

目 录

1. 与日本窒素公司座谈对苯二甲酸二辛酯(DOP)生产技术总结 1
2. 与瑞士汽巴—嘉基公司座谈聚烯烃和聚氯乙烯添加剂技术总结12

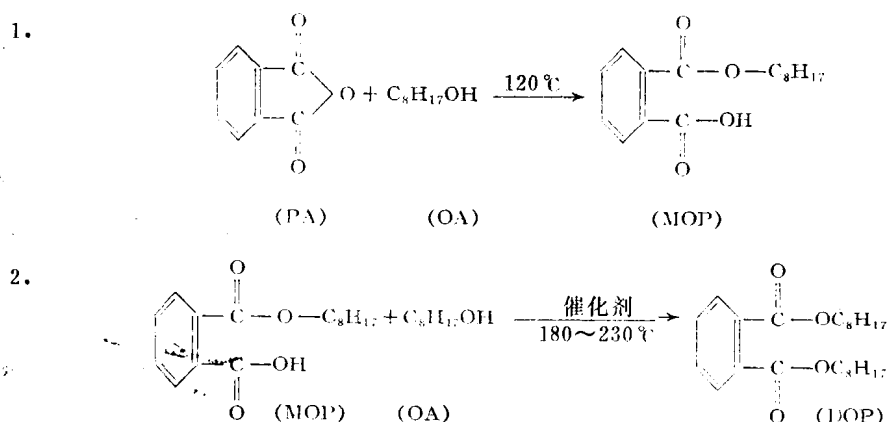
与日本窒素公司座谈对苯二甲酸二辛酯(DOP)生产技术总结

1979年3月,日本窒素公司来京交流对苯二甲酸二辛酯(DOP)生产技术,现将交流情况整理于下:

一、窒素DOP工艺过程的特点和局限

窒素石油化学的DOP生产工艺过程是全连续化生产过程,操作比较简单。以苯酐(简称PA)和2-乙基己醇(简称OA)为原料连续地得到高质量的DOP。

PA的二元酸酯化过程分两个阶段进行:



为了提高第二阶段的反应速度,在反应第二阶段使用了经特别选择的催化剂,以使PA达到高的转化率。由于采用了新型的非酸性催化剂付反应少,这不仅提高了DOP的收率(以PA计为99.3%),而且简化了中和水洗工序,使产生的废水量较少。同时得到高质量的DOP。

窒素DOP生产工艺过程的局限在于:由于酯化反应过程使用非酸性催化剂(其非酸性催化剂的催化活性要比硫酸等酸性催化剂低得多),因而酯化过程的温度较高(180~230°C),反应混合物的停留时间较长。所以在此工艺过程中要采用昂贵的40kg/cm²的高压蒸汽进行加热,同时需采用高纯度氮气(氧含量10ppm)保护和强化酯化过程。这样一来就要求该工艺过程必须建设在具有高压蒸汽和高纯度氮气的大型石油化工联合企业中。

二、主要工艺过程简述

窒素10万吨/年DOP生产工艺过程如图1。整个工艺过程分为四个部分。1. MOP制备部分。2. 酯化部分。3. DOP精制部分。4. 回收醇处理和废气、废水处理部分。

