 开发的并建成了 2 000 t/a 生产装置^[11-13]。杂多酸是钨、钼和钒中至少一种氧化物与 P、Si、As、Ge、Ti、Ce 等其他元素的含氧酸缩合而成的含氧酸的总称,两者原子比为 2.5~12,最好的是原子比为 12 或 9 的杂多酸,如磷钨酸、磷钼酸等,它们可由钨、钼的氧化物和磷酸反应制得。这些含氧杂多酸是一类酸强度比浓硫酸还高的质子酸,具有易于制备、结构稳定、腐蚀性低、易溶于大多数有机溶剂的特点。

旭化成公司采用的杂多酸是磷钨酸 $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$, 将它灼烧到含一定水分而具有催化活性。含约 5% 杂多酸催化剂的四氢呋喃在 60℃、常压下进行聚合反应,反应时间 4 h,四氢呋喃单程转化率为 23%,反应液分为两相,上层为聚合物和未反应的四氢呋喃及少量被溶解的催化剂,下层主要由催化剂、四氢呋喃及聚合物组成的黏稠物,闪蒸出未反应的四氢呋喃,催化剂返回反应器。上层经正辛烷萃取,聚四氢呋喃溶于正辛烷被萃取出,蒸出大部分溶剂,经氧化铝吸附脱除微量催化剂,再经高真空蒸馏脱除残余溶剂后得到聚四氢呋喃产品。萃余物主要为四氢呋喃和催化剂,将它们循环回反应器。正辛烷再生后循环使用。旭化成工艺过程方框图见图 4。

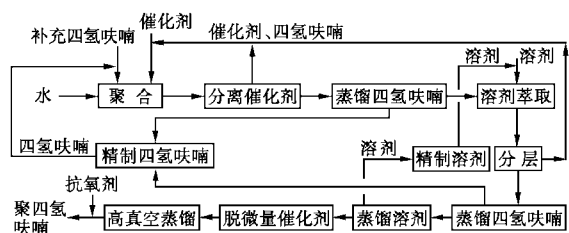


图 4 旭化成工艺流程方框图

旭化成工艺过程的最大优点是催化剂可以循环利用,腐蚀性小,过程中没有水洗步骤,从而简化了流程。该工艺不同于以上工艺之处是水参加反应,而且是封端剂,反应系统中水含量多少是决定生成聚四氢呋喃分子质量大小的关键因素,但反应系统有多股物料进出并循环,控制参加反应的水含量难度较大。其次是单体、聚合物、催化剂、溶剂正辛烷

相互部分溶解分层,特别是聚合物和催化剂均易构成黏稠液体,不但对液体的分层、输送、分离困难,特别是产品中微量催化剂的分离。如果产品中含有质量分数为 1×10^{-6} 以上的催化剂,在储运过程中就会因继续催化反应而降低产品质量。聚合反应单程转化率只有 23%,并且大量四氢呋喃的循环加大了能耗。虽然加入醋酐作为封端剂可以提高催化剂活性和转化率,但加入另一种物料可能会增加分离难度,并需增加酯交换过程,使流程复杂化。由于这些问题的存在,始终未见大规模装置的建设 and 采用。其单耗为每吨相对分子质量 2 000 的聚四氢呋喃消耗四氢呋喃 1.0526 t,催化剂 0.1 kg,溶剂正辛烷 0.052 t,电 183 kW·h,冷却水 254 m³,蒸汽 3.62 t,工艺水 0.09 m³。

3 生产技术的发展过程

聚四氢呋喃从一个数百吨的小产品,经过 50 年的发展,已成为年需求量达 30 万 t 以上的产品,现仍以 6%~8% 的年增长率上升。单套装置的规模已在万吨以上,这一方面是由于下游产品,首先是氨纶的发展,其次是聚氨酯弹性体的发展,对聚四氢呋喃的质量和数量提出新的要求,而另一方面是聚四氢呋喃生产技术的进步,装置规模的扩大,产品质量的提高,生产成本的下降,满足并激励了下游产品的发展。纵观这些变化,特别是近 10 多年的发展,聚四氢呋喃生产技术的发展表现在以下几个方面:

(1) 首先是聚合催化剂的进步,开发出连续使用的固体催化剂,这主要是美国 DuPont 的氟树脂催化剂以及德国 BASF 和韩国 PTG 的活性黏土催化剂,引发四氢呋喃开环聚合,醋酐封端,确保产品分子质量的窄分布。这种催化剂缓解了强酸催化剂对设备的强腐蚀作用,长的催化剂寿命和稳定的连续化液-固相聚合反应,保证了产品质量稳定,避免了间歇操作带来批次间产品质量差异对下游产品质量的影响。

(2) 避水操作,聚合和酯交换过程实现无水反应。系统中水的存在,不但使酸的腐蚀性加强,而且水含量是聚四氢呋喃产品的关键质量指标,要求其质量分数在 0.03% 以下;黏稠物料的脱水必须在高温、高真空下,采用薄膜一类特殊的蒸发设备才有效,若操作不当,将严重影响产品质量。因此系统无水操作,可大大简化过程,对节能及产品质量提高极为有利。

(3) 超细过滤等技术的应用。聚四氢呋喃中微

小固体颗粒的存在会严重影响产品质量,例如微量催化剂的存在,使产品在储运中继续反应,产生交联,因此必须除去。系统避水操作,不用水洗,采用特殊的超细过滤等技术,保证了产品质量。

(4)连续化的工艺。过程在绝氧、避水的条件下连续进行,解决了许多设备放大及工程、控制等问题,实现过程连续化操作,从而简化流程、提高效率,节省能耗,扩大了装置规模,降低了生产成本。

固体催化剂要比液体强酸催化剂活性低,必须靠提高温度来加快反应速度,但这样会带来两点不利:①高温使副反应增加,产品颜色加深,特别是四氢呋喃的低分子齐聚物和冠醚的量增多,需通过二醋酸酯的加氢反应来改善,增加了处理步骤,此外还需增设低分子产品解聚过程来回收四氢呋喃;②由于高温降低了平衡转化率,加大了四氢呋喃的循环量,增加了能耗和物耗。今后催化剂发展应采用分子筛或载体催化剂,努力提高低温活性,如果能取消加氢过程和低聚物解聚过程,那么单程转化率能达到70%,过程的经济性会得到很大的改善。

4 我国开发研究现状

我国技术及产业界自20世纪80年代就注意到聚四氢呋喃在中国发展的巨大潜力,在引进困难时有多家单位进行了开发研究,几乎对各种催化剂都开展过试验,有的甚至建立了百吨级的中试装置。特别是对杂多酸催化剂的工艺研究最多,但都没有形成工业生产技术,未能建立工业装置^[14]。

笔者曾参加了济南圣泉集团股份有限公司由俄罗斯引进高氯酸法聚四氢呋喃装置从引进到生产的全过程,也曾实地考察过俄罗斯的生产装置和美国Penn公司氟磺酸工艺的装置,深深感到国内的研究由于对聚四氢呋喃本身及其制造过程的特殊性认识不足,以至不能形成生产技术。国内的研究往往是对催化剂研究多,对工艺过程研究少;对单个过程研究多,对整体技术研究不够;对工艺研究多,对设备研究少;对产品性能指标的分析测试多,对与实际应用结合的研究少;依照专利进行重复研究多,创新少。结果是小试结果掩盖了中试结果,局部现象掩盖了整体存在问题,分析指标掩盖了应用中存在的问题,短时间试验结果掩盖了长周期试验问题,难以形成产业化技术。

聚四氢呋喃的性能和生产过程有一定的特殊性。首先,对产品质量的要求,特别是用于氨纶生产的聚四氢呋喃,应具有窄的分子质量分布,杂质含量

应符合要求。聚合过程需要数小时完成,窄的分子质量分布不但要求催化剂具备足够高的活性,而且加料方式、反应器结构型式、反应条件控制等都有影响。对某些杂质的限量要求,在质量指标中并未明确给出,但是有重要影响。例如,过氧化物含量超标后,在氨纶生产中就会引起爆聚,或者使氨纶丝不均匀;设备腐蚀、不洁以及铁离子等的存在会使产品颜色加深;若微量催化剂在产品中残余,则在产品存储过程将继续引发反应,产生交联,产品质量变差等。这些杂质进入产品可以是原料带入,过程中生成,甚至偶然的因素导致。一旦存在,要查找原因,去除杂质是非常困难的。

