

国外 有机玻璃生产技术进展

Q325.7

上海科学技术情报研究所

国外有机玻璃生产技术进展

*

上海科学技术情报研究所出版
本书由上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 3.25 字数: 80,000

1977年4月第1版 1977年4月第1次印刷

印数: 1—3,300

代号: 151634·339 定价: 0.45元

(限国内发行)



毛主席语录

有句古语，“纲举目张”。拿起纲，目才能张，纲就是主题。社会主义和资本主义的矛盾，并且逐步解决这个矛盾，这就是主题，就是纲。

学习外国的东西，是为了研究和发展中国的东西。

自由是对必然的认识和对客观世界的改造。

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。

前 言

有机玻璃是目前透光性最好的塑料,而且还有优良的耐老化性、一定的抗碎裂性,质轻、易加工,因此在国防军工与其他行业中得到广泛应用。

遵循伟大领袖毛主席关于“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导,为了推动我国有机玻璃工业的发展,我们出版了这本书,供有关单位参考,以有助于了解国外有机玻璃生产技术进展,吸取在技术上有用的一面,批判其腐朽没落的一面。

本书是由上海珊瑚化工厂汪锡安、胡宁先两位同志根据最近国外期刊、专利中有关有机玻璃生产、研究方面的报导执笔译编的。由于水平所限,定有谬误之处,请读者提出宝贵意见。

上海科学技术情报研究所

一九七七·四·

目 录

国外生产与消费概况·····	(1)
丙酮氰醇法制造单体的技术改进·····	(3)
石油气路线合成甲基丙烯酸甲酯的新工艺·····	(8)
连续法生产有机玻璃·····	(15)
有机玻璃的改性·····	(37)

国外生产与消费概况

生产与需要

有机玻璃这一类产品，塑料行业中称为甲基丙烯酸甲酯树脂(MMA 树脂)。它具有独特的透光性与耐老化性，其单体甲基丙烯酸甲酯很易与某些乙烯基单体共聚，进而可制得具有综合性能的产品，因而 MMA 树脂在工业、国防、民用上使用很广。在我们伟大的社会主义国家里，有机玻璃工业也同塑料工业与国民经济其他部门一样，一年比一年地迅速发展，产量品种不断增加，形势一派大好。但资本主义世界中，由于腐朽的资本主义制度存在，生产能力与市场需要极不平衡，资源枯竭，在表面繁华的假象掩盖下，可以看出资本主义世界日暮途穷的衰败迹象。资本主义国家生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体，产量占世界前十位的厂家生产能力可总达 75 万吨/年左右，如表 1 所示^[1]。

表 1 生产 MMA 单体占世界前十位的厂家与产量

公 司 或 厂 名	国 别	生产能力 万吨/年
罗姆哈兹(Röhm Haas)	美 国	22.5
罗姆哈兹(Röhm Haas)	西 德	12.0
三菱人造丝	日 本	11.1
杜 邦(Du Pont)	美 国	10.0
帝国化学(I C I)	英 国	4.0
尤 金(Ugilor)	法 国	3.5
协和煤气化学	日 本	3.6
氩 氨(A C C)	美 国	3.6
蒙迪爱迪逊(Monte Edison)	意 大 利	3.0
罗姆哈兹(Röhm Haas)	英 国	2.7

由于单体 MMA 生产能力大，有机玻璃及其他树脂的生产也大于消费的需要。按 1975 年水平，日本各公司生产 MMA 总量超

过 19 万吨/年，板材达 5 万多吨/年，如表 2 所示。

表 2 日本各公司 MMA 树脂生产能力(吨/年)

公 司	品 种	单 体	浇铸板	成型树脂	挤出板
旭 化 成		24000	—	14400	6000
协和煤气化学		36000	9300	9600	3600
三井东压化学		8100	—	—	—
三菱瓦斯化学		6000	—	—	—
三菱人造丝		111000	21000	21600	—
住友化学		14400	9600	7200	—
合 计		199800	43200	52800	9600

但是从市场需要来看，根本用不掉这么多产品，即使出口，也前景不妙。如日本 1975 年 MMA 树脂需要量比 1974 年减少很多，1976 年产业界对于市场需要量的回升希望很大，但实际情况也不妙，详情如表 3 所示。

表 3 日本近年市场对 MMA 树脂的需要(吨/年)

	1974 年	占 1973 年 %	1975 年	1976 年 预测	备 注
板材					
国 内	20,000	53	22,000	26,000	76 年能 达 30,000 吨/年，就 不错了
出 口	8,300	118	7,000	6,000	
小 计	28,300	63	29,000	32,000	
成型树脂					
国 内	26,000	70	20,000	29,000	
出 口	2,900	92	4,000	2,000	
小 计	28,900	72	24,000	31,000	
单体					
聚合用	32,000	82	35,000	>30,000	
出 口	17,000	188	15,000	12,000	
其他用	74,000	79	56,000	72,000	
小 计	123,000	87	106,000	114,000	

可见 1976 年最多只能用掉 3 万多吨板材，与 11 万多吨的单体。有近 40% 的板材

生产能力闲置,而单体生产能力约有 45% 以上闲置。

美国 1975 年市场需要仅占生产能力的 50% 左右,1975 年的需要比 1974 年少,如表 4 所示^[2]。

表 4 美国近年市场对 MMA 树脂的需要(万吨/年)

项 目	1974 年	1975 年
浇 铸 板	12.0	9.2
涂 料	5.0	4.4
模塑与挤出树脂	5.3	3.5
其 他	2.3	1.4
总 计	24.6	18.5

西欧市场同美国一样,也前景不妙,如表 5 所示^[3]。

表 5 西欧市场对 MMA 树脂的需要(万吨/年)

项 目	1974 年	1975 年
浇 铸 板	1.55	1.30
树 脂	0.77	06.0
其 他	0.08	0.1
合 计	2.40	2.00

应 用 动 向^[4]