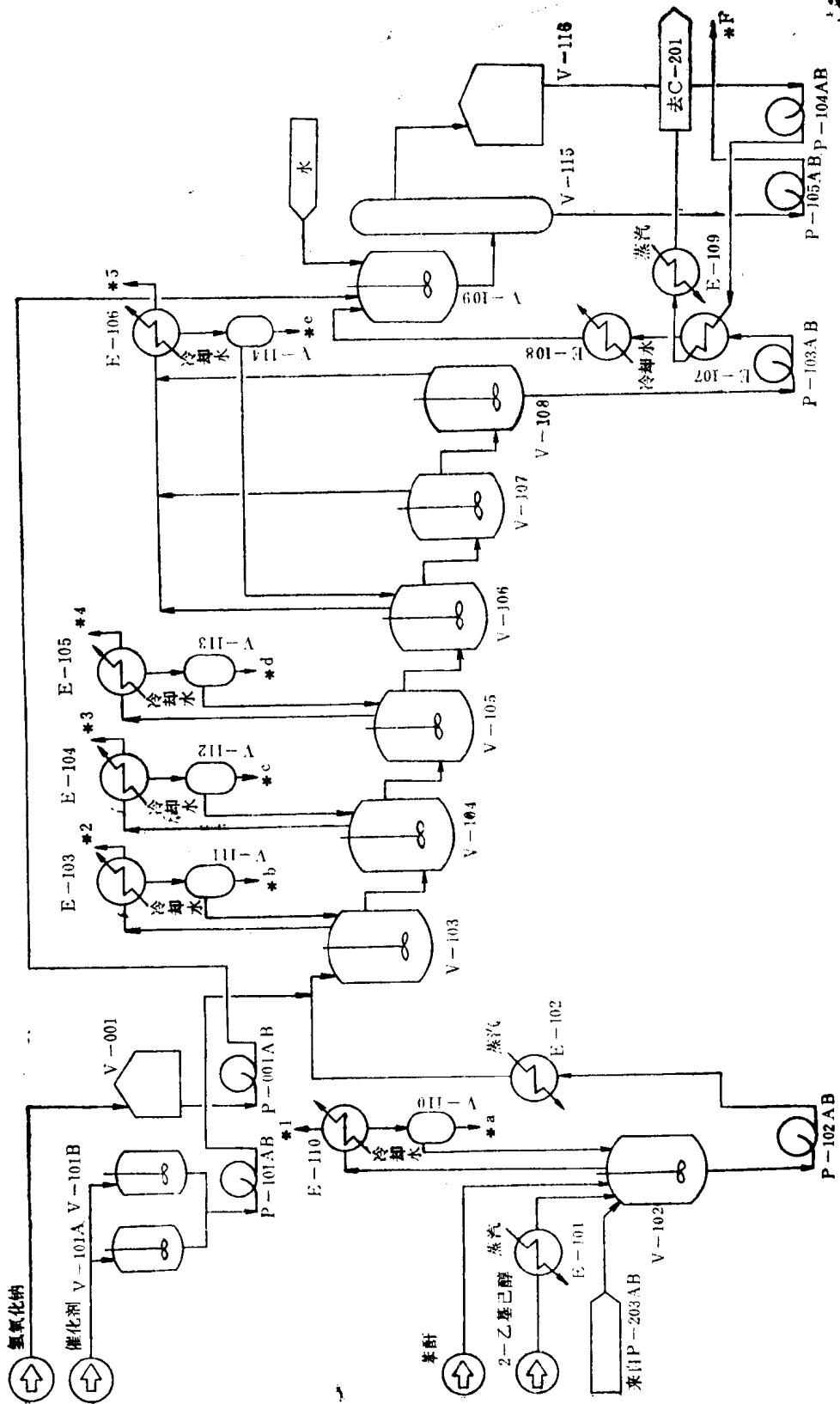


图 1(1) 10万吨/年DOP生产流程

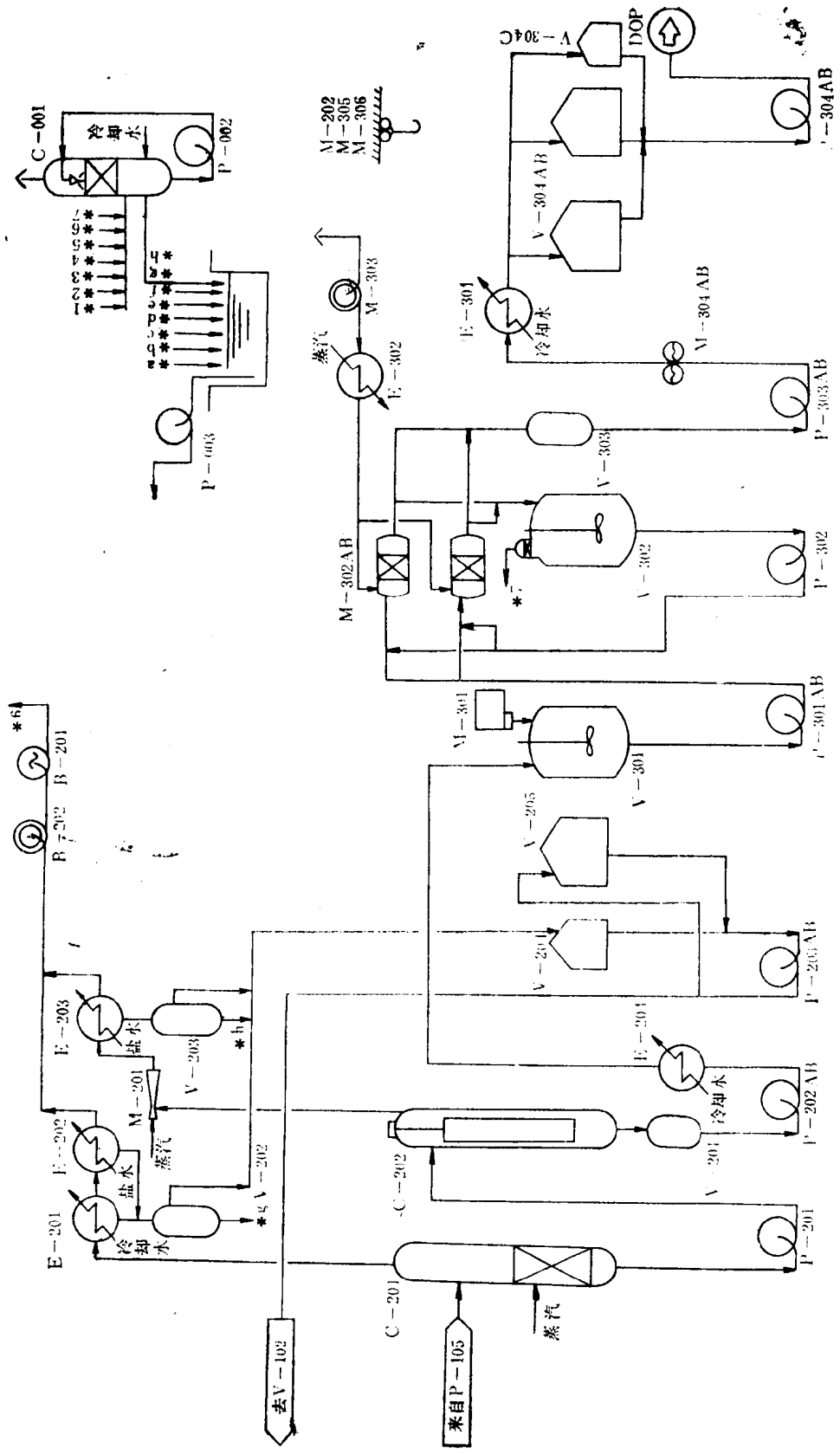


图 1(2) 10万吨/年DOP生产流程

1. 邻苯二甲酸单2-乙基己酯 (MOP) 制备部分

熔融苯酐 (PA) 和2-乙基己醇 (OA) 以一定的克分子比 (日方不肯透露估计为 1:2.2~2.5) 连续地进入到 MOP 制备反应器 V-102 中。V-102 为一具有搅拌器和加热蛇管的不锈钢反应器, 反应温度维持在 130~150℃。E-110 和 V-110 分别为 V-102 的回流冷凝器和醇水分离器。由于 PA 和 OA 生成 MOP 的反应速度很快, 反应很快即告完全。熔融 PA 的输送管道采用趋肤电流加热 (SECT) 技术。

