



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111774018 A

(43) 申请公布日 2020.10.16

(21) 申请号 202010566887.6

B01J 20/28 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.19

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/48 (2006.01)

(71) 申请人 浙江建业化工股份有限公司

C07C 67/56 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

地址 311600 浙江省杭州市建德市梅城镇
严东关路8号

(72) 发明人 冯烈 陈云斌 金波 陈慧珍
吴方丽 孙振波

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51) Int. Cl.

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

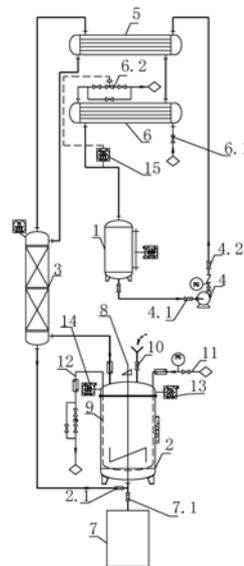
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统

(57) 摘要

本发明涉及增塑剂制备技术领域,针对现有技术
的反应设备中产生的汽体热量利用率低的问题,
公开了一种增塑剂DOTP节能反应设备,包括酯
化釜、酯化塔、塔顶换热器、冷凝器、醇水分
离器及醇循环泵,所述酯化釜连接于所述酯化
塔底端,所述塔顶换热器一端连接于所述酯化
塔顶端,另一端分别与醇循环泵和冷凝器连接,
所述醇循环泵和冷凝器之间设有醇分离器,所
述酯化塔内填充有高效吸附剂。通过醇循环泵
改变酯化反应过程中的配比,缩短反应釜反应
周期,塔顶换热器将酯化釜内蒸发的醇和水蒸
气热量传递给回流醇带回酯化塔,循环利用了
酯化釜内蒸发的醇和水蒸气的热量,使得热介
质消耗得到明显的下降。



1. 一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,包括酯化釜(2)、酯化塔(3)、塔顶换热器(5)、冷凝器(6)、醇水分离器(1)及醇循环泵(4),所述酯化釜(2)连接于所述酯化塔(3)底端,所述塔顶换热器(5)一端连接于所述酯化塔(3)顶端,另一端分别与醇循环泵(4)和冷凝器(6)连接,所述醇循环泵(4)和冷凝器(6)之间设有醇水分离器(1),所述酯化塔(3)内填充有高效吸附剂。

2. 根据权利要求1所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,所述酯化釜(2)上端与所述酯化塔(3)底端之间连接有酯化塔进气管,所述酯化釜(2)下端与所述酯化塔(3)底端之间连接有酯化塔出液管,所述酯化塔出液管上设有缓冲罐(7)。

3. 根据权利要求1所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,所述酯化塔(3)顶端与所述塔顶换热器(5)之间也分别连接有换热器进气管与换热器出液管;所述酯化釜(2)内设有内加热器(9),所述内加热器(9)的两侧分别设有热介质进口(11)和热介质出口(12)。

4. 根据权利要求1所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,所述酯化釜(2)上端设有加料阀(10),酯化釜(2)内设有搅拌器(8),所述酯化釜(2)上还设有压力监测器(13)和第一温度监测器(14)。

5. 根据权利要求1所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,所述冷凝器(6)上分别设有冷却液进口(6.1)和冷却液出口(6.2),所述冷却液出口(6.2)与连接冷凝器(6)和醇水分离器(1)的管道之间设有第二温度监测器(15);所述醇循环泵(4)与醇水分离器(1)和塔顶换热器(5)之间分别设有醇循环泵进液阀(4.1)和醇循环泵出液阀(4.2),所述醇水分离器(1)上设有液位计。

6. 根据权利要求1所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,所述酯化塔出液管上设有酯化塔出液阀(2.1),所述缓冲罐(7)连接于所述酯化塔出液阀(2.1)和酯化釜(2)之间,所述缓冲罐(7)与酯化塔出液管之间设有缓冲阀(7.1)。

7. 根据权利要求1所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,所述高效吸附剂为复合凝胶填充介孔二氧化硅,其制备步骤如下:

(1) 制备介孔二氧化硅:取质量分数0.05-0.1%的十六烷基三甲基溴化铵溶液置于容器中,往溶液中加入质量分数28-30wt%的浓氨水,继续搅拌20-30min后,以1.0-1.2 mL/min的速度滴入正己烷和正硅酸四乙酯的混合物,滴加结束后,继续搅拌反应10-12 h,待反应体系逐渐变白后;离心并用无水乙醇洗涤,干燥后得到白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球;将复合微球超声分散在质量分数60-80%的浓盐酸和无水乙醇的混合溶液中,在磁力搅拌下回流4-5 h,丙酮萃取去除十六烷基三甲基溴化铵,再经乙醇洗涤过滤后,将所得的白色样品置于60-80℃真空烘箱中干燥10-12 h,最终得到介孔二氧化硅微球;

(2) 活化介孔二氧化硅:将该二氧化硅微球分散到二甲基甲酰胺中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,在60-80℃下搅拌反应4-6 h,加入氨丙基三甲氧基硅烷,继续在60-70℃下搅拌反应2-4h,离心后用无水乙醇和超纯水交替洗净,得到活化介孔二氧化硅;

(3) 制备填充凝胶液:将复合炭溶胶、二氧化钛按质量比40-60:1-3混合均匀,得到复合溶胶,将复合溶胶陈化20-36h后,接着用过量的无水乙醇对复合溶胶进行溶剂置换12-16h,然后除去无水乙醇,得到复合凝胶;

(4) 复合凝胶填充介孔二氧化硅:将步骤(2)活化的介孔二氧化硅微球加入步骤(3)制

得的填充凝胶液,搅拌4-5h,使得凝胶液填充到填充介孔二氧化硅微球中,再次分离凝胶液与介孔二氧化硅微球,将填充介孔二氧化硅微球置于60-80℃下干燥20-30min,然后在300-600℃之间进行炭化,得到炭化复合凝胶填充介孔二氧化硅,再将其洗净、干燥,即得成品。

