

石油化工译文集

第四集

SHIYOU HUAGONG YIWENJI

聚 酯

.2

石油化学工业出版社

石油化工译文集

第四集

聚 酯

李晓辉 译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本集共搜集了十篇文章。介绍国外聚对苯二甲酸乙二醇酯(简称聚酯)的生产、科研方面的新情况,特别是制造聚酯的主要中间体——对苯二甲酸的各种方法和工艺进展占主要篇幅;还有三篇关于聚酯纤维熔融纺丝和湿法纺丝的文章。

书稿由太原油漆厂李晓辉同志翻译,太原工学院凌大琦同志和太原合成纤维厂周沛平同志校订。

本书可供从事合成纤维工业的技术人员及大专院校有关师生参考。

石油化工译文集

第 四 集

聚 酯

李晓辉 译

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 787×1092^{1/32} 印张 4^{1/8}

字数 88 千字 印数 1—5,480

1975年9月第1版 1975年9月第1次印刷

书号15063·化27 定价 0.44 元

出版者的话

为了配合我国石油化学工业蓬勃发展的大好形势，遵循毛主席“洋为中用”的伟大教导，我们试编了《石油化工译文集》，以期较及时地介绍符合国内需要的国外生产技术和工艺。将分专题不定期陆续出版。

本译文集专业范围暂定为：石油化工裂解分离技术与工艺、以石油或天然气为原料制取主要基本有机原料、三大合成材料的生产技术与工艺、石油化工中使用的催化剂、分析技术及三废处理等方面的文章。

由于我们的水平所限，缺点错误在所难免，敬希广大读者批评指正和大力支持。

毛主席语录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

高纯对苯二甲酸生产过程比较·····	1
最近聚酯纤维原料制造技术的发展·····	15
对苯二甲酸二甲酯与乙二醇在1,3,5-对称-三嗪染料 衍生物存在下的缩聚作用·····	29
对苯二甲酸乙二酯的生成研究之一——对苯二甲酸双 β -羟乙酯(BHET)缩聚时的链增长反应和降解反 应·····	38
对苯二甲酸制造新技术·····	52
使用三聚乙醛作为氧化促进剂制造对苯二甲酸·····	57
催化剂对对苯二甲酸与环氧乙烷反应效果的探讨·····	76
缩聚高分子熔融纺丝改为湿法纺丝的可能性·····	89
不用喷丝板自熔融池进行聚酯的直接纺丝·····	100
聚对苯二甲酸二乙酯的湿法纺丝·····	109

高纯对苯二甲酸生产过程比较

Y. 市川 及 Y. 竹内

高纯对苯二甲酸 (HP-TPA) 是制造对苯二甲酸乙二酯 (简称聚酯) 的两个中间体之一, 用于生产聚酯纤维及薄膜。最近世界聚酯增长情况可参看图 1。有关其确切数据, 还可参阅莱普林斯 (Leprince)^[1] 及奥凯布鲁姆 (Ockerblom)^[2] 的文章。在分别评述高纯对苯二甲酸的各种生产方法之前, 可先考察一下对苯二甲酸乙二酯的聚合方法, 对苯二甲酸二甲酯的生产路线及聚酯的产量。

一、工 艺 进 展

两种现行生产聚对苯二甲酸乙二酯的方法, 可参看图 2, 其不同之处在于单体对苯二甲酸双 β -羟乙酯 (BHET) 的制造。此单体于第二步除去过量乙二醇后缩聚为聚酯。一种方法是使一个分子的对苯二甲酸二甲酯与约 2 个分子乙二醇, 在酯交换催化剂的存在下反应, 放出二分子的甲醇。另一方法是使一个分子的高纯对苯二甲酸直接与约 1.5 个分子的乙二醇反应, 此时只副产水。直接

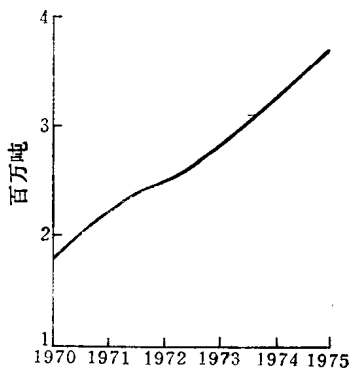
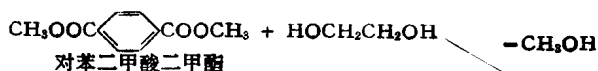