2. 酯化部分

V-103、V-104、V-105、V-106、V-107、V-108 为具有加热蛇管、环形氮气喷管、搅拌器的六个阶梯式串联酯化反应器, 反应器材质为不锈钢。加热蛇管中通入 40kg/cm² 的高压蒸汽。高纯氮气从反应器底部的环形喷管喷入。由于第一个酯化反应器中 OA 和水的蒸发量较大, 所以整个反应器壁几乎布满了蛇管。第一个酯化反应器的温度控制在大于 180℃, 从第一酯化反应器到第六酯化反应器的温度依次递增, 第六酯化反应器反应温度约 220~230℃。反应器间的相互连接如图 2。

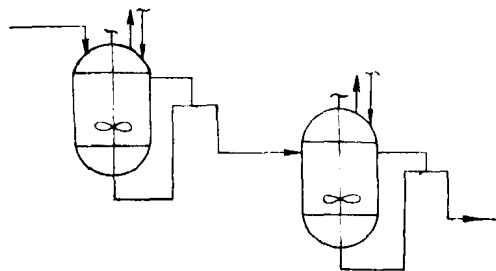


图 2 反应器之间的连接

E-103 和 V-111 分别为 V-103 的回流冷凝器和醇水分离器。E-104 和 V-112 分别为 V-104 的回流冷凝器和醇水分离器。E-105 和 V-113 分别为 V-105 的回流冷凝器和醇水分离器。E-106 和 V-114 分别为 V-106、V-107 和 V-108 共用的回流冷凝器和醇水分离器。由于在反应后期生成的水量和 OA 的蒸发量都较少, 所以 V-106、V-107 和 V-108 共用一套回流冷凝器和醇水分离器。

MOP 和过量的 OA 从 V-102 底用泵经换热器 E-102 预热以进一步提高温度后进入第一酯化反应器 V-103, 非酸性催化剂从 V-101A 或 V-101B 用泵也送至第一酯化反应器 V-103。在高速搅拌和催化剂的作用下, MOP 和 OA 酯化所生成的水与 OA 共沸而馏出反应系统进入回流冷凝器, 过量的 OA 经醇水分离器返回酯化反应器。反应混合物由于位差而依次溢流至 V-108。通入高纯度氮气的目的在于保护反应混合物以免长时间在高温下停留而着色, 并同时强化酯化过程。酯化完后的反应混合物用泵送至中和、水洗工序。

据日方介绍反应混合物在六个酯化器中的总停留时间为 5~6 小时 (不一定可靠)。

在酯化部分, 如何控制每一个酯化反应器的温度和保持反应器内的相平衡, 以及如何经济地利用整个工艺过程的热能是该工艺过程的关键。

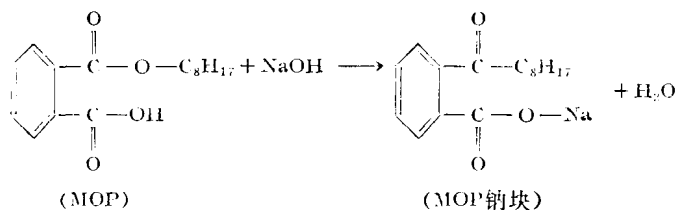
3. DOP 精制部分

(1) 中和、水洗工序

由于在酯化过程中还残存很少量的 MOP 及其他酸性杂质, 因此需要用碱中和。

从V-108来的反应混合物用泵经换热器 E-107 和 E-108 进行两级冷却后送至中和、水洗器 V-109。20%的NaOH水溶液从贮槽 V-001用泵送至中和、水洗器 V-109。NaOH溶液的用量为反应混合物酸值的3~5倍。非离子水(软水)也加至V-109。在常压下,在50~90℃下进行中和、水洗。中和、水洗器 V-109具有搅拌,搅拌速度为100~300转/分,中和、水洗器材质为不锈钢。

在中和、水洗过程中, MOP转变成 MOP 钠盐而转入水相。非酸性催化剂在中和、水洗过程也被洗去而转入水相。



经中和、水洗后的物料从V-109进入分层器V-115的中下部。油相(DOP和过量的OA)从分层器V-115上部排出,经贮槽V-116用泵送至脱醇和干燥工序。

(2) 脱醇和干燥工序

从分层器V-115来的粗DOP和过量的OA经热交换器E-107和预热器E-108加热后从脱醇塔C-201上部进入脱醇塔。经脱醇塔C-201脱去OA的物料(主要是DOP)从脱醇塔底部排出用泵送至干燥器C-202去进行干燥,以除去DOP中所含的低沸分。经干燥后的DOP从干燥器底部排出,经小贮槽V-201用泵送至过滤工序。E-201和E-202为脱醇塔顶冷凝器,V-202为冷凝器的接收器。M-201为蒸汽喷射泵,E-203为干燥器顶冷凝器,V-203为冷凝器接收器。B-201和B-202为真空泵。在E-202和E-203中使用2℃的冷冻盐水进行冷却。脱醇塔操作压力约10~20mmHg(绝对),温度为50~80℃。干燥器操作压力约10mmHg(绝对),温度为50~80℃。V-204和V-205为回收醇(ROA)贮槽,V-205容积为40m³,设置V-205的目的在于一旦当发生事故使回收醇的质量不合格时便于短期贮存。在干燥器中DOP的停留时间要短。

