

基于 DOTP 脱色的膜分离 - 树脂吸附集成技术研究

张 莉 何本桥

(天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地;
天津工业大学材料科学与工程学院 天津 300160)

摘要:以聚偏氟乙烯中空纤维膜(PVDF)、阴离子交换树脂作为膜分离 - 树脂吸附集成技术的分离材料应用于对苯二甲酸二异辛酯(DOTP)粗酯的脱色,采用紫外可见光谱(UV-VIS)和薄层色谱扫描仪(TLCS)测试方法分析膜分离-树脂吸附集成工艺的脱色效果和机理。结果表明:PVDF 中空纤维膜在 30°C 操作温度下有较高脱色率,主要截留掉 DOTP 粗酯中的胶质和大颗粒物质,阴离子交换树脂可进一步脱去 DOTP 粗酯中的小分子有色物质和残留颗粒状物质。DOTP 粗酯经过膜分离 - 树脂吸附集成技术脱色处理,DOTP 颜色到达产品标准要求。

关键词:增塑剂;脱色;对苯二甲酸二异辛酯;树脂;中空纤维膜

中图分类号:TQ414;O632.1

文献标识码:A

文章编号:1009-1815(2010)04-0161-03

对苯二甲酸二异辛酯(DOTP)是 20 世纪 70 年代初发展起来的一种性能优良的增塑剂,具有良好的电绝缘性、耐寒性、耐抽出性、柔软性,同时挥发性小、增塑效率高,广泛应用在耐 70°C 电缆料^[1,2]。目前工业上主要利用废弃的 PET 或者对苯二甲酸(TPA)下脚料制备 DOTP,但是这些方法生产出的产品色泽较深,不能满足工业应用要求,必须进行脱色^[3,4]。DOTP 的脱色方法有常规物理化学法、氧化中和法、吸附法和蒸馏法^[5,6]。现今工业上对 DOTP 的脱色主要采用减压蒸馏法,其效果好、无腐蚀、三废处理少,是比较合理的脱色方法,但蒸馏法也存在能耗高、有副反应发生、产品收率低、设备庞杂、耗用大量蒸汽等缺点。本文采用膜分离 - 树脂吸附集成技术(简称“MS-RA”技术)脱色 DOTP 粗酯,考察了膜分离工艺的最佳脱色温度和树脂吸附技术工艺的材料选择,并分析了膜分离-树脂吸附的脱色机理。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

DOTP 粗酯和市售产品:河南塑光有限公司提供;聚偏氟乙烯中空纤维膜(PVDF, MWCO80kDa),天津工业大学膜天膜公司;吸附树脂和离子交换树脂,南开合成树脂有限公司;薄层色谱 GF254 硅胶板,青岛海洋化工集团;石油醚、乙醇和乙酸,天津科密欧化学试剂有限公司;化学试剂均为分析纯,未经进一步处理。

1.2 MS-RA 脱色工艺装置

图 1 为本研究脱色工艺流程图,首先用油泵 B₁ 将加热后的粗酯 2 打入中空纤维内压膜组件 3 中,将温度 T 设定在 30°C 并由加热器 1 控制,调节阀 V₁ 和 V₂ 控制流量,使充油压力表 M 的数值显示为 0.1MPa,稳定 30min 后,测试中空纤维膜过滤 DOTP 粗酯的通量,同时收集 DOTP 渗透液 4;随后,将收集到的 DOTP 渗透液 4 通过蠕动泵 B₂ 打入带有循环水保温系统 W 的树脂脱色装置 5 中,调节阀 V₃ 控制流速,脱色 24 小时,得到

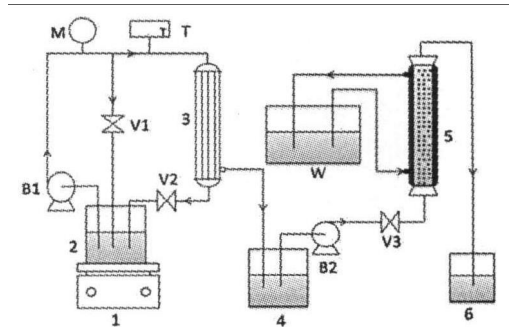


图 1 MS-RA 脱色工艺流程图

(1) 加热装置; (2) 粗酯储罐; (3) 中空纤维组件;
(4) 渗透液储罐; (5) 树脂吸附装置; (6) 成品储罐; (T) 温度计; (M) 压力表; (V) 阀门; (B) 油泵; (W) 循环水浴锅

收稿日期:2010-09-25

基金项目:国家高科技(863)计划(2009AA03Z223);天津市应用基础及前沿技术研究计划(08JCYBJC26400)。

通讯联系人:何本桥, E-mail:hebenniao@tjpu.edu.cn.

