

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.021

废弃资源回收 PTA 制备环保增塑剂 DOTP 研究^{*}

刘朋, 蒋剑春, 冯国东, 陈水根, 徐俊明

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042)

摘要:采用酸析法从碱减量废水中回收对苯二甲酸 (PTA), 考察酸析温度和 pH 值对 PTA 纯度和回收率等的影响; 利用回收 PTA 作为原料制备环保增塑剂对苯二甲酸二异辛酯 (DOTP), 并对其制备工艺条件进行了考察, 确定最佳工艺条件为: 醇酸物质的量比 2.4 : 1, 催化剂用量为 0.5%, 反应温度 220℃, 反应时间 4 h; 通过对制备 DOTP 产品进行红外分析和质量检验, 结果表明, 利用 PTA 回收料制备 DOTP 的质量合格, 符合国家工业标准。

关键词:碱减量废水; 对苯二甲酸; 环保增塑剂; DOTP

中图分类号: TQ414.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0103-05

Synthesis and Characterization of Environmental Plasticizer DOTP Derived from Scrap Recycling PTA

Liu Peng, Jiang Jianchun, Feng Guodong, Chen Shuigen, Xu Junming

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract : Recovery of PTA from alkali weight-reduction wastewater by acidification method at different temperature and pH values was studied. Environmentally plasticizer DOTP was synthesized from scrap recycling PTA and its preparation condition was investigated. The results show that the optimal parameters were as follows : the molar ratio of iso-octanol and PTA is 2.4 : 1, the amount of catalyst is 0.5%, reaction temperature is 220℃, reaction time is 4 h. The infrared analysis and quality index test results show that the quality of prepared DOTP is qualified, and conforms to the industrial standard.

Keywords : alkali weight-reduction wastewater ; PTA ; environmental plasticizer ; DOTP

近年来,随着我国聚酯纤维工业的迅猛发展和涤纶碱减量工艺技术的普遍使用,每年产生大量的碱减量废水,废水中含大量对苯二甲酸 (PTA) 钠盐、纤维降解副产物和烧碱,一般 pH 值大于 10,化学需氧量 (COD) 大于 2000 mg/L,属于高浓度难降解有机废水^[1-4]。由于 PTA 是一种重要的工业原料,将 PTA 作为废料弃除会造成严重的环境污染和资源浪费,因此,碱减量废水中 PTA 回收再利用已引起人们的极大关注和浓厚兴趣,其资源化的合理再利用必将带来良好的环境效益和经济效益。

对苯二甲酸二异辛酯 (DOTP) 是一种性能优良的新型环保增塑剂,广泛应用于各个领域,特别是 70℃耐温电缆主用增塑剂^[5-8]。由于邻苯二甲酸酯类增塑剂潜在的毒性,已广泛禁止使用, DOTP 作为无毒环保的增塑剂,凭借其优异的性能可完全取代邻苯二甲酸酯类增塑剂的使用,其需求量势必将日益增加,应用领域不断扩大。目前生产 DOTP 的原料 PTA 主要来自石油化工紧俏产品,受制于石油资源的枯竭和价格的不断波动,原料价格不断飙升,给化工企业造成巨大压力^[9-11]。

利用废弃资源回收 PTA 制备增塑剂是有效利用再生资源的方法,可有效减轻生产成本,减少环境的污染,实现变废为宝,符合现代化工环保理念要求。废弃资源 PTA 制备增塑剂研究目前还尚未见报道。笔者以碱减量废水中回收 PTA 料制备环保增塑剂 DOTP,讨论了影响废水回收 PTA 的主要因素,系统探究了回收 PTA 料制备环保增塑剂的工艺条件,制备产品质量指标达到国家标准,开辟了一种资源节约型和环境友好型增塑剂制备新途径。

1 实验部分

1.1 主要原料

碱减量废水: pH = 14, COD 浓度 32 000 mg/L, PTA 钠浓度为 18 000 mg/L,浙江亚太桐乡印染有限公司;