8. 根据权利要求7所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,步骤(1)中十六烷基三甲基溴化铵溶液、浓氨水、正己烷和正硅酸四乙酯混合液及浓盐酸和无水乙醇混合液的体积比为140-160:3-5:24-28:100-110;其中正己烷和正硅酸四乙酯混合液中正己烷和正硅酸四乙酯的体积比为4-5:1-1.5;浓盐酸和无水乙醇混合液中浓盐酸和无水乙醇的体积比为1:98-102;步骤(2)中二氧化硅微球、六亚甲基二异氰酸酯及氨丙基三甲氧基硅烷的质量比为10:0.2-0.4:1-1.5。

9. 根据权利要求7所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,步骤(3)中所述复合炭溶胶的制备方法为:将2-呋喃甲醛、水溶性环氧树脂、碳纳米管、乙酸钠、水镁石纤维、碳酸氢钠和水按质量比5-7:1:0.5-0.7:0.3-0.5:0.05-0.08:0.01-0.03:100混合,搅拌均匀后得到混合液,在搅拌条件下将浓度为0.25-0.75mol/L的氨水以10-20mL/min的速率滴加到混合液中,使混合液呈中性;然后在65-75℃下反应8-14h,制得复合炭溶胶。

10. 根据权利要求7所述的一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,其特征在于,步骤(4)所述填充介孔二氧化硅微球的炭化过程为:将填充介孔二氧化硅微球以8-12℃/min的速率升温至300-500℃,保持30-50min;然后再以18-22℃的速率升温至500-600℃炭化50-60 min。

一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统

技术领域

[0001] 本发明涉及增塑剂制备技术领域,尤其涉及一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统。

背景技术

[0002] 众所周知,增塑剂是加工橡胶、塑料、涂料等高聚物成型时为增加其可塑性、流动性并使成品具有柔韧性而加入的物质,是塑料工业必不可少的添加助剂。我国年产能已达到2800kt,已经成为全世界第一生产和消费大国,并继续呈现增长势头。这其中邻苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的比例又占据了90%以上。但研究表明邻苯类增塑剂具有潜在的致癌性,而环氧油脂和柠檬酸酯类等绿色增塑剂在产量上也难以在短期满足庞大的市场需求,所以在未来对苯类增塑剂还将是市场上的主要产品,然而传统的合成工艺耗时长,能耗高。

[0003] 传统的间歇式生产增塑剂对苯二甲酸二辛酯的正常生产方法中:(1)单位时间产量低;(2)能耗大;(3)过量醇和生成水的汽体热量利用率低。

[0004] 专利号CN201720104825.7,专利名称“PVC手套配料用辅助增塑剂自动控制系统”,本发明提供一种PVC手套配料用辅助增塑剂自动控制系统,属于PVC手套制备系统领域PVC手套配料用辅助增塑剂自动控制系统,包括主增塑剂罐和辅助增塑剂罐,主增塑剂罐通过主增塑剂泵分别连接到电控阀A、电控阀B和电控阀C,电控阀A、电控阀B和电控阀C的另一端分别连接到辅助增塑剂罐、预热罐和计量罐的进料端,辅助增塑剂罐和预热罐对的出料端分别通过辅助增塑剂泵和预热器连接到计量罐的进料端,计量罐的出料端通过主电磁阀连接到搅拌罐,计量罐的重量传感器连接到PLC控制器的信号接收端,可以对主增塑剂和辅助增塑剂共用一套设备进行称量,且远程遥控即可,避免了现场调节阀门和更换泵。

[0005] 其不足之处在于,未对产生的余热加以循环利用,这样制备过程中需要持续加热的能耗较高。

发明内容

[0006] 本发明是为了克服反应设备中产生的制备周期长及汽体热量利用率低的问题,提供一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,通过醇循环泵改变酯化反应过程中的配比,塔顶换热器将酯化釜内蒸发的醇和水蒸气热量传递给回流醇带回酯化塔,循环利用了酯化釜内蒸发的醇和水蒸气的热量,使得热介质消耗得到明显的下降,通过在酯化塔填充区填充高效吸附剂,快速除去流体中的杂质,极大缩短制备周期。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,包括酯化釜、酯化塔、塔顶换热器、冷凝器、醇水分离器及醇循环泵,所述酯化釜连接于所述酯化塔底端,所述塔顶换热器一端连接于所述酯化塔顶端,另一端分别与醇循环泵和冷凝器连接,所述醇循环泵和冷凝器之间设有醇水分离器,所述酯化塔内填充有高效吸附剂。

[0008] 将使用醇填充到醇水分离器中至指定液位,同时打开加料阀加入对苯二甲酸、异

辛醇和钛酸酯催化剂等原料酯化釜中,所述的异辛醇和对苯二甲酸的质量比为2.5~2.7:1;所述的钛酸酯催化剂为钛酸异丙酯或钛酸四丁酯,加入的质量为对苯二甲酸的0.5~1.5%;此时酯化釜内加热器通热介质加热,当酯化塔温度上升到指定温度时,启动醇循环泵,醇水分离器中的分离出来的醇在塔顶换热器处与酯化釜内蒸发的醇和水蒸气换热后,热量随着醇水分离器中的分离出来的醇回流到酯化塔中,进一步回流到酯化釜内,减少了酯化釜中的升温时间,节约了升温能量,实现热能重复利用。酯化反应合格后,停止通热介质和关闭醇循环泵,酯化步骤基本完成。本发明通过醇循环泵改变酯化反应过程中的加入配比量,实现多渠道加醇,保证酯化釜内的反应醇浓度,使反应始终处于快速反应阶段,缩短了单酯化釜生产时间,产能得到大幅度提高,同时循环利用了酯化釜内蒸发的醇和水蒸气的热量,使得热介质消耗得到明显的下降;在酯化塔内填充高效吸附剂,能够快速除去蒸汽及醇水中的杂质,使得最终得到反应物产物中的金属离子含量降低,目标产物的纯度更高。

