

文章编号 :1007 - 649X(2000)01 - 0001 - 04

对苯二甲酸二辛酯合成工艺建模及工艺优化

李殿卿, 罗红兵, 刘大壮

(郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要 : 为促进对苯二甲酸二辛酯的工业化生产和实现工艺过程的优化控制, 以文献实验数据为基础, 考虑醇酸摩尔比对反应的影响, 并通过参数拟合建立了对苯二甲酸二辛酯合成工艺的数学模型. 该模型能很好地反映出反应的动力学行为, 由模型计算的反应温度和转化率与实验结果吻合良好. 此外, 用模型对醇酸摩尔比和催化剂用量也进行了优化选择.

关键词 : 对苯二甲酸二辛酯 ; 数学模型 ; 酯化反应 ; 醇酸比

中图分类号 : TQ 410.6 文献标识码 : A

0 引言

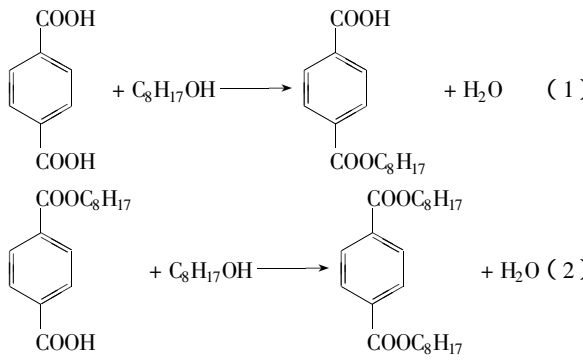
对苯二甲酸二辛酯(DOTP)是一种性能优良的塑料增塑剂, 与常用的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)相比, 有许多不可替代的优点, 如低挥发性、高绝缘性、优良的相容性以及良好的耐温性能等^[1]. 1976 年由美国 Eastman 公司首次开发成功以后, 已引起塑料加工及塑料助剂制备行业的广泛关注. 我国从 80 年代就着手研究开发 DOTP, 尤其是 90 年代中期以后, 随着对苯二甲酸原料供应的日益充足, 开发研究工作更加活跃.

在催化剂作用下, 对苯二甲酸和辛醇(2 - 乙基己醇)脱水酯化形成 DOTP. 在形成 DOTP 过程中, 所用催化剂不同, 反应过程及表现出的动力学行为也各不相同. 有些文献报道了以钛酸四丁酯 $[Ti(Obu)_4]$ 为催化剂合成 DOTP 的情况^[1~3]; 另有一些文献报道了在 NL - 01, $SnCl_2$, TiO_2 及 HZSM - 5 等固体催化剂上的反应结果^[4,5]. 以钛酸四丁酯为催化剂的反应体系, 由于催化剂用量小, 催化剂能与液体物料形成均相, 反应条件温和且副反应可忽略, 在研究和生产中逐步被采用. 为了实现工艺的优化控制, 促进 DOTP 的大规模工业生产, 本文对已发表的文献数据加以分析整理, 建立了一个适用于工业生产过程的 对苯二甲酸二辛酯合成工艺数学模型, 并用模型对主要工艺条件进行

了优化.

1 研究方法

对苯二甲酸与辛醇反应, 先生成单酯继而生成二酯, 它们是平行连串反应:



由于酯化反应是可逆反应, 在实验室研究及工业生产中, 都采用加入过量的醇和将反应过程中生成的水及时移出的方法使反应有利于向生成产物的方向移动. 生成的水和醇在反应的同时一起蒸出, 经冷凝分离出水后, 上层的醇再返回反应器中继续反应. 对反应进行的程度可采用 2 种方法测量, 一是计量生成的水量, 另一个是测定反应混合物的酸值计算未反应的酸量. 这 2 种方法都只能给出羧基已反应的总量, 而不能确定单酯在过程中的数量, 由此得到的转化率是折合成二酯后的结果. 由于单酯不是目的产物, 而且它最终也

收稿日期 :1999 - 11 - 16, 修订日期 :1999 - 12 - 29

基金项目 : 河南省高等学校“ 模具、材料工程及装备 ” 重点学科开放实验室资助项目

作者简介 : 李殿卿 (1962 -), 男, 河南省长葛市人, 郑州工业大学高级工程师, 天津大学博士研究生, 主要从事有机化工方面的研究.

