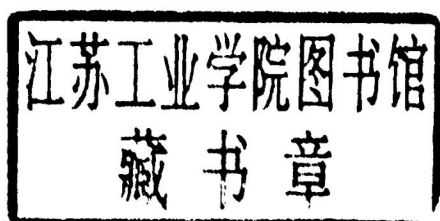


聚酯生产技术 资料汇编

全国聚酯生产技术协作组
一九九三年 大连

聚 酯 生 产 技 术
资 料 汇 编



全国聚酯生产技术协作组

一九九三年 大连

聚酯生产技术资料汇编

编委会

主任 张德义 杨学风(特邀)
副主任 张景生 阚学诚 王大为 季春忠
张师民 元容基
委员 (以姓氏笔划为序)
于金柱 王文生 王行田 龙 飞 朱志村
闫凤英 李有清 肖华明 吴开国 陈森才
杨始堃 杨春全 张述忠 张冀昭 部天书
倪天民 赵元磊 贾世昱 高 德 蔡贤辉

审稿组

组长 季春忠
成员 王大为 元容基 贾世昱 林 崧 王升礼
全 伟 成 展 杨春全

编辑组

主 编 张师民
副 主 编 倪天民
责任编辑 赵元磊
编 辑 张丽荣 韩美琳 董明娣 唐 梦

前 言

我国聚酯工业起步于六十年代初,迄今已经三十余年。前十年主要依靠自身力量研究开发工艺技术,建成了聚酯工业化装置,发展了聚酯生产;后二十年,从七十年代开始,相继引进了日本、西欧和美国等发达国家的聚酯及其原料的先进生产技术、设备和管理经验,建设了以聚酯生产为中心的大型现代化石油化工(化纤)联合企业和生产厂,使我国聚酯工业获得了飞速发展,1991年产量已达118.7万吨,跃居世界前列。并且在消化吸收引进技术的高起点基础上,不断地对装置进行改造、创新和提高,目前在全国已经形成一个以大厂为核心,大中小厂并存、竞争、发展的强大的工业体系。

但是,我们也应当清醒地看到,我国聚酯工业的技术和品种开发还落后于发达国家的先进水平,也不能满足我国经济发展的需要。为适应当前国内外市场的需要,加强竞争能力,正面临着提高质量、开发新品种、加速技术改造的迫切任务,使我国聚酯工业达到一个新的水平。

《聚酯生产技术资料汇编》就是为了适应我国聚酯工业形势的发展和科技进步的需要,应广大从事聚酯生产、建设、科研和教学工作者的要求,由中国石化总公司生产部和全国聚酯生产技术协作组组织全国有关企业、院校和科研单位的专家、教授集体编写的。

《汇编》收集了全国聚酯及其原料生产装置的技术资料共31套,能力DMT 20.3万吨,PTA 78.6万吨,PET 124.7万吨为主体(第二篇),并编写了聚酯工业的发展历史、聚酯结构和性能、改性和应用(第一篇),以及应用数据和统计资料(第三篇和附录)等内容,力图能反映我国聚酯工业的发展全貌,为全国聚酯生产技术和管理工作提供一本实用性的工具书。

本书在编审过程中虽经过多次补充、修改,并征求有关专家意见,但还存在着不少缺点和错误,恳切地希望广大读者批评指正。

在本书审编、出版发行工作中,得到了辽阳石油化纤公司等单位领导的指导、支持和帮助,对此深表感谢。

目 录

前言

第一篇 综 论

第一章 国外聚酯工业发展概况.....	(1)
第一节 国外聚酯原料生产工艺路线和特点.....	(1)
第二节 国外聚酯的生产和发展	(15)
第二章 我国聚酯工业研究开发三十年	(24)
第一节 历史沿革	(24)
第二节 以苯酐为原料制造 TPA	(24)
第三节 沸腾床甲酯化制 DMT	(25)
第四节 混合二甲苯氧化制 TPA	(26)
第五节 对二甲苯氧化制 TPA	(31)
第六节 甲苯氧化歧化生产聚酯	(40)
第七节 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的合成	(42)
第三章 聚酯的结构和性能	(45)
第一节 化学结构	(45)
第二节 物理结构(聚集态结构)	(49)
第三节 化学性能	(56)
第四节 物理性能	(59)
第五节 流变性能和可纺性	(71)
第四章 聚酯改性和应用	(78)
第一节 改性原理和方法	(78)
第二节 共聚改性	(80)
第三节 共混改性	(81)
第四节 复合改性	(83)
第五节 聚酯的应用	(84)