块状浇铸板,主要是指中等厚度以及较大厚度的产品,用于大型装饰、水槽及与建筑有关的结构材料。连续浇铸板,指 6 毫米以下厚度,长度很长的产品。作为装饰板、家具、大型标牌等。挤出板,平均厚度在 5 毫米以下的产品,量大面广,可作为定型产品。如印刷成型板、真空成型板,照明、装饰、已在进行定型标准化及统一价格的工作。资本主义世界的商店老板,为防止盗窃,要求用强度高、耐磨擦的有机玻璃板作为安全玻璃橱窗,取代硅玻璃。日本、美国也已把 MMA 树脂板用于建筑及车辆上,但还需更有效地解决材料的表面耐磨擦及耐燃烧问题,并且要与建筑设计、施工及消防安全部门共同研究,订出切实可行的规范。如有机玻璃能完全取代这些

场合的硅玻璃,则可以说是有机玻璃应用量最大的一个区域了。

各种成型树脂,由于它可以做成透明及不透明的制件,大量用于车辆、船舶等零配件上。用于民用装饰的量更多,因此,需要量是很大的。已采用二次成型的生产成型制件的新工艺,如用树脂制成型材或管子,而在冷却以前使断面的形状加以改变,适应预定造型的需要。

特殊折光率的成型树脂也已大量生产,而且还有尺寸稳定性很好的注塑树脂,在文教仪器行业应用很广。此外,把 MMA 树脂与苯乙烯或聚碳酸树脂物理共混注塑以后,可以得到外观美丽,具有珠光色泽的树脂。可作为容器及包装盒子等,很受欢迎。

用 MMA 树脂做成的透明薄膜也有定型产品,这种薄膜透光性好,强度较高,作为包装材料很受欢迎(如美国牌号 KORA D-A 及 KORA D-C)。此外还可以把这种薄膜与金属板叠合,或与纸、胶合板叠合做成一张透明的层压板。

从今后发展来看, MMA 树脂与其他树脂在加工时进行成型共聚,而希望得到具有几个树脂优点的表面美观的产品,是很有前途的,树脂的需要量将有可能超过板材的需要量。

生 产 技 术

单体的生产,主要是异丁烯二步氧化法生产 MMA 的工业化,继丙酮氰醇法以后,开创了第二条制 MMA 的工艺路线。在聚合方面,由单体出发,一步连续挤出制得树脂或板材,是聚合工艺的又一革新。

下面将对丙酮氰醇法制造单体的技术改进;石油气路线合成 MMA 的新工艺;连续聚合生产 MMA 树脂的几种方法; MMA 树脂的改性,特别是耐擦伤 MMA 树脂的制造等分别予以说明。

丙酮氰醇法制造单体的技术改进

由氢氰酸与丙酮反应生成丙酮氰醇，作为中间体再经酰胺化、酯化反应制得甲基丙烯酸甲酯，也可称为丙酮氰醇法，是目前国内外广泛采用的工艺路线。设备投资少，可合理利用丙烯腈生产中的副产氢氰酸，因此，了解此工艺路线的技术进展也是必须的。本篇着重探讨连续酯化及精馏改进方面的动向。

连续酯化

由丙酮氰醇与浓硫酸反应生成甲基丙烯酸酐硫酸盐后，如何连续地与甲醇经酯化反应，制取甲基丙烯酸甲酯，国外都有不少研究，因为酯化反应与酰胺化反应有不同之处，参考的因素也更多些。

如美国报导^[5]采用两釜连续酯化法，第一釜温 95~100°C，第二釜吹入过量的蒸汽，以回收有效成分。但蒸出回流塔易聚合，酯化也因体系中含有大量水分而不能充分反应。又报导^[6]采用两釜连续法，设置一个特殊的装置，以吹出甲醇与水，但甲醇耗用量大，酯化收率不高。另有报导^[7]是塔式连续反应

釜 号	第 1 釜	第 2 釜	第 3 釜	第 4 釜
反应温度(°C)	90~105	95~110	105~125	125 以上

把反应温度在 125°C 以下的反应釜中所蒸出的反应液冷凝下来，进行稳定化处理后，再精制以提取产品。而把第 4 釜或者说是超过 125°C 条件下的反应釜中蒸出的反应液，再向第 1 或第 2 釜循环，这样可以提高甲基丙烯酸甲酯的收率。因为反应温度在 125°C 以下，特别是 115°C 以下的反应釜中，蒸出液中大部分是甲酯，甲醇含量极少。反应温度在 125°C 以上，特别在 130°C 以上的反应釜

法，采用填料塔，但填料上易聚合，对塔壁耐腐蚀材料的改进也应考虑。英国报导采用泡罩塔进行酯化反应^[8]，但塔内构造复杂，设备费用较高。此外，英国与日本也报导了^[9]关于对酯化残液在 100 毫米汞柱 130°C 中减压处理的方法，最后于 150°C 以上的温度处理，以回收酯。

日本三菱人造丝公司报导了多釜式的连续酯化法^[10]，改进了以往的工艺。指出：以前大多数的连续酯化，为了提高反应速度，都采用较高的处理温度(130~150°C)，或较多的甲醇(1 克分子的丙酮氰醇要用 3~5 克分子的甲醇)。因为在此条件下供入的甲醇，大多数以蒸汽泡状串过反应液层，未反应的部分亦随之被蒸出，提高了酯的浓度。出来的蒸汽接着再向下面的反应器供料，以进一步利用甲醇。但生成的酯易产生副反应，因此要用大量甲醇供入体系，抑制副反应，以提高收率。然而在高温与浓硫酸存在的条件下，甲醇脱水产生的副反应也多，这就是导致甲醇耗量大的原因。

