

我国对位芳纶原料对苯二甲酰氯技术进展

崔小明

(中国石化北京北化院燕山分院,北京 102500)

摘要:介绍我国对位芳纶主要原料对苯二甲酰氯的技术进展。对位芳纶生产对原料对苯二甲酰氯的纯度要求很高,虽然近年来对苯二甲酰氯生产工艺和装置设备研究有一定进展,但目前国内对苯二甲酰氯工业生产方法主要是氯化亚砷法,且基本上采用间歇法,对苯二甲酰氯质量仍不稳定,设备自动化程度较低,三废量大。今后对苯二甲酰氯产业仍应加快技术开发,提高生产自动化程度和产品质量,探索三废处理新方法,降低生产成本。受对位芳纶生产能力所限,对苯二甲酰氯需求量在短期内不会快速增长。

关键词:对苯二甲酰氯;对位芳纶;技术进展

中图分类号:TQ340.42 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)06-00-04

对位芳纶全称为聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA),又称对位芳香族聚酰胺。对位芳纶纤维是芳香族聚酰胺纤维中最具代表性的一种高科技纤维材料,与碳纤维、高强度高模量聚乙烯纤维并称当今世界三大高性能纤维。对位芳纶纤维具有高强度、高模量、耐高温、低密度、热收缩率小、尺寸稳定性好等优点,广泛应用于航空航天、安全防护、汽车和交通运输等领域,是关系到国家安全和国民经济发展的基础材料^[1]。

对位芳纶一般采用高活性单体对苯二甲酰氯(TPC)和对苯二胺(PPD)经缩聚反应制得,其合成方法主要有低温溶液缩聚法、界面缩聚法、直接缩聚法以及气相聚合法等,目前的工业生产方法为低温溶液缩聚法^[2-3]。对苯二甲酰氯是合成对位芳纶的关键原料。本文介绍我国对苯二甲酰氯的技术进展。

1 生产方法

目前,对苯二甲酰氯生产主要以对苯二甲酸为原料,根据所用氯化剂的不同,可分为氯化亚砷(SOCl_2)法、五氯化磷法、三氯化磷法和光气法等^[4-5],其中工业生产方法主要是氯化亚砷法。该方法是以对苯二甲酸为原料,在少量催化剂N,N-

二甲基甲酰胺(DMF)或者吡啶的作用下与氯化亚砷进行反应,再经过蒸馏得到对苯二甲酰氯。

2 技术开发

2.1 生产工艺

河南能源化工集团研究院有限公司黄义争等^[6]开发出一种制备对苯二甲酰氯的新方法。它是以对苯二甲酸质量0.2%~5%的铁粉、铁盐、含铁配合物中的一种或一种以上物质为催化剂,将氯化亚砷与对苯二甲酸以2:1~5:1质量比混合,在70~120℃下反应4~16 h后先蒸馏回收过量氯化亚砷,再减压蒸馏得到产物对苯二甲酰氯,产品收率最高可达96%,纯度高于99%。这种方法均具有催化剂价廉易得且可循环再用、产品收率及纯度高以及反应操作简便等优点。

南京林业大学朱新宝等^[7]开发出一种联产苯甲酰氯的对苯二甲酰氯的合成方法。它是以对苯二甲酸和三氯甲苯为原料,在路易斯酸催化剂作用下进行酰氯化反应,生成对苯二甲酰氯和苯甲酰氯。其中,催化剂为氯化铁、氯化铝、四氯化钛、钛酸四丁酯的一种或几种物质,其用量为反应物总质量的0.1%~0.5%;三氯甲苯与对苯二甲酸的物质的量比为(2~3):1;酰氯化反应的反应温度为70~140℃,反应时间为2~6 h。采用该方法生产对苯二甲酰氯同时联产苯甲酰氯,具有原料易得、反应条件温和、安全性好、综合生产成本低等

作者简介:崔小明(1966—),男,江西宁都人,中国石化北京北化院燕山分院高级工程师,硕士,主要从事化工产品情报信息研究工作。

E-mail:cui1966@163.com

优点。新工艺不使用含硫原料,对苯二甲酰氯产品中不含硫,内在质量高,能更好地满足对位芳纶的生产要求。

江苏扬农化工集团有限公司徐林等^[8]开发出一种微通道连续流的反应方式进行对苯二甲酸氯化以合成对苯二甲酰氯,与现有工艺相比较,该工艺具有反应条件控制精确、光气利用率高、催化剂用量小、短时间内原料转化率高以及产品收率高等特点。