第二篇 聚酯生产与技术

第五章 DMT 生产	(91)
第一节 上海石化总厂涤纶厂 25.4kt/a DMT 装置	(91)
第二节 辽阳石油化纤公司化工二厂 88kt/a DMT 装置.....	(117)
第三节 天津石油化工公司化工厂 90kt/a DMT 装置.....	(148)
第六章 PTA 生产	(167)
第一节 燕山石化公司聚酯厂 36kt/a PTA 装置	(167)
第二节 上海石油化工总厂涤纶二厂 225kt/a PTA 装置	(199)

第三节	扬子石化公司 450kt/a PTA 装置	(233)
第四节	济南化纤总公司 75kt/a PTA 装置	(256)
第七章	间歇法聚酯生产	(282)
第一节	DMT 法	(282)
一	上海涤纶厂 4kt/a PET 装置	(282)
二	上海涤纶厂 500t/a PBT 装置	(285)
三	大连氯酸钾厂 300t/a PET 装置	(289)
四	上海第五化纤厂 1000t/a PET 装置	(299)
五	化工部第二胶片厂 5000t/a PET 装置	(303)
六	大连氯酸钾厂 5.6kt/a PET 装置	(311)
七	天津石油化工公司涤纶厂 2.7kt/a PET 装置	(324)
八	扬州合成化工总厂涤纶分厂 12kt/a PET 装置	(347)
九	营口化纤厂 4000t/a PET 装置	(360)
第二节	PTA (PTA/DMT) 法	(376)
一	巴陵石油化工公司涤纶厂 13kt/a PET 装置	(376)
二	珠海富华化纤股份有限公司 4kt/a PET 装置	(401)
三	汕头海洋聚酯切片厂 8kt/a PET 装置	(409)
第八章	连续化聚酯生产	(419)
第一节	DMT 法	(419)
一	上海石化总厂涤纶厂 25kt/a PET 装置	(419)
二	辽阳石油化纤公司化工二厂 87kt/a PET 装置(含间歇法 3.5kt/a 装置)	(447)
三	天津石化公司涤纶厂 64kt/a PET 装置	(492)
四	上海国棉二厂 1.6kt/a PET 装置	(508)
第二节	PTA 法	(518)
一	燕山石油化工公司聚酯厂 40kt/a PET 装置	(518)
二	上海石化总厂涤纶二厂 200kt/a PET 装置	(552)
三	仪征化纤工业联合公司 532kt/a PET 装置	(574)
四	厦门利恒涤纶有限公司 30kt/a PET 装置	(589)
五	佛山聚酯切片厂 60kt/a PET 装置	(621)
六	济南化纤总公司 66kt/a PET 装置	(645)
七	乌鲁木齐石油化工总厂聚酯化纤厂 42kt/a PET 装置	(664)
八	上海石化总厂涤纶二厂 50kt/a PET 直接纺长丝装置	(698)

第三篇 应用数据

第九章	原料、辅助原料的物化数据	(708)
第一节	原料	(708)
第二节	辅助原料	(713)

第三节	催化剂	(726)
第四节	添加剂	(729)
第十章	中间体和副产物的物化常数	(731)
第一节	中间体	(731)
第二节	副产物	(740)
第十一章	产品的物化数据	(745)
第一节	聚对苯二甲酸乙二酯(PET)	(745)
第二节	聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)	(749)
第十二章	热载体的物化数据	(751)
第一节	联苯——联苯醚(DO 油)	(751)
第二节	氢化三联苯(TH 油)	(753)
附录 1	国外及台湾地区主要聚酯原料(DMT、PTA)生产厂(公司)简介	(755)
附录 2	国外及台湾地区主要聚酯纤维生产厂(公司)简介	(758)
附录 3	我国主要聚酯生产厂的产品质量指标	(765)
附录 4	我国主要聚酯厂消耗定额	(766)
附录 5	国外台湾地区一些聚酯生产厂(公司)产品质量指标	(767)
附录 6	国外主要聚酯生产厂(公司)产品牌号	(768)
附录 7	聚酯厂原料、中间体和产品的贮存、包装和运输	(769)
附录 8	我国聚酯厂三废处理与排放	(773)
附录 9	我国及其它国家 DMT、PTA 和 PET 历年产量及预测	(773)
附录 10	本书所用代号和缩写	(775)