万方数据

要转变成二酯,因此,这样简化处理是实用而且是可行的.

在反应过程中随反应的进行,辛醇不断地被消耗,体系的组成发生变化,进而使回流温度不断升高.所得到的转化率是在不同温度下累积的转化率.本文以曾崇余^[2]的实验数据为主,考虑到反应过程中反应温度会不断升高,建立包括时间 t 、温度 T 、投料比 R 对转化率 x 影响的数学模型.

2 模型的建立

曾崇余^[2]给出了在 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 用量为 0.5%

表 1 不同醇酸摩尔比对反应的影响

反应时间 t/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	醇酸摩尔比
T/K	459.2	465.2	466.2	483.2	495.2	503.2	503.2	504.2	2.4
$x/\%$	18.3	39.2	55.2	68.6	79.7	84.6	84.8	85.0	2.4
$T_{\text{计}}/\text{K}$	459.2	465.2	472.2	482.2	495.2	503.2	504.2	504.2	2.4
$x_{\text{计}}/\%$	18.6	36.4	52.1	69.7	82.9	90.2	92.3	94.3	2.4
T/K	457.2	463.2	470.2	482.2	485.2	509.2	513.2	513.2	2.7
$x/\%$	20.7	43.8	63.9	76.7	88.1	96.9	99.8	99.8	2.7
$T_{\text{计}}/\text{K}$	457.2	462.2	471.2	480.2	483.2	509.2	516.2	516.2	2.7
$x_{\text{计}}/\%$	21.0	40.7	58.3	77.1	89.7	96.6	98.5	99.1	2.7
T/K	456.2	462.2	468.2	477.2	485.2	491.2	493.2	493.2	3.0
$x/\%$	22.0	45.2	66.1	82.3	93.9	98.5	99.8	99.8	3.0
$T_{\text{计}}/\text{K}$	456.2	462.2	469.2	477.2	486.2	490.2	491.2	491.2	3.0
$x_{\text{计}}/\%$	23.6	45.3	63.2	79.3	89.6	95.0	97.2	98.1	3.0

分别考虑 3 种情况建立动力学方程式,并进行考查.(1)反应对酸为一级,对醇为零级^[5](2)反应对酸及醇均为一级,即直接套用醇酸树脂线性缩聚动力学方程式^[4](3)考虑 R 的影响,且认为反应对醇酸均为一级.3 种情况下所得动力学方程分别由式(3)(4)(5)表示.

$$k_1 t = \ln \frac{1}{1-x}; \tag{3}$$

$$\frac{1}{1-x} - 1 = C_{A0} k_2 t; \tag{4}$$

$$k_3 t = \frac{1}{1-R/2} \ln \frac{\frac{R}{2}(1-x)}{\frac{R}{2}-x}. \tag{5}$$

分别用上述 3 个动力学方程式处理表 1 中数据,发现在同一醇酸比下, k_1, k_2, k_3 均随温度的上升而增大,但把不同醇酸比下的速率常数随温度升高而统一排队, k_1, k_2 的数值明显不呈递增序列, k_3 的情况虽有改善,仍不能显示其随温度升高而增大的规律.结果见表 2.出现上述情况说明式(3)(4)中未考虑 R 对反应的影响是不适当的,式(5)虽考虑了 R 的影响,但参数的选取和变

(质量分数),搅拌器转速为 1200 r/min(已排除外扩散影响)时,不同醇酸比下转化率随时间的变化关系,见表 1.用 C_A 表示对苯二甲酸的浓度, C_B 表示醇的浓度,因移出水量较少,认为反应过程总体积是不变的.若反应开始时加入酸为 1 mol,醇为 R mol,反应 t 时间后,生成的酯(以二酯计)为 x 摩尔,则醇酸比为 R ,转化率为 x ,这时酸的浓度为 $C_A = \frac{1-x}{V}$,醇的浓度为 $C_B = \frac{R-2x}{V}$.

