

对苯二甲酸与 对苯二甲酸二甲酯

上海科学技术情报研究所

内 容 提 要

对苯二甲酸 (TPA) 和对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 是制造合成树脂、合成纤维和增塑剂等的重要原料。

本书共分三部分。第一部分介绍国外对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的生产概况；第二部分概述了以二甲苯、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、甲苯等为原料制造对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的各种不同方法；最后叙述以氧化还原法、重结晶法、卤化法、胺盐或络合盐法、蒸馏法、升华法、吸附法、酸析法等各种提纯对苯二甲酸方法。

对苯二甲酸与对苯二甲酸二甲酯

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海市印刷十二厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 1.125 字数: 27,000

1972年5月出版

代号: 1634061 定价: 0.15 元

(只限国内发行)

毛主席语录

打破洋框框，走自己工业发展道路。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

备战、备荒、为人民

目 录

一、生产概况.....	(1)
-------------	-------

二、原料和制造方法.....	(4)
----------------	-------

以二甲苯为原料.....	(4)
--------------	-------

 空气氧化法

 低温氧化法

 硝酸氧化法

 硫化物氧化法

 对苯二甲酸酐制对苯二甲酸

以苯甲酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸为原料.....	(14)
---------------------------	--------

 第一亨克尔法

 第二亨克尔法

以甲苯为原料.....	(19)
-------------	--------

 斯尼亚 (SNIA) 法

 氯甲基化法

对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 制造方法.....	(22)
--------------------------	--------

三、对苯二甲酸的提纯.....	(25)
-----------------	--------

氧化还原法.....	(26)
------------	--------

重结晶法.....	(26)
-----------	--------

卤化法.....	(27)
----------	--------

胺盐或络合盐法.....	(27)
--------------	--------

蒸馏法.....	(27)
升华法.....	(27)
吸附法.....	(28)
酸析法.....	(28)

一、生产概况

对苯二甲酸 (TPA) 和对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 是制造合成树脂、合成纤维和增塑剂等原料。目前, 国外对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的生产发展很快, 1966 年世界产量为 85.4 万吨, 1969 年达到 171.7 万吨, 比 1966 年增加 2 倍多。美国 1965 年生产能力为 14.2 万吨, 1969 年为 72.9 万吨, 比 1965 年增加 4 倍多, 平均每年增长率为 74%。日本 TPA 和 DMT 的生产能力从 1966 到 1969 年也增加 72%。1969 年日本对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯设备的年产能力为 38.26 万吨。

制造 TPA 和 DMT 所采用的原料, 其比例是有变化的, 1965 年: 对二甲苯占 91%、甲苯占 5%、邻二甲苯占 4%, 1968 年: 对二甲苯占 95%、甲苯占 4%、邻二甲苯占 1%。

表 1 某些国家 TPA、DMT 生产公司及其生产能力(万吨)

国别	公 司 名 称	品 种*	生产能力	生 产 方 法
美国	赫古里斯公司 (Hercules)	DMT	18.0	Witten 法
	阿莫柯公司 (Amoco)	TPA、DMT	27.2	SD 法 (Amoco 法)
	莫比尔石油公司 (Mobil Oil)	TPA	6.8	Mobil 法 (低温氧化法)
	杜邦公司 (Du Pont)	TPA、DMT	18.0	Witten 法
	田纳西依斯特曼公司 (Tennessee Eastman)	TPA、DMT	6.7	Mobil 法

(续上表)

国别	公 司 名 称	品 种*	生产能力	生 产 方 法
英国	帝国化学工业公司 (ICI)	DMT	9.0	SD 法 (Amoco 法)
西德	赫希斯特 (Höchst)	DMT	8.8	Witten 法
	BASF	TPA, DMT	3.7	Witten 法
	惠 特 (Witten)			Witten 法
	赫尔斯公司 (Hülls)	DMT	2.5	
	达纳米特诺贝尔公司 (Dynamit Nobel)	DMT	9.0	
意大利	蒙特卡梯尼艾达逊公司 (Montecatini Edison)	TPA, DMT	5.0	SD 法 (Amoco 法)
	斯尼亚公司 (Snia Viscosa)			第二亨克尔 (Henkel) 法
法国	罗那拜莱克公司 (Rhone Poulenc)	TPA, DMT	5.2	Witten 法
	罗底阿森达公司 (Rhodiaceta)			Witten 法
日本	川 崎 化 成	TPA	1.2	第一亨克尔法
	帝 人	TPA, DMT	9.0	第一亨克尔法 和 Witten 法
	三 菱 化 成	TPA, DMT	7.1	第二亨克尔法和 SD 法
	三井石油化学	TPA, DMT	8.5	SD 法 (Amoco 法)
	丸善石油化学	TPA	2.4	SD 法 (Amoco 法)
	松山石油化学	DMT	1.0	SD 法 (Amoco 法)
	仓 敷 油 化	DMT	2.7	SD 法 (Amoco 法)
荷兰	A. K. U.	DMT	4.1	Witten 法
	赫古里斯公司 (Hercules)	DMT	6.7	Witten 法
比利时	阿莫柯公司 (Amoco)	DMT	9.0	SD 法 (Amoco 法)

