

文章编号:1002-1124(2003)02-0059-02

从炭泥中回收邻苯二甲酸二辛酯及氧化亚锡工艺研究

蒋文武¹, 隋振英², 邹东雷³

(1. 抚顺石化公司 腈纶化工厂, 辽宁 抚顺 113008; 2. 吉林大学 应用技术学院; 3. 吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130026)

摘 要: 本课题以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)生产工艺中副产炭泥为研究对象, 采用溶剂萃取法从炭泥中回收 DOP; 再用化学方法回收催化剂氧化亚锡。通过实验确定了 DOP 及催化剂氧化亚锡的回收工艺, 且 DOP 的回收率达到 90 % 以上, 氧化亚锡回收率达到 70 %。

关键词: 邻苯二甲酸二辛酯; 氧化亚锡; 溶剂萃取

中图分类号: TQ314.252 **文献标识码:** A

The study of recover phthalic 2-octanol ester and tin monoxide from carbon mud

JIANG Wen-wu¹, SUI Zhen-ying², ZOU Dong-lei³

(1. Petro China Fushun Company, Fushun 113008, China; 2. College of Application Technology, Jilin University Changchun 130026, China

3. College of Environment and Sources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: The thesis show that the plasticizer of phthalic 2-octanol ester can be recovered from carbon mud by the solvent extraction way. At the same time the recovery method of SnO was studied. In experiment, different solvents were selected, the result showed that the ethanol is better. The recovery ratio of DOP is over percent 90 %, and the recovery ratio of SnO is about 70 %.

Key words: DOP; SnO; solvent extraction

邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是塑料加工中使用最广泛的增塑剂,它是利用邻苯二甲酸酐与异辛醇在催化剂作用下反应合成。合成后的邻苯二甲酸二辛酯在色度上往往达不到要求,通常采用活性炭脱色,脱色后的炭泥中含有 50 % 左右的邻苯二甲酸二辛酯。目前这部分炭泥多半作为燃料烧掉,这样既浪费原料又污染环境。若从炭泥中回收含量较高的 DOP 及催化剂氧化亚锡,不仅能够降低 DOP 的生产成本,而且能够带来较大的经济效益和社会效益。

1 实验原理

1.1 DOP 回收原理

本实验研究采用萃取法从炭泥中回收 DOP,原料炭泥中含 50 % 左右的 DOP,因为 DOP 为有机酯类,根据相似相溶原理,它不易溶于水,易溶于有机溶剂中,利用溶剂与酯的共溶性,在炭泥中加入溶剂,把酯从炭泥中萃取出来,然后经过滤和蒸馏,以达到回收酯的目的。

1.2 氧化亚锡回收原理

由于氧化亚锡在不同介质中以不同形态存在,因此,将回收 DOP 后的滤饼中加入化学试剂甲,使之溶解在试剂中,经过滤将含有氧化亚锡的滤液和活性炭分开,在加入化学试剂乙使氧化亚锡沉淀出来,再经过滤和干燥即得到氧化亚锡。

2 实验原料及化学试剂

2.1 实验原料

炭泥(吉化联合化工厂,含 50 % 左右的 DOP,含氧化亚锡 3 % ~ 5 %,其余为活性炭);无水乙醇;盐酸(分析纯)。

2.2 实验流程

2.2.1 溶剂萃取法 DOP 回收工艺

按一定比例在炭泥中加入溶剂,通过搅拌使 DOP 较充分地溶解,炭泥分散于溶液中呈悬浮状态。在搅拌同时加热,控制一定温度,把料液倒入吸滤装置中进行真空抽滤,并用溶剂洗涤滤饼数次,收集滤液,经蒸馏得 DOP,而蒸馏出的溶剂重新回用。滤饼干燥保存。

酯的抽出率受溶剂量,溶解时间,溶解温度和洗

收稿日期:2003-02-10

作者简介:蒋文武(1964-),男,高级工程师,在读硕士,主要从事化学工程方面的教学和科研工作。

涤次数等因素的影响。

2.2.2 溶剂的筛选

用于萃取炭泥中的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的有机溶剂较多,但由于乙醇的价格便宜,成本较低,且无毒,易回收,所以选乙醇做溶剂,95%的工业乙醇以及92%~93%的回收乙醇在同一条件下进行回收增塑剂的实验。

2.2.3 溶剂萃取法 DOP 回收实验

炭泥加入量:50g 炭泥:溶剂=1:2(重量比)滤饼洗涤2次;

溶解洗涤:第一次洗饼:第二次洗饼=0.7:0.2:0.1(溶剂利用比);