脱醇塔为一填料塔,其中填充鲍尔环,用间接蒸汽加热,其结构如图3所示。

干燥器为外蒸汽夹套加热的旋转框架式薄膜蒸发器。

(3) 过滤工序

过滤工序的目的主要是通过吸附剂和助滤剂的吸附、脱色作用以保证产品DOP的色泽和体积电阻率两项指标,同时也通过过滤工序除去DOP中残存的微量催化剂和其他机械杂质。

该工艺过程的过滤工序不用常用的活性炭,而用特殊的吸附剂和助滤剂。

助滤剂加入到助滤剂槽V-302中,用泵反复循环在叶片式过滤器的过滤叶片上预先形成

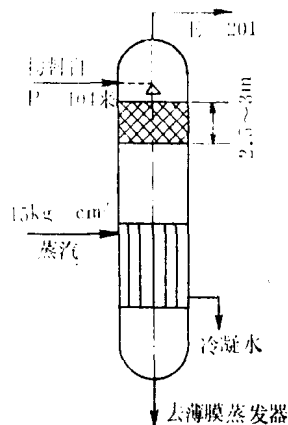


图3 脱醇塔

一定厚度的过滤层，即所谓的预涂 (Precoat)。从冷凝器E-204来的经冷却的DOP进入吸附剂槽V-301。吸附剂用括板式加料器 (Table feeder) 连续地加入吸附剂槽V-301。在搅拌下经吸附剂吸附后的DOP用泵送至叶片式过滤器M-302AB。两个叶片式过滤器交替使用。经叶片式过滤器过滤后的DOP通过中间贮槽V-303再用纸过滤器进行第二次过滤。经两次过滤后的DOP用热交换器E-301冷却后进入成品DOP计量贮槽V-304ABC。设置三个成品中间贮槽的目的在于当工艺过程中发生事故使成品DOP的质量不合格时，便于将质量不合格的DOP返回到前面的精制工序进行再次精制。最终得到高质量的DOP (色泽APHA15，体积电阻 $5\sim 15\times 10^{11}\Omega\text{-cm}$)。

过滤温度很重要，温度控制不好会影响DOP质量。温度太低时DOP的粘度大，但温度太高也不好。

为了便于除去叶片式过滤器中的滤饼，使用鼓风机M-303鼓入空气，并经换热器E-302将空气加热至 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 后再通入到叶片式过滤器中以干燥滤饼。从叶片式过滤器中排出的干燥滤饼焚毁。

4. 回收醇的精制和废气、废水的处理

(1) 回收醇 (ROA) 的精制

ROA贮槽V-204、V-205中的ROA一部分直接循环到MOP制备反应器V-102中再用。另一部分送至ROA蒸馏精制部分进行连续两次蒸馏以除去低沸分和高沸分，如图4。所切除的低沸分和高沸分均焚毁。

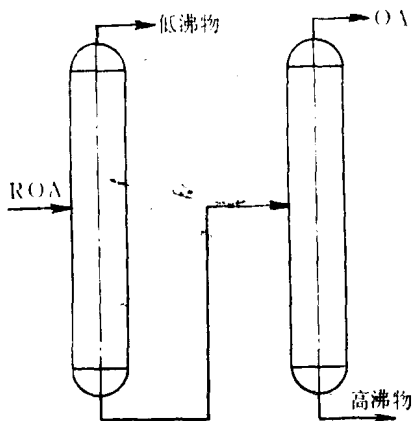


图4 ROA蒸馏精制

ROA贮槽V-204、V-205中的ROA一部分直接循环到MOP制备反应器V-102中再用。另一部分送至ROA蒸馏精制部分进行连续两次蒸馏以除去低沸分和高沸分，如图4。所切除的低沸分和高沸分均焚毁。

切除低沸分和高沸分后的回收醇送至OA生产工厂进行催化加氢后再使用。也可单设一个催化加氢装置。

(2) 废气处理

从单酯化反应器、六个酯化反应器顶部冷凝器中排出的废气和从脱醇、干燥真空系统排出的废气一同送至废气洗涤器C-001。在C-001中用水进行洗涤以除去废气中的臭味。经这样处理后的废气再排入大气时就不会污染空气了。

(3) 废水处理

从单酯化反应器、六个酯化反应器顶部的醇水分离器排出的废水，以及从分层器V-115

排出的中和、洗涤废水一同送至废水池。废水池中所收集到的废水 (COD值约 $700\sim 1500\text{p.p.m}$ ，BOD值 $2000\sim 5000\text{p.p.m}$) 送至废水处理场，用活性污泥进行生化处理后再排放。

三、流程中几个问题的讨论

1. DOP工厂最好与苯酐工厂建在一起，苯酐工厂可付产 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力的蒸汽，直接供DOP工厂酯化工段使用。另外，苯酐要运输也比较麻烦。

在日本五井工厂的情况是：苯酐工厂与DOP不在一起，苯酐成熔融状态用船或汽车槽车（内均有保温措施）运来，卸在界区外的贮槽中，用泵送至界区内贮槽。贮槽均为Sus304不锈钢制，内用蒸汽加热（保持苯酐温度为150℃左右）。从界区外至界区，如距离较近，管道保温用蒸汽较好，但超过1公里，据介绍最好用电表面保温，如停电，要用氮气将管道中残存苯酐全部吹掉，以免结块。

2. 最早室素公司用硫酸为催化剂，后来改用对—甲基苯磺酸（PTS），由于用酸性催化剂付产物较多，影响产品质量，于去年（1978年）夏天改用非酸性催化剂，它具有付反应少的突出优点，且可简化碱洗水洗工序，但酯化反应时间要比酸性催化剂长一些（约5~6小时）。反应器从原来的塔式改为多釜串联（4~6个釜，日方建议的10万吨/年新厂用6个釜）。因塔式检修麻烦，塔式反应器共16块塔板，塔板上安装几块挡板，让流体接近活塞流流动，每块板上均安有加热蛇管，塔板周边有空隙，以使氮气和蒸发的水和辛醇（OA）蒸汽上升，塔板上液层厚约200毫米。

用多釜式串联操作、控制和检修均比较方便，但投资比塔式略高一些。

用新催化剂从酯化工段出口，中间产品的色度为30，过去用硫酸时为200，用PTS时为80，改用新催化剂主要是从改正质量上考虑。

3. 酯化工段控制比较简单，PA和OA分别用流量计控制流量，在现厂没有加比例调节，日方认为不需要。酯化釜内的加热蒸汽量和氮气量也都只有流量控制，没有搞复杂的控制回路。据称，操作十分稳定。