* TPA——对苯二甲酸, DMT——对苯二甲酸二甲酯。

表2 某些国家 TPA 和 DMT 的生产能力 (万吨)

国 别	1966	1967	1968	1969	1970
美 国	42.6	61.2	69.5	72.9	72.9
英 国	5.0	7.0	7.0	9.0	9.0
西 德	11.0	13.8	21.9	21.9	21.9
意大利	2.4	3.0	6.9	6.4	6.4
法 国	3.3	4.3	4.3	4.3	4.3
荷 兰	2.7	2.7	6.9	7.7	7.7
日 本	16.0	20.4	25.1	27.6	27.6
其 他	2.4	3.5	4.1	21.9	24.6
合 计	85.4	115.9	145.2	171.7	174.4

二、原料和制造方法

制造 TPA 和 DMT 的技术路线，关键在于原料的来源，各国由于资源条件不同，采用了不同的原料以及不同的制造方法。尽管制造 TPA 和 DMT 的原料很多，但目前世界各国还是以各种二甲苯为主，用对二甲苯作原料制造 TPA 和 DMT 占总原料量 84.3%，以后将逐步采用廉价的混合二甲苯作原料。在日本，用对二甲苯空气氧化法(SD 法)制造 TPA 和 DMT 占 51%；用对二甲苯分段氧化法(惠特-赫古里斯 Witten-Hercules 法)占 30%；用苯酚热转位的第一亨克尔(Henkel)法占 11%；用甲苯歧化的第二亨克尔(Henkel)法占 8%。

制造 TPA 和 DMT 的原料，除了二甲苯外，今后将趋向于使用廉价的甲苯，采用亨克尔法以甲苯为原料所制得的 TPA 纯度很高，可以满足连续化生产聚酯的要求。虽然目前用甲苯作原料的工厂还不多，但随着合成技术的改进，甲苯在原料中的比重将会逐步增加。

另一种有前途的原料是对二异丙苯，这是因为它的原料是廉价的丙烯和苯，不但来源丰富而且二异丙苯异构体的分离较为简便，用一般简单分离法即可达到要求。

下面介绍几种常用的方法：

以二甲苯为原料

对二甲苯氧化制对苯二甲酸，国外已工业化的有空气氧化法(SD 法，MC 法和 Amoco 法等)，低温氧化法(Mobil 法，

Eastman Kodak 法, 东洋法, 帝人法, GE 法和协和发酵法), 硝酸氧化法等。后者由于使用硝酸, 设备腐蚀和产品质量等都有问题, 曾将该法用于工业生产的美国杜邦公司, 英国帝国化学公司和西德赫希思特等老厂, 已陆续改为空气氧化法。

空气氧化法, 是世界各国采用较多的方法, 约占 TPA 和 DMT 总产量的 90%, 其中空气氧化一步法占 60% 左右, 空气氧化四步法占 30% 左右。

空气氧化四步法和它的改进法 (Imhousen, Witten-Hercules 法等), 主要用来生产 DMT。它的改进法是将两步氧化和两步酯化合并进行, 改进后的收率仍较低, 但由于设备材质要求不高, 反应条件温和, 并改善了流程过长的缺点, 已被广泛采用。

空气氧化一步法, 为生产对苯二甲酸的较好方法。它具有流程短, 氧化转化率和制品收率都较高, 易于大型化连续化等优点, 是国外从二甲苯制对苯二甲酸方法中应用最广泛的一种。但对于设备的防腐蚀性的要求很高, 氧化器通常要使用钛钢, 反应要在加压下进行。

近来, 美国的莫比尔 (Mobil) 公司、通用电气 (G. E) 公司和柯达克 (Eastman Kodak) 公司、日本的帝国人造丝公司、东洋人造丝公司、协和发酵公司和触媒公司等, 对空气氧化一步法改变了催化剂、溶剂组成和用量, 添加了羰基化合物 (助催化剂) 等, 从而降低了反应条件和设备防腐要求, 但这些改进的方法, 还存在着反应时间过长, 催化剂用量过大等缺点。