异辛醇、钛酸四正丁酯、35% H₂O₂、活性白土: 均为工业级,江苏强林生物能源材料有限公司;

^{*} 国家“十二五”科技支撑计划项目 (2014BAD17B01-1)

联系人: 蒋剑春, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质资源开发与利用研究

收稿日期: 2014-12-25

无水乙醇、氢氧化钾、吡啶、硫酸:均为分析纯,南京化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

调温电热器:DW型,南通市通州申通电热器厂;

智能高温控温仪:ZNGW-600型,南京科尔仪器设备有限公司;

真空泵:V-i140SV型,浙江飞越机电有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Magna-IR550型,美国Nicolet公司;

气相色谱仪:AOC-20i型,日本Shimadzu公司;

绝缘油体积电阻率测定仪:SYD-421型,上海昌吉地质仪器有限公司;

微量水分测定仪:WS-5型,淄博三泵科森有限公司;

克利夫兰开口闪点试验器:SYD-3536型,上海昌吉地质仪器有限公司;

石油密度计:SY-05型,辽宁华科石油设备科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) PTA回收。

将碱减量废水加入到三口烧瓶中,开启加热并不断搅拌,待达一定温度后,缓慢加入硫酸调节pH值,随着pH值逐渐减小,PTA开始不断析出,直至pH值达到3后继续搅拌10 min,将混合液进行抽滤,多次水洗滤饼,滤饼经烘干、粉碎后即即为PTA回收料,进行称量,计算回收率:回收率=回收对苯二甲酸质量/(碱减量废水体积×对苯二甲酸钠浓度×0.791)×100%。

(2) DOTP制备。

在装有分水器和温度计和搅拌器的250 mL三口烧瓶中,按一定比例依次加入PTA回收料和异辛醇,开启搅拌器并开始加热,加热至180℃时加入催化剂,在搅拌条件下缓慢升温,在200~220℃保温反应,每隔1 h测定一次体系酸值,待酸值基本不变时停止反应,冷却后进行脱醇,抽滤即可增塑剂粗品。

取制备后的DOTP粗品加入三口烧瓶中,搅拌升温到90℃,加入一定比例H₂O₂,保温反应30 min,加入氢氧化钠溶液中和碱洗10 min转入分液漏斗,静置排出下层乳化物,加清水洗后,开启加热升温150℃真空脱水,待水分脱干后加入活性白土,搅拌20 min,进行抽滤得DOTP成品。

1.4 分析测试

(1) PTA酸值测定。

称取PTA回收料1.0 g左右(精确至0.0001),加入吡啶10 mL,加热溶解后冷却至室温,加入15 g去离子水。以酚酞为指示剂,用一定浓度KOH标准溶液滴定。记录所耗KOH标准溶液的体积,并测定吡啶溶液空白实验所耗的KOH标准溶液的体积。酸值计算公式如式(1)。

$$\text{酸值} = 56.11 \times C \times (V_1 - V_0) / (2M) \quad (1)$$

式中: C——KOH标准溶液浓度;

V₁——消耗KOH标准溶液的体积;

V₀——空白实验所耗KOH标准溶液的体积;

M——PTA样品质量。

(2) FTIR分析。

取一定DOTP产品,采用KBr涂膜,在FTIR仪上进行测定分析,扫描范围4000~500 cm⁻¹。

(3) DOTP质量指标测试。

纯度按HG/T 2423-2008测定,采用气相色谱分析法;

酸值按GB/T 1668-2008测定,采用酸碱滴定法;

闪点按GB/T 1671-2008测定,采用克利夫兰开口杯法;

色度按GB/T 1664-1995测定,采用铂-钴比色法;

体积电阻率按GB/T 1672-1988测定;

水分通过微量水分测定仪测定,采用卡尔·费休法。

2 结果与讨论

2.1 酸析法回收PTA因素考察

(1) 温度对PTA回收率的影响。

温度是影响PTA酸析回收的主要因素,不同酸析温度对PTA回收率及纯度(酸值)的影响见表1。

表1 温度对PTA回收率及酸值的影响

温度/℃	pH值	回收率/%	酸值/(mg KOH·g ⁻¹)
60	3	79.3	580.2
70	3	82.1	604.8
80	3	90.4	613.1
90	3	88.7	616.0