第一章 世界聚酯工业的发展概况

第一节 国外聚酯原料生产工艺路线和特点

1 高纯度对苯二甲酸(PTA)和对苯二甲酸二甲酯(DMT)的生产及供需情况

PET的生产主要取决于PTA、DMT及EG生产的发展。PET工业发展的初期因技术的原因,主要是用DMT做原料,PTA的生产至1965年才首先由Amoco公司实现工业化。随着PET工业的发展,DMT、PTA的生产发展也很快,而且DMT、PTA的构成比也在不断变化。世界DMT、PTA的生产,至80年代初以DMT为主,到80年代末,DMT与PTA的产量基本接近,而到1990年PTA的产量便超过DMT,世界PTA和DMT的总产量(以PTA计,DMT \times 0.85),1972年为2780kt,1980年为5050kt,1987年为8720kt,到1990年达到10420kt^[6,8,9]。世界PTA、DMT的供需情况及预测见表1-1,1-2。

世界PTA、DMT的总生产能力虽然高出需要量的20-30%,但因为开工率一般仅在80%左右,加之近年来非纤聚酯产品的迅猛发展,加剧了PTA、DMT的供需不平衡,直到1990年世界PTA、DMT的总产量才首次超出需要量(见表1-1)。这主要是近年来新建及改建了一批PTA、DMT装置之故。

表 1-1 PTA、DMT 供需情况(k_t)

			1987	1988	1989	1990
需 ^{*1}	纤 维	亚 洲 ^{*3}	3420	3870	4020	4510
		欧 美 ^{*4}	2940	2980	3030	2920
		其 它	930	980	950	930
		小 计	7290	7830	8000	8360
量	薄 膜		710	800	840	890
	瓶 子		750	910	960	1110
	合 计		8750	9540	9800	10360
供 ^{*2}	PTA	亚 洲	2110	2620	2850	3530
		欧 美	2770	2950	3120	3370
		其 它	60	110	110	120
		小 计	4940	5680	6080	6980
量	DMT	亚 洲	600	630	660	710
		欧 美	29	3030	2710	2450
		其 它	680	690	710	670
		小 计	4200	4350	4080	3830
(折合 PTA) ^{*5}		(3780)	(3915)	(3672)	(3447)	
合 计 (以 PTA 计)		8720	9595	9752	10427	

注: *1 需要量为按 PTA 换算值; *2 供给量即产量; *3 包括日本; *4 欧、美指西欧及美洲大陆; *5 DMT \times 0.85。

表 1-2 世界 PTA、DMT 生产能力及消耗量预测

年 度		1988	1992	1995
生产能力 (kt/a)	PTA	6000	10200	11600
	DMT	4500	4900	5100
消费量 (kt)	PTA	5400	7700	9300
	DMT	4200	4400	4700
开工率 (%)	PTA	90	75	80
	DMT	93	90	92

从 PTA 与 DMT 的生产发展速度看,因为以 PTA 为原料生产 PET 的直接酯化法(PTA 法)优于以 DMT 为原料的酯交换法(DMT 法),加上近年来 PTA 生产技术有很大突破,原料、公用工程消耗进一步下降,以及原有装置经技术改造后,生产能力进一步扩大,从而促进了 PTA 生产的高速发展。新建的聚酯原料装置都是采用 PTA 法。西欧地区的 DMT 生产装置已不再发展,其中部分装置正在改造、转产 PTA。例如,德国 Hüls 公司正在将现有 410kt/a DMT 装置中的 50—150kt/a 转产 PTA^[10],日本部分 DMT 生产装置已相继停产。PTA 与 DMT 产量之比,1972 年为 18 : 82,1982 年上升到 42 : 58,而到 1990 年上升到 66.9 : 33.1^[6,9]。今后,随着 PET 工业的发展,PTA 在 PTA 和 DMT 总量中的比例还会持续上升,最终,PTA 有可能完全取代 DMT。

PTA、DMT 的生产以往主要集中在美国、日本、西欧及东欧等地。例如,1980 年世界 PTA 和 DMT 生产设备能力中,美国占 44%,日本占 17%,西欧占 20%。如前所述,近年来新建的装置都是 PTA 生产装置,而且主要集中在亚洲的中国、中国台湾省、韩国、东南亚地区及拉美一些国家和地区。有关国家及地区的 PTA 和 DMT 生产能力见表 1-3。

表 1-3 世界各国及地区 PTA 生产能力及预测^[7,11]

	1988 年		1992 年		1995 年	
	生产能力 (kt/a)	比例 (%)	生产能力 (kt/a)	比例 (%)	生产能力 (kt/a)	比例 (%)
美国	1860	31	2040	20	2204	19
日本	1200	20	1734	17	1856	16
西欧	840	14	1224	12	1392	12
亚洲	1560	26	4284	42	4872	42
其它地区	540	9	9180	9	1276	11