[0009] 作为优选,所述酯化釜上端与所述酯化塔底端之间连接有酯化塔进气管,所述酯化釜下端与所述酯化塔底端之间连接有酯化塔出液管,所述酯化塔出液管上设有缓冲罐。

[0010] 当酯化釜内的原料反应后所生成的产物沿着酯化塔进气管到达酯化塔,当酯化完成后,酯化釜中的酯化粗酯沿着酯化塔出液管到达缓冲罐中,然后再将酯化粗酯送入下一步的精制工序进行处理,为最终制得高质量的增塑剂产品奠定良好制备基础。

[0011] 作为优选,所述酯化塔顶端与所述塔顶换热器之间也分别连接有换热器进气管与换热器出液管;所述酯化釜内设有内加热器,所述内加热器的两侧分别设有热介质进口和热介质出口。

[0012] 换热器进气管是供酯化釜内蒸发出的醇跟热蒸汽流动的,换热器出液管是供醇水分离器中的分离出来的醇,热交换后带着热量流回到酯化塔内使用的,两个管道分别与酯化塔和塔顶换热器之间连接,形成一个闭合的回路,两个管道同时运作,能够极大的提升酯化效率,缩短酯化加料时间,充分利用热的醇和蒸汽,节约能量;当酯化釜内加料后开始加热的时候,启动内加热器,热介质便从热介质进口流进,在内加热器靠近待加热料出放热加热之后,热介质又从热介质出口流出,形成相互配合的良性循环加热系统,有效实现即开即热,即关即停的优良的加热循环系统。

[0013] 作为优选,所述酯化釜上端设有加料阀,酯化釜内设有搅拌器,所述酯化釜上还设有压力监测器和第一温度监测器。

[0014] 作为优选,所述冷凝器上分别设有冷却液进口和冷却液出口,所述冷却液出口与连接冷凝器和醇水分离器的管道之间设有第二温度监测器;所述醇循环泵与醇水分离器和塔顶换热器之间分别设有醇循环泵进液阀和醇循环泵出液阀,所述醇水分离器上设有液位计。

[0015] 冷凝器为热交换后的醇和蒸汽尽快降温液化,使得醇液较好的回流到醇水分离器之中进行醇水分离,为下一步的热交换加醇做准备;第二温度监测器会针对冷凝器和醇水分离器之间的管道上的温度变化,来适当调整冷却液出口流量的大小,当管道内的温度过高,增大冷却液出口的流量,反之则降低冷却液出口的流量,保证醇水液的冷凝效果。当醇水分离器内的液体到达设定液位之后,打开循环泵、醇循环泵进液阀和醇循环泵出液阀,使得醇液沿着管道到达塔顶换热器。液位计能够实时监测醇水分离器内醇液量的多少,好及

时反馈醇水分离器内的液位情况,为下一步的反应提前作出指示。

[0016] 作为优选,所述酯化塔出液管上设有酯化塔出液阀,所述缓冲罐连接于所述酯化塔出液阀和酯化釜之间,所述缓冲罐与酯化塔出液管之间设有缓冲阀。

[0017] 在酯化过程中,当酯化塔内的反应醇液体需要回流到酯化釜的时候,打开酯化塔出液阀,反应醇液体便会沿着酯化塔出液管到达酯化釜内,在酯化釜内参与反应,回流的反应醇液本身自带热能,能够减少加热耗能,起到节约能源的作用;当酯化完成后,需要同时打开酯化塔出液阀和缓冲阀,酯化釜中的酯化粗酯才能沿着酯化塔出液管到达缓冲罐中进行贮存。

[0018] 作为优选,所述高效吸附剂为复合凝胶填充介孔二氧化硅,其制备步骤如下:

(1) 制备介孔二氧化硅:取质量分数0.05-0.1%的十六烷基三甲基溴化铵溶液置于容器中,往溶液中加入质量分数28-30wt%的浓氨水,继续搅拌20-30min后,以1.0-1.2mL/min的速度滴入正己烷和正硅酸四乙酯的混合物,滴加结束后,继续搅拌反应10-12h,待反应体系逐渐变白后;离心并用无水乙醇洗涤,干燥后得到白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球;将复合微球超声分散在质量分数60-80%的浓盐酸和无水乙醇的混合溶液中,在磁力搅拌下回流4-5h,丙酮萃取去除十六烷基三甲基溴化铵,再经乙醇洗涤过滤后,将所得的白色样品置于60-80℃真空烘箱中干燥10-12h,最终得到介孔二氧化硅微球;

(2) 活化介孔二氧化硅:将该二氧化硅微球分散到二甲基甲酰胺中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,在60-80℃下搅拌反应4-6h,加入氨丙基三甲氧基硅烷,继续在60-70℃下搅拌反应2-4h,离心后用无水乙醇和超纯水交替洗净,得到活化介孔二氧化硅;

(3) 制备填充凝胶液:将复合炭溶胶、二氧化钛按质量比40-60:1-3混合均匀,得到复合溶胶,将复合溶胶陈化20-36h后,接着用过量的无水乙醇对复合溶胶进行溶剂置换12-16h,然后除去无水乙醇,得到复合凝胶;

(4) 复合凝胶填充介孔二氧化硅:将步骤(2)活化的介孔二氧化硅微球加入步骤(3)制得的填充凝胶液,搅拌4-5h,使得凝胶液填充到填充介孔二氧化硅微球中,再次分离凝胶液与介孔二氧化硅微球,将填充介孔二氧化硅微球置于60-80℃下干燥20-30min,然后在300-600℃之间进行炭化,得到炭化复合凝胶填充介孔二氧化硅,再将其洗净、干燥,即得成品。