空气氧化法

空气氧化法又称 SD 法、Amoco 法或 MC 法。

SD 法是空气氧化法中有代表性的方法。该法是用醋酸钴、醋酸锰和溴化物等催化剂, 将对二甲苯用空气一步氧化得到对苯二甲酸, 在反应中一般醋酸的用量为对二甲苯的 2~3 倍, 醋

酸钴或醋酸锰与对二甲苯的重量比为 0.75~1.50%，反应温度为 200℃，压力为 20~25 个大气压，收率为 90% 左右。此法是目前国外采用最多的一种方法。用此法生产的对苯二甲酸占全部聚酯原料的 60%。这个方法的特点是：反应条件苛刻，需要钛等特殊材料，生成的对苯二甲酸一般提纯较困难；但方法简单，反应效率高，并易于大型化。最近 Amoco 公司对此法进行了改进，在反应方面，采用钴或锰和溴系催化剂的醋酸溶液，在温度为 200℃ 和 15 个大气压下反应，收率约 95%。粗制对苯二甲酸纯度在 99% 以上^[39]。采用新的提纯方法后，可以得到能直接与乙二醇缩聚的高纯度对苯二甲酸。

法国石油研究所 (I.F.P.) 提出了一个改进的方法，它同一个未公开的酯化工艺相结合，能将粗制的对苯二甲酸直接转化成纤维级的对苯二甲酸二甲酯。采用该法，所产粗制对苯二甲酸中间体的纯度达 98.5%，在制造对苯二甲酸二甲酯时，较常用的工艺方法可以减少 15% 的对二甲苯的用量，在经济上是有利的。

I. F. P. 法是在低于 180℃，小于 10 大气压下，以 Br-Co 为催化剂，醋酸为溶剂，用空气选择性氧化纯对二甲苯。反应是在 I. F. P. 设计的钛材或搪玻璃的钢质反应器中进行，反应器内并没有机械转动部件，而是通过一个泵循环溶剂以达到搅拌的目的，这样，就可以防止对苯二甲酸粘着在反应器壁上。由于这种设计可以采用中等的温和反应条件。因此，可以得到较佳的转化率和大于 97% 的选择性。对苯二甲酸不溶于反应溶剂中，呈结晶析出，然后用离心机分离。

法国石油研究所目前已有有一个日产 300 公斤的中间试验车间。估计用一个钛质反应器，年产 44,000 吨粗制对苯二甲酸工厂的投资费用为 400 万美元。

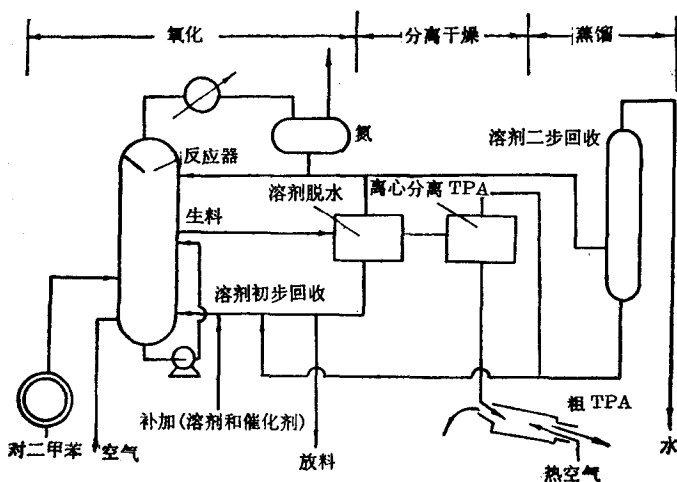


图1 对二甲苯氧化制对苯二甲酸的流程图

并入印第安纳州标准石油 (Standard Oil of Indiana) 公司的 M-C 公司已掌握了将混合二甲苯氧化后，所得的混合酸的分离方法，因而使混合二甲苯氧化法已实现工业化。科学设计公司用上述方法为该公司的 Amoco 化学公司设计了一个建在芝加哥的芳烃新厂。在 Amoco 厂所用流程中，混合二甲苯通入反应器中，催化剂为一种重金属和溴，反应产物为固体，反应通常在溶剂中进行。空气通入反应器中，在 $125 \sim 275^\circ\text{C}$ 之间进行反应，压力在 40 大气压以下。生成的固体酸经过分离，洗涤和干燥，获得异苯二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和苯甲酸。