图 1 世界聚酯纤维及薄膜的生产情况

酯化缩聚法从化学反应看来很简单，然而，过去制造聚酯的唯一方法，却都是由对苯二甲酸二甲酯开始的，需要经过酯交换再聚合。直到1963年才由帝人公司及东燧公司实现了直接酯化聚合的工业化生产。

酯交换



直接酯化

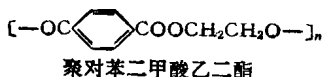
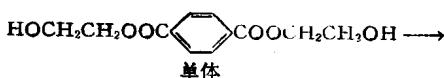
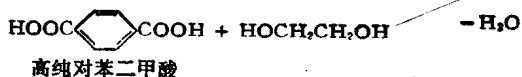


图 2 生产聚对苯二甲酸乙二酯的两种方法

长时间以来之所以不能采用直接聚合法生产，其原因在于无法制得高纯对苯二甲酸（参看图 3）。虽然也有几种制造高纯对苯二甲酸的路线，但在1963年以前，对各种氧化法生产之粗对苯二甲酸，包括亨格尔法（Henkel 法）在内，都是先制成对苯二甲酸二甲酯，然后再通过蒸馏或结晶等普通方法使粗对苯二甲酸二甲酯进行精制。

另一个制造对苯二甲酸二甲酯的重要方法是威顿-赫尔克里士法（Witten-Hercules法），其特点是连续进行氧化与酯化，而不经对苯二甲酸。由于对苯二甲酸极难溶于水以

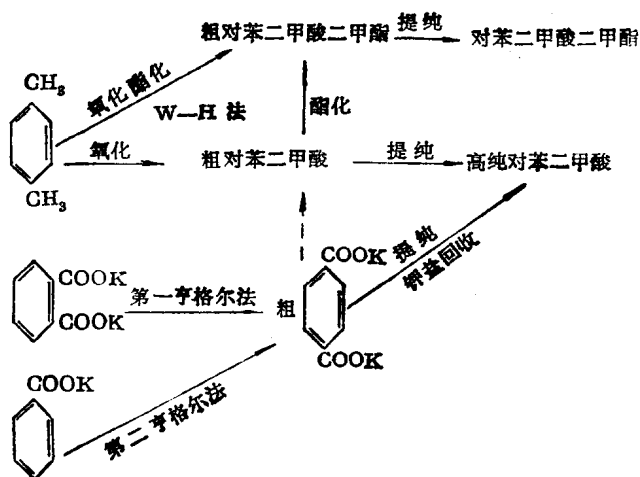


图 3 对苯二甲酸二甲酯及高纯对苯二甲酸的生产路线

及许多有机溶剂,又不熔融,因之精制对苯二甲酸是当时的工业生产水平所达不到的。尽管困难很多,但五十年代后期及六十年代初期Amoco公司(获得Mid-Century氧化法)及Olin-Mathieson公司(后来转让给Mobil公司)还是开发了制造聚合级纯对苯二甲酸的技术。在Amoco和Mobil之后,帝人及另外几家公司也独立地各自发展起来自己的氧化-提纯技术。Amoco方法及其高纯对苯二甲酸的其他氧化-提纯工艺将在下面讨论。在Amoco及Mobil公司生产高纯对苯二甲酸工业化以前,日本帝人公司以第一亨格尔法为基础于1963年1月,实现了高纯对苯二甲酸的工业生产。而两年以后,三菱化成公司又创立第二Henkel法生产出高纯对苯二甲酸。从图8可知,从亨格尔法得到的是对苯二甲酸二钾盐,将此盐的水溶液进行提纯要比对二甲苯氧化提纯法来得简单。但

是以亨格尔法为基础的生产高纯对苯二甲酸的方法，不能适应大规模生产的要求。随着聚酯生产的迅速扩大，由对二甲苯氧化法制高纯对苯二甲酸，日趋重要。最近 Amoco^[3] 写了一篇评论谈到聚酯原料高纯对苯二甲酸及对苯二甲酸二甲酯问题。他们预言，高纯对苯二甲酸的增加将是迅速的，其产量到1978年将超过对苯二甲酸二甲酯。在该资料^[3]中也论及高纯对苯二甲酸的生产工艺优于对苯二甲酸二甲酯之处。

Hercules公司于1971年公布了一个年产200万磅对苯二甲酸工厂的方案^[4]，这对Hercules公司来说是个突变，因为该公司过去一向是生产对苯二甲酸二甲酯的。