由表1可知,一方面,PTA的回收率随着温度的升高而提高,但温度升高到80℃以后,随着温度的继续升高,PTA回收率反而略有下降,这是由于酸析温度太低时,对苯二甲酸钠与硫酸反应不完全,生成的PTA与硫酸钠无法彻底分离;而温度过高,

PTA 在热水中会有一定的溶解度,而且温度愈高,溶解度愈大,使其回收率略有降低。另一方面,随着酸析温度升高,回收 PTA 酸值逐渐升高,说明其 PTA 纯度不断提高,这是由于温度高低直接影响 PTA 的絮凝沉淀性能,PTA 絮凝体具有很大的比表面积,表现出很强的吸附能力,除吸附小颗粒的对苯二甲酸絮体外,还会吸附大量的硫酸钠盐等大分子杂质,当温度升高时,PTA 絮体对杂质的吸附量减少,因此酸析温度升高有助于提高回收 PTA 的纯度。

(2) pH 值对 PTA 回收率影响。

实验发现,控制不同的 pH 值,PTA 析出量也不同,因此要获得良好的析出效果,必须合理控制酸析 pH 值,将不同 pH 值下 PTA 酸析数据绘成曲线,如图 1 所示。

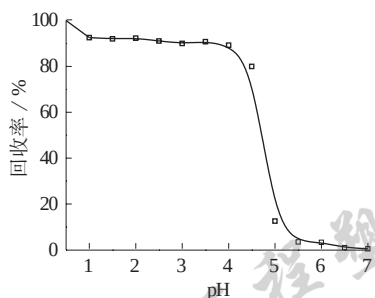


图 1 pH 值对 PTA 回收率影响

由图 1 可见,碱减量废水的酸析过程大致可分为三个阶段:(1) 酸析开始段,即 $\text{pH}=5.4 \sim 6.5$ 时,PTA 开始缓慢析出;(2) 快速酸析段,即 $\text{pH}=5.4 \sim 4.3$ 时,PTA 快速析出,回收率急速上升,当 $\text{pH}=4.3 \sim 3.0$ 时,随着 pH 值继续降低,PTA 酸析回收率增加缓慢;(3) 酸析结束段,即 pH 值小于 3.0 时,PTA 回收率趋于稳定,PTA 已基本析出,不再随 pH 值下降而进一步提高,因此,选择酸析 pH 值为 3.0。

(3) PTA 回收料纯度分析。

酸值表明 PTA 的羟基含量,通常杂质的酸值比 PTA 小得多,如果杂质较多的话,羟基含量会明显下降,实验用酸值表示 PTA 的纯度。经测试,PTA 回收料的酸值为 $595 \sim 630 \text{ mg KOH/g}$,与美国 Amoco 化学公司制定的精对苯二甲酸酸值的工业标准 $673 \sim 677 \text{ mg KOH/g}$ 有一定差距,PTA 回收料的纯度较低,可以作为初级的化工原料使用,由于回收工艺简单,成本低,用低纯度的 PTA 回收料制备高品质环保增塑剂,具有客观的经济效益。

2.2 DOTP 制备工艺参数优化

(1) 醇酸物质的量比。

酯化反应中醇或酸过量对反应的酯化率有重要影响,其可加快酯化反应向正向进行,由于本实验中所用 PTA 含有一定杂质,且反应初期为固液非均相反应,所以选用液体异辛醇过量。在催化剂钛酸四丁酯用量 0.5%,反应温度 220°C ,反应时间 4 h 的条件下,不同醇酸物质的量比对反应的影响如表 2 所示。由表 2 可知,当物质的量比从 2 增大到 2.4 时,酸值明显降低,当物质的量比大于 2.4 时,酸值基本不变,且物质的量比大于 2.6 后酸值反而下降,这是由于醇过量较多使得体系中酸和催化剂的相对浓度降低,不利于反应,所以选定为 2.4 : 1。