混合二甲苯在醋酸锰，溴化钠催化剂存在下的液相氧化，在熔化的苯甲酸介质中，于 145°C 和大气压力下的液相氧化，可使二甲苯异构体一步氧化成相应的对苯二甲酸。反应混合物的最佳浓度（重量%）为：二甲苯异构体 10.0、醋酸钴 0.5、

溴化钠 0.25。在钴盐存在下，氧化温度 120°C ，常压，催化剂用钴的醋酸、硬脂酸或苯甲酸盐，最佳催化剂浓度为 0.2×10^{-3} 克分子/升。

低温氧化法

低温氧化法又称莫比尔 (Mobil) 法，为沃林-马萨逊 (Olin-Mathieson) 公司所发展的新方法。与莫比尔法类似的方法有柯达克法、日本东洋法、帝人法、协和发酵公司法和美国通用电气 (GE) 法等。

莫比尔法

莫比尔法以醋酸为溶剂，以钴为催化剂，加入为醋酸量的 3~10% 的甲乙酮为助催化剂，在 $120\sim 145^{\circ}\text{C}$ 、7~70 公斤/厘米² 的条件下，通入氧或含氧气体进行氧化。该法已由莫比尔石油公司在 1963 年实现工业化。采用：温度为 130°C ，压力为 15 公斤/厘米²，以纯氧氧化，对苯二甲酸收率为 95%。

柯达克法

柯达克法也是在醋酸溶剂中，以钴为催化剂，用相当于对二甲苯 1~10 重量% 的乙醛为助催化剂，在 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下和从常压至 10 公斤/厘米² 的条件下，进行空气氧化。

对二甲苯液相低温氧化，以乙醛为助催化剂在鼓泡塔内反应效率最高。如在半间歇式搅拌反应器中进行，对苯二甲酸收率为 98% 左右，若用甲乙酮为助催化剂，收率就低于 98%。据西德专利 1,919,335 报道，对二甲苯与空气连续氧化，每 1 克分子的对二甲苯至少需 4 克分子的氧，氧化系在每 1 份二甲苯，0.25~0.6 份的乙醛和 5~10 份醋酸下进行，催化剂为 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，温度为 130°C ，压力为 35.2 公斤/厘米²，制得的对苯二甲酸所含的主要杂质(对羧基苯甲醛)为 0.3%，对苯二甲酸的纯度为 99.5%。

东洋人造絲法

日本东洋人造丝公司的低温氧化法,用醋酸量的0.2~15%的三聚乙醛作助催化剂。1970年这家公司用上述技术来生产对苯二甲酸^[2]。三聚乙醛与对二甲苯的重量比为50%以下,对二甲苯的转化率为90%,对苯二甲酸的收率为95%,副产物为醋酸。

该法因为温度低,无腐蚀性卤素助催化剂,设备可用普通的不锈钢材料。

帝人法

日本帝国人造丝公司于1958年发表了制对苯二甲酸的方法(中间试验),该法是在醋酸溶剂中,使用为对二甲苯量20%以上的大量钴化合物作催化剂,在100~130℃,压力为几到几十公斤/厘米²的条件下,进行空气氧化,收率达到97~98%。这个方法的成功关键在于钴催化剂的回收,由于不用助催化剂,催化剂成本低,操作简便,设备不需特殊钢材,成品收率高,因而受到各国注意。

帝人法在212~266°F, 142磅/时²的情况下氧化,这样,比美国 Amoco 法(410°F, 255~426磅/时²)和莫比尔法(266°F, 426~497磅/时²)所使用的状况更为温和。根据专利报道 Eastman Kodak 法在249°F和28~71磅/时²下进行氧化,但具体操作条件尚未公开。

另一差别是,帝人法不用助催化剂,而 Amoco 采用溴添加剂, Olin-Mathieson 使用酮和 Eastman Kodak 采用醛。这些化合物,除增加生产费用外,溴添加剂的存在,还会增加加工过程中设备的腐蚀。因而不需助催化剂,加上温和的中等操作条件,大大节约了氧化设备的投资费用。