量之间的关联还存在问题.经过多次试探发现,将式(5)中的 $R/2$ 修正为 $R-1$ 后,所得动力学方程式(6)可以很好地描述反应规律,反应速率常数随温度上升而增大的顺序问题也基本上得到解决,如表 2 结果所示.式(6)中 R' 为 $R-1$.

$$kt = \frac{1}{1-R'} \ln \frac{R'(1-x)}{R'-x}. \tag{6}$$

表 2 不同动力学式计算的速率常数随温度的变化关系

温度 T/K	k_1	k_2	k_3	k
456.2	0.493	0.564	0.359	0.264
457.2	0.464	0.522	0.374	0.292
459.2	0.404	0.448	0.366	0.310
462.2	0.601	0.845	0.486	0.345
463.2	0.576	0.779	0.526	0.398
465.2	0.498	0.645	0.668	0.423
477.2	0.866	0.325	0.936	0.601
482.2	0.728	1.646	0.881	0.612
491.2	1.400	21.89	2.087	1.174
513.2	1.554	124.8	3.479	1.904

用式(6)处理表 1 中的实验数据,并用最小二乘法回归得阿伦尼乌斯关系式(7)^[6],从而使速率常数与温度建立了联系:

$$\ln k = 12.78 - \frac{6394.33}{T}.$$

(7)

在给定 R 和时间 t 后,由式(6)(7)还不能够将反应温度和转化率完全确定下来,因此还必须建立 T 与 x 的关系式.用经验公式拟合法发现,表 1 中各组数据均可用式(8)拟合^[6],其中各参数拟合结果列于表 3.

$$T = \frac{a + bx}{c + dx}.$$

(8)

表 3 不同 R 下的参数拟合结果

R	a	b	c	d	相关系数
2.4	24.49	-20.02	0.054	-0.046	-0.996
2.7	27.20	-20.34	0.060	-0.047	-0.993
3.0	25.37	-14.48	0.056	-0.034	-0.998

式(7)(8)中 T 都是绝对温度.这样,式(6), (7)(8)联立构成了 DOTP 合成工艺的数学模型.

3 模型的验证及工艺条件的优化

3.1 计算反应温度和转化率

在给定 R 以后,可由模型计算对应于不同时间的反应温度和转化率,计算结果列于表 1.可以看出,计算的反应温度和转化率较实验值误差很小,转化率的平均相对误差 $< 3\%$,温度的偏差绝大部分在 $0 \sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间.当 $R = 2.4$,反应时间在 2.5 h 以后,计算的转化率与实验值产生了较大的偏差.给出实验数据的原作者从工艺角度解释并指出,此时剩余的醇量太少,不能将生成的水完全带出,因而不能将反应进行完全.这个解释可用本

表 5 催化剂用量对反应的影响 ($R = 2.7$)

反应时间 t/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	催化剂质量分数/%
T/K	456.2	460.2	465.5	470.2	479.2	491.2	505.2	513.2	0.3
$x/\%$	12.3	27.1	44.3	59.1	72.6	86.1	96.0	99.7	0.3
$T_{\text{计}}/\text{K}$	455.2	458.2	463.2	473.2	477.2	490.2	507.2	515.2	0.3
$x_{\text{计}}/\%$	15.2	29.9	44.0	56.9	71.1	84.4	93.7	95.9	0.3
T/K	458.2	465.2	473.2	485.2	498.2	513.2	513.2	513.2	0.7
$x/\%$	23.0	47.3	64.5	80.3	91.7	99.7	99.8	99.8	0.7
$T_{\text{计}}/\text{K}$	457.2	464.2	472.2	483.2	498.2	516.2	516.2	516.2	0.7
$x_{\text{计}}/\%$	22.3	43.5	69.9	79.9	91.7	97.9	98.8	99.2	0.7

以催化剂用量(质量分数)为 0.3% 为基准,位前因子的比值可由式(9)表示.

$$k_0/k_{(0.3)} = \exp(A' - 12.44).$$

(9)

式中: A' 代表催化剂用量为 0.5% , 0.7% 时所对应的 A 值.不同催化剂用量的 $k_0/k_{(0.3)}$ 列于表 6.可以看出,从 0.3% 增大到 0.5% 时, $k_0/k_{(0.3)}$ 增加比较显著,但随用量增加到 0.7% 时, $k_0/k_{(0.3)}$ 增加得并不明显,因此选用催化剂的用量为 0.5%

文的模型量化地描述.