[0019] 所述高效吸附剂通过制备介孔二氧化硅微球,介孔二氧化硅微球本身具有较好的吸附性能,具有较大的孔吸附容量,所制得的介孔二氧化硅微球除了外表面外还有内部空心的内表面及微小介孔,这些都会成倍增长介孔二氧化硅微球的吸附表面积,对提升介孔二氧化硅微球的吸附能力具有积极作用,显著增加介孔二氧化硅微球的吸附容量,但是由于其壳层的介孔及内部的中空的结构,在增加比表面积的同时也为气流的通过提供广阔的通道,填充于酯化塔内净化气体或液体的时候,会使得其易于穿过介孔二氧化硅微球内部,使得净化不够充分;因此本发明中以介孔二氧化硅微球为框架结构,并对其内部的空心部分进行复合凝胶填充,所填充的复合凝胶干燥后所形成的气凝胶结构具有较强的吸附能力,提升了被净化流体穿过微球的路径复杂度,提升了流体与微球材料的接触时间,最终提升净化效果,缩短制备周期。

[0020] 步骤(1)中通过合成白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球,在除去其中的十六烷基三甲基溴化铵成分,形成中空的介孔结构来增大比表面积;步骤(2)中对介孔二氧化硅微球进行活化接枝氨基结构,是为了增加介孔二氧化硅微球表面活性,促进与后面

所添加的复合凝胶结合整体性更好,延长高效吸附剂的使用周期;步骤(3)制备复合溶胶,使得制备得到的溶胶具有较好的成孔效果,增加最终所制得气凝胶的比表面积与吸附净化效果;步骤(4)将复合凝胶填充于介孔二氧化硅微球之中,并对复合凝胶进行炭化定型,最终制备得到整体性好,成型性好、吸附效果较佳的高效吸附剂,介孔二氧化硅微球为复合气凝胶提供较好的包覆与支撑作用,使气凝胶始终维持较好的形态,避免由于相互挤压而使气凝胶坍塌,而气凝胶也丰富了介孔二氧化硅微球的吸附能力,既保证使流体穿过高性能吸附微球,又复杂化了其穿越路径,增加吸附容量,二者相辅相成,缺一不可。

[0021] 作为优选,步骤(1)中十六烷基三甲基溴化铵溶液、浓氨水、正己烷和正硅酸四乙酯混合液及浓盐酸和无水乙醇混合液的体积比为140-160:3-5:24-28:100-110;其中正己烷和正硅酸四乙酯混合液中正己烷和正硅酸四乙酯的体积比为4-5:1-1.5;浓盐酸和无水乙醇混合液中浓盐酸和无水乙醇的体积比为1:98-102;步骤(2)中二氧化硅微球、六亚甲基二异氰酸酯及氨丙基三甲氧基硅烷的质量比为10:0.2-0.4:1-1.5。

[0022] 作为优选,步骤(3)中所述复合炭溶胶的制备方法为:将2-呋喃甲醛、水溶性环氧树脂、碳纳米管、乙酸纤维素、水镁石纤维、碳酸氢钠和水按质量比5-7:1:0.5-0.7:0.3-0.5:0.05-0.08:0.01-0.03:100混合,搅拌均匀后得到混合液,在搅拌条件下将浓度为0.25-0.75mol/L的氨水以10-20mL/min的速率滴加到混合液中,使混合液呈中性;然后在65-75℃下反应8-14h,制得复合炭溶胶。

[0023] 碳纳米管呈中空管状,具有纳米尺寸的孔道,在尽量不影响复合炭溶胶成孔率的前提下,能够提高材料的强度,水镁石纤维能够提高材料的韧性,碳酸氢钠具有较好的致孔效率。

[0024] 作为优选,步骤(4)所述填充介孔二氧化硅微球的炭化过程为:将填充介孔二氧化硅微球以8-12℃/min的速率升温至300-500℃,保持30-50min;然后再以18-22℃的速率升温至500-600℃炭化50-60min。

[0025] 采用逐步加热,逐渐炭化的形式完成炭化,这里的炭化是一个循序渐进的过程,会使得炭化气凝胶内部所形成的孔隙更加均匀,提高孔隙率,使得炭化更充分,提升其吸附能力,又能够增强产物的强度,使得气凝胶内部小孔壁不易坍塌,保型效果较好。

[0026] 因此,本发明具有如下有益效果:

(1) 提供一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,通过醇循环泵改变酯化反应过程中的配比,塔顶换热器将酯化釜内蒸发的醇和水蒸气热量传递给回流醇带回酯化塔,循环利用了酯化釜内蒸发的醇和水蒸气的热量,使得热介质消耗得到明显的下降;

(2) 通过增设醇水冷凝、醇水分离及热交换系统来实现多渠道加入纯度高的反应醇,同时利用醇液的回流来再次充分利用挥发的原醇和热蒸汽之中的残余热量,循环使用热量,避免了热量浪费,节约加热能源;

(3) 通过醇循环泵改变酯化反应过程中的加入配比量,实现多渠道加醇,保证酯化釜内的反应醇浓度,使反应始终处于快速反应阶段;本制备流程缩短了单酯化釜生产时间,产能得到大幅度提高,同时循环利用了酯化釜内蒸发的醇和水蒸气及其所携带的热量,使得热介质消耗得到明显的下降,也避免了挥发醇和热蒸汽的浪费;

(4) 在酯化塔填充区填充高效吸附剂,高效吸附剂采用复合凝胶与介孔二氧化硅微球复合制备而成,快速高效除去流体中的杂质,极大缩短制备周期。

附图说明

[0027] 图1是本发明增塑剂DOTP节能设备结构示意图。

[0028] 图中:1、醇水分离器;2、酯化釜;2.1、酯化塔出液阀;3、酯化塔;4、醇循环泵;4.1、醇循环泵进液阀;4.2、醇循环泵出液阀;5、塔顶换热器;6、冷凝器;6.1、冷却液进口;6.2、冷却液出口;7、缓冲罐;7.1、缓冲阀;8、搅拌器;9、内加热器;10、加料阀;11、热介质进口;12、热介质出口;13、压力监测器;14、第一温度监测器;15、第二温度监测器。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步的描述。

[0030] 实施例1

如图1所述,一种高效除杂的增塑剂DOTP节能反应系统,包括酯化釜2、酯化塔3、塔顶换热器5、冷凝器6、醇水分离器1及醇循环泵4,所述酯化釜2连接于所述酯化塔3底端,所述塔顶换热器5一端连接于所述酯化塔3顶端,另一端分别与醇循环泵4和冷凝器6连接,所述醇循环泵4和冷凝器6之间设有醇水分离器1。