二、高纯对苯二甲酸的制造过程

第一亨格尔法（苯酐转位法）

帝人和川崎在 Raecke 发明的基础上，发展了此法。在工业化的最初阶段，是用粗对苯二甲酸酯化生产对苯二甲酸二甲酯的。不久，帝人通过对苯二甲酸钾盐溶液的提纯并同时回收了钾盐^[5]成功地制出了高纯对苯二甲酸，其全部过程可参看图4，工艺流程示如图5，共包括三个主要步骤。

异构化(转位)：邻苯二甲酸钾在少量催化剂（锌或镉），在约400℃及5~20公斤/厘米²的二氧化碳压力下，转化为对苯二甲酸钾。

提纯：转位产物溶解于水，分出水不溶物，然后将对苯二甲酸二钾盐水溶液用活性炭处理。

钾盐回收：化学反应历程，可由两个基本方程式表示出，如图4所示。

第一阶段，从精制阶段来的对苯二甲酸二钾盐溶液与来自第二阶段循环的邻苯二甲酸单钾盐相混合，对苯二甲酸单

钾盐沉淀，从而获得邻苯二甲酸二钾盐溶液。

第二阶段，将第一步所得之对苯二甲酸单钾盐滤饼在水

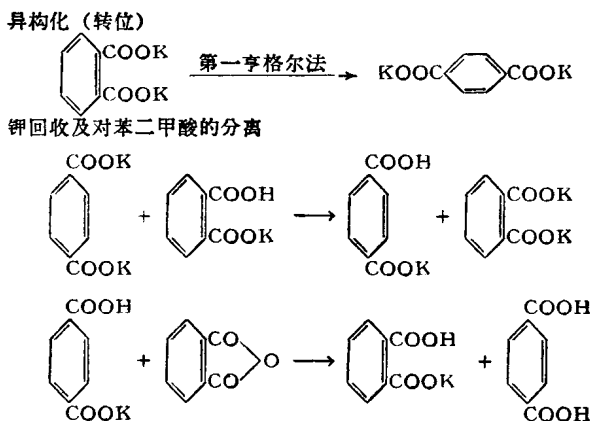


图 4 帝人公司第一亨格尔法的对苯二甲酸提纯过程

中与苯酐反应，则高纯对苯二甲酸沉淀，余下之邻苯二甲酸单钾盐溶液可送去第一阶段循环使用，使之再和对苯二甲酸二钾盐作用。

所得之高纯对苯二甲酸经过干燥即为最终产物，上述各反应的进行几乎是理论量的。

第二亨格尔法 (甲苯歧化法)

日本三菱化成公司发

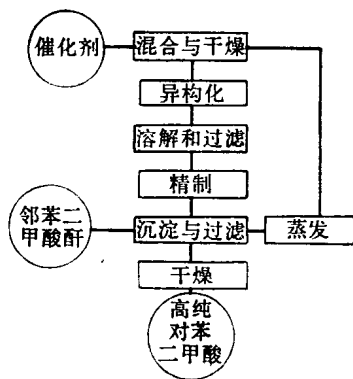


图 5 帝人公司第一亨格尔法生产流程

明了不同于亨格尔的方法，称为第二亨格尔法，它是将苯甲酸钾进行歧化生成对苯二甲酸二钾盐及苯^[5]。用此法制造高纯对苯二甲酸之生产流程可参看图 6 及图 7^[6]。