南京林业大学谈继淮等^[9]以腐蚀性小、安全性好的三氯甲苯和对苯二甲酸为原料,在酸性催化剂作用下,进行联产苯甲酰氯的对苯二甲酰氯合成新工艺研究,考察了催化剂种类及用量、原料物质的量比、反应时间和反应温度对产品收率的影响。单因素试验结果表明:当以氯化铁为催化剂且其用量为总投料质量的0.1%,三氯甲苯与对苯二甲酸的物质的量比为2.25:1,反应温度为110℃,反应时间为4 h时,精制产品中对苯二甲酰氯的纯度为99.2%,收率为67.4%,苯甲酰氯的纯度为98.7%,收率为93.9%。

山东凯盛新材料有限公司王荣海等^[10]开发出一种对苯二甲酰氯制备新方法。将对苯二甲酸、催化剂及氯化亚砷加入到第一管式反应器中反应,同时向第一管式反应器中通入氮气;反应后的物料依次进入第一冷凝器、第一气液分离器,气相进入尾气总管,液相进入第二管式反应器反应并向第二管式反应器中通入氮气;物料脱除溶剂后依次进入第二冷凝器、第二气液分离器,气相进入尾气总管,液相精制即得产品。该方法具有工艺简单、连续、高效的特点,大大缩短了反应周期,提高了生产效率;有利于反应物料的混合且有利于迅速带出反应产生的尾气,提高反应速率,同时有利于脱除多余的溶剂。

山东凯盛新材料有限公司谢圣斌等^[11]开发出一种对苯二甲酰氯的连续生产工艺。对苯二甲酸、催化剂及氯化亚砷从进料罐底部进入一级反应釜,一级反应釜内物料从底部进入二级反应釜,二级反应釜内物料从底部进入三级反应釜,三级反应釜内物料从底部进入四级反应釜,四级反应釜底部采出反应完全的粗产品;各级反应釜之间有位差,位差为1~3 m。该方法具有工艺简单、连

续、高效的特点,大大缩短了反应周期,提高了生产效率。

山东凯盛新材料股份有限公司张泰铭等^[12]开发出一种对苯二甲酰氯生产工艺及其生产装置。其生产工艺是以对苯二甲酸和氯化亚砷为反应原料,以氯化亚砷为溶剂,在催化剂作用下升温回流反应,无气体放出后反应结束,经常压、减压蒸馏回收过量氯化亚砷,再经一级薄膜蒸发器在减压条件下将残留氯化亚砷和催化剂去除,最后再经二级薄膜蒸发器在高真空条件下进行蒸馏提纯,得到对苯二甲酰氯。该方法具有工艺简单、操作方便、生产周期短、产品收率高、杂质含量低,且过量的氯化亚砷可回收重复利用等特点,适合工业化生产,所得对苯二甲酰氯纯度达99.95%以上,产品收率大于99.5%。

中国平煤神马能源化工集团有限责任公司王俊伟等^[13]开发出一种高纯度对苯二甲酰氯的制备和提纯方法。以对苯二甲酸和氯化亚砷为原料,在催化剂的作用下,经回流反应,冷却析出粗产品。过滤后的粗品经过熔融结晶或减压蒸馏进行提纯,分析滤液中苯二甲酸、氯化亚砷和催化剂含量,根据结果补加适量对苯二甲酸、氯化亚砷和催化剂后循环反应。与现有方法相比,该方法的主要优势在于反应结束后不需将过量的氯化亚砷蒸出,而是经过冷却过滤得到粗品,滤液循环使用,降低了能量和物料消耗。

2.2 装置设备

山东凯盛新材料有限公司张清新等^[14]开发出一种对苯二甲酰氯的连续生产装置,进料罐、一级反应釜、二级反应釜、三级反应釜、四级反应釜、薄膜蒸发器和产品塔依次相连,薄膜蒸发器、第一冷凝器、第一气液分离器和一级反应釜依次相连。该装置具有简单、连续、高效的特点,大大缩短了反应周期,提高了生产效率。

山东凯盛新材料有限公司谢圣斌等^[15]开发出一种对苯二甲酰氯连续制备过程中氯化亚砷的回收装置,包括混料罐和进料罐,混料罐、进料罐、反应釜A、反应釜B、反应釜C、薄膜蒸发器与第一冷凝器依次相连,第一冷凝器与反应釜A相连,反应釜A与第二冷凝器相连,反应釜B与第三冷凝器相连,反应釜C与第四冷凝器相连。该装置具有简

