

国内尼龙酸应用研究进展

睢国慧^{1,2}, 董建勋^{1,2,3}, 李晓辉^{1,2}

(1. 炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室, 河南 平顶山 467000; 2. 中国平煤神马集团能源化工研究院, 河南 平顶山 467000; 3. 河南省聚酰胺中间体重点实验室, 河南 平顶山 467013)

摘要: 概述了国内己二酸生产中的副产物尼龙酸的应用领域以及尼龙酸的应用研究进展。目前, 尼龙酸下游产品的开发主要集中在高沸点溶剂和耐寒增塑剂。在高沸点溶剂的开发方面, 根据合成溶剂中所用催化剂不同, 对比了不同催化剂催化尼龙酸合成混合二元酸二甲酯的工艺过程; 在耐寒增塑剂的开发方面, 以尼龙酸与丁醇、异丁醇、辛醇等反应制备不同的产品, 分析了合成工艺条件; 其次, 尼龙酸可作为聚氨酯原料或经分离提纯制备戊二酸和丁二酸等。今后应不断提升经尼龙酸为原料的产品质量稳定性和附加值, 扩大尼龙酸的应用。

关键词: 己二酸 尼龙酸 混合酸二甲酯 增塑剂 聚氨酯中图分类号: TQ225.14⁺6 文献标识码: A 文章编号: 1001-0042(2019)02-0068-06

尼龙酸即尼龙二元酸, 是己二酸生产中的副产物, 主要以丁二酸、戊二酸为主, 含有少量的己二酸, 又称为 AGS 酸、二羧酸、混合二元酸, 简称 DBA。过去, 一般将尼龙酸进行焚烧或掩埋处理, 污染环境且造成资源浪费。近年来, 因尼龙酸价格低廉、较高的热值、低气味、毒性小等优点, 对其进行酯化合成, 作为涂料、清洗剂、增塑剂等原料的应用和研究较多, 也有将其作为聚氨酯原料或阻垢剂组分进行研究。2017 年底, 中国己二酸的产量达到 2 480 kt, 我国已从己二酸进口大国变为出口大国, 副产尼龙酸的产量也接近 100 kt, 预计到 2020 年, 全球己二酸市场容将超过 3 740 kt^[1], 己二酸生产中的副产物尼龙酸的产量将越来越大。尼龙酸来源较广、售价较便宜, 开发其下游产品, 能在减少污染的同时充分利用资源, 具有良好的经济效益和社会效益。

1 尼龙酸下游产品的开发

1.1 合成混合酸二甲酯 (DBE)

DBE 是丁二酸、戊二酸、己二酸的二甲酯混合物, 也称为尼龙酸二甲酯, 其合成较简单, 且绿色环保, 是一种高沸点溶剂^[2]。DBE 具有溶解能力强、低挥发性、毒性小、光化学稳定性强及流动性强的特点, 可替代异佛尔酮, 广泛应用于涂料、油漆、油墨工业及树脂工业^[3], 还可用作清洗剂、电子工业助焊剂等。DBE 用途广泛, 近年来对其合成工艺的研究也较多, 按照使用催化剂的不同

主要可分为五大系列。

1.1.1 以浓硫酸及对甲苯磺酸为催化剂合成 DBE

浓硫酸是传统酯化工艺中常用的催化剂, 催化效率高, 但是存在腐蚀性强、副产物多、催化剂难以回收利用等缺点。也可用简单的磷酸、硼酸、有机磺酸做催化剂进行酯化反应, 但是收率较低, 反应时间较长。

单婷婷等^[4]采用浓硫酸作催化剂, 以甲苯为带水剂, 在催化剂用量 0.02 mL/g、回流分水 3.5 h、醇酸摩尔比 5:1 的最佳工艺条件下合成了 DBE, 得到 DBE 收率为 86.3%, 质量分数大于 95%。并以合成的 DBE 与 1,4-丁二醇在钛酸四丁酯的催化下合成了相对分子质量为 800~2 000 的聚酯多元醇。该方法缺点是催化剂腐蚀性较强、副产物较多, 但之后用 DBE 作为原料开发了下游产品, 拓宽了尼龙酸的应用。