在此专利中，采用四个或四个以上的反应釜进行多釜连续酯化，各釜的反应温度是：

蒸出液中酯的含量极少，大部分是甲醇与水。所以对于这样的酯化反应所采用的原料组成应为：甲基丙烯酸酐 1 克分子，甲醇 1.5~2.5 克分子，水 2.0~7.5 克分子。在超过 125°C 的反应釜中馏出的甲醇向反应系统循环，可以减少新鲜甲醇的补加量，而在这个循环液中，甲酯的含量极少，停留时间又极短，所以可以不考虑其聚合损失。

以往的间歇或连续酯化法，大多是采用

酯的蒸出法,把蒸出温度超过125°C的馏分与此温度以下的馏分混合而进行精制处理,对酯的分离增加了困难,需要水洗,甲醇耗量多,此专利中的方法可以避免上述缺点。要注意采用四釜或四釜以上的多釜式连续酯化,反应初期的釜(第1,第2釜)的馏出范围仅适用于低温,以抑制其副反应的产生,使

间歇酯化的情况

反应温度(°C)	100	110	120	130	140	150
馏分中含酯浓度(%)	83	81	70	45	20	2
馏分中含甲醇浓度(%)	6	8	13	15	18	20

连续酯化的情况

釜 号	第 1 釜	第 2 釜	第 3 釜	第 4 釜
加热温度(°C)	100	110	125	145
馏分中含酯浓度(%)	84	76	57	15
馏分中含甲醇浓度(%)	6	13	21	37

可以看出在低温反应时,如第1第2釜反应的产物大部分是酯,而甲醇的含量并不多。升高反应温度,在馏分中,甲醇与水的含量增加,把这部分含甲醇与水多的馏分向前面温度低的釜循环,再进行酯化反应,不仅可以减少酯化产物分离上的困难,而且可以充分利用甲醇。但反应釜一定要取4个或4个以上,反应釜太少显然不能适应上述工艺的要求。

实例

取甲基丙烯酰胺(用丙酮氰醇与浓硫酸反应生成的)与硫酸的混合液。它们的克分子比是0.07与0.12,向第1酯化釜供料,同时取甲醇与水各用0.095克分子/分,0.22克分子/分的比例也向此釜供料。此酯化反应釜是内径110毫米,高150毫米的玻璃制的容器,具有搅拌器、冷凝器、供料口、温度计插口等,在反应釜底部有料液出口。反应釜用油浴加热,挥发性组分冷凝收集后,取样分析。反应液自反应釜下部引出,用溢流的方式向下反应釜流入,反应液面保持恒定,第2、第3、第4反应釜与第1反应釜构造相同。

在第2反应釜中用甲醇与水各以0.04克

蒸出液中甲醇含量尽量减低,而使更多的甲醇存在体系中参加反应。反应继续进行下去时,因反应体系中甲基丙烯酰胺硫酸盐的浓度降低,反应速度也有所下降,为此,必须要依次提高釜温。而这样一来使馏分中含酯量降低,甲醇浓度增高。这种倾向在130°C以后表现得更加明显,如下表所示:

分子/分的比例直接供料。把第4反应釜的馏分向外部引出,向第1反应釜循环。各反应釜的加热温度从第1釜开始各为:100°C,96~108°C,110~125°C,135~150°C,从各反应釜的馏分中取样分析结果用对应甲基丙烯酰胺而言的收率表示:

第1釜,46.3%;第2釜,30.2%;第3釜,18.5%;共计95.0%。

用与上述实例同样的方法试验,第四反应釜的馏出液不向第一反应釜循环,而完全向系统外馏出,取样分析结果同样用对应甲基丙烯酰胺而言的收率来表示:

第1釜,41.1%;第2釜,28.0%;第3釜,17.5%;第4釜,3.6%;共计90.2%。

可见用向低温反应釜循环的工艺,酯的收率高。

意大利蒙埃公司下属的劳(Rho)厂^[11],采用五釜式连续酯化。该厂年产有机玻璃12,000~15,000吨,单体甲基丙烯酸甲酯每天可生产60吨。连续酯化工艺流程如图1所示。五台反应釜都是卧式圆柱体,长约2,500毫米,直径约为 ϕ 1,700毫米,有夹套。第1釜温度控制98°C,第2釜104°C,第3釜

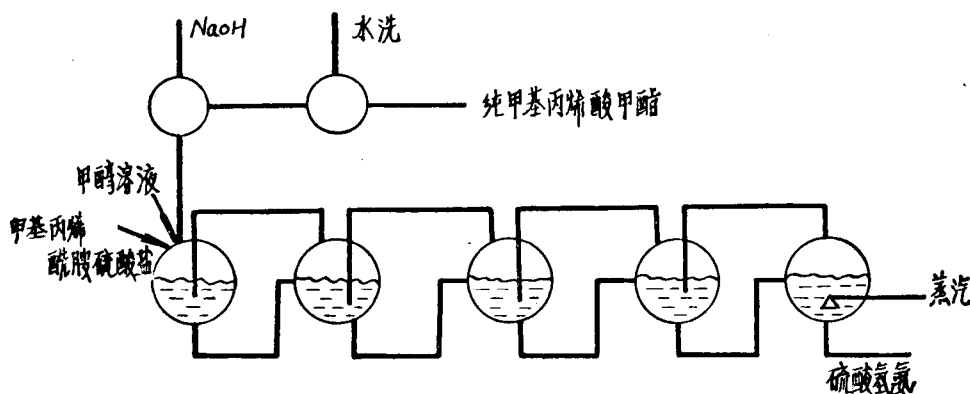


图1 连续酯化工艺流程

110℃,第4釜128℃,第5釜130℃。

精馏的改进

1. 用蒸馏与结晶法回收高沸点杂质中的甲基丙烯酸^[12]