由表 1-1,1-3 可见,80 年代末,随着聚酯纤维需求中心向亚洲转移,PTA 的生产及装置在亚洲的增长幅度很大,据预测^[7],1995 年亚洲 PTA 的生产能力将达到 4872kt/a,比 1988 年的 1560kt/a 增长 2.1 倍。亚洲 PTA 的生产能力占世界的比例将从 1988 年的 26% 增加到 1995 年的 42%。而美国、日本、西欧的 PTA 生产能力占世界的比例,将分别从 1988 年的

31%、20%及40%下降到1995年的19%、16%及12%。从目前新建的PTA装置及1990年的实际情况看,供需已基本平衡。1990年主要PTA、DMT厂家的生产能力及在建装置能力见表1-4,1-5。

表1-4 世界各国及各地区1990年DMT、PTA各公司生产能力^[12-17] (kt/a)

国名	公司名	制法	DMT	PTA	投产年份	备注
美国	Amoco Chemicals	Amoco	—	730	1958	
			—	830		
	Du Pont	Amoco Witten	—	270	1973	
			608	—		
Cape Industries		435	—	1966		
Eastman	Eastman	459	172	1973		
			181	1989		
巴拉圭	Rhodia Pronor Prod organicos	Amoco Witten	—	90	1977	
			70	—		
墨西哥	Petrocel Terephthalatos Mexicanos	Witten Amoco	420	55	1978	
			—	260		
阿根廷	Petroquimica General Mosconi	Witten	45	—	1990	
哥伦比亚	Monomeros Colombo Venezolanos		—	130		
德国	Hüls Troisdorf Hoechst (原东德)	Witten Amoco	200	—	1968	
			200	—		
			105	—		
			105	—		
			—	60	1971	
法国	Rhone-Poulenc Chimie		60	—	1966	
意大利	Montedison Enichem Fibre	Witten	140	—	1977	
				90	1978	
荷兰	Hoechst Holland	Witten	85	—	1971	
西班牙	International Quimica	Eastman Amoco	45	—	1976	
			—	250		
比利时	Amoco Chemical Belgium	Amoco	14		1976	
土耳其	Petkim Petrokimya Sasa	Witten	—	70	1978	
			120	0		
英国	ICI	Amoco	—	550		

国名	公司名	制法	DMT	PTA	投产年份	备注
韩 国	三星石油化学		—	600	1980	
	鲜京合纤		—	160	1990	
	三南石油化学		—	200	1990	
	高丽合纤		—	150	1990	
中国台湾	中国和石油化学	Amoco	—	750	1979	
	南亚塑胶	丸善石油	—	200	1990	
	台湾化纤		—	250	1990	
	远东纺织		—	200	1990	
	ICI		—	350		1992
	东帝土	ICI	—	295		
印 度	Indian Petrochemical	Witten	60	40		
	Bombay Dyeing & Mfg					
	Bongaigaon Petrochemical					
	Reliance Industries					
	J. K. Synthetics					
印度尼西亚	Pertamina	三井石油 化学		225	1986	1993 1993
	(Southern Petrochemicals)			250		
				250		
泰 国	Tuntex (Thailand)		—	350		1994 年投产
	ICI		—	—		
日 本	三菱化成		60	570		
	帝人油化		75			
	帝人油化		140			
	松山化成		—		100	
	松山化成		—		200	
	水岛芳烃		—		135	
	东丽		—		130	
	三井石油化学		—		520	
伊 朗	National Petrochemical	Witten	60	55	1989	
埃 及	Nasr Petroleum	Amoco	60	60	1992	
	Ameriya Petroleum Refining					
尼日利亚	Nigerian National Petroleum			65	1990	
苏 联	国营	Witten	54	230	1973	1992 年投产
			300			

国名	公司名	制法	DMT	PTA	投产年份	备注
捷克	Slovnaft	Witten	36		1971	
罗马尼亚	国营	Witten	180		1971	
波兰	国营	Witten	80		1970	
保加利亚	国营	Witten	35		1970	
中国	辽阳石油化纤公司	Witten	88		1981	
	天津石化公司	Witten	108		1980	
	燕山石化公司	Amoco		36	1980	
	上海石化总厂	东丽	25.4		1976	
	上海石化总厂	三井一 Amoco		225	1985	
	扬子石化公司				450	1989
	济南化纤总公司	三井一 Amoco			75	1991