3.2 最佳醇酸摩尔比的选择

文献[7]给出了以烷基锡为催化剂,反应时间 7 h ,不同 R 下的实验结果.用本文模型处理得到反算的转化率列于表 4 中,与实验值吻合得很好,说明模型确实能量化描述醇酸比对转化率的影响.同时又可发现, R 值太小,不利于使反应进行到底; R 太大,循环醇量增加,将增大能耗,所以 R 应在 $2.7 \sim 3.0$ 范围选取.

表 4 不同醇酸摩尔比对转化率的影响

R	2.05	2.2	2.5	3.0	3.5	4.0
$x/\%$	75.0	82.0	89.0	95.0	99.8	100.0
$x_{\text{计}}/\%$	75.0	81.0	89.0	96.0	99.8	99.6

3.3 最佳催化剂用量的选择

文献[2]除在表 1 给出了催化剂用量为 0.5% (质量分数)时的实验数据以外,还给出了用量为 0.3% 及 0.7% 的结果,其数据见表 5.将表 5 中的两组实验数据先用式(6)算出 k 值,再用式(7)线性拟合得截距 A 和斜率 B 值.结果发现,这两组数据的 B 值同为 -6394.33 ,差别在于 A 值.当催化剂用量为 0.3% 时, $A = 12.44$;用量为 0.7% 时, $A = 12.82$.一般来讲,位前因子对应于活性中心的数目, A 值与位前因子直接对应,因此 A 值随催化剂用量增加而增大是合理的.把各组 A , B 值代入模型反算的转化率,也列于表 5 中.通过比较, x 的计算值与实验值的差大多小于 0.03 ,说明模型在较宽的催化剂用量范围内仍然是适用的.

(质量分数)为较佳.

表 6 催化剂用量对位前因子的影响

催化剂质量分数/%	0.3	0.5	0.7
用量比	1	1.67	2.33
$k_0/k_{(0.3)}$	1	1.40	1.46

4 结论

通过对文献中的实验数据进行处理,建立了

自对苯二甲酸合成其二辛酯的数学模型. 该模型可以量化描述反应过程中转化率和反应温度随反应时间的变化关系, 并可用来对工艺条件进行优化. 当重新测定式中的相关参数之后, 可望将模型推广到钛酸四丁酯之外的其他反应体系中, 从而对对苯二甲酸二辛酯合成工艺进行优化控制. 在工业实施时, 最好结合工业装置的具体情况, 对模型参数进行修正, 以使结果更好地运用于特定的工业装置.

参考文献:

- [1] 倪宏志, 高占先, 周科衍. 增塑剂 DOTP 的非酸催化合成工艺. 四川化工, 1995(1): 24 - 28.

- [2] 曾崇余. DOTP 酯化反应规律的研究 [J]. 南京化工学院学报, 1994, 16(4): 69 - 72.
- [3] 寿崇琦, 王晓轩, 吴拥中. PVC 用低成本增塑剂 DOTP/DOIP 的合成. 工程塑料应用, 1997, 25(3): 25 - 27.
- [4] 戴李宗, 沈俊杰, 刘秀彩, 等. 对苯二甲酸二异辛酯的合成及动力学研究. 精细石油化工, 1996(2): 1 - 3.
- [5] 刘新鹏, 吴天祥. 非酸催化酯化合成对苯二甲酸二异辛酯的反应动力学 [J]. 高校化学工程学报, 1994, 8(2): 195 - 200.
- [6] 刘大壮, 杨碧光. 化工工艺开发中的实验设计与数据处理 [M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993. 12 - 32.
- [7] 曹 飞. 直接酯化法生产 DOTP 的新型催化剂. 陕西化工, 1996(3): 19 - 20.

Model Study and Process Optimization for DOTP Synthesis

LI Dian - qing, LUO Hong - bing, LIU Da - zhuang

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract :For the purposes of promoting DOTP manufacture and realizing the optimization control of industrial process, considering the effect of alcohol - acid mole ratio, this paper uses the experimental data issued in literatures to establish a mathematical model of DOTP synthesis through parameter fitting. The model can properly show kinetic characters of the reaction because calculated reaction temperature and conversion ratio are in conformity with the experimental results. By means of the model, the mole ratio of alcohol - acid and the amount of catalyst are also optimized.

Key words :DOTP; mathematical model; esterification reaction; ratio of alcohol to acid