采用丙酮氰醇法制取甲基丙烯酸甲酯,一般采用双塔连续精馏。在精馏塔的高沸点残液中含有少量的甲基丙烯酸甲酯及 α -羟基异丁酸甲酯、 α -甲氧基异丁酸甲酯、 β -甲氧基异丁酸甲酯、甲基丙烯酸、均三甲苯、还有聚合物、阻聚剂等。以往大多采用加入甲醇与硫酸再酯化而回收甲基丙烯酸的方法,但收率最高只有90%,而且整个循环反应的体系内含有聚合物,蒸出产物也很困难。

现在提出在上述精馏残液中回收纯度高的甲基丙烯酸及进一步利用 α -羟基异丁酸甲酯与 α -甲氧基异丁酸甲酯的方法,具体做法是:

1. 把上述精馏残液蒸发,除去聚合物、阻聚剂。
2. 在蒸出液中,先回收所含有的甲基丙烯酸甲酯。
3. 把 α -羟基异丁酸甲酯、 α -甲氧基异丁酸甲酯、 β -甲氧基异丁酸甲酯、均三甲苯等精馏引出。
4. 把含有甲基丙烯酸为主的馏分中,用结晶法,把高纯度的甲基丙烯酸回收出来。

此工艺流程如图2所示。可用具体实例来说明。粗甲基丙烯酸甲酯的精馏残液经分

析后的成分为:含甲基丙烯酸甲酯14.3%, α -羟基异丁酸甲酯35.7%, α -甲氧基异丁酸甲酯3.8%, β -甲氧基异丁酸甲酯7.9%,甲基丙烯酸30%,均三甲苯2.1%,聚合物及阻聚剂6.2%。以每小时129份的比例向蒸发器5供料,真空度是30毫米汞柱。这样操作从塔顶得到每小时113.5份的蒸发液,此蒸发液的组成是:甲基丙烯酸甲酯16.3%, α -羟基异丁酸甲酯40.6%、 α -甲氧基异丁酸甲酯4.3%、 β -甲氧基异丁酸甲酯8.5%、甲基丙烯酸27.9%、均三甲苯2.4%。塔底得到每小时15.5份的甲基丙烯酸、聚合物及阻聚剂。把蒸发液向甲基丙烯酸甲酯分离塔10供料,维持真空度100毫米汞柱,塔顶控制46℃,每小时可以从塔顶得到20.1份的含甲基丙烯酸甲酯92%、 α -羟基异丁酸甲酯8%的液体。从塔底每小时取得93.4份下脚料,此下脚料的成分为: α -羟基异丁酸甲酯47.5%, α -甲氧基异丁酸甲酯5.3%, β -甲氧基异丁酸甲酯10.9%,甲基丙烯酸33.4%,均三甲苯2.9%。

甲基丙烯酸甲酯分离塔塔底的下脚料与从离心分离机27分离出来的母液一起,通过供料管16以每小时117.5份的比例向甲基丙烯酸分离塔17供料。此物料的组成是: α -羟基异丁酸甲酯37.7%, α -甲氧基异丁酸甲酯4.2%、 β -甲氧基异丁酸甲酯13.8%、甲基丙烯酸42%、均三甲苯2.3%。另外,从

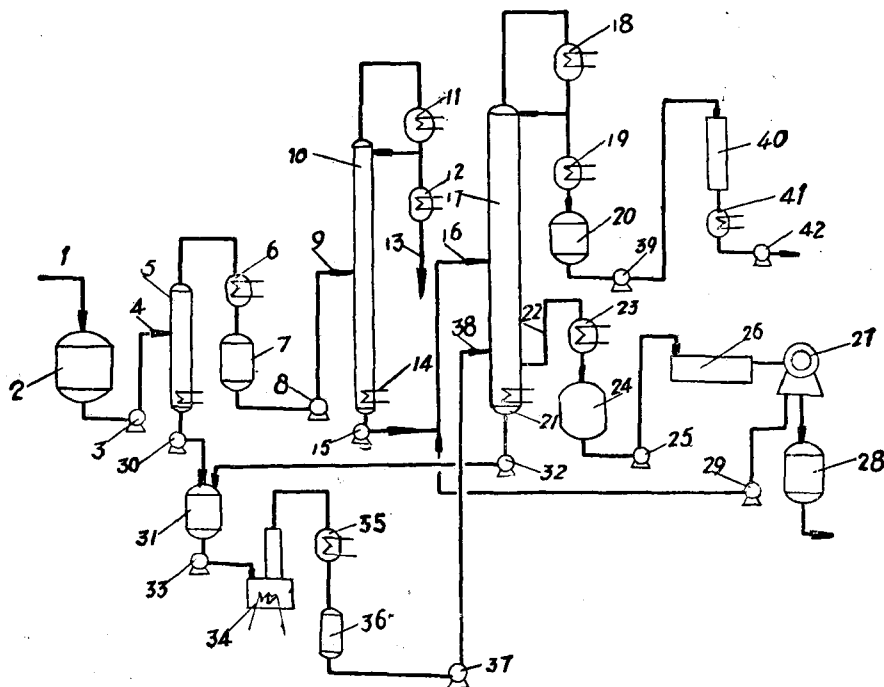


图2 蒸馏结晶法回收甲基丙烯酸流程

1—高沸点不纯物液管, 2—贮槽, 3—泵, 4—供料管, 5—蒸发管, 6—冷凝器, 7—贮槽, 8—泵, 9—供料管, 10—甲基丙烯酸甲酯分离塔, 11—冷凝器, 12—冷却器, 13—管道, 14—加热管, 15—泵, 16—供料管, 17—甲基丙烯酸分离塔, 18—冷凝器, 19—冷却器, 20—贮槽, 21—塔底, 22—管道, 23—冷凝器, 24—贮槽, 25—泵, 26—结晶器, 27—离心分离机, 28—贮槽, 29—泵, 30—泵, 31—贮槽, 32—泵, 33—泵, 34—第二蒸发器, 35—冷凝器, 36—贮槽, 37—泵, 38—供料管, 39—泵, 40—反应器, 41—冷凝器, 42—泵