表 1-5 世界计划新建 PTA 装置情况^[6] (kt/a)

时间	日本	韩国	台湾	其它
1990 年至 1991 年	三菱化成 20 三井石化 250 水岛芳烃* 10	三南石化 200 高丽综合化学 150 鲜京产业* 40	中美石化 250 台北化丝 200	济南化纤总公司(中) 75 Pertamina(印尼)* 75 Petrocel(墨) 120 Amoco(比) 250
1992 年 以后			ICI 350 东云纺 285	三菱化成(印尼) 250 三井石化(印尼) 250 Amoco(印尼) 250 ICI(泰) 250 辽化(ICI) 225

* 为设备增加能力

2 PTA 和 DMT 生产技术及发展动态

聚酯原料对苯二甲酸(TPA),工业化的初期因没有找到行之有效的提纯方法,所以大都是将 TPA 与甲醇(MA)反应生成易于精制提纯的 DMT,以及其后发展的对二甲苯(PX)合并氧化、酯化制 DMT 的方法。PTA 的生产至 60 年代中期才开始工业化。关于 TPA 的制法,除各种经典的制法及目前仍在使用的的方法外,历史上曾出现过许多方法,例如,PX 氨氧化法,甲苯氧化歧化法,甲苯羰基化,氧化法等。因这些方法并没有实现工业化,在此不作介绍,仅就部分经典及现存的方法予以介绍。

2.1 硝酸氧化法^[8]

PX 硝酸氧化法制 TPA 是最原始的 TPA 生产方法,最先由杜邦和 ICI 公司工业化,其后

Hoechst, BASF 公司也工业化。

氧化反应分两步进行, 第一步反应温度为 150℃, 将 PX 的第一个甲基氧化成羧基, 第二步反应温度为 200℃, 生成 TPA, 氧化总收率为 80—85%。因该法是在高温加压下进行, 硝酸对设备腐蚀严重, 且有爆炸危险。硝酸等的消耗高, 所以此法到 50 年代中期被淘汰了。

2.2 亨格尔法^[8]

亨格尔(Henkel)法是德国亨格尔公司于 1952 年发明的方法。通常所指第一亨格尔法, 即, 以苯酐为原料, 先与氢氧化钾反应制成邻苯二甲酸二钾, 干燥后, 在氧化镉或氧化锌等催化剂的存在下, 在惰性气体保护下, 于 340—450℃进行热转位反应制成对苯二甲酸二钾, 再用硫酸酸析之, 便制成 TPA, 收率可达 90%。该法于 1958 年首先由日本帝人公司和川崎公司工业化。因该法转位反应为固态—熔态—固态反应, 连续化生产困难, 生产规模受限制, 加之苯酐作为化工原料供应紧张, 所以没有大发展, 国外采用此法生产 TPA 的公司到 1969 年全部停产。

2.3 PX 低温氧化法^[1]

PX 低温氧化法制 TPA, 是针对 PX 高温氧化法的某些缺点, 采用某些羧酸、醇、酮, 以及环氧衍生物等作为氧化促进剂进行氧化的方法。这些方法的共同特点是, 以醋酸为溶剂, 钴为催化剂, 在 100—150℃的温度下进行氧化反应。目前工业生产仍在使用的有: Eastman 法, 东丽法, 曾经工业化, 现已停产的主要是 Mobil 法。

2.3.1 Mobil 法

Mobil 法是由 Olin-Mathieson 公司于 1955 年发明的, 它以 PX 为原料, 在醋酸溶剂中, 以醋酸钴为催化剂, 甲乙酮为氧化促进剂, 用纯氧做氧化剂。该法由 Mobil 公司于 1966 年 7 月实现工业化, 并将生产的 TPA 精制成 PTA。该法可能因用纯氧做氧化剂, 存在一些问题, 于 70 年代中期停产。

2.3.2 Eastman 法

该法是由 Eastman 公司发明的, 用乙醛做氧化促进剂的低温空气氧化法, 于 1961 年投产。

该法所用的乙醛全部被氧化成醋酸, 在经济上是合理的, 每生产 1kt TPA, 副产 0.55—1.1kg 醋酸。该法生产装置主要在美国和西欧, 1977 年世界总生产能力为 650kt/a^[19], 单系列生产能力为 40—250kt/a。该法 70 年代中期以后没有发展, 目前情况不详。