张晓娟等^[5]以对甲苯磺酸为催化剂, 依据反应过程中反应混合物的酸值变化进行跟踪, 建立了在不分水条件下的酯化反应动力学模型, 并将模型值与实验值进行对比, 验证了模型的正确性。这种方法避开了传统的使用带水剂或者脱水剂研究酯化反应, 对工业生产有一定的参考意义。

收稿日期: 2018-09-10; 修改稿收到日期: 2019-01-15。

作者简介: 睢国慧(1987—), 女, 工程师, 研究方向为尼龙中间体衍生品开发。E-mail: 666suiguohui@163.com。

基金项目: 平顶山市创新青年项目(20171111.2)。

1.1.2 以固体超强酸为催化剂合成 DBE

固体超强酸的酸性比浓硫酸更强,用作催化剂的优点是催化剂与产物易于分离,选择性高,能反复使用,但成本较高。

李艳岭等^[6]使用复合固体酸和固载杂多酸(PW_{12}/SiO_2)为催化剂催化合成 DBE,得到最佳工艺条件为酸醇摩尔比 2:7、反应时间 4 h、催化剂用量(质量分数) 2%、带水剂量 0.5 mL/g,酯收率为 85%,酯的总质量分数在 98.6% 以上,催化剂重复使用 5 次时 DBE 收率仍可达 70%。在相同的实验条件和 DBE 收率相近的情况下,使用固体酸催化剂比杂多酸催化剂经济效益和环境效益更佳,应用前景更好。

1.1.3 以杂多酸(盐)为催化剂合成 DBE

杂多酸(盐)反应条件温和、催化活性高、腐蚀较轻、环境污染少,但是存在合成较复杂、成本较高的缺点。

邓剑如等^[7]以尼龙酸和甲醇为原料,用自制的 PW_{12}/SiO_2 为催化剂催化合成 DBE,催化剂 PW_{12}/SiO_2 用量以 PW_{12} 计算其质量分数为 DBA 的 2%,酸醇摩尔比为 2:7,反应时间 4.5 h,带水剂甲苯用量 0.5 mL/g,在最佳的工艺条件下 DBE 收率可达 84.7%,酯的总质量分数大于 98%。催化剂有较好的稳定性和重复性,重复使用 5 次以上 DBE 收率还大于 70%。鲁丰乐^[8]以不同方法自制了固载型磷钨酸催化剂,考察了不同方法制得的催化剂来催化合成 DBE,催化剂质量分数 1.25%,醇酸摩尔比 3.44:1.00,反应温度 110 °C,反应时间 5 h,反应物转化率可达 95.1%,催化剂可重复利用 6 次。杂多酸作为催化剂催化尼龙酸甲酯化反应,催化剂使用量较少,酯化率相对较高,可重复利用,但是杂多酸制备过程较复杂且成本较高,故尚未有产业化应用。

1.1.4 以离子交换树脂为催化剂合成 DBE

离子交换树脂催化活性高,反应条件温和,副产物较少,后处理简单,且与产物易于分离,可循环使用,是一种较理想的催化剂,但是制备工艺较复杂。

吴书侠等^[9]以强酸性阳离子交换树脂为催化剂,在催化剂质量分数为 1%,醇酸摩尔比为 4:1,反应时间 3.5 h,反应温度 105 °C 下得到 DBE,酯化率为 90%。贺俊海等^[10]以阳离子交换树脂 NKC-9 作为催化剂,研究了尼龙酸与甲醇经预酯化和连续酯化两个阶段合成 DBE 的工艺条