溶解温度:室温、40、60;

溶解时间:20、30、40min。

实验表明以92%~93%回收乙醇作溶剂时酯回收率较大,溶剂回收量也较多。综合考虑酯的回收率的消耗量及成本等因素,采用95%工业乙醇做初始溶剂然后回收利用的方法最合适。

表1 邻苯二甲酸二辛酯(DOP)回收试验结果

试验号	配比	温度/	时间/min	酯收率/%
1	1:1.5	室温	20	70.0
2	1:1.5	40	30	86.7
3	1:1.5	60	40	93.9
4	1:2	室温	30	94.5
5	1:2	40	40	93.3
6	1:2	60	20	94.1
7	1:2.5	室温	30	81.4
8	1:2.5	40	20	90.0
9	1:2.5	60	40	88.6

从表1可以看出,邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的抽出率受溶剂与炭泥配比的影响最大,随着配比的增加,酯的抽出率增加。当溶剂进一步增加时,酯的抽出率反而降低,且溶剂的损失增大。另外洗涤次数也是影响酯抽出率的一个重要因素。洗涤次数越多酯的抽出率越高,但洗涤次数过多,溶剂损失加大。酯的抽出率受溶解时间的影响较小。溶解温度升高,酯的抽出率增加,但这一趋势并不很明显。综合考虑,以炭泥:溶剂=1:2,溶解温度60,溶解时间40min,洗涤2次为佳。

2.3 氧化亚锡(SnO)的回收

2.3.1 试剂的选择

由于氧化亚锡不溶于水,而溶于酸和碱,是两性氧化物,根据氧化亚锡的这一性质应选择非氧化性的酸和碱作为溶剂。同时出于工业化的考虑,应选择价格比较便宜、来源比较丰富的化学试剂。基于上述考虑,选择盐酸溶解滤饼中的氧化亚锡(SnO),

使之变成亚锡离子,再用氢氧化钠为试剂,使亚锡离子转化为亚锡酸盐,亚硝酸盐再分解成氧化亚锡而沉淀出来,从而达到回收催化剂氧化亚锡的目的。

2.3.2 实验操作

将用溶剂萃取法回收邻苯二甲酸二辛酯(DOP)后的滤饼加入反应器中,再加入一定量的已知浓度的盐酸,控制反应温度为30,搅拌一定时间后使氧化亚锡充分溶解,然后将溶液进行过滤。收集滤液,滤渣弃去。向滤液中滴入过量的已知浓度的氢氧化钠溶液,低温加热待亚锡酸盐分解出氧化亚锡后,将料液送去过滤。滤渣(SnO)送入干燥器得到氧化亚锡,实验结果见表2。

表2 溶液萃取法回收 SnO 实验数据

回收溶剂量	溶剂回收率	酯回收率	滤饼重	SnO 回收率/%
/g	/%	/%	/g	
48.0	62.2	70.0	16.0	62
49.0	67.2	86.7	15.0	70
48.0	43.5	93.9	16.9	73
60.0	70.0	94.5	17.0	76
50.2	67.0	93.3	15.0	71
45.4	67.6	94.1	16.3	68
59.0	61.2	81.4	14.0	69
85.0	75.8	90.9	15.8	70
56.3	75.1	88.6	16.0	67

2.3.3 影响氧化亚锡收率的因素

对于一定量的氧化亚锡,其回收率受到盐酸的量、搅拌时间、氢氧化钠的用量3个因素的影响。因为原料中氧化亚锡的含量为3%~5%,为使氧化亚锡回收较完全,所以盐酸用量为SnO:HCl=1:2(摩尔比);NaOH:SnO=3:1(摩尔比)。

生产邻苯二甲酸二辛酯(DOP)所用的催化剂有很多,目前多采用氧化亚锡(SnO)催化剂,吉化北方公司联合化工厂生产DOP 6000~10000t,副产炭泥50t,目前吉化新上了高碳醇装置,合成610酯和810酯,均是以氧化亚锡做催化剂,氧化亚锡的需求量不断增加,它的价格也比较高,每吨在10万元左右。炭泥中氧化亚锡的含量为3%~5%左右,有很好的回收价值。

3 结论

(1)采用95%的工业乙醇为溶剂从炭泥中回收增塑剂DOP,其回收率可达90%以上。应用化学方法氧化亚锡的回收率可达70%以上。

(2)溶剂萃取法的工艺条件为:炭泥:溶剂=1:2(重量比);洗涤次数2次;溶解温度:60;溶解时间:40min。