第二蒸发器34回收甲基丙烯酸,以每小时10.9份的速率,经过管道38向甲基丙烯酸分离塔17供料。

甲基丙烯酸分离塔17维持真空度50毫米汞柱每小时有62.2份的液态产物从塔顶馏出。组成为: α -羟基异丁酸甲酯71.3%, α -甲氧基异丁酸甲酯7.9%, β -甲氧基异丁酸甲酯16.4%, 均三甲苯4.4%, 不含甲基丙烯酸。此液体通过冷凝器18冷却器19收集在贮槽20内,然后用泵39送入反应器40进行脱水、脱甲氧基反应,再将反应生成物通过冷凝器41冷凝后经泵42向粗甲基丙烯酸甲酯精馏工段循环。从分离塔17的塔底出料管22可以在每小时收集到60.3份的90%浓度的甲基丙烯酸与10%浓度的 β -甲氧基异丁酸甲酯的混合液,把此液体用泵25向结

晶器26输送。在操作温度6°C时结晶,再用离心分离机分离。每小时可取得36.2份的99%浓度的甲基丙烯酸结晶与24.1份的75%浓度的甲基丙烯酸以及25%浓度的 β -甲氧基异丁酸甲酯的滤液,把滤液再向甲基丙烯酸分离塔17供料。

蒸发器5及分离塔17的塔底下脚料都向第2蒸发器34供料,每小时取得10.9份的回收甲基丙烯酸料,再经过供料管38向分离塔17供料,而从第二蒸发器34放出的下脚残液是聚合物及阻聚剂,都予以丢弃。

1,000份甲基丙烯酸甲酯可得到62份精馏残液,采用以往再酯化的方法可回收甲基丙烯酸甲酯27.9份。而采用该专利介绍的方法,用62份精馏残液,可得到甲基丙烯酸甲酯8.8份;从 α -羟基异丁酸甲酯、 α -甲氧基

异丁酸甲酯、 β -甲氧基异丁酸甲酯脱水、脱甲氧基以后回收的甲基丙烯酸甲酯 11.9 份；成分为 99% 的甲基丙烯酸 16.8 份。显然回收物料的效率提高了。

2. 用催化法回收高沸点杂质中的有用物质^[13]

对精馏单体后的高沸点残液中所含的 α -羟基异丁酸甲酯、 α -甲氧基异丁酸甲酯及 β -甲氧基异丁酸甲酯可以用碱金属及碱土金属的磷酸盐作催化剂，进行催化反应生成甲基丙烯酸，这样可以进一步有效地利用精馏残液。例如可以采用以下的方法。

先制取催化剂，把氢氧化钠 6.5 份溶解在 100 份水中，溶解后，倒入 19 份 85% 的磷酸中，用 10~20 目的细二氧化硅作载体，把上述溶液适量加入，蒸发至干，再在 120°C，经 20 小时进行再干燥，最后在 475°C 经 5 小时烧结而成所需的磷酸钠催化剂。

另外，把 116 份 85% 的磷酸加入 1,000 份水中，在其中加入 21 份氧化镁，再加入 180 份 10~20 目的二氧化硅载体蒸发至干，按上述温度和时间再干燥、烧结制成磷酸镁催化剂。

反应时，在电炉内置一根内径 ϕ 13.5 毫米的反应管，下部放磷酸镁催化剂 5 毫升，上部放磷酸钠催化剂 10 毫升，在炉温 380°C，

原料高沸点杂质以 0.37 升/小时的速度自上而下地通过催化剂层，把通过反应管的气体经冷凝，用气相色谱分析。测定后得知，从 100 份高沸点残液中可得 51.6 份甲基丙烯酸甲酯，13.6 份甲基丙烯酸，此外还有少量的甲醇、丙酮及未反应物。

在上述实验中采用的精馏高沸点残液成分为： α -羟基异丁酸甲酯 58.4%（重量，下同）、 β -甲氧基异丁酸甲酯 29.3%、 α -甲氧基异丁酸甲酯 6.51%、其他 5.68%。各饱和酯的反应率为 α -羟基异丁酸甲酯 99%、 β -甲氧基异丁酸甲酯 91%、 α -甲氧基异丁酸甲酯 93%。以反应的饱和酯为基准生成甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸的选择率分别为 70% 与 22%，共计 92%。

如只采用磷酸钠为催化剂，以上述的条件进行反应，其中 α -甲氧基异丁酸甲酯及 β -甲氧基异丁酸甲酯的反应率显著降低。而单以磷酸镁为催化剂总反应率只有 74%。如果同样采用磷酸钠、磷酸镁催化剂但是装置在反应器内的程序与上述情况相反，即在反应器下部填磷酸钠，上部填磷酸镁，总反应选择率为 77.1%。可见不仅催化剂的种类有影响，装填秩序对选择率也有很大影响，选择适当的催化剂、并按规定秩序进行反应，可以高效地回收高沸点杂质中的有用物质。

（上接第 36 页）

当液体通过阀门 6 流入自动开关 3 时，开关打开，注入短管 5，如液面到达上限线 9，则由于液面计 4 的作用，使自动开关关闭，过量的液体不再注入。而导管 7 与下边的计量泵相接，当液体被消耗达到液面下限线 8 时，由于液面计 4 的指示又直接使自动开关打

开，液体再度加入达到液面上限线 9，短管 5 内通过的液体的动作就是反复按上述过程进行的。

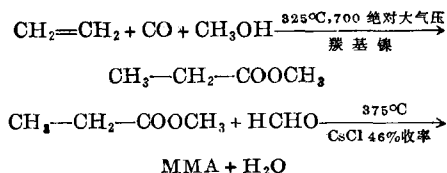
由于上液面 9 与下液面 8 间保持一定的液量，这些液体的消耗时间或泵的回转总数可以经常测定，则流量的异常值就可以直接测定出来。