4. 酯化工段加氮气，有助于迅速脱水，由于有氮鼓泡，蒸发面积大多了，故反应速度增加见图5。如不用氮气，也可提高反应温度，但这时由于OA分压大，要将反应水份蒸出，OA蒸出量成几倍地增加，从而大大增加蒸汽耗量，所以是不上算的。（按：法国R. P公司不加氮气，但是加环己烷以帮助脱水）。

如果附近缺少氮气来源，日方建议可将氮气循环，但在循环过程中，杂质越来越多，故要定期排空一部分氮气，见图6。

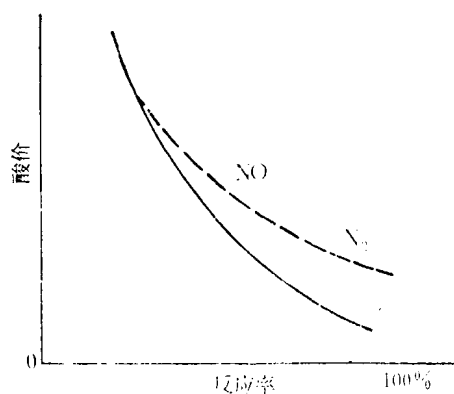


图5 反应速度曲线

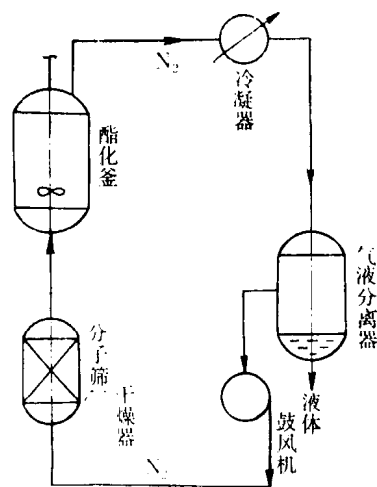


图6

5. 由于采用新催化剂, 杂质少, 故可简化水洗碱洗工序。加碱量仅为 $\text{NaOH}/\text{MOP}=5$ (分子比)。无离子水加到中和槽中后, 碱浓度约为0.3%。目前正在做用普通工业水洗漆的试验。由于加碱量很少, 认为不必要再进行一次单独水洗, 就能保持DOP中含氢氧化钠很低。

中和槽的搅拌很重要, 搅拌器转速过快, 容易产生乳化现象。温度太高也容易产生乳化。日方介绍, 中和槽搅拌功率应为 $0.5\text{KW}/\text{m}^3$ 反应容积。温度 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 较好。他们采用新催化剂后, 由于MOP在中和槽中含量很低, 故没有发生乳化现象。

6. 脱醇分为两步。第一塔(C-201)蒸出量为 $130\sim 150$ 立升/吨、小时(吨指DOP量)。第二塔(C-202)为 $15\sim 25$ 立升/吨、小时。为了在C-202中容易蒸发, 在塔釜加入少量 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力的直接蒸汽。据称, 蒸汽喷射泵(M-201)可达真空度至10托以下, 不需要用油喷射泵。真空度如大于10托, 蒸发就不好。

四、设计基础及工艺数据

邻苯二甲酸二辛酯工厂。设计能力为10万吨/年。每年生产时间为8000小时, 生产设备是一套, 产品名称是苯二甲酸二辛酯。

(一) 工艺物料及公用工程

1. 产品规格

色泽 (APHA) < 15 ; 比重 ($20/20^\circ\text{C}$) 0.986 ± 0.002 ; 酸值 ($\text{KOH}-\text{mg}/\text{g}$) < 0.01 ; 酯值 (皂化值) 287 ± 3 ; 折光率 1.485 ± 0.003 ; 挥发物 (wt%) < 0.03 ; 体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) $5\sim 15 \times 10^{11}$; 水份 (wt%) < 0.01 。

2. 原料规格

(1) 苯酐 (PA)

外观液体; 色泽 (APHA) < 20 ; 总酸值 ($\text{KOH}-\text{mg}/\text{g}$) > 755 ; 苯二甲酸含量 (wt%) < 0.5 ; 凝固点 ($^\circ\text{C}$) > 130 ; 灰份 (wt%) < 0.1 。

(2) 辛醇 (2-乙基己醇, OA)

色泽 (APHA) < 10 ; 比重 ($20/20^\circ\text{C}$) 0.834 ± 0.002 ; 碘值 < 0.05 ; 醛 (以2-乙基己醛, wt%计) < 0.05 ; 硫酸试验* < 30 ; 酸值 ($\text{KOH}-\text{mg}/\text{g}$) < 0.05 ; 羟值 > 420 ; 水份 (wt%) < 0.1 。

*按照日本室素的分析方法

3. 化学物品

(1) 触媒: 按照室素的规格

(2) 烧碱 (液体): NaOH 20%重量比

(3) 吸附剂 (粉沫状): 成份为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 等

(4) 助滤剂 (硅藻土): 成份为 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 等

4. 公用工程

(1) 冷却水: 压力4公斤/厘米², 温度 $< 30^\circ\text{C}$, pH $6.5\sim 8.0$

(2) 盐水: 压力4公斤/厘米², 温度 2°C

(3) 水蒸汽: (a) 高压蒸汽, 压力40公斤/厘米²; 温度, 按饱和蒸汽计(供酯化用)

- (b) 低压蒸汽：压力15公斤/厘米²；温度，按饱和蒸汽计
- (4) 氮气：压力4公斤/厘米²；温度室温；氧含量<10ppm
- (5) 仪表用空气（无油）：压力7公斤/厘米²；温度室温；露点-40℃
- (6) 风送用空气：压力12公斤/厘米²
- (7) 软水：压力2公斤/厘米²；温度<35℃
- (8) 电源：马达电380V，50HZ，3相
照明电220V，50HZ，单相
仪表用电110V，50HZ，单相