单、连续、高效的特点,大大简化了工艺流程,缩短了反应周期,提高了生产效率,优化了氯化亚砷回收利用系统。

山东凯盛新材料有限公司毕义霞等^[16]开发出一种对苯二甲酰氯的生产装置,第一管式反应器、第一冷凝器、第一气液分离器、第二管式反应器、第二冷凝器和第二气液分离器依次相连。该装置具有简单、连续、高效的特点,大大缩短了反应周期,提高了生产效率。

山东凯盛新材料有限公司谢圣斌等^[17]开发出一种对苯二甲酰氯的连续生产装置,包括进料罐,进料罐、一级反应釜、二级反应釜、三级反应釜和四级反应釜依次相连,一级反应釜、第一冷凝器和第一气液分离器依次相连,第一气液分离器和一级反应釜相连,二级反应釜、第二冷凝器和第二气液分离器依次相连,第二气液分离器和二级反应釜相连,三级反应釜、第三冷凝器和第三气液分离器依次相连,第三气液分离器和三级反应釜相连,四级反应釜、第四冷凝器和第四气液分离器依次相连,第四气液分离器和四级反应釜相连。该装置具有简单、连续、高效的特点,大大缩短了反应周期,提高了生产效率。

3 市场空间

目前,我国对苯二甲酰氯的年生产能力为6 000~7 000 t,主要生产企业有山东凯盛新材料有限公司、潍坊三力本诺化学工业有限公司、广汉市运通化工厂、江西联达化工有限公司以及常州市科丰化工有限公司等。国内绝大部分对苯二甲酰氯生产企业采用氯化亚砷法。

我国对位芳纶的研发起始于20世纪80年代,起步较晚,先后有多家单位进行相关研究,但发展较慢。到2010年,我国仅有两家公司实现了千吨级工业化生产对位芳纶。近几年,我国打破了国外对位芳纶的技术垄断,加速了对位芳纶的产业化进程,我国对位芳纶产业有一定发展,对位芳纶年产能由2009年的255 t增长至2016年的4 600 t。国内对位芳纶生产规模最大的是烟台泰和新材料股份有限公司,年产能为1 500 t;其次是蓝星(成都)新材料有限公司,年产能为1 000 t。除上述两个企业外,国内还有4家企业建有对位芳纶生产装

置,但由于种种原因,并未正常生产。苏州兆达特纤科技有限公司年产能500 t的对位芳纶生产装置已于2016年卖给中化国际公司,计划整体搬迁装置设备。河南平煤神马集团年产能500 t的对位芳纶生产装置由于技术原因,至今未正式生产。江苏仪征化纤公司年产能100 t的对位芳纶中试生产装置仅低负荷运转。山东省与清华大学进行技术合作于2016年新建了一套年产能1 000 t的对位芳纶生产装置,但该装置目前还处于调试阶段,未正式生产。

随着我国对位芳纶国产化进程加速,国产对位芳纶产量增长,产品应用范围扩大,带动了国内对位芳纶消费量的增长。2016年我国对位芳纶消费量约为300 t,主要消费领域是绳缆材料、防弹防护材料、橡胶和复合材料领域。目前国产对位芳纶已进入除防弹材料外的其他领域,其国内市场份额约为20%。未来几年,随着国产对位芳纶产量增长,性能进一步提高,价格优势增大,我国对位芳纶消费量将快速增长。消费驱动力来自光缆、橡胶和复合材料等领域,预计到2020年我国对位芳纶需求量将会突破万吨^[18]。因此,对位芳纶原料对苯二甲酰氯具有很好的市场前景。

4 存在的问题及发展建议

我国对苯二甲酰氯的发展主要取决于对位芳纶的发展,但是在对位芳纶的生产过程中,对苯二甲酰氯的纯度要求很高,只有纯度大于99.9%、单官能团杂质质量分数小于 600×10^{-6} 的对苯二甲酰氯才能满足对位芳纶生产要求,否则将会对产品的相对分子质量、色泽和物理性能等产生严重影响。

目前,我国对苯二甲酰氯主要采用氯化亚砷法进行生产,且基本上都是采用间歇法,产品质量不太稳定,设备自动化程度较低,生产过程中易产生废气、废液和废固,这不仅污染环境,而且还浪费资源,增加生产成本。今后应该进一步加快技术开发,提高生产自动化程度和产品质量,探索连续生产法,以满足下游对位芳纶等生产的需求。同时进一步探索三废处理新方法,以降低成本,减轻对环境的污染。另外,虽然目前国内对位芳纶市场前景看好,但大部分生产厂家的项目还处于