石油气路线合成甲基丙烯酸甲酯的新工艺

甲基丙烯酸甲酯(MMA),不仅作为有机玻璃、而且作为涂料粘合剂等方面的应用也很广泛。近年来对 MMA 的需要量不断增加,单由氢氰酸、丙酮为原料的丙酮氰醇(ACH)法作为工业化的唯一生产 MMA 工艺,显然是不能适应市场需要的。为此,从石油气出发提出了不少方法,可以由乙烯、丙烯、异丁烯甚至异丁烷作原料来生产,其中以异丁烯为原料的二步氧化法生产甲基丙烯酸进而酯化,制造甲基丙烯酸甲酯已实现工业化生产,现分述如下:

乙烯为原料的方法

将乙烯经一氧化碳羰基化合成丙酸甲酯,然后再经克莱森反应与甲醛缩合制取 MMA^[14]:

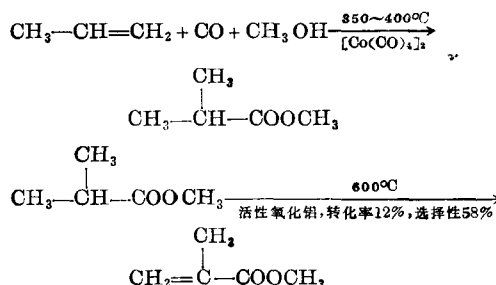


但原料必须用甲醛水溶液,而且生成 MMA 的选择率低至 65%,还没有大规模工业化投产的报导。

丙烯为原料的方法

1. 异丁酸甲酯法

将丙烯羰基化后制成异丁酸甲酯^[15],然后再脱氢生成 MMA^[16]

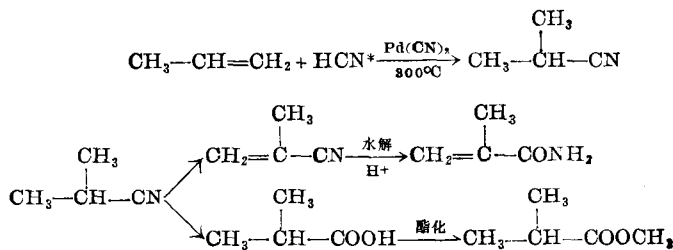


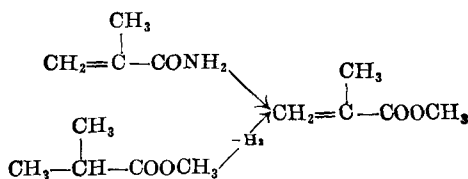
根据 CO 加成上去的位置不同,上述反应可以生成正丁酸及异丁酸的衍生物,因此要选择异构生成物来进行合成。但正构物与异构物的混合物收率超过 90%,其中正构产物与异构产物的生成比为 3~4,所以此法的主要问题是异构体异丁酸甲酯的生成率低。

据报道^[17]日本东螺公司研究对提高异丁酸甲酯收率和脱氢技术都有改进,且成功地用于生产 MMA。

2. 异丁腈法

用丙烯与 HCN 按下式反应可制得 MMA^[18]:





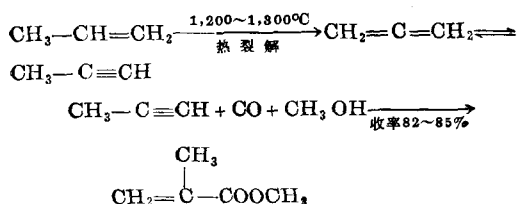
- HCN 转化率 17%，选择性：异构 14%，正构 28%。

由于 HCN 加成的位置不同，则可以生成正构体或异构体，因此主要选择生成异构体的条件。

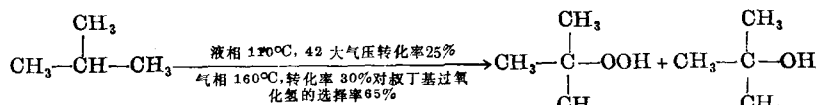
改进腈化催化剂，可以得到 HCN 转化率为 49.6%，异构体腈选择率为 56.3%，正构体腈选择率为 24.4%。

3. 甲基乙炔法

将丙烯高温热裂解制得的丙二烯及甲基乙炔经用一氧化碳碳化而合成 MMA^[19]：

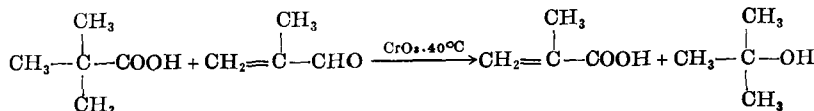


此法中，丙烯热裂解所得的丙二烯及甲基乙炔的总收率较低，只有 40%。



第二步：叔丁基过氧化氢与甲基丙烯酸

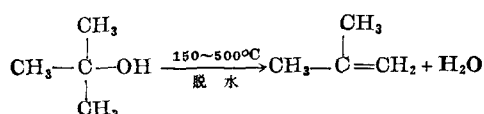
反应，得甲基丙烯酸与副产物叔丁醇。



第三步：把甲基丙烯酸与副产物叔丁醇分离。

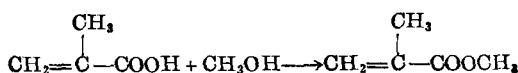
将甲基丙烯酸循环使用。

第四步：把第一、二步生成的叔丁醇脱水制异丁烯。



第五步：异丁烯氧化制甲基丙烯酸，并

第六步：丙烯酸酯化得甲基丙烯酸甲酯



丙二烯是甲基乙炔的互变异构体，采用载在氧化铝上的氟化物作催化剂时，可以提高甲基乙炔异构体的收率^[20]。

异丁烷为原料的方法

此法是哈尔康 (Halcon) 公司发表的^[21]以异丁烷氧化合成特丁基氢过氧化物，再用它作异丁烯醛的氧化剂，以氧化反应制得甲基丙烯酸，副产的叔丁醇再经直接脱水后制成的异丁烯就当作异丁烯醛的原料。这种方法使人感兴趣的是异丁烯醛直接氧化收率量低，但可以被过氧化物氧化所补偿，所以副产物可以作异丁烯醛的原料。整个反应过程可分为六步：