聚四氢呋喃是一种黏稠物料,输送和处理都需要特殊的设备和工程处理方法。例如微小催化剂等固体颗粒的去除就需要特殊超细过滤,未反应的四氢呋喃、水、酸、碱、盐等的脱除也很难,需要在高真空下采用膜式蒸发器等设备才有效,一旦超温,就会导致分解,使产品质量下降。

聚四氢呋喃生产的步骤较多,要确保产品质量始终一致,不但需要精心操作,细致管理,而且需要对装置设备运转的熟悉及实际经验的积累。这就需要有一定规模的生产装置,使这些实际问题得到重视并积累解决问题的经验。中国国际贸易中心股份有限公司与中国科学院感光化学研究所合作,利用该所开发的杂多酸催化剂技术在江苏太仓建设2.0万t/a聚四氢呋喃装置,为这一实践创造了机会。我国聚四氢呋喃的市场容量较大,纵观目前全球仍在工业应用的上述4种工艺,优缺点明确,改进的空间较大,相信通过实践一定会开发出我国自有聚四氢呋喃的生产技术。

参考文献

- [1] Dreyfuss P. Poly(tetrahydrofuran)[M]. New York: Gordon and Breach Science Publishers Inc, 1982.
- [2] Dreyfuss P. Tetrahydrofuran polymers[A]. In: Mark H F, Bikales N, Overberger C G, et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering[M]. 2nd ed. Volume 16. New York: John Wiley & Sons, 1985. 649.
- [3] 李正清,冷松海,彭立,等.[J]. 现代化工, 2001, 21(11): 24-27.
- [4] 魏柳荷,赵彩荣,刘朝晖,等.[J]. 聚氨酯工业, 1999, 14(1): 8-11.
- [5] 徐兆瑜.[J]. 化工科技市场, 2004, 27(3): 1-4.
- [6] 白文玉.[J]. 精细石油化工, 2002, (5): 64-67.
- [7] E I Du Pont de Nemours and Company. Process for preparing improved poly(tetramethylene ether) glycol by alcoholysis[P]. US 4584414, 1986-04-22.

(下转第19页)

的操作条件,增加产物的收率,减少溶剂的消耗,提高产品质量,使主氧化反应器出来的氧化液进入第一结晶器,同时将占整个气体体积2%的空气通入第一结晶器中进行二次氧化。结晶分离出的粗对苯二甲酸用水配成约31%的浆料,经增压、预热后进入加氢反应器。浆料经反应器下部的钯/碳(Pd/C)催化剂床层流到反应器底部的过程中,粗对苯二甲酸中的杂质对羧基苯甲醛在催化剂床层进行动态加氢反应,还原成对甲基苯甲酸。对甲基苯甲酸较易溶于水,在过滤母液时,从系统中除掉。加氢反应器中的浆料经5级连续结晶、分离洗涤、干燥即得产品PTA。这3家主要专利公司的氧化及精制工艺条件的比较见文献[2]。

1.2 对苯二甲酸二甲酯水解法

对苯二甲酸二甲酯水解法即 Dynamitonobel 法,也称 Witten 工艺。该法既可以生产对苯二甲酸二甲酯,也可生产 PTA,或二者同时生产。首先将粗对苯二甲酸经甲醇酯化得到粗对苯二甲酸二甲酯,通过减压蒸馏提纯(其熔点约 141℃),然后再将精制后的对苯二甲酸二甲酯水解,水解反应压力为 5 MPa,反应温度 260~270℃,水解产物经结晶、洗涤、二次结晶、离心分离、干燥即得 PTA。与加氢精制法相比,对苯二甲酸二甲酯水解法的工艺条件比较缓和,不用腐蚀性溶剂,主要原料消耗大致相当。该工艺的缺点是设备比较复杂,流程较长。天津石化公司的马桂华等^[3]对 Witten 工艺进行了改进,使原工艺流程缩短了 30%,降低能耗及原材料消耗 2%~3%,产品质量达到并超过 Witten 专利水平,母液中对苯二甲酸二甲酯质量分数小于 8%,间苯二甲酸二甲酯质量分数小于 10%。