(二) 每吨DOP的原料、辅料及公用工程的消耗

(1) 原料单耗

苯酐382斤 辛醇672公斤

(2) 化学品单耗

触媒及碱700日元（按1979年日本价格）

吸附剂0.3公斤；助滤剂0.5公斤

(3) 公用工程

冷却水 80m³；冷冻量 30,000Kcal；水蒸汽（40公斤/厘米²）450公斤；（15公斤/厘米²）400公斤；氮气35Nm³；仪表用空气25Nm³；电力50KWhr；软水0.2m³

(三) 废 弃 物

(1) 滤渣（包含40%重量比的DOP），1.5公斤/吨DOP指在煅烧后的量。

(2) 废水350公斤/吨DOP可以活化污泥法进行生化处理。

(四) 劳 动 力

白天工人1人，倒班工人3人/班。

倒班工人包括1人为班长2人为操作工，只指本直接生产工程而言。

设备一览表

设备编号	名 称	规 格	数量
V-001	烧碱液贮槽	10m ³ ，碳钢、锥顶	1
V-101AB	触媒槽 带马达	0.4m ³ ，碳钢，立式带搅拌	2
V-102	单酯反应釜带马达	28m ³ ，不锈钢，立式带搅拌，有蛇管	1
V-103	1 反应釜带马达	25m ³ ，不锈钢，立式带搅拌，有蛇管	1
V-104	2 反应釜带马达	22m ³ ，不锈钢，立式带搅拌，有蛇管	1
V-105	3 反应釜带马达	20m ³ ，不锈钢，立式带搅拌，有蛇管	1
V-106	4 反应釜带马达	20m ³ ，不锈钢，立式带搅拌，	1

V-107	井5 反应釜带马达	有蛇管 20m ³ , 不锈钢, 立式带搅拌, 有蛇管	1
V-108	井6 反应釜带马达	20m ³ , 不锈钢, 立式带搅拌, 有蛇管	1
V-109	中和器, 带马达	12m ³ , 不锈钢, 立式, 带搅拌	1
V-110	单酯釜冷凝液分离器	0.3m ³ , 不锈钢, 立式	1
V-111	井1 反应釜冷凝液分离器	1.5m ³ , 不锈钢, 立式	1
V-112	井2 反应釜冷凝液分离器	1.0m ³ , 不锈钢, 立式	1
V-113	井3 反应釜冷凝液分离器	0.5m ³ , 不锈钢, 立式	1
V-114	井4~6井 反应釜冷凝液分 离器	不锈钢, 立式	1
V-115	分离器	7.5m ³ , 碳钢 立式	1
V-116	贮槽	50m ³ , 碳钢 锥形顶	1
V-201	干燥器底部小槽	5m ³ , 碳钢 立式, 耐真空	1
V-202	脱醇冷凝液受槽	0.8m ³ , 碳钢 立式, 耐真空	1
V-203	干燥器冷凝液受槽	0.5m ³ , 碳钢 立式, 耐真空	1
V-204	回收醇受槽	20m ³ , 碳钢, 锥形顶	1
V-205	回收醇切换槽	40m ³ , 碳钢, 锥形顶	1
V-301	吸附剂加入槽, 带马达	24m ³ , 碳钢, 立式带搅拌	1
V-302	助滤剂槽带马达	10m ³ , 碳钢, 直立式, 带搅拌	1
V-303	滤液中间槽 (供泵给料)	2m ³ , 碳钢, 直立式, 带搅拌	1
V-304AB	计量、贮槽 (DOP成品)	120m ³ , 碳钢, 锥形顶	2
V-304C	计量、贮槽 (DOP成品)	60m ³ , 碳钢, 锥形顶	1
C-001	废气洗涤器	φ900m/m~10米高碳钢直 立式拉西环	1
C-201	脱醇塔	15m ³ 不锈钢, 耐真空, 直 立式, 充拉西环	1
C-202	干燥器	带马达 不锈钢, 薄膜蒸 发器, 耐真空, 具加热	1
E-101	(OA)辛醇预热器	30m ² , 碳钢, 筒管式, 耐真空	1
E-102	(MOP)单酯预热器	45m ² 不锈钢列管, 筒为碳钢, 耐真空	1
E-103	井1 反应釜冷凝器	150m ² 筒管式, 不锈钢	1
E-104	井2 反应釜冷凝器	100m ² 筒管式, 不锈钢	1
E-105	井3 反应釜冷凝器	50m ² 筒管式, 不锈钢	1
E-106	井4~6井 反应釜冷凝器	50m ² 筒管式, 不锈钢	1
E-107	热交换器	50m ² 筒管式, 不锈钢	1
E-108	粗酯冷却器	30m ² 筒管式, 不锈钢	1