2.3.3 东丽法

东丽公司为解决 Eastman 法乙醛用量大, 反应速度慢的缺点, 研究出用三聚乙醛做促进剂的方法, 并于 1970 年工业化。

该法同 Eastman 法一样, 也联产醋酸。该法采用不锈钢设备, 氧化强度居 Amoco 法之下, 在 Witten 法之上。该法因公用工程费用高, 副产醋酸量大, 及设备腐蚀等问题, 发展速度不快, 到 70 年代中期, 东丽公司的 TPA、DMT 生产能力为 110kt/a。另外, 在我国上海石化总厂建有一套 25.4kt/a 的 DMT 装置。据介绍, 东丽公司已将氧化设备改造成生产中纯度 TPA (MTA) 装置。

上述各法制得的 TPA, 都须与甲醇(MA)酯化制成粗 DMT, 然后精制。TPA 与 MA 的酯化反应最初工业化生产是用浓硫酸为催化剂, 进行常压及低压酯化反应, 该法因硫酸消耗

大,设备腐蚀严重,及污染严重,后被淘汰,代之的是高温、高压连续酯化法。粗 DMT 的精制,大都采用 MA 提取、精馏的方法。

2.3.4 Witten 法工艺特点及生产技术发展

2.3.4.1 概况

Witten 法最早称为分段氧化酯化法,分四步进行。系 CRC 公司的 Levin 于 1950 年及 Imhausen 公司的 Katschmann 于 1951 年各自独立发明的方法,美国 Hereules 公司最先工业化,其后 Witten、Hoechst 公司等相继工业化,进而将氧化和酯化反应改为两步法,即通常所称的合并氧化、酯化法,大多称 Witten 法。

Witten 法自 50 年代工业化以来,直到 80 年代中期,在 DMT、PTA 生产中一直居首位,1974 年其世界总生产能力为 2000kt/a,到 1978 年其生产能力达 2600kt/a^[8,13]。该法由于具有技术成熟,工艺条件缓和,不用醋酸,设备不需特殊耐腐蚀材质,可大规模生产等特点,到 70 年代中期一直持续发展。witten 法虽技术成熟、可大规模生产,但因其过程复杂,原料消耗大,制得的 DMT 做为聚酯原料,其经济效果比 PTA 差,所以进入 80 年代后,已不再发展,部分设备因陈旧而停产,另有一些设备正在被改造成 witten 法生产 PTA 装置,例如,Hüls 公司已将其 410kt/a DMT 装置中的 50—150kt/a 改造成生产 PTA 装置,台湾建立了一套 200kt/a 的 witten 法生产 PTA 装置^[10]。另外,美国的 Cape Industries 公司和墨西哥的 Petrocel 公司分别有 113kt/a 和 45kt/a Witten 法 PTA 生产装置。根据报道的资料统计,到 1988 年世界 Witten 法 DMT 生产能力已降至 2100kt/a,其在聚酯原料中的生产能力及产量均已退居第二位。但因 Witten 法生产历史悠久,装置数较多,今后一个时期仍将占有有一定比例,技术上也还有一定发展。

2.3.4.2 Witten 法的技术改进

· 合并氧化

PX 和 PT 酯(对甲基苯甲酸甲酯)的合并氧化反应通常是在 3 台串联的氧化塔中进行的。催化剂早期是用脂肪酸钴或环烷酸钴,后经诺贝尔公司改为用醋酸钴和醋酸锰。

氧化塔的操作条件为:

温度(°C):145~165;压力(MPa,表压):0.7。

氧化过程是放热反应,氧化过程放出的热量通过塔内冷却管中的水蒸汽移出,同时副产部分蒸汽。第一氧化塔副产的蒸汽压力为 0.15MPa,第二、三氧化塔为 0.35MPa。0.15MPa 蒸汽用于滤液的蒸馏加热;0.35MPa 蒸汽则送入蒸汽系统作为工艺用汽。

氧化尾气,70 年代以前设计的装置其能量都不回收,浪费较大。后来的设计,安装了利用氧化尾气的膨胀透平带动空气压缩机,节省电力的装置。利用氧化尾气推动透平,可补偿空气压缩机全部电能的 40%左右。

· 酯化反应

PX 和 PT 酯的氧化产物为 PT 酸(对甲基苯甲酸)和对苯二甲酸单甲酯,使之在酯化塔中与甲醇进行反应,生成 PT 酯和 DMT,PT 酯过滤分离出后,送入氧化塔。DMT 经结晶、精馏制成产品。

酯化反应塔的操作条件为:

温度(°C):240~250;压力(MPa):2.4~2.6。

尽管目前 DMT 大有被 PTA 取代之势,但是由于 Witten 法具有其独特的长处,仍顽强地生存着,为了在激烈的竞争中保住自己的传统市场,近年来技术上也有很大进步,例如,Hüls 公司(原为 Dynamit Nobel 公司,1988 年被兼并)在若干年前就开始了对于 Witten 法的改进研究,以期重振雄风。研究主要包括两方面^[10]。

(a)传统 Witten 法生产 DMT 工艺的改进。主要是缩短工艺流程,节能、降耗,进一步减少对环境的污染。

(b)为了适应市场的变化,Hüls 公司着力开发了自己独特的 Witten 法生产 PTA 技术。

所谓 Witten 法生产 PTA,就是先生产 DMT,然后水解生成 PTA。与单纯生产 DMT 不同的是,Witten 法 DMT/PTA 工艺中的 DMT 部分工艺有所变化。原工艺:氧化→酯化→粗酯蒸馏→结晶→精馏→产品 DMT

现工艺:氧化→酯化→粗酯蒸馏→蒸馏(除对苯甲酰基苯甲酸甲酯)→结晶→水解→产品 PTA

氧化部分与传统工艺比较,其改进主要为:

a)为移走氧化反应热而将在氧化塔汽包中产生的蒸汽由原先的 0.05—0.55MPa 提高到 0.35—0.7MPa,从而提高了这部分蒸汽的利用率,减少了外来 0.7MPa 蒸汽的用量。

b)使压力为 0.7MPa 的氧化尾气在透平机中膨胀作功,并推动一个酯化用甲醇汽体压缩机。

c)催化剂回收。本工艺中从残渣中萃取的催化剂,经处理后重新返回到氧化工序中使用,其回收率在 99%以上。催化剂回收的好处是:①经济效益明显;②可提高 PX 的转化率,催化剂用量可减少 30—50%;③有利于环境保护。经萃取,并除去钴、锰的残渣是一种优质和不含硫的燃料。它可直接在热载体炉内燃烧,替代燃料油,同时降低了热载体炉排往大气烟气内的含硫量。这对改善大气环境很有利。

酯化部分改进的主要为:

a)改进了甲醇的加热方式。①改进后,缩短并简化了流程,使能源的使用更加合理。甲醇蒸汽在压缩机中被压缩到 2.6MPa,其压缩热使甲醇蒸汽温度升到酯化所需要的温度(270℃)。压缩机的动力为氧化尾气透平;②减少了设备,节能效果明显,原有的空冷器、贮罐、高压泵、换热器被 1 台压缩机取代。节省了空冷和泵所需的电力,换热器所需的 4—5t/h 0.7MPa 蒸汽也可省掉。采用此工艺后,可在不改动热油炉的前提下,满足提高 40%产量所需的总热量;③消除了火灾隐患,提高了运行的安全性。

b)酯化尾气中的能量回收。原工艺中,压力为 2.6MPa,温度为 260℃的酯化尾气在酯化分离塔中无功减压到 0.05MPa。现工艺为:酯化尾气在加热洗涤塔中洗涤,以除去酯类,然后在第一滤液蒸馏塔中给再沸器加热,再到甲醇精馏塔中精馏,分离出水后,塔顶蒸汽于透平中减压回收能量。

2.3.4.3 关于 Witten 法生产 PTA 的经济性

Hüls 公司目前已做到可根据市场的需求,随意调整产品品种,可生产 DMT,亦可生产 PTA,或二者同时生产。关于 Witten 法生产 DMT 的原料及公用工程消耗,很多文献已有报道,本文不再赘述。这里只对 Witten 法与 Amoco 法生产 PTA 的主要原料消耗做一比较(见表 1—6)。

表 1-6 Witten 法与 Amoco 法生产 PTA 的主要原料消耗比较^[20]

原 料	Witten 法		Amoco 法	
	单 耗 (t/t · PTA)	价 值 (元)	单 耗 (t/t · PTA)	价 值 (元)
PX	0.713	1783	0.66	1650
甲 醇	0.06	78	0	0
醋 酸	0	0	0.05	195
合 计		1861		1845

2.3.5 高温氧化法(Amoco)法生产 PTA 工艺特点及技术进展

目前世界上拥有 PX 高温氧化、精制 PTA 技术专利的有:美国的 Amoco 化学公司,英国 ICI 公司和日本的三井石油化学公司。

Amoco 化学公司于 1958 年将 Mid-Century 公司开发的高温氧化法实现了工业化,生产 TA(也称 TPA),TA 再经甲醇酯化,精制 DMT。到 1965 年,该公司成功地开发出 TA 加氢精制生产 PTA 的新工艺;同时,又将工艺过程由原来的间断法改成连续法,目前世界上 PTA 产量约 80%采用 Amoco 法。ICI 公司差不多与 Amoco 公司同时将 PX 高温氧化技术投入生产,但申请专利晚了一步,转而与 Amoco 公司结成伙伴关系。ICI 公司到 1980 年,才由于技术上有独创的改进而获得专利权。日本的三井石油化学公司从 Amoco 公司引进技术后,经独立研究开发了三井—Amoco 技术。