表 2 醇酸物质的量比对反应酸值的影响

醇酸物质的量比	酸值 / ($\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$)
2.0 : 1	3.93
2.2 : 1	1.24
2.4 : 1	0.53
2.6 : 1	0.55

(2) 催化剂用量。

固定醇酸物质的量比为 2.4 : 1,在 220°C 反应 4 h 的基础上,考察不同催化剂用量对反应酸值的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可发现,随着催化剂用量的增加,反应速率显著提高,酸值不断降低,反应更加彻底,催化剂用量为 0.5% 时,反应酸值达到 0.58 mg KOH/g ,可以达到后期要求,继续增加催化剂用量,反应酸值降低不明显趋于稳定,考虑到成本因素,最终选定催化剂用量为 0.5%。

表 3 催化剂用量对反应酸值的影响

催化剂用量 / %	酸值 / ($\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$)
0.1	15.60
0.3	4.92
0.5	0.58
0.7	0.55
1.0	0.54

(3) 反应温度。

反应温度对酯化反应至关重要,反应温度偏低会导致反应不彻底,温度过高会导致产品色泽加深、能耗增加等。为考察反应温度对酯化反应的影响(以出水量衡算),实验选定醇酸物质的量之比为 2.4 : 1,催化剂用量为 0.5% 等条件下,从 180°C 加入催化剂开始,记录反应的出水量和温度,绘制反应温度与出水量的变化关系图,如图 2 所示。

从图 2 可以看出,出水量随着反应温度的升高而快速增加,在 $190 \sim 220^\circ\text{C}$ 反应剧烈,反应出水量变化显著,在温度为 $220 \sim 230^\circ\text{C}$ 反应出水量变化趋于缓慢,当温度高于 240°C 时,反应出水量基本无变

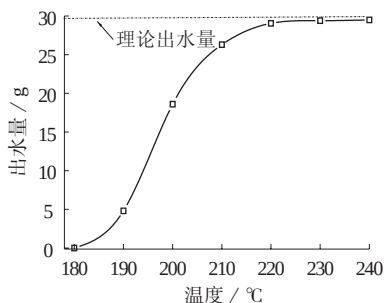


图2 反应温度对出水量的影响

化,此时反应已经基本完全,继续增加温度对反应没有明显效果,反应温度过高,会导致一些副反应,给后处理带来不便。综合考虑,制备 DOTP 时控制酯化温度低于 220℃为宜。

(4) 反应时间。

反应时间直接影响着单位时间内产品的产量,反应时间过短,反应不彻底,酸值过高;反应时间过长,容易加深产品的色泽和增加单位产品的能耗等缺陷,所以,反应时间是工艺参数优化中重要的一项。选定固定醇酸物质的量比为 2.4 : 1,催化剂的用量为 0.5%,温度为 220℃的基础上,考察了酸值与反应时间的变化关系曲线,结果如图 3 所示。

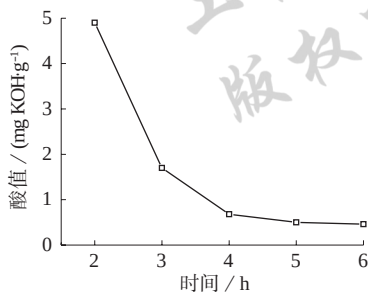


图3 时间对反应出水量的影响

从图 3 可以看出,随着反应时间的延长,产品的酸值逐渐下降,当反应 4 h 时,反应酸值小于 1.0 mg KOH/g,满足后期脱色处理要求;当反应时间大于 4 h 时,继续延长时间,产品的酸值变化不大,综合考虑反应能耗等影响,选择反应时间为 4 h 为宜。

2.3 产品脱色研究

由于 PTA 回收料含有一定杂质,副反应容易生成醛、醚等一些具有双键等着色团的不饱和化合物,制备的 DOTP 产品颜色较深,需要进行脱色,实验采用化学氧化中和脱色和物理吸附脱色相结合的方法对 DOTP 进行脱色研究,考察添加不同用量的 H_2O_2 和活性白土对增塑剂的脱色效果,结果如表 4