膜分离-树脂吸附集成技术脱色的 DOTP 产品 6。

1.3 膜通量的测试

膜通量是以膜分离过程中单位时间内通过单位膜面积的滤过液体积来表示。膜通量的计算公式为 $J=V/(A \cdot t)$, 式中: J —膜通量($L/m^2 \cdot h$), V —取样体积(L), A —膜有效面积(m^2), t —取样时间(h)。

1.4 脱色效果评价

脱色效率采用紫外-可见分光光度计(UV-240, Shimadzu, 日本)测量, 吸光度值在 254nm 波长处测量, 以乙醇作为溶剂和参比溶剂, 扫描波长范围 190~400nm。

1.5 薄层色谱扫描法(TLCS) 测试

选用 GF254 硅胶板为固定相, 以石油醚/乙醇/乙酸(1:2:1, v/v/v)为流动相, 由毛细管点样, 上行法展开样品后观察碘蒸气法显色。用 Camag TLC Scanner III 型薄层色谱扫描仪(瑞士 CAMAG 公司)扫描显色好的硅胶板, 在波长为 254 nm 处扫描积分, 用 winCATS 3.0 软件分析处理数据。

2 结果与讨论

2.1 操作温度对膜通量的影响

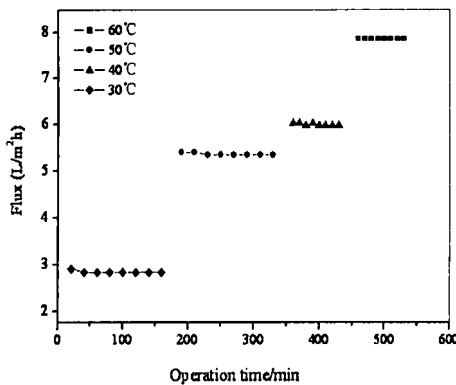


图 2 操作温度对膜通量的影响

膜分离工艺选用了 PVDF 中空纤维膜为脱色 DOTP 粗酯的膜材料, 图 2 是 PVDF 膜通量随温度的变化。由图 2 可以看出, 在压力为 0.1MPa, 操作温度为 30°C、40°C、50°C 和 60°C 时, 随着温度的升高, 膜通量从 2.8 增大到 7.9 $L/m^2 \cdot h$, 这主要是由于随着温度的升高, 粗酯的粘度下降, 流动性增加, 从而使得膜通量加大。

2.2 操作温度对膜脱色效率的影响

从粗酯与 DOTP 渗透液的紫外谱图中可以进一步量化了 PVDF 膜在不同温度下的脱色效率。如图 3 所示, 粗酯的吸光度最大, 市售产品的吸光度最小, DOTP 渗透液的吸光度随操作温度升高而增加, PVDF 膜在不同温度下的脱色率分

别为 76.7% (30°C), 65.5% (40°C), 63.4% (50°C) 和 27.8% (60°C), 这说明在一定温度范围内, 温度越低脱色效率越高。这是因为操作温度升高, 粗酯中存在的大颗粒聚集体发生解聚, 同时液体流动性大, 导致有色物质更易渗透过膜, 进而得到颜色较深的 DOTP 渗透液。

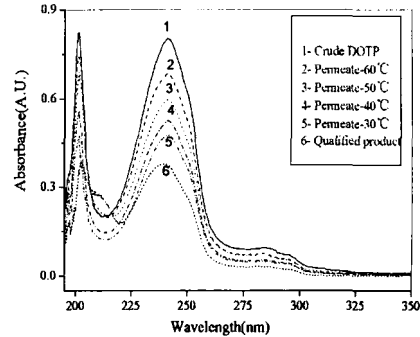


图 3 操作温度对脱色效率影响

2.3 MS-RA 集成工艺脱色效果

树脂吸附工艺用来进一步脱色膜分离工艺中得到的 DOTP 渗透液, 本研究采用四种树脂(1#、2#、3#、4#)分别进行脱色, 发现用树脂 4# 处理后的 DOTP 渗透液色度与市售产品相当, 而且产品的其他理化指标达到产品行业标准要求(见表 1), 只是酸值稍高于标准, 但低于减压蒸馏法得到工业品的酸值。研究中发现离子交换树脂脱色效果优于吸附树脂, 原因是由于吸附树脂的脱色只是物理吸附, 而离子交换树脂是物理吸附和化学键的共同作用。树脂吸附工艺中使用的大孔型离子交换树脂不仅具有和吸附色素适宜的孔径的交联网孔、比表面积, 并且含有胺基交换基团, 能与 DOTP 中某些含有羧基和醛基有机色素等进行交换和吸附, 因而阴离子交换树脂交换效果更好。

表 1 MS-RA 法得到的 DOTP 产品的理化指标*

| 指标 | DOTP 产品 | 市售产品 | 国家标准值 |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| 酸值(mg KOH/g) ≤ | 0.0818 | 0.1078 | 0.04 |
| 闪点 /°C ≥ | 210 | 206 | 205 |
| 水份 /%, ≤ | 0.014 | 0.10 | 0.10 |
| 密度(20°C)/g/cm ³ | 0.982 | 0.983 | 0.981-0.985 |
| 纯度 /% ≤ | 99.0 | 99.0 | 98.5 |
| 体积电阻/Ω·m, ≥ | 0.92×10 ¹¹ | 1.01×10 ¹¹ | — |
| 色度(碘比色法) ≤ | 2 | 2 | — |