计划阶段或建设期,先期投产装置的生产能力都较低,生产能力不可能在短期内呈现爆炸式增长,因而对原料对苯二甲酰氯的需求量也不可能快速增长,因此对苯二甲酰氯企业在满足国内市场需求的同时,应该努力提高产品质量,加大产品出口力度,积极拓展国际市场。此外,对苯二甲酰氯作为生产对位芳纶的重要聚合单体,国内有关部门应该从政策方面加以引导和扶持,以促进对位芳纶的产业化进程。

参考文献:

- [1] 肖铭.我国对苯二甲酰氯的生产技术进展及发展前景[J].精细与专用化学品,2016,24(1):17-20.
- [2] 王丹,蔡涛,彭长征,等.聚对苯二甲酰对苯二胺的合成方法[J].化学推进剂与高分子材料,2010,8(6):31-34.
- [3] 杨臣林.我国对苯二甲酰氯的生产和发展前景[J].精细与专用化学品,2012,20(2):4-7.
- [4] 金栋.对苯二甲酰氯的生产技术进展及发展前景[J].乙醛醋酸化工,2016,18(7):8-10.
- [5] 金栋.对苯二甲酰氯的生产和应用前景[J].精细化工原料及中间体,2012(8):17-20.
- [6] 黄义争,付瑶,徐杰,等.制备对苯二甲酰氯的方法[P].中国:CN 103724188A,2014-04-16.
- [7] 朱新宝,周婷,张小祥,等.一种苯甲酰氯与对苯二甲酰氯的联产方法[P].中国:CN 105001077A,2015-10-28.
- [8] 徐林,王怡明,邵波,等.一种在微通道反应器中连续流合成对苯二甲酰氯的方法[P].中国:CN 106631769A,2017-05-10.
- [9] 谈继淮,周婷,陆婷婷,等.联产苯甲酰氯的对苯二甲酰氯合成新工艺[J].能源化工,2016(6):56-61.
- [10] 王荣海,谢圣斌,张泰铭,等.对苯二甲酰氯的制备方法[P].中国:CN 105348077A,2016-02-24.
- [11] 谢圣斌,张善民,王荣海,等.对苯二甲酰氯的连续生产工艺[P].中国:CN 105418413A,2016-03-23.
- [12] 张泰铭,孙丰春,张清新,等.对苯二甲酰氯生产工艺及其生产装置[P].中国:CN 104402709B,2016-09-28.
- [13] 王俊伟,海国栋,胡延韶,等.高纯度对苯二甲酰氯的制备和提纯方法[P].中国:CN 104003868A,2014-08-27.
- [14] 张清新,谢圣斌,张善民,等.对苯二甲酰氯的连续制备装置[P].中国:CN 205223063U,2016-05-11.
- [15] 谢圣斌,王炼,王荣海,等.对苯二甲酰氯连续制备过程中氯化亚砷的回收装置[P].中国:CN 205223062U,2016-05-11.
- [16] 毕义霞,谢圣斌,张泰铭,等.对苯二甲酰氯的生产装置[P].中国:CN 205223065U,2016-05-11.
- [17] 谢圣斌,张善民,王荣海,等.对苯二甲酰氯的连续生产装置[P].中国:CN 20522064U,2016-05-11.
- [18] 张蓓.我国对位芳纶国产化进程加速[J].中国化工信息,2017,33(10):52-53.

收稿日期:2017-08-16

Technology Progress of Paraphthaloyl Chloride for Para Aramid Fiber Production in China

CUI Xiaoming

(Sinopec Beijing Yanshan Petrochemical Company Research Institute, Beijing 102500, China)

Abstract: The technology progress of paraphthaloyl chloride in China is introduced. The para aramid fiber production has high requirements for the purity of paraphthaloyl chloride. At present, sulfoxide chloride method is the main method in industrial production of paraphthaloyl chloride, and basically by batch process. Some progress has been made in the research of the production process and equipment of paraphthaloyl chloride in recent years, but the quality of the paraphthaloyl chloride is not stable, the automation degree of the equipment is low, and the wastes amount is large. In the future, it is the main work to accelerate the development of technology, improve production automation and product quality, explore new methods of waste treatment, and reduce production costs in paraphthaloyl chloride industry. Limited by the production capacity of para aramid fiber, the demand for paraphthaloyl chloride will not increase rapidly in the short term.

Key words: paraphthaloyl chloride; para aramid fiber; technology progress