所示。

表4 不同用量脱色剂的影响

序号	脱色前色度号	H_2O_2 添加量 / %	活性白土添加量 / %	脱色后色度号
1	1500	2.0	0.5	260
2	1500	4.0	0.5	170
3	1500	6.0	0.5	130
4	1500	2.0	1.0	210
5	1500	4.0	1.0	135
6	1500	6.0	1.0	120

从表 4 可以看出,添加 H_2O_2 和活性白土对增塑剂具有显著的脱色效果,随着 H_2O_2 用量的增加,其产品色度明显提高,当 H_2O_2 用量由 4.0% 增加到 6.0% 时,产品色度变化不大,考虑到用量增加,碱水用量等势必增加,造成过多产品损失,因此选择 H_2O_2 添加量为 4.0%,活性白土添加量 1.0% 时,效果较显著,且过多活性白土对产品的过滤起到一定助虑作用,产品经脱色后色度明显改善,达到工业标准,最终选择脱色组合为添加 4.0% H_2O_2 和 1.0% 活性白土。

2.4 红外分析

DOTP 产品的 FTIR 谱图如图 4 所示。由图 4 可见,2960,2859 cm^{-1} 处为 $-CH_3$, $-CH_2-$ 的伸缩振动吸收峰;1728,1260 cm^{-1} 和 1105 cm^{-1} 处为酯类特征吸收峰,分别为酯基 $C=O$ 和 $C-O$ 的伸缩振动特征峰;1579,1512 cm^{-1} 和 1463 cm^{-1} 处为苯环骨架振动吸收峰,870 cm^{-1} 处为苯环的对位取代特征吸收峰;羧基、醇羟基峰在谱图中均未出现,且谱图与 DOTP 标准谱图基本吻合,由此可见,生成物为 DOTP。

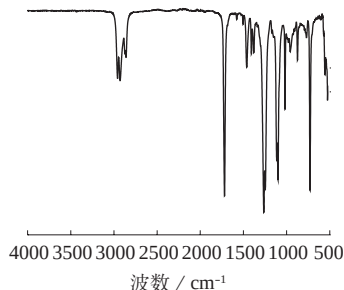


图4 DOTP 的 FTIR 谱图

2.5 DOTP 产品质量检验

为了确定利用废弃资源回收 PTA 料制备增塑剂 DOTP 的质量,参照 HG/T 2423-2008 标准,对最佳工艺下制备的 DOTP 产品进行质量指标检验,测试结果如表 5 所示。由表 5 可知,利用废弃资源回收 PTA 料制备增塑剂 DOTP 各项质量指标基本

满足合格品要求,甚至有些指标达到一等品要求,其可作为合格品进行应用,具有广阔的应用前景。

表 5 DOTP 产品质量检验

项目	指标		检验结果
	一等品	合格品	
外观	透明无可见杂质的油状液体		透明无可见杂质的油状液体
色度 / (Pt-Co) 号	≤ 50	≤ 100	110
纯度 / %	≥ 99.0	≥ 98.5	98.9
密度 (20℃) / (g · cm ⁻³)	0.981 ~ 0.985		0.982
酸值 / (mg KOH / g)	≤ 0.03	≤ 0.04	0.03
水分 / %	≤ 0.05	≤ 0.10	0.08
闪点 (开口杯法) / °C	≥ 210	≥ 205	209
体积电阻率 / (Ω · m)	≥ 1 × 10 ¹⁰	≥ 0.5 × 10 ¹⁰	1.3 × 10 ¹⁰

2.6 经济效益分析

利用回收 PTA 生产 DOTP 的主要化工原料单耗列于表 6,由表 6 数据可估算生产成本约为 0.68 万元 / t,目前工业标准中合格品的售价为 0.85 万元 / t,因此,利用 PTA 回收料制备增塑剂 DOTP 有着显著的经济效益,为产业化、工业化大批量生产提供理论参考。