* 产品理化指标均按照化工行业标准 HG/T2423-2008 测定。

为了分析 MS-RA 脱色机理, 进一步用薄层色谱扫描仪(TLCS)测试分析了粗酯、DOTP 渗透液、DOTP-成品(经树脂 4# 脱色)和市售产品四种样品中成分的相对含量(如图 5), 以解释经过 MS-

RA 技术处理后的 DOTP 的成分变化情况。如图所示,粗酯和 DOTP 渗透液中含有三类物质,按洗脱先后分别命名为洗脱物 I ($R_f=0.70$),洗脱物 II ($R_f=0.4$) 和洗脱物 III ($R_f=0.14$),它们的极性顺序:洗脱物 III > 洗脱物 II > 洗脱物 I。DOTP-成品和市售工业成品中只有一种物质洗脱物 II ($R_f=0.54$),说明洗脱物 II 主要是 DOTP。

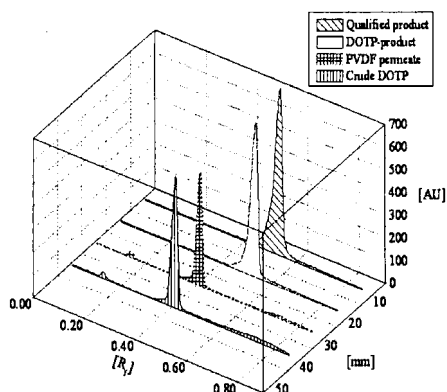


图5 粗酯、DOTP 渗透液、DOTP-成品和市售产品的 TLCs 扫描谱图

表 2 列出了各样品中不同成分的相对含量,从表 2 中可以看出:经过逐步脱色处理后的各样品中洗脱物 I 和 III 的含量都逐渐减少直至消失,PVDF 超滤膜截留了大部分洗脱物 III,这说明了洗脱物 III 中主要含有大颗粒物质,如胶体或聚集体等杂质。通过树脂脱色,渗透液中洗脱物 I 和部分洗脱物 III 几乎脱除殆尽,得到的成品达到市售要求,这说明一些不能被 PVDF 截留的小分子有色杂质或有色小颗粒杂质被阴离子交换树脂截留而除去。

表 2 MS-RA 工艺处理后的产品中各成分的相对含量

| 样品 | DOTP 粗酯 | DOTP 渗透液 | DOTP 产品 | DOTP 市售产品 |
|-----------------|---------|----------|---------|-----------|
| Elution I (%) | 4.29 | 5.38 | 0 | 0 |
| Elution II (%) | 86.76 | 92.49 | 100 | 100 |
| Elution III (%) | 8.94 | 2.75 | 0 | 0 |

3 结论

截留分子量为 8 万的聚偏氟乙烯(PVDF)膜是一种理想的 DOTP 膜分离材料,在 0.1MPa,30℃表现出很好的分离效率和较高通量,PVDF 膜主要分离出 DOTP 粗酯中颗粒及胶质状有色物质(洗脱物 III),树脂 4[#] 进一步脱色,除去小分子有色物质和部分颗粒状有色物质(洗脱物 I 和残留的洗脱物 III),得到的 DOTP 产品颜色达到产品标准要求。

参考文献

- [1] Dupont L A, Gupta V P. Degradative transesterification of terephthalate polyesters to obtain DOTP plasticizer for flexible PVC [J]. J Vinyl Addit Technol, 1993, 15(2): 100~104
- [2] 孙永泰. 对苯二甲酸二辛酯(DOTP)的合成工艺及应用 [J]. 塑料制造, 2008, (4):106~108
- [3] 熊远凡,刘欣,任东方. 用废料 PET 制备 DOTP 新工艺研究[J]. 聚酯工业,1997, (3): 20~26
- [4] 黄又明. 回收 PTA 废料生产增塑剂[J]. 化工环保, 1995, 15(3): 145~151
- [5] 武玉民. TPA 下脚料合成增塑剂 DOTP 的脱色研究[J]. 化工环保, 1996, 16(5): 287~289
- [6] 任东方. PET 废料制备 DOTP 的脱色技术研究[J]. 精细石油化工, 1999, 5(3): 1~4

Decolourization of Crude Dioctyl Terephthalate by Membrane Separation and Resin Adsorption Technology

ZHANG Li HE Benqiao*

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, School of Material and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin, 300160, China)

Abstracts: Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber ultrafiltration membranes, anion exchange resins were used as materials in an integrate technology of membrane separation and resin absorption (MS-RA) process for decolorizing the crude DOTP. UV-visible absorption spectra and Thin Layer Chromatography Scanning (TLCS) were employed to assess the decolorization efficiency of MS-RA process and to illustrate the separation mechanism. Results show that PVDF membrane has high decolourization efficiency under the operating temperature of 30℃ due to removing the gums and aggeragates in crude DOTP. Anion exchange resin 4[#] was applied to further remove the small molecular coloured components and residual large particle impurities in the DOTP permeate. After decoloraziton by the integrate technology of MS-RA for crude DOTP, the color of DOTP product can meet the standards of commercial product.

Keywords: Plasticizer; Decolourization; Dioctyl terephthalate; Resin; Hollow Fiber Membrane