[0031] 所述酯化釜2上端与所述酯化塔3底端之间连接有酯化塔进气管,所述酯化釜2下端与所述酯化塔3底端之间连接有酯化塔出液管,所述酯化塔出液管上设有缓冲罐7。所述酯化塔3顶端与所述塔顶换热器5之间也分别连接有换热器进气管与换热器出液管。所述酯化釜2内设有内加热器9,所述内加热器9的两侧分别设有热介质进口11和热介质出口12。所述酯化釜2上端设有加料阀10,酯化釜2内设有搅拌器8,所述酯化釜2上还设有压力监测器13和第一温度监测器14。所述冷凝器6上分别设有冷却液进口6.1和冷却液出口6.2,所述冷却液出口6.2与连接冷凝器6和醇水分离器1的管道之间设有第二温度监测器15。所述醇水分离器1上设有液位计。所述酯化塔出液管上设有酯化塔出液阀2.1,所述缓冲罐7连接于所述酯化塔出液阀2.1和酯化釜2之间,所述缓冲罐7与酯化塔出液管之间设有缓冲阀7.1。所述醇循环泵4与醇水分离器1和塔顶换热器5之间分别设有醇循环泵进液阀4.1和醇循环泵出液阀4.2。所述酯化塔3顶端设有塔顶温度监测器。

[0032] 动态描述:

将使用醇填充到醇水分离器中至指定液位,同时打开加料阀加入对苯二甲酸、异辛醇和钛酸酯催化剂等原料酯化釜中,此时酯化釜内加热器通热介质加热,当酯化塔温度上升到指定温度时,启动醇循环泵,醇水分离器中的分离出来的醇在塔顶换热器处与酯化釜内蒸发的醇和水蒸气换热后,热量随着醇水分离器中的分离出来的醇回流到酯化塔中,当酯化塔内的反应醇液体需要回流到酯化釜的时候,打开酯化塔出液阀,反应醇液体便会沿着酯化塔出液管到达酯化釜内,在酯化釜内参与反应,回流的反应醇液本身自带热能,减少了酯化釜中的升温时间,节约了升温能量,实现热能重复利用。酯化反应合格后,停止通热介质和关闭醇循环泵,酯化步骤基本完成。

[0033] 当酯化完成后,需要同时打开酯化塔出液阀和缓冲阀,酯化釜中的酯化粗酯才能沿着酯化塔出液管到达缓冲罐中进行贮存。

[0034] 所述高效吸附剂为复合凝胶填充介孔二氧化硅,其制备步骤如下:

(1) 制备介孔二氧化硅:取质量分数0.07%的十六烷基三甲基溴化铵溶液置于容器中,往溶液中加入质量分数29wt%的浓氨水,继续搅拌25min后,以1.1mL/min的速度滴入正己

烷和正硅酸四乙酯的混合物,滴加结束后,继续搅拌反应11h,待反应体系逐渐变白后;离心并用无水乙醇洗涤,干燥后得到白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球;将复合微球超声分散在质量分数65%的浓盐酸和无水乙醇的混合溶液中,在磁力搅拌下回流4.5h,丙酮萃取去除十六烷基三甲基溴化铵,再经乙醇洗涤过滤后,将所得的白色样品置于70℃真空烘箱中干燥11h,最终得到介孔二氧化硅微球;十六烷基三甲基溴化铵溶液、浓氨水、正己烷和正硅酸四乙酯混合液及浓盐酸和无水乙醇混合液的体积比为150:4:26:105;其中正己烷和正硅酸四乙酯混合液中正己烷和正硅酸四乙酯的体积比为4.5:1.2;浓盐酸和无水乙醇混合液中浓盐酸和无水乙醇的体积比为1:100;

(2) 活化介孔二氧化硅:将该二氧化硅微球分散到二甲基甲酰胺中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,在70℃下搅拌反应5h,加入氨丙基三甲氧基硅烷,继续在65℃下搅拌反应3h,离心后用无水乙醇和超纯水交替洗净,得到活化介孔二氧化硅;二氧化硅微球、六亚甲基二异氰酸酯及氨丙基三甲氧基硅烷的质量比为10:0.3:1.2;

(3) 制备填充凝胶液:将复合炭溶胶、二氧化钛按质量比50:1-3混合均匀,得到复合溶胶,将复合溶胶陈化28h后,接着用过量的无水乙醇对复合溶胶进行溶剂置换14h,然后除去无水乙醇,得到复合凝胶;

所述复合炭溶胶的制备方法为:将2-呋喃甲醛、水溶性环氧树脂、碳纳米管、乙酸纤维素、水镁石纤维、碳酸氢钠和水按质量比6:1:0.6:0.4:0.06:0.02:100混合,搅拌均匀后得到混合液,在搅拌条件下将浓度为0.5mol/L的氨水以15mL/min的速率滴加到混合液中,使混合液呈中性;然后在70℃下反应10h,制得复合炭溶胶;

(4) 复合凝胶填充介孔二氧化硅:将步骤(2)活化的介孔二氧化硅微球加入步骤(3)制得的填充凝胶液,搅拌4.5h,使得凝胶液填充到填充介孔二氧化硅微球中,再次分离凝胶液与介孔二氧化硅微球,将填充介孔二氧化硅微球置于70℃下干燥25min,然后进行炭化,得到炭化复合凝胶填充介孔二氧化硅,再将其洗净、干燥,即得成品;炭化过程为:将填充介孔二氧化硅微球以10℃/min的速率升温至400℃,保持40min;然后再以20℃的速率升温至550℃炭化55min。

[0035] 实施例2

与实施例1的区别在于,所述高效吸附剂为复合凝胶填充介孔二氧化硅,其制备步骤如下:

(1) 制备介孔二氧化硅:取质量分数0.05%的十六烷基三甲基溴化铵溶液置于容器中,往溶液中加入质量分数28wt%的浓氨水,继续搅拌25min后,以1.1mL/min的速度滴入正己烷和正硅酸四乙酯的混合物,滴加结束后,继续搅拌反应10h,待反应体系逐渐变白后;离心并用无水乙醇洗涤,干燥后得到白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球;将复合微球超声分散在质量分数60%的浓盐酸和无水乙醇的混合溶液中,在磁力搅拌下回流4.5h,丙酮萃取去除十六烷基三甲基溴化铵,再经乙醇洗涤过滤后,将所得的白色样品置于70℃真空烘箱中干燥11h,最终得到介孔二氧化硅微球;十六烷基三甲基溴化铵溶液、浓氨水、正己烷和正硅酸四乙酯混合液及浓盐酸和无水乙醇混合液的体积比为160:3:28:100;其中正己烷和正硅酸四乙酯混合液中正己烷和正硅酸四乙酯的体积比为4:1.5;浓盐酸和无水乙醇混合液中浓盐酸和无水乙醇的体积比为1:98;

(2) 活化介孔二氧化硅:将该二氧化硅微球分散到二甲基甲酰胺中,并加入六亚甲基二

异氰酸酯,在70℃下搅拌反应5h,加入氨丙基三甲氧基硅烷,继续在65℃下搅拌反应3h,离心后用无水乙醇和超纯水交替洗净,得到活化介孔二氧化硅;二氧化硅微球、六亚甲基二异氰酸酯及氨丙基三甲氧基硅烷的质量比为10:0.2:1;

(3) 制备填充凝胶液:将复合炭溶胶、二氧化钛按质量比40:1混合均匀,得到复合溶胶,将复合溶胶陈化28h后,接着用过量的无水乙醇对复合溶胶进行溶剂置换12h,然后除去无水乙醇,得到复合凝胶;

所述复合炭溶胶的制备方法为:将2-呋喃甲醛、水溶性环氧树脂、碳纳米管、乙酸纤维素、水镁石纤维、碳酸氢钠和水按质量比5:1:0.5:0.5:0.05:0.03:100混合,搅拌均匀后得到混合液,在搅拌条件下将浓度为0.5mol/L的氨水以15mL/min的速率滴加到混合液中,使混合液呈中性;然后在70℃下反应10h,制得复合炭溶胶;

(4) 复合凝胶填充介孔二氧化硅:将步骤(2)活化的介孔二氧化硅微球加入步骤(3)制得的填充凝胶液,搅拌4h,使得凝胶液填充到填充介孔二氧化硅微球中,再次分离凝胶液与介孔二氧化硅微球,将填充介孔二氧化硅微球置于70℃下干燥25min,然后进行炭化,得到炭化复合凝胶填充介孔二氧化硅,再将其洗净、干燥,即得成品;炭化过程为:将填充介孔二氧化硅微球以10℃/min的速率升温至300℃,保持40min;然后再以20℃的速率升温至550℃炭化55min。

[0036] 实施例3

与实施例1的区别在于,所述高效吸附剂为复合凝胶填充介孔二氧化硅,其制备步骤如下:(1) 制备介孔二氧化硅:取质量分数0.1%的十六烷基三甲基溴化铵溶液置于容器中,往溶液中加入质量分数30wt%的浓氨水,继续搅拌25min后,以1.1mL/min的速度滴入正己烷和正硅酸四乙酯的混合物,滴加结束后,继续搅拌反应12h,待反应体系逐渐变白后;离心并用无水乙醇洗涤,干燥后得到白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球;将复合微球超声分散在质量分数80%的浓盐酸和无水乙醇的混合溶液中,在磁力搅拌下回流4.5h,丙酮萃取去除十六烷基三甲基溴化铵,再经乙醇洗涤过滤后,将所得的白色样品置于70℃真空烘箱中干燥11h,最终得到介孔二氧化硅微球;十六烷基三甲基溴化铵溶液、浓氨水、正己烷和正硅酸四乙酯混合液及浓盐酸和无水乙醇混合液的体积比为160:3:28:100;其中正己烷和正硅酸四乙酯混合液中正己烷和正硅酸四乙酯的体积比为5:1;浓盐酸和无水乙醇混合液中浓盐酸和无水乙醇的体积比为1:102;

(2) 活化介孔二氧化硅:将该二氧化硅微球分散到二甲基甲酰胺中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,在70℃下搅拌反应5h,加入氨丙基三甲氧基硅烷,继续在65℃下搅拌反应3h,离心后用无水乙醇和超纯水交替洗净,得到活化介孔二氧化硅;二氧化硅微球、六亚甲基二异氰酸酯及氨丙基三甲氧基硅烷的质量比为10:0.4:1;

(3) 制备填充凝胶液:将复合炭溶胶、二氧化钛按质量比60:1混合均匀,得到复合溶胶,将复合溶胶陈化28h后,接着用过量的无水乙醇对复合溶胶进行溶剂置换16h,然后除去无水乙醇,得到复合凝胶;

所述复合炭溶胶的制备方法为:将2-呋喃甲醛、水溶性环氧树脂、碳纳米管、乙酸纤维素、水镁石纤维、碳酸氢钠和水按质量比7:1:0.5:0.5:0.05:0.03:100混合,搅拌均匀后得到混合液,在搅拌条件下将浓度为0.5mol/L的氨水以15mL/min的速率滴加到混合液中,使混合液呈中性;然后在70℃下反应10h,制得复合炭溶胶;

(4) 复合凝胶填充介孔二氧化硅:将步骤(2)活化的介孔二氧化硅微球加入步骤(3)制得的填充凝胶液,搅拌4-5h,使得凝胶液填充到填充介孔二氧化硅微球中,再次分离凝胶液与介孔二氧化硅微球,将填充介孔二氧化硅微球置于70℃下干燥25min,然后进行炭化,得到炭化复合凝胶填充介孔二氧化硅,再将其洗净、干燥,即得成品;炭化过程为:将填充介孔二氧化硅微球以10℃/min的速率升温至500℃,保持40min;然后再以20℃的速率升温至550℃炭化55min。