帝人法的收率为97~98%,比所估计的 Amoco 法的90%、

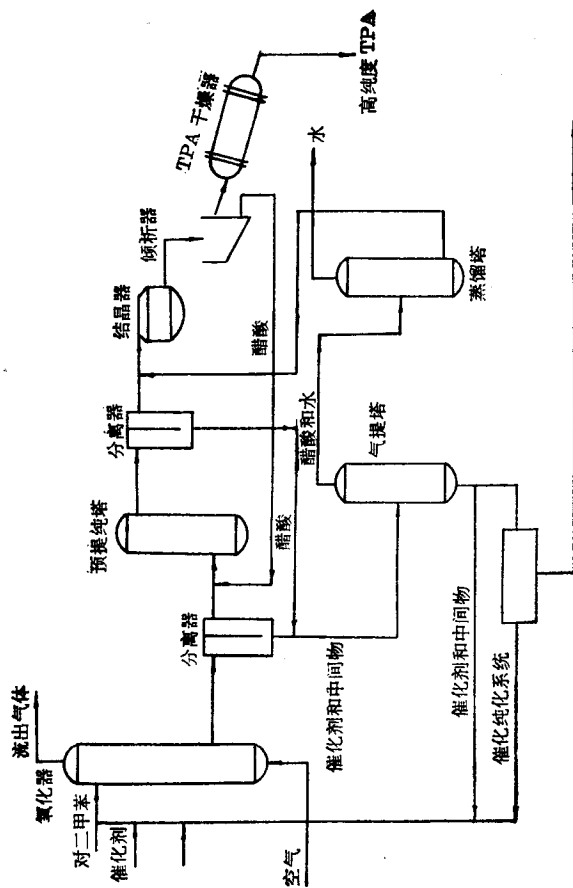


图 2 帝人法制 TPA 流程图

Ölin - Mathieson 法的 95% 和 Eastman Kodak 法的 95% 都高。

虽然帝人法的催化剂消耗量是低的（每吨粗制对苯二甲酸药用 2 磅），但加入的催化剂如此之多，就必须设法使催化剂保持一定的纯度，帝人法对这一部分没有详细叙述，仅称只须将一小部分钴化合物进行净化，就可以保持反应器中适当的活性水平。制 100 公斤高纯度的对苯二甲酸，须耗用 65 公斤对二甲苯、10 公斤醋酸和 0.1 公斤催化剂。用该法制得的对苯二甲酸纯度较高，没有茚酮和二苯甲酮等杂质^[1]。

其它氧化方法

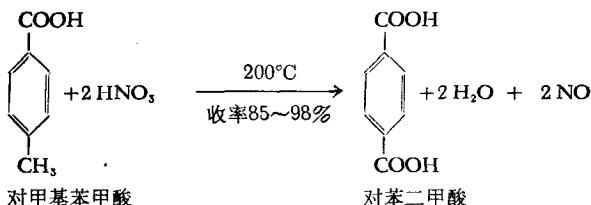
美国 GE 公司研究了用两种助催化剂进行反应，一种是用含 2% 臭氧的氧气进行常压氧化；另一种是用溴化氢在常压到 2 个大气压力下用氧气氧化。使用氧-臭氧混合物氧化对二甲苯时，以 10~70%（按对二甲苯计）二价钴的丙酸盐、丁酸盐、苯乙酸盐、对苯二甲酸盐、环烷酸盐、苯甲酸盐或醋酸盐（选用后者为宜）作催化剂，以醋酸为溶剂，用量为 300~5,000%（按对二甲苯重量计），氧对臭氧的克分子比为 1:0.03~0.05，氧用量为 3~10 克分子/克分子对二甲苯。

日本协和发酵公司采用环己烷和环己醇作氧化助催化剂，在常压，低温下进行氧化制取对苯二甲酸的方法，目前此法还未工业化。

硝酸氧化法

由对二甲苯制对苯二甲酸的硝酸氧化法，美国杜邦公司、英国帝国化学公司已实现工业化，西德巴登、赫希思特也采用了硝酸氧化法。改进的硝酸氧化法是将两个甲基一次氧化，或将一个甲基先进行空气氧化。

硝酸氧化法按下式进行：



美国杜邦公司是采用对二甲苯加压一步氧化法，英国帝国化学公司同样以二甲苯为原料，第一步为空气氧化，第二步为硝酸氧化法。以对二甲苯进行硝酸氧化时，第二步的条件较第一步为苛刻，须在加压下并必须将温度升高至 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以上。该法由于需用硝酸，设备腐蚀严重，生产过程易于爆炸，目前使用者较少^[2]。

硫化物氢化法

硫酸銨氧化法

硫酸铵氧化法，是把对二甲苯，硫酸铵，硫化铵和水，在315℃以上，170公斤/厘米²压力以上进行反应，其反应式为：