件和转化率,预酯化的最佳条件为催化剂质量分数 8%,醇酸摩尔比 2.5:1.0,反应时间 3 h,反应温度 80~85 °C,连续酯化最优条件为液体空速 0.37~1.47 h⁻¹,甲醇与预酯化产物比大于 25.14,最终经连续酯化后其转化率和总转化率分别大于 91% 和 97%,该工艺流程短,操作简单,且环境污染小,应用前景广阔。使用离子交换树脂作为催化剂进行尼龙酸的甲酯化反应,反应条件温和、反应时间短、较绿色环保、工艺简单,比较适宜工业生产。

1.1.5 以硫酸氢钠为催化剂合成 DBE

硫酸氢钠作为催化剂,催化效率高,副产物较少,且廉价易得,能重复利用,是一种比较理想的酯化催化剂。

周文等^[11]研究了以硫酸氢钠为催化剂合成 DBE,最佳工艺条件为混合二元酸 0.1 mol,醇酸摩尔比 5:1,催化剂用量 4 g,带水剂环己烷 20 mL,反应时间 1.5 h,酯化反应收率 97% 以上,经气相色谱分析,产物中酯的质量分数达到 98.91%。赵献增等^[12-13]采用硫酸氢钠为催化剂合成了 DBE,研究表明反应温度低于 80 °C 时 DBE 收率会下降,经单次酯化,DBE 收率最高为 80%;后进行了工艺改进,采用多次酯化得到高收率的酯,3 次酯化的最优工艺条件为催化剂用量 30 g/mol,酯化温度 80~84 °C,反应时间 3 h,第一次酯化醇酸摩尔比 3.3:1.0,第二次酯化醇酸摩尔比 1.6:1.0,第三次酯化醇酸摩尔比 1.25:1.00,最高收率 98.79%,产物中酯的质量分数可达 98.04%。使用硫酸氢钠作为催化剂来催化尼龙酸的甲酯化反应,工艺设备简单,后处理较方便,环境污染小,设备腐蚀性小,操作简单,适合于工业应用。

不同研究人员针对不同催化剂催化合成 DBE 进行了不少尝试,结合原料的来源、价格及环境影响来看,采用离子交换树脂和硫酸氢钠为催化剂,产物酯化率较高,可重复利用,后处理简单,比较适合于工业生产,但是两者对比来看,硫酸氢钠廉价易得,经济性更好,是更好的选择。

1.2 制备耐寒增塑剂

1.2.1 混合二元酸二丁酯(DIB)

DIB 可作为耐寒增塑剂用于聚氯乙烯、纤维素树脂及合成橡胶塑料的生产中。

周立本等^[14]以浓硫酸为催化剂合成了 DIB,工艺条件为催化剂 0.013 kg、醇酸质量比 1.9:

1.0,反应温度 120~130 °C、反应时间 4 h,并将得到的产品与己二酸二辛酯加入 PVC 塑料中进行了对比,二者性能相当。方猷泉等^[15]以浓硫酸做催化剂,醇酸摩尔比 2.5:1.0,催化剂 0.5%,反应温度不超过 140 °C,反应时间 3~4 h,经减压蒸馏得到产品收率 95% 以上。产品与己二酸二辛酯的耐寒性能进行了对比,其耐寒性相近。但这些用浓硫酸做催化剂合成 DIB 的方法存在对设备腐蚀严重、副产物多的缺点。