[0037] 实施例4

与实施例1的区别在于,所述高效吸附剂为复合凝胶填充介孔二氧化硅,其制备步骤如下:

(1) 制备介孔二氧化硅:取质量分数0.08%的十六烷基三甲基溴化铵溶液置于容器中,往溶液中加入质量分数28.5wt%的浓氨水,继续搅拌25min后,以1.1mL/min的速度滴入正己烷和正硅酸四乙酯的混合物,滴加结束后,继续搅拌反应10.5h,待反应体系逐渐变白后;离心并用无水乙醇洗涤,干燥后得到白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球;将复合微球超声分散在质量分数65%的浓盐酸和无水乙醇的混合溶液中,在磁力搅拌下回流4.5h,丙酮萃取去除十六烷基三甲基溴化铵,再经乙醇洗涤过滤后,将所得的白色样品置于70℃真空烘箱中干燥11h,最终得到介孔二氧化硅微球;十六烷基三甲基溴化铵溶液、浓氨水、正己烷和正硅酸四乙酯混合液及浓盐酸和无水乙醇混合液的体积比为145:3.5:25:102;其中正己烷和正硅酸四乙酯混合液中正己烷和正硅酸四乙酯的体积比为4.2:1.2;浓盐酸和无水乙醇混合液中浓盐酸和无水乙醇的体积比为1:99;

(2) 活化介孔二氧化硅:将该二氧化硅微球分散到二甲基甲酰胺中,并加入六亚甲基二异氰酸酯,在70℃下搅拌反应5h,加入氨丙基三甲氧基硅烷,继续在65℃下搅拌反应3h,离心后用无水乙醇和超纯水交替洗净,得到活化介孔二氧化硅;二氧化硅微球、六亚甲基二异氰酸酯及氨丙基三甲氧基硅烷的质量比为10:0.3:1.4;

(3) 制备填充凝胶液:将复合炭溶胶、二氧化钛按质量比42:1.5混合均匀,得到复合溶胶,将复合溶胶陈化28h后,接着用过量的无水乙醇对复合溶胶进行溶剂置换13h,然后除去无水乙醇,得到复合凝胶;

所述复合炭溶胶的制备方法为:将2-呋喃甲醛、水溶性环氧树脂、碳纳米管、乙酸钠、水镁石纤维、碳酸氢钠和水按质量比5.5:1:0.6:0.4:0.06:0.02:100混合,搅拌均匀后得到混合液,在搅拌条件下将浓度为0.5mol/L的氨水以15mL/min的速率滴加到混合液中,使混合液呈中性;然后在70℃下反应10h,制得复合炭溶胶;

(4) 复合凝胶填充介孔二氧化硅:将步骤(2)活化的介孔二氧化硅微球加入步骤(3)制得的填充凝胶液,搅拌4.2h,使得凝胶液填充到填充介孔二氧化硅微球中,再次分离凝胶液与介孔二氧化硅微球,将填充介孔二氧化硅微球置于70℃下干燥25min,然后进行炭化,得到炭化复合凝胶填充介孔二氧化硅,再将其洗净、干燥,即得成品;炭化过程为:将填充介孔二氧化硅微球以10℃/min的速率升温至350℃,保持40min;然后再以20℃的速率升温至550℃炭化55min。

[0038] 对比例1(将酯化塔内所填充的高性能吸附剂更改为等体积的活性炭)

对比例2(未填充复合凝胶)

与实施例1的区别在于,所述高效吸附剂为介孔二氧化硅,其制备步骤如下:

(1) 制备介孔二氧化硅:取质量分数0.07%的十六烷基三甲基溴化铵溶液置于容器中,往溶液中加入质量分数29wt%的浓氨水,继续搅拌25min后,以1.1mL/min的速度滴入正己烷和正硅酸四乙酯的混合物,滴加结束后,继续搅拌反应11h,待反应体系逐渐变白后;离心并用无水乙醇洗涤,干燥后得到白色十六烷基三甲基溴化铵-二氧化硅复合微球;将复合微球超声分散在质量分数65%的浓盐酸和无水乙醇的混合溶液中,在磁力搅拌下回流4.5h,丙酮萃取去除十六烷基三甲基溴化铵,再经乙醇洗涤过滤后,将所得的白色样品置于70℃真空烘箱中干燥11h,最终得到介孔二氧化硅微球;十六烷基三甲基溴化铵溶液、浓氨水、正己烷和正硅酸四乙酯混合液及浓盐酸和无水乙醇混合液的体积比为150:4:26:105;其中正己烷和正硅酸四乙酯混合液中正己烷和正硅酸四乙酯的体积比为4.5:1.2;浓盐酸和无水乙醇混合液中浓盐酸和无水乙醇的体积比为1:100;

对比例3 (酯化塔内填充的高效吸附剂为复合炭化气凝胶)

与实施例1的区别在于,所述高效吸附剂为复合炭化气凝胶,其制备步骤如下:

(1) 制备凝胶液:将复合炭溶胶、二氧化钛按质量比50:1-3混合均匀,得到复合溶胶,将复合溶胶陈化28h后,接着用过量的无水乙醇对复合溶胶进行溶剂置换14h,然后除去无水乙醇,得到复合凝胶;

所述复合炭溶胶的制备方法为:将2-呋喃甲醛、水溶性环氧树脂、碳纳米管、乙酸纤维素、水镁石纤维、碳酸氢钠和水按质量比6:1:0.6:0.4:0.06:0.02:100混合,搅拌均匀后得到混合液,在搅拌条件下将浓度为0.5mol/L的氨水以15mL/min的速率滴加到混合液中,使混合液呈中性;然后在70℃下反应10h,制得复合炭溶胶;

(2) 炭化凝胶液:对复合凝胶液进行炭化,得到炭化复合凝胶填充介孔二氧化硅,再将其洗净、干燥,即得成品;炭化过程为:将填充介孔二氧化硅微球以10℃/min的速率升温至400℃,保持40min;然后再以20℃的速率升温至550℃炭化55min。

[0039] 实施例4 (未设有醇回流设备)