1.3 精密氧化法

为了省去精制工序,降低生产投资成本,日本丸善石油化学株式会社(Maruzen Petrochemical Company Limited)和钟纺株式会社(Kanebo Limited)共同开发了只通过氧化工序生产中纯度对苯二甲酸的技术,

该法也称精密氧化法。中纯度对苯二甲酸的生产主要集中在美国、日本、韩国,其代表性专利公司主要是日本三菱化成株式会社(QTA 法)、美国 Eastman-Kodak 公司(SPTA 法)。

三菱化成技术采用较为剧烈的氧化条件,通过 4 步氧化,大幅度降低了醋酸的单耗。所用的催化剂体系为醋酸钴、醋酸锰和溴化氢,在溶剂醋酸中进行 PX 的液相空气氧化得到中纯度对苯二甲酸。

Eastman 法的氧化反应以乙醛活化过的钴为催化剂,采用低温低压氧化(163℃、0.62 MPa)和熟化的技术,用过量的醋酸喷雾鼓泡代替传统的机械搅拌,提高催化剂的浓度(钴锰摩尔比为 22:1)和循环溶剂比,并经 2.5 h 的停留时间可使对羧基苯甲醛质量分数降至 150×10^{-6} 以下,反应温度、压力等条件缓和。由于催化剂钴锰的比例高,因而采用先进的催化剂回收系统回收价格昂贵的钴,催化剂的单耗较低。

1.4 高纯度与中纯度对苯二甲酸生产的比较

以 Amoco 公司为代表的 PX 高温氧化与加氢精制法的优点是溶剂损失小,能有效控制结晶粒径的大小,技术成熟,原料和能耗均已接近理想状况,整个生产过程已实现计算机控制,产品色相好,质量稳定,且生产成本较低,是目前最具优势的 PTA 生产技术。其缺点是需要高温高压,反应器要使用钛衬里,且腐蚀较严重。

由于中纯度对苯二甲酸的生产技术工艺简单,投资费用较低,生产的中纯度对苯二甲酸价格低,随着聚合工艺的进步,中纯度对苯二甲酸的年产量在 TA 的总量中所占的比重越来越大,已成为 TA 生产技术研究的重要方面。但是该法中溶剂醋酸的用量及消耗大,生产能力也小,并且要求有良好的钴盐回收系统。且对羧基苯甲醛含量较高,进一步提高纯度的难度较大,采用该法生产的中纯度对苯二甲酸用于生产聚酯,对聚合反应的要求较高,要添加某些助剂来封闭醛基,而当前下游工艺对 PTA 的纯度要

(上接第 17 页)

- [8] E I Du Pont de Nemours and Company. Polymerizing tetrahydrofuran to produce polytetramethylene ether glycol using a modified fluorinated resin catalyst containing sulfonic acid groups[P]. US 5118869, 1992-06-02.
- [9] E I Du Pont de Nemours and Company. Method for removing transesterification catalyst from polyether polyols[P]. US 5410093, 1995-04-25.
- [10] E I Du Pont de Nemours and Company. Reducing molecular weight

polydispersity of polyether glycols by membrane fractionation[P]. US 5434315, 1995-07-18

- [11] Korea PTG Co Ltd. Process for production of polytetramethylene-ether-glycol-diester using halloysite catalyst[P]. US 6207793B1, 2001-03-27.
- [12] 旭化成工业株式会社. ポリテトラメチレングリコールの嚙法[P]. JP 特开昭 61-123627, 1986-06-11.
- [13] 旭化成工业株式会社. ポリエーテルの嚙方法[P]. JP 特开昭 61-115934, 1986-06-03.
- [14] 张麟华.[J]. 现代化工, 2002, 22(7): 52-55. ■