E-109	粗酯加热器	20m ² 筒管式, 碳钢	1
E-110	单酯反应釜冷凝器	20m ² 筒管式, 不锈钢	1
E-201	脱醇冷凝器	35m ² 筒管式, 碳钢, 耐真空	1
E-202	脱醇冷凝器#2	12m ² 筒管式, 碳钢, 耐真空	1
E-203	干燥器冷凝器	125m ² 筒管式, 碳钢, 耐真空	1
E-204	粗酯冷却器	50m ² , 筒管式, 碳钢	1
E-301	成品冷却器	40m ² , 筒管式, 碳钢	1
E-302	空气加热器	15m ² 铝及碳钢, 有翅片式	1
P-001AB	碱液给料泵(以下均带马达)	5l/H隔膜泵, 生铁	2
P-002	废气洗涤器泵	17m ³ /H离心泵, 生铁	1
P-003	废水泵(带马达以下均带)	4m ³ /H, 离心式, 生铁	1
P-101AB	触媒给料泵	15l/H, 隔膜式, 生铁	2
P-102AB	单酯泵	20m ³ /H, 离心式箱式 (Canned type) 不锈钢	2
P-103AB	粗酯泵	不锈钢	2
P-104AB	贮槽泵	不锈钢	2
P-105AB	水层泵	1m ³ /H离心式 箱式 碳钢	2
P-201	脱醇后的酯泵	20m ³ /H离心式 箱式 碳钢	1
P-202AB	干燥后的酯泵	18m ³ /H离心式 箱式 碳钢	2
P-203AB	(ROA)回收醇泵	4m ³ /H, 离心式, 生铁	2
P-301AB	过滤给料泵	17m ³ /H离心式 箱式 碳钢	2
P-302	助滤剂泵	50m ³ /H离心式 箱式 碳钢	1
P-303AB	滤液中间槽给料泵	16m ³ /H离心式 箱式 碳钢	2
P-304AB	中间槽(成品)泵	50m ³ /H离心式, 生铁	2
B-201	纳氏鼓风机, 带马达	200m ³ /H×100m/mfig, 纳氏型, 生铁, 带冷却 吸分离(配套)	1
B-202	机械增强泵, 带马达	3200m ³ /H×10m/mHg, 罗氏式, 生铁	1
M-201	蒸汽喷射泵	碳钢	1
M-301	括板式加料器, 带马达	10~15公斤/时, 板式, 碳钢	1
M-302AB	叶滤机	40m ² 碳钢及不锈钢, 连同叶片	2
M-303	空气鼓风机, 带马达	1200m ³ /H罗茨式, 生铁	1
M-304AB	成品再过滤器	12m ² 滤纸过滤, 碳钢	2
M-305	空气提升机(用于化学品)	2吨	1
M-306	链条式吊车	0.5吨	1

与瑞士汽巴-嘉基公司座谈聚烯烃和 聚氯乙烯添加剂技术总结

一、前 言

1979年7月24日至28日与瑞士汽巴-嘉基公司塑料及添加剂部在北京进行技术座谈。

本次座谈主要就一些专题进行报告，然后，结合报告内容和有关助剂品种进行讨论；此外，也进行了一些有益的技术交流。

专题报告内容为：

穆勒博士：聚烯烃热氧降解的机理；提高聚烯烃热、光稳定性所用的助剂；介绍聚氯乙烯的光稳定剂及该公司聚烯烃的测试方法。

伏地契卡博士：介绍有关聚氯乙烯的热稳定化问题，重点介绍了有机锡稳定剂。

韩若鹏博士：介绍聚烯烃不同制品热、光稳定的助剂配方。

林哈特先生：介绍该公司生产的聚烯烃和聚氯乙烯添加剂的品种。

该公司曾于74，77年两次来华举行座谈。在前两次座谈的基础上，这次重点放在了解重点品种的生产工艺、新产品的结构和性能、配方的研究、测试方法和产品的销售和毒性等问题。

本次座谈时对聚烯烃热氧降解机理和各类添加剂的作用原理未介绍新的内容。

通过四天座谈，主要收获如下：

1. 了解该公司在欧洲、美国、日本某些添加剂的生产情况，主要添加剂的生产规模和销售情况；

2. 受阻胺类光稳定剂有了新的发展。77年介绍的G15-144已为新产品 Tinuvin622 代替，此动向值得注意；

3. 经典的光稳定剂Tinuvin326、327、328，Tinuvin46 进一步扩大了使用范围，特别在聚氯乙烯中的应用得到很好的效果；

4. 由于很好地解决了有机锡在生产中的防护和使用中的安全问题，在聚氯乙烯热稳定剂中，有机锡占相当比重；

5. 突出介绍了助抗氧剂Irgafos 168。该公司提供各种牌号的亚磷酸酯（168）与抗氧剂的混合物；

6. 重视测试和配方的研究。该公司在应用推广方面投入了大量人力、物力。目前，已正式推荐耐老化性能很好的聚丙烯配方和可以使用三年的低密度聚乙烯农用塑料薄膜配方；

7. 重视对添加剂的毒性测试。研究工作很活跃，深入细致，使添加剂不断朝着高效、低毒、易加工和价廉的方向发展。

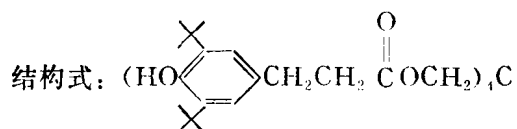
二、抗 氧 剂

抗氧化剂是汽巴-嘉基公司的传统产品，主要是受阻酚类的抗氧化剂，产量很大。

本次座谈除介绍传统产品——抗氧化剂1010、抗氧化剂1076和抗氧化剂1222外，还介绍了助抗氧化剂Irganfos 168（亚磷酸酯）和金属钝化剂Irganox MD-1024。

在介绍各产品的同时，也介绍其性能和应用情况。

(一) Irganox1010 (以下简称1010)



化学名称：四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯

分子量：1178

外观：白色或微黄色结晶体粉末

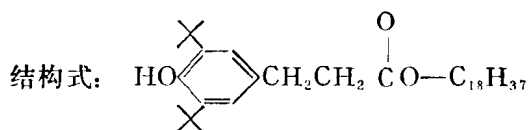
融点：α型晶体 115~120℃

β型晶体 110~115℃

1010是汽巴-嘉基公司的老产品，本次座谈没有详细介绍。它是受阻酚类抗氧化剂中性能最优秀的品种，具有不污染、不变色、低挥发性等特点，广泛添加在各种聚烯烃如塑料、合成纤维制品以及橡胶、蜡、油脂等；特别对聚丙烯具有卓效，我国由日本引进的聚丙烯每种牌号都要添加它。

据这次侧面了解到：汽巴-嘉基公司受阻酚类抗氧化剂产量以1010为主，该厂除在瑞士有生产外，美国和日本也生产。1974年产量约1000吨，1977年约2000吨，1979年扩建至3000吨。生产用的原料为2,6-二叔丁基酚，由荷兰壳牌公司进口。生产工艺主要分为两步：（1）2,6-二叔丁基酚与丙烯酸甲酯的加成反应；（2）生成3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸甲酯后与季戊四醇进行酯交换制成1010，这二步工艺收率均在80%左右。随着产量的扩大，工艺流程的连续化、自动化，以及母液中半成品与成品的回收，使1010的售价由原来的每公斤35瑞士法郎降至现在15瑞士法郎。（每1瑞士法郎折人民币0.94元）。看起来这一产品在世界的销售上已为该公司所垄断。