实施例1-4及对比例1-4制备增塑剂DOTP的相关性能评价参数指标见表1。

[0040] 表1各项目与增塑剂DOTP节能反应系统相关性能评价指标

项目	产物中金属离子含量/ ppb	设备总能耗下降率/%	设备生产周期缩短率/%
实施例 1	5	13	10
实施例 2	4	12	11
实施例 3	3	11	10
实施例 4	3.5	12	12
对比例 1	8.5	8.7	8.3
对比例 2	7.8	6	7
实施例 3	8.2	4	3
实施例 4	10	0	0

注:设备总能耗为增塑剂DOTP过程中反应体系总能耗。

[0041] 结论:实施例1-4中所添加的各成分及成分含量只有在本发明范围内的时候才能够制备出吸附性能好的高效吸附剂,也才能制备得到产物纯度高、反应设备能耗低及反应周期短的增塑剂DOTP节能反应系统。

[0042] 对比例1与实施例1的区别在于,将酯化塔内所填充的高性能吸附剂更改为等体积的活性炭;活性炭的吸附孔隙形状为空穴状,其对杂质的吸附容纳能力远低于本发明中的

高效吸附剂,所以会导致最终所制备出来的反应产物杂质浓度升高,延长反应周期。

[0043] 对比例2与实施例1的区别在于,未填充复合凝胶;由于介孔二氧化硅壳层的介孔及内部的中空的结构,在增加比表面积的同时也为气流的通过提供广阔的通道,填充于酯化塔内净化气体或液体的时候,会使得其易于穿过介孔二氧化硅微球内部,使得净化不够充分,降低产物纯度。

[0044] 对比例3与实施例1的区别在于,酯化塔内填充的高效吸附剂为复合炭化气凝胶;复合炭化气凝胶在分子筛填充的过程中由于挤压会损伤复合炭化气凝胶的形态,尤其是在吸附水分及杂质之后,会使得复合炭化气凝胶的结构性能变差,孔隙周围的壁在外力相互挤压的作用下易软化坍塌,使得孔隙堵塞破坏,降低复合炭化气凝胶的吸附容量,吸附剂的吸附性能变差,

实施例4与实施例1的区别在于,未设有醇液冷凝回流设备,使得最终的反应周期较长,整体反应设备的反应能耗较高,没有醇液冷凝回流设备,无法回流杂质含量低的醇液,不能保证酯化釜中醇液的供应量始终充足,无法促使反应正向进行,极大延长反应周期。

[0045] 本发明中所用元件、设备,若无特别说明,均为本领域的常用元件、设备;本发明中所用方法,若无特别说明,均为本领域的常规方法。

[0046] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制,凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变换,均仍属于本发明技术方案的保护范围。

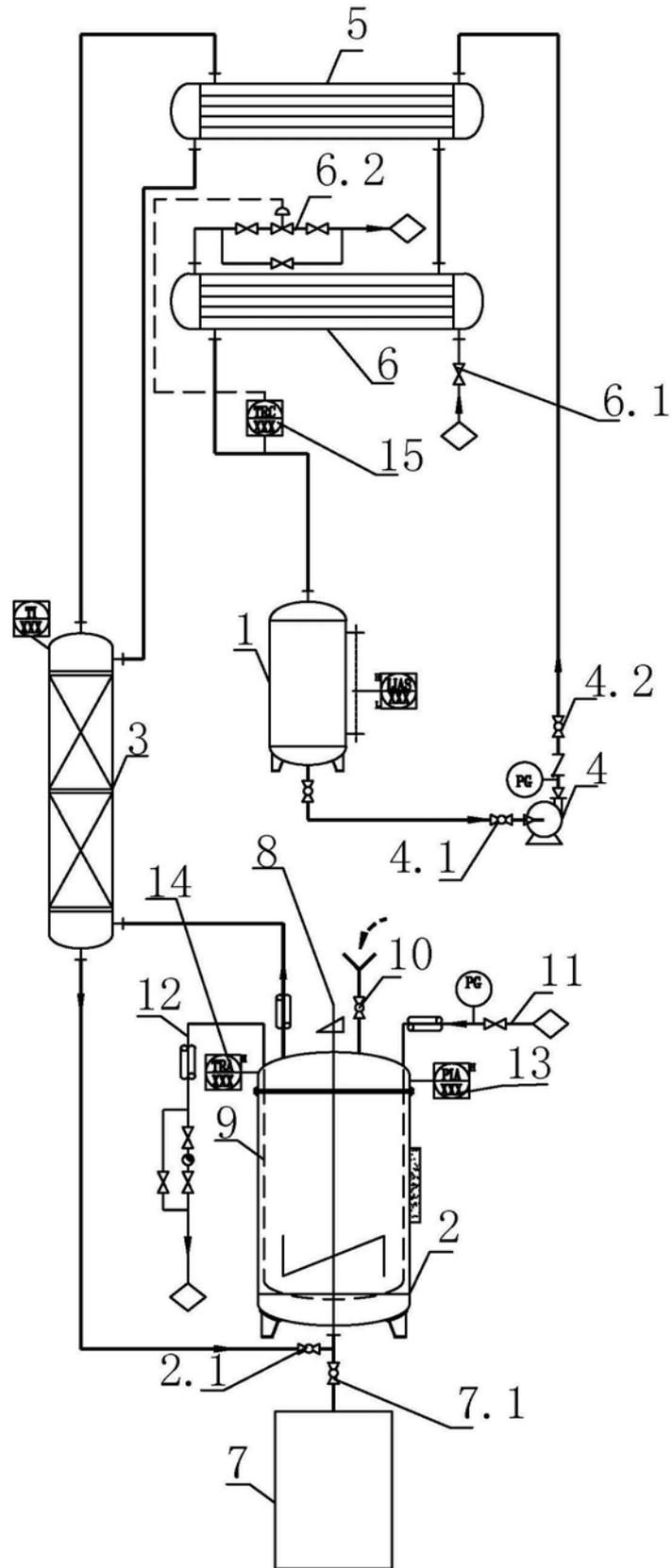


图1