第一步：异丁烷与氧反应生成叔丁基过氧化氢和叔丁醇。

此方法还存在以下问题:

(1) 要考虑原料异丁烷的来源与价格

以石脑油为主的裂解气中的异丁烷含量较低而不可能当作原料来源,而必须从液化石油气及天然气分离方面进行考虑。

(2) 异丁烷氧化制特丁基氢过氧化物的收率问题

提高自动氧化所得氢过氧化物的收率是有限度的。而进行异丁烯醛氧化时又必须以等量的氢过氧化物,因此必需对催化氧化制氢过氧化物的方法进一步研究,以提高收率。

(3) 副产物丁醇的处理

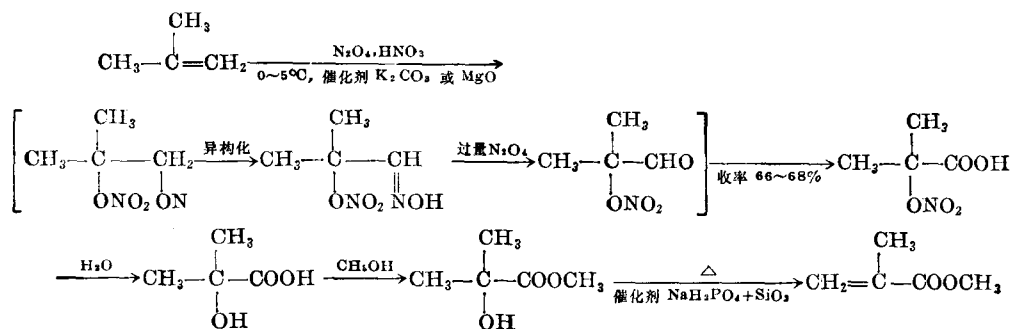
丁醇生成量约为甲基丙烯酸的二倍,有一部分当作异丁烯醛原料循环,而剩余部分的处理还存在问题。据美国的报导可代替四乙基铅作高辛烷值汽油的添加剂。

异丁烯为原料的方法

用异丁烯为原料制造甲基丙烯酸及其酯已报导的文章及专利有数百篇,提出了异丁烯硝酸氧化法、氨氧化法、直接氧化法与二步氧化法等。到目前为止,可以说仅异丁烯二步氧化法工艺已过关,并有试验性生产车间,其他各种方法都有不少未能解决的问题而阻碍其工业化。例如:

1. 异丁烯硝酸氧化法

由埃斯兴比亚(Escambia Chem. Corp.)公司开创^[22]将异丁烯用 N_2O_4 及硝酸氧化,经过 α -异丁酸硝酸酯,制得 α -羟基异丁酸,再酯化,脱水制得 MMA,反应式为:

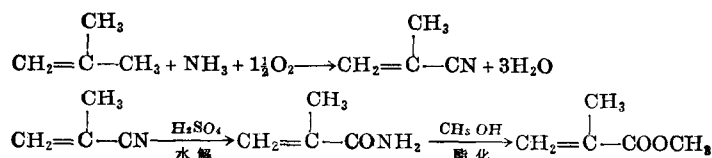


此公司于1965年在美国建成年产1万吨的工厂,没有正式生产就停止运转^[23],因为在技术上有以下难关:1.硝酸强氧化作用引起的设备腐蚀。2.异丁酸甲酯等副产物与MMA分离困难,精制工序复杂。3.放热反

应控制困难。4.硝酸回收等设计上的问题。

2. 异丁烯氨氧化法

将异丁烯在催化剂作用下用氨氧化制成甲基丙烯腈^[24]再用硫酸水解并酯化制得MMA:

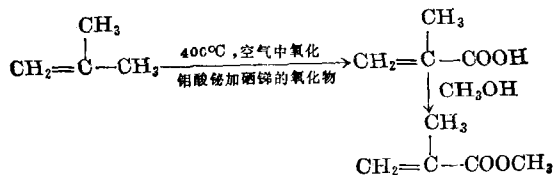


但此法需耗用氨,经济上不甚合理。

3. 异丁烯直接氧化法

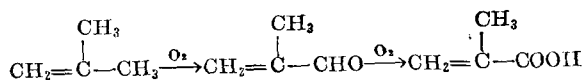
异丁烯在水蒸汽存在下,利用空气中的

氧气,通过催化剂作用,可一步制成甲基丙烯酸,然后酯化生成MMA:

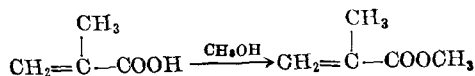


4. 异丁烯二步氧化法

二步氧化法是指在一定催化剂的作用下，利用空气中的氧第一步使异丁烯氧化成氧化过程为：



酯化同一般过程：



日本旭硝子公司 1975 年 10 月报导了已使此工艺成功地投入半试验性生产^[26]。

采用此二步氧化法，比直接氧化法合理，

甲基丙烯醛 (MA)，第二步再由醛氧化成甲基丙烯酸 (MAA) 制得 MMA。

因为可以分别采用适当的催化剂，使醛与酸的收率都提高。使产物 MMA 的收率高，其典型的工艺流程如下图所示：

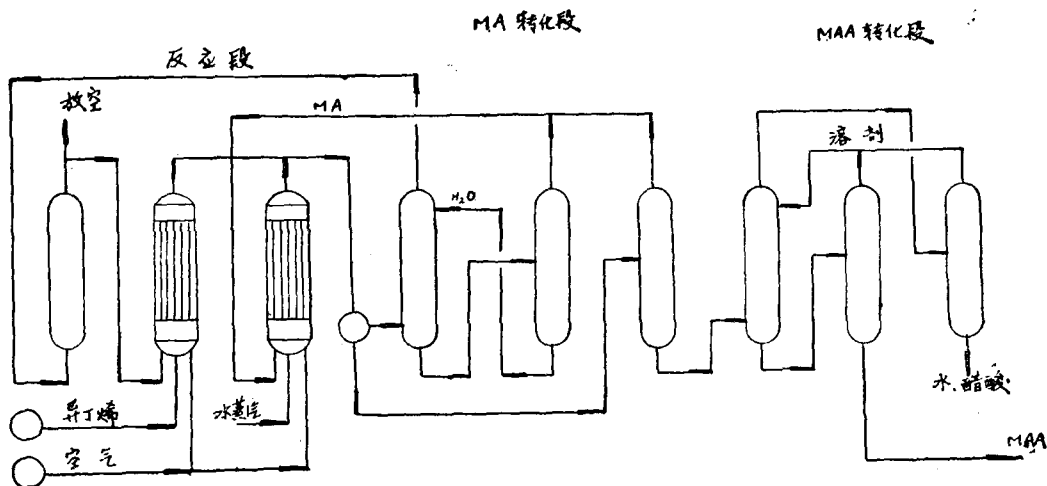


图 异丁烯二步氧化制甲基丙烯酸流程

此工艺具有以下特点：

1. 催化剂活性好，选择率高、寿命长。
2. 反应热循环效率高，甲基丙烯醛 (MA) 与 MAA 都有有效的阻聚措施，防止装置的爆炸。
3. 无毒物排出，成本比丙酮氰醇法生产

MMA 还低。

4. 原料是空气与异丁烯，低浓度的异丁烯也可以被利用，可以从含丁烯-丁烷馏分 (B-B 馏分) 40% 以下的原料气中萃取再利用。

(1) 反应段的情况

需采用惰性气体充入每一个反应器中，第一氧化反应器中可充入氮气或二氧化碳，第二氧化反应器中可通入水蒸汽。

表 1 中指出了每一个反应器中的反应条件与选择率。两个反应器都采用列管式固定床。大量的反应热被熔盐有效地除去或生成水蒸汽而循环使用。而且反应过程中两个氧

表 1 反应条件与选择率

	第一氧化反应器	第二氧化反应器
反应温度,℃	350~450	250~350
反应压力,大气压	1~1.5	1~1.5
反应物浓度,克分子%	异丁烯 4~6	甲基丙烯酸 4~8
空间速度, h ⁻¹	500~1000	500~1000
产物选择率, %	甲基丙烯酸 80~90	甲基丙烯酸 70~80

化反应器的排出口是连通的，MA 中间体通过循环再回到第二氧化反应器中随后进一步被提纯。从各反应器中出来被冷凝后的反应产物用带出的气体混合处理而防止发生爆炸，冷凝是分段逐步进行的。通入阻聚剂以防止 MA 与 MAA 的聚合，热量用蒸汽有效地循环利用。产物 MAA 全部被浓缩收集于水相中，而大部分 MA 被留在气相中。在气相中的 MA 首先用水在吸收塔中被加压吸收，然后很容易地在精制塔中被分离，随后通入第二氧化反应器，吸收塔中的水循环使用。上述循环能否有效地实现是对此半实验性生产装置能否连续运转的考核，从 MA 吸收塔中出来的气体含有：加入的空气、一些低沸点副产物如二氧化碳、一氧化碳等等。这些排出的废气易燃物都用特种催化剂使之烧毁变成气体，它们可作为惰性气体而向第一氧化反应器循环通入，剩余部分排入大气中。

对于 MAA 而言，其循环过程与上述 MA 的情况有所不同。MAA 在水相中，可用与水不相溶的有机溶剂萃取然后再蒸馏收集，产物纯度可达 98% 以上，其含有少量的副产物如丙酮、醋酸和丙烯酸，它完全可适用于作

为酯化制取 MMA 的原料。MAA 中测定不出异丁烯酸。

醋酸是氧化反应后产生的副产物之一，MAA 用溶剂萃取后残余在水中的醋酸通过萃取和蒸出进行回收，这个过程在图中没有表示出。较纯净的水可呈水蒸汽向第二氧化反应器循环通入，结果只有很少量的水被排放出。

(2) 过程的经济性评价

生产 1,000 公斤纯净的 MAA 的原料与水、电、汽消耗如表 2 所示：

表 2 生产 1,000 公斤 MAA 所需的原料与水、电、汽消耗

异丁烯 100%	1280 公斤
催化剂在第一反应器中	1.9 公斤
催化剂在第二反应器中	2.3 公斤
催化剂燃烧用	0.3 公斤
阻聚剂	1.7 公斤
电 能	1300 度
水蒸汽	2100 公斤
冷凝水(循环)	320 米 ³
冷冻量	1.9×10 ⁶ 大卡

从上述经济指标可以看出，完全可以发展大规模的工业生产，若年产在 1 万吨以上的厂就足以体现经济上的合理性，而且因为原料主要是低浓度的异丁烯，可以从含量不多的丁烯—丁烷中提取，可以有效地利用 C₄ 馏分，在经济性上足以与传统的丙酮氰醇法竞争。这一工艺的另一优点，不用丙酮为原料，减少了基本有机合成原料的消耗。

(3) 催化剂

能找到选择性好、寿命长、活性好的高效长效的催化剂，是使二步氧化法成功地投入工业生产的关键。按图所示，该公司在第一氧化反应器中以氧化铝为催化剂，粒状的金属氧化物作载体。第二氧化反应器中也是含钼氧化物作催化剂，用几种粒状的特殊促进剂作载体，催化剂寿命超过一年。在制造过程中为了进一步评价二步氧化法的催化剂，有必要了解有关公司所发表的丙烯、异丁烯氧