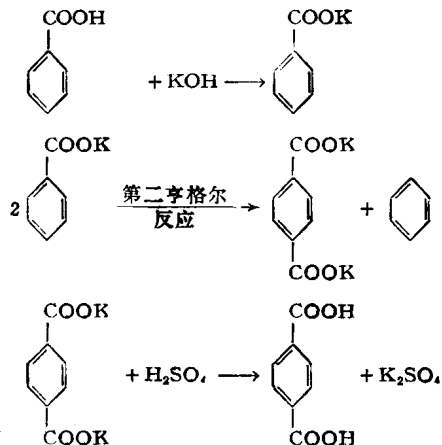


图 6 三菱化成公司第二亨格尔法制高纯对苯二甲酸反应过程

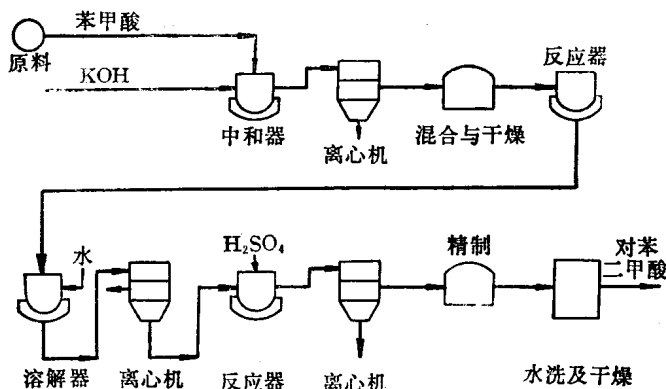


图 7 三菱化成公司第二亨格尔法生产流程

将苯甲酸钾与催化剂（可能是苯甲酸镉或苯甲酸锌）混合，干燥后送入连续反应器中，在420~450℃及比第一亨格尔法高的二氧化碳压力下进行反应。

将粗对苯二甲酸二钾盐用水溶解，经活性炭过滤，这一步是提纯对苯二甲酸的关键，然后在溶液中加入硫酸酸析，析出高纯对苯二甲酸。

钾盐的再循环并不比第一亨格尔法简单，曾经试探过用弱酸^[7]如SO₂或CO₂进行酸析，但一直没有实现工业化。

对二甲苯氧化制高纯对苯二甲酸

虽然有很多专利涉及到对二甲苯氧化所得粗对苯二甲酸的精制方法，但实际得到应用于工业生产的对二甲苯氧化制高纯对苯二甲酸的，仅有两个方法，即Amoco法及Mobil法，在单独讨论这两个方法之前，可以先了解一下提纯对苯二甲酸的可行工艺。

几种氧化方法所得对二甲苯的杂质有如表1所列。这里所说的氧化法只限于液相空气（或氧）氧化法。而硝酸氧化法（工业上第一个生产的方法）似乎是无法得到高纯对苯二甲酸的，故不予讨论。

在粗对苯二甲酸中，4-羧基苯甲醛（4 CBA）是粗对苯二甲酸中常有的杂质，因此在除掉4-羧基苯甲醛方面曾作了很多去除醛类的努力。自然，不同氧化方法所含杂质也不同，如Amoco氧化法，是在高温进行氧化的，对比低温氧化法，能生成较多黄色的稠环副产物，主要为茚酮

（C₆H₄COC₆H₄）类衍生物。

表2按类举出了对苯二甲酸提纯方法及典型实例，但在表中，对处理粗对苯二甲酸的盐类，再酸析而得对苯二甲

表 1 对二甲苯氯化副产物

对甲基苯甲酸	<chem>CC1=CC=C(C(=O)O)C=C1</chem>
4-羧基苯甲醛	<chem>O=Cc1ccc(cc1)C(=O)O</chem>
对乙酰氧甲基苯甲酸	<chem>CC(=O)OCc1ccc(cc1)C(=O)O</chem>
对甲基苯甲醛	<chem>CC1=CC=C(C=O)C=C1</chem>
对甲基醋酸苄酯	<chem>CC(=O)OCc1ccc(cc1)C</chem>
间苯二甲酸	<chem>OC(=O)c1cccc(c1)C(=O)O</chem>
苯甲酸	<chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>
邻甲基苯甲酸	<chem>CC1=CC=C(C(=O)O)C=C1</chem>
乙酰苯	<chem>CC(=O)c1ccccc1</chem>
p,p'-二羧基二苯甲酮	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O</chem>
3,6-二羧基茚酮	<chem>OC(=O)c1ccc2c(c1)C(=O)c3ccccc32C(=O)O</chem>
对甲酚	<chem>CC1=CC=C(O)C=C1</chem>

酸的提纯法，则未予列入。

在还原和氧化的条件下，对苯二甲酸较它所含杂质更为稳定。经过化学处理，能使杂质变为容易分离的物质。可是化学处理方法不是一个独立的提纯过程，需同一些物理方法合并起来应用，以构成一个完善的提纯方法。很多溶剂都可作为对苯二甲酸的再结晶之用，但在工业生产上是选用水和

表 2 粗对苯二甲酸提纯方法

方 法	使 用 单 位	专 利 号
化学法 还原	Celanese	英国 1191792.
	Mobil	比利时 719187.
氧化	Standard Oil	英国 1163665.
	(Indiana)	法国 1480013~15.
	三井石油化学公司	西德 1299628.
		英国 983667.
物理法 抽提及过滤 再结晶		英国 982629.
	Gulf	法国 1489457.
	Allied Chemical	英国 1069856.
	Progil	法国 1569704.
	Standard Oil (Indiana)	英国 1056319.
升华	Mobil	美国 3362989.