表 6 制备 DOTP 主要原料的单耗

名称	规格	单耗 / (t · t ⁻¹)	单价 / (万元 · t ⁻¹)	金额 / 万元
PTA	废品回收	0.47	0.16	0.075 2
异辛醇	工业级	0.70	0.85	0.595 0
催化剂	工业级	0.005	2.30	0.011 5
合计				0.681 7

3 结论

(1) 通过分析考察确定酸析法回收碱减量废水中 PTA 的最佳酸析温度为 80℃,酸析 PH 值为 3。

(2) 通过系统研究确定 PTA 回收料制备环保增塑剂 DOTP 优化工艺参数为:醇酸物质的量比为 2.4 : 1,催化剂用量 0.5%,反应温度 220℃,反应时间 4 h;并确定最优脱色剂组合及用量分别为 H₂O₂ 为 4.0%,活性白土为 1.0%。

(3) 利用 PTA 回收料制备 DOTP 产品质量经检验合格,达到国家工业标准,PTA 回收料可以替代部分石油基工业原料使用,缓解石油危机对增塑剂行业的影响,具有一定经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 刘桂萍,祝杏,王明杰,等.有机无机复合型混凝剂在印染废水中的应用[J].纺织学报,2013(4):98-103.
Liu Guiping, Zhu Xing, Wang Mingjie, et al. Application of inorganic-organic composite flocculant on dye wastewater treatment[J]. Journal of Textile Research, 2013(4):98-103.
- [2] 曾芸.碱减量废水处理工艺研究及应用[J].聚酯工业,2008,

21(3):28-32.

Zeng Yun. Research and application of alkali dewatering wastewater treatment process[J]. Polyester Industry, 2008, 21(3):28-32.

- [3] 杨期勇,杨涛,陈季华.碱减量废水对苯二甲酸回收工艺的影响因素[J].印染,2010,36(2):30-33.
Yang Qiyong, Yang Tao, Chen Jihua. Factors affecting recovery of terephthalic acid from alkali-peeling wastewater[J]. Dyeing and Finishing, 2010, 36(2):30-33.
- [4] 王之晖,宋乾武,冯昊,等.涤纶碱减量废水环境影响及其资源化利用技术[J].环境工程技术学报,2011(6):128-132.
Wang Zhihui, Song Qianwu, Feng Hao, et al. Environmental impact of polyester alkali-reduction wastewater and its resource recovery technologies[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2011(6):128-132.
- [5] 王大飞,王平美,罗建辉,等.环保型增塑剂松香十二醇酯的合成与表征[J].工程塑料应用,2013,41(9):106-110.
Wang Dafei, Wang Pingmei, Luo Jianhui, et al. Synthesis and characterization of environmentally-friendly plasticizer rosin lauryl alcohol ester[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(9):106-110.
- [6] 蒋平平,周永芳.环保增塑剂[M].北京:国防工业出版社,2009.
Jiang Pingping, Zhou Yongfang. Environmental plasticizers[M]. Beijing:National Defence Industry Press, 2009.
- [7] Bang D Y, Kyung M, Kim M J, et al. Human risk assessment of endocrine-disrupting chemicals derived from plastic food containers[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2012, 11(5):453-470.
- [8] Ascione L, Ambrogio V, Pannico M, et al. Highly branched poly(butylene adipate) for PVC plasticization:synthesis and blend characterization[J]. Functional Materials Letters, 2011, 4(4):361-364.
- [9] Yin B, Hakkarainen M. Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(4):2 400-2 407.
- [10] 王波,王克智,巩翼龙.环保型增塑剂的研究进展[J].塑料工业,2013,41(5):12-16.
Wang Bo, Wang Kezhi, Gong Yilong. Research progress of environment-friendly plasticizers[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5):12-16.
- [11] Mehta B H, Kathalewar M, Sabnis A. Benzyl ester of dehydrated castor oil fatty acid as plasticizer for poly(vinyl chloride) [J]. Polymer International, 2014, 63(8):1 456-1 464.