(二) Irganox1076 (以下简称1076)



化学名称：β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八酯

分子量：531

外观：白色或微黄色粉末

融点：49~54℃

1076是汽巴-嘉基公司生产的规模仅次于抗氧化剂1010的同类产品，是用抗氧化剂1010同一

中间体3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸甲酯与正十八醇进行酯交换,生产容易,收率高。因此,成本比抗氧剂1010便宜,毒性低于1010,在许多国家已被批准作为接触食物的添加剂。

在用途上适用于各种高、低密度聚乙烯,聚丁二烯,聚氯乙烯等制品;也可以与该公司生产的Irganox 168与其以4:1混配制成Irganox B 900,用于低压聚乙烯,其加工性能与热稳定性都比单独使用1076好。

这次该公司对1076重点推荐使用在聚氯乙烯生产工艺中,因为聚氯乙烯树脂要求其氯乙烯单体(VCM)含量应小于0.5ppm,以保证安全。在聚合物后处理工艺中需要进行汽提,但在一般条件下汽提,单体含量仍高。若在氯乙烯单体中加入100ppm1076(1076与丙酮或环氧大豆油配成的溶液而加入),使汽提温度由原70~80℃提至85~95℃,既可缩短汽提时间,又可减少氯乙烯单体含量至规定的要求,同时还能降低聚氯乙烯制品的颜色;对加入1076而制成的聚氯乙烯,经测试仍含1076加入量的80%,因此对加工后的制品质量也有所提高,黄变指数有所降低,目前这样的方法在美国、西欧已在工业上采用,

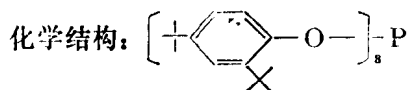
(三) Irganox1222 (简称1222)

它是2002的中间体,是一种抗氧剂用于聚酯纤维中,可以改变纤维颜色。在缩聚时加入,也可以干混加入,欧洲已有三家大的化纤厂正式使用1222于聚酯纤维中。汽巴-嘉基公司现有几百吨的产量。

(四) Irganox168混合体系 (简称168混合体系)

168混合体系是这次汽巴-嘉基公司来华座谈推荐用于聚烯烃加工稳定剂的一系列新品种之一。它是抗氧剂Irganox 168与抗氧剂1010、1076或1425按一定的比例,混配成不同牌号的产品。如168与1010混配后的产品牌号有Irganox B215、B 220、B 225等。

1. Irganox-168的化学与物理性质:



化学名称: 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯

外观: 为砂糖样的白色结晶

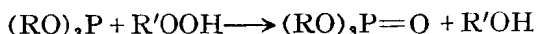
耐水抽出性: 在湿度80%, 温度20℃的条件下, 存放四个月不变;

耐水解性: 取该制品1%溶于80%乙醇中, 温度50℃, 10天后仍保持含量99%;

在聚烯烃中有很好的抗萃取性(<0.1ppm)。许多国家如: 西德、意大利、日本等国已批准用于接触食品的制品中; 估计1980年初, 在美国也将得到批准。

168与其它亚磷酸酯化合物吸水性能比较列于表一。

168是聚烯烃的加工稳定剂, 它的主要作用是促使聚烯烃降解中的氢过氧化物分解, 从而起到稳定作用:



但是, 168不能起到长期热稳定作用, 因而在使用它时还要与抗氧剂1010、1076、1425等配合, 形成不同牌号的168混合体系, 达到不同的稳定效果。该公司介绍的牌号计有: Irganox B225、B215、B220、B561、B900、B936、B501等, 详见“产品介绍”。

表一 在相对湿度80%，温度20℃下储存各种亚磷酸酯化合物的吸水量
(重量百分数)

亚磷酸酯化合物	吸水量 (重量%)		
	五天 后	十天 后	二十天 后
168	0	0	0
亚磷酸酯化合物 I ①	14	18	22
亚磷酸酯化合物 II ②	9	16	22
Irgafos TNPP③	9	11	14

- ① 亚磷酸酯化合物 I：二(十八烷基)季戊四醇双亚磷酸酯
 ② 亚磷酸酯化合物 II：二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇双亚磷酸酯
 ③ Irgafos TNPP：亚磷酸三壬基苯酯

2. 168混合体系的性能及用途

由于使用了168混合体系，168可使抗氧剂1010的长期抗热老化性能提高约20%。此外，聚丙烯的光稳定性取决于所添加的光稳定剂。

表二 30微米聚丙烯拉伸带的光稳定性 (氙灯老化仪Xenotest 450)

稳 定 剂	抗拉强度降至50%所经时数
空 白	300
0.1% 1010	800
0.1% 1076	960
0.25% B215*	1300

* 相当于0.08%1010

B215能够大大改善光稳定性，这是它的一大优点。

168加入到聚烯烃中，经过造粒、多次加工后，聚烯烃熔融指数变化较小。

采用B215、B225可避免使用BHT，因为BHT易挥发，在加工过程中生成醛类的化合物而使产品着色。168抗萃取性特别强、对水解作用十分稳定，能显著提高光稳定性，又能保持基料原来的颜色。

加入168配方的高分子材料，用塑化仪进行试验，其扭力矩突然增高所需时间比使用其它助剂要长。如表四

从表中看出加入168的配方最好。

目前，汽巴-嘉基公司生产上千吨亚磷酸酯。168很受用户欢迎，可代替BHT。现在欧、美BHT的价格升高。该公司不单独出售168，因为不与竞争对手的产品配合使用而改进对手