醋酸作为溶剂。

Amoco法

该法氧化部份特点是以溴化合物为助催化剂，而且反应是在醋酸中进行，在钴或锰催化剂存在下，于 200℃ 及 20 表压下液相氧化。

在此反应条件下，腐蚀是很厉害的，故要求设备应采取有效防腐措施。

其提纯部份包括将粗对苯二甲酸水溶液在高温及高压下催化氢化及再结晶。氢化之后，4-羧基苯甲醛被还原成对甲基苯甲酸，同时一些有色杂质也被还原除去。图 8 为 Amoco 法提纯部份工艺流程，摘自专利文献。

粗对苯二甲酸在加压及 225~275℃ 下可溶于水，将其

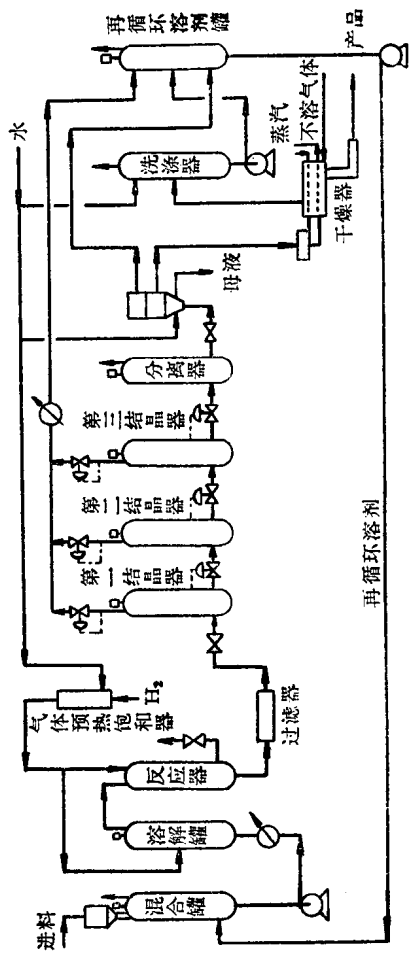


图 8 Amoco法提纯对苯二甲酸工艺流程

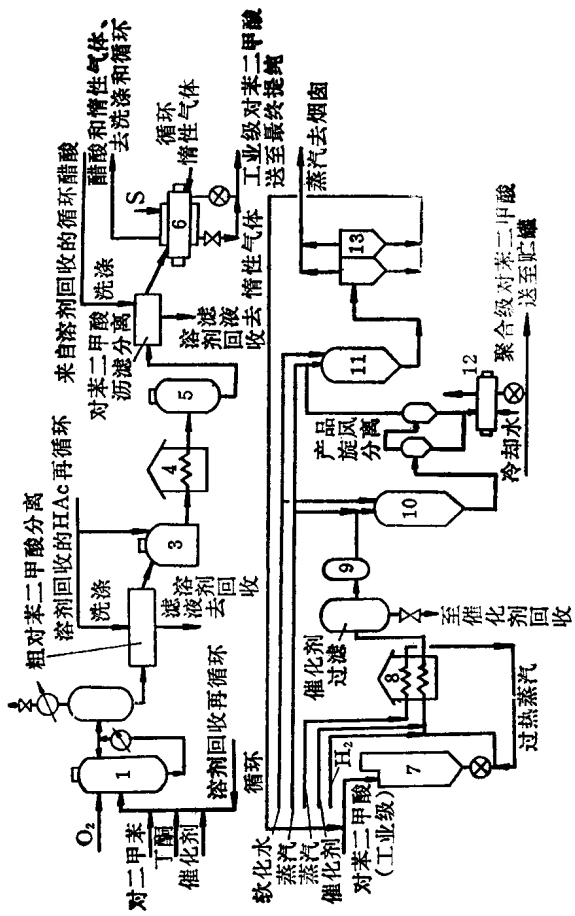


图 9 Mobil 法制造高纯对二甲酸生产流程

- 1—反应器；2—气体分离器；3—乳液罐；4—沥滤炉；5—结晶器；
- 6—干燥器；7—加料罐；8—对二甲酸蒸发器；9—灰分过滤器；
- 10—第一冷凝器；11—第二冷凝器；12—冷却器；13—袋过滤器