如前文所述,由于 PTA 做为聚酯原料,经济和技术性均优于 DMT,70 年代以来新建的聚酯装置多采用 PTA 法,对 PTA 的需求量逐年增加,从而促进了 PTA 生产与技术的发展。进入 80 年代后,新建的聚酯原料装置,几乎全是 PTA 装置。目前世界 Amoco 法 PTA 总生产能力已超过 6450kt/a^[21]。

2.3.5.1 工艺特点及技术改进^[21-23]

Amoco 法、ICI 法、三井—Amoco 法 PX 氧化工艺都是用醋酸钴、醋酸锰作催化剂,用溴化物做促进剂,使 PX 在醋酸溶剂中,于一定的压力和温度下,用空气氧化生成 TA。上述三法反应条件(温度、压力及催化剂浓度等)和设备结构上有所差异。TA 的加氢精制制 PTA 工艺基本相同,都是采用 Amoco 法(或是部分工艺做了改进)。TA 加氢精制的工艺是:首先使 TA 于高温、高压下溶于水,形成 TA 水溶液,然后使此溶液流经炭—钨系催化剂固定床进行加氢反应,使 TA 中的杂质 4-CBA(4-羧基苯甲醛)加氢还原成对甲基苯甲酸。经过结晶器进行 4 至 5 级连续结晶和分离而被除掉,干燥后,即得产品 PTA。

高温氧化的反应条件比较苛刻,其工艺的主要改进是,降低氧化反应温度,使氧化反应趋向缓和,以提高设备的能力,使原料单耗下降,减少污染。Amoco 法、ICI 法及三井石化法的 PTA 生产工艺条件见表 1-7^[21]。

表 1-7 PTA 生产各工艺条件比较

项 目	Amoco 法 原始工艺条件	目前各法工艺条件		
		Amoco 法	ICI 法	三井石化法
氧 化				
反应温度(°C)	220—225	191	201	185—190
反应压力(MPa)	2.45—2.65	1.26	1.57	0.98—1.08
反应时间(min)	50—60	70—80	40	60
溶剂比(醋酸/PX)	3	3	4.5	5
母液循环比(%)	70—90	95—98		94
加 氢				
进料浓度(wt%)	24—25	31	27	30
反应温度(°C)	280	288	283	287.5
反应压力(MPa)	6.72	8.04	8.14	7.85

80年代以后,Amoco公司为了适应氧化技术的发展,对系统做了调整,使氧化在缓和的条件下完成,并且对各老装置进行了适当的改造,提出了新工艺。

工艺的改造的要点是通过提高催化剂的浓度来降低氧化反应温度。催化剂的浓度为原高温氧化的2—4倍。氧化反应条件如表1—7所示,最初的称为高温法,第一步改造后,降为199°C,称为中温法,第二步降至190°C,称为低温法,其工艺条件见表1—8^[23]。

表 1-8 Amoco 法不同氧化温度的工艺条件

项 目	高温氧化	中温氧化	低温氧化
温度(°C)	224	199	190.8
压力[MPa(表压)]	2.45	1.57	1.24
Mn/Co (原子比)	3	3	2.517
Br/(Mn+Co) (原子比)	1	0.6	0.5811
溶剂比(HAc+H ₂ O)/PX (wt%)	4.073	4.27	4.1
反应物料含水 (wt%)	5.32	9.92	4.94
停留时间 (min)	51	40	90
Br/Co (重量比)	5.43	3.36	2.72
Co/HAc (重量比)	0.00176	0.0178	0.03

提高催化剂进料浓度、降低温度操作后,催化剂的选择性、PX氧化反应转化率—TA收率均提高。在结晶器内催化剂的选择性中、低温氧化较高温氧化提高近一倍,PX的总转化率由98.58%提高到99.2%。醋酸的消耗,中低温氧化较高温氧化减少了26.9kg,即,反应温度每降低1°C,生产1吨PTA可节约0.5—1kg醋酸。

由于反应条件的缓和,也改善了操作条件,设备腐蚀程度下降,减少了停车次数,提高了