研究者开展了以其他催化剂来合成 DIB 的研究。成战胜等^[16]以固体酸为催化剂,催化尼龙酸和丁醇酯化得到 DIB,得出最佳工艺条件为:催化剂质量分数 1.0%~1.5%,醇酸摩尔比 2.2:1.0,反应温度 145~155 °C,反应时间 9~10 h,酯质量分数大于 99.2%。汪多仁^[17]以自制的钨钼酸为催化剂,以苯为带水剂,以 DBA 和正丁酯为原料合成了 DIB,在催化剂质量分数 0.2%、温度 115~140 °C 时,得到产品收率在 97% 以上,并与己二酸二丁酯进行了比较,性质大致相当。栾向海等^[18]以自制的磷钨酸为催化剂,以尼龙酸和正丁醇为原料合成了 DIB,并优化了合成条件,醇酸摩尔比 3:1,催化剂质量分数 2.2%,以甲苯为带水剂,反应时间 2.0 h,酯化率高达 99.44%。对于 DIB 的合成,传统催化剂腐蚀性强、副产物多,采用固体酸、杂多酸做催化剂,产品的酯化率较高,反应条件较温和,但是催化剂制备较复杂、成本较高,应用局限性较明显。故在对 DIB 的研究和应用中,还需再寻找合适的催化剂,更简单易实施的工艺。

1.2.2 混合二元酸二异丁酯(DIBA)

DIBA 与 DIB 一样,也是良好的耐寒增塑剂,具有较好的相容性,增塑效率高,可以改善制品的低温柔韧性,作为乙烯基树脂的增塑剂,使用广泛^[19]。DIBA 还是水性涂料的重要助剂,可替代具有一定挥发性的传统膜助剂产品^[20]。

与合成 DIBA 一样,研究者^[21]先尝试用传统的浓硫酸为催化剂,催化尼龙酸与一元醇($n=4$)反应得到一系列增塑剂,收率 90.4%,产品可用于聚氯乙烯塑料的耐寒增塑剂。之后研究者以不同的催化剂来制备 DIBA。金振兴等^[22]以五氧化二铌浸渍硫酸制备的固体酸($\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$)催化尼龙酸与异丁醇合成了 DIBA,异丁醇也起到了带水剂的作用,故不用再另外加带水剂。通过正交试验获得了最佳试验条件为醇酸摩尔比 2.5:

1.0、催化剂质量分数 0.35%、反应时间 2.0 h,酯化率达到 97.8%,产品的酯含量可达 99.8%,催化剂可重复利用。金振兴等^[23]以聚合羟基铝与膨润土反应自制了催化剂,并催化合成了 DIBA。相比于普通固体酸催化剂,膨润土价格低廉,资源丰富。以改性膨润土催化时反应条件为醇酸摩尔比 2.5:1.0,催化剂质量分数 2.3%,反应时间 3 h,得到酯化率可达 96.5% 的产品,且催化剂可重复利用。

工业化应用方面,时晶等^[24]以对甲苯磺酸为催化剂,合成了 DIBA,确定了最佳合成条件:催化剂(占总酸)质量分数 1.85%,碱用量是总酸量的 3 倍,塔顶温度 120 °C 时,产品指标满足了醇含量小于 0.20% 的要求,该方法得到的产品色泽好,收率较高,可达到 90%,且工艺简单。许京伟等^[25]以质子酸为催化剂直接酯化并减压蒸馏制备了 DIBA,质子酸质量分数为 0.35%,醇酸摩尔比为 2.5:1.0,反应温度 145~155 °C,反应时间约 4 h,蒸馏釜压力不宜大于 5 kPa,得到的产品酯质量分数大于 99.2%。该方法工艺简单、流程较短、产品质量较好。这些工艺的产业化对尼龙酸的综合利用和下游产品开发有一定的借鉴意义。

1.2.3 混合二元酸二辛酯(DOM)

DOM 可作为己二酸二辛酯(DOA)与癸二酸二辛酯(DOS)的替代品,且该产品还有防止表面静电积聚的效果。

方猷泉^[26]以浓硫酸为催化剂,在醇酸摩尔比为 2.4:1.0,催化剂质量分数为 0.5%,酯化温度为 160 °C,反应时间为 3~4 h,中和温度为 90~90 °C,碱液浓度为 20%~25%,减压蒸馏釜温为 220 °C,压力为 0.014 MPa 以下,反应得到了产品 DOM。该工艺的特点是对粗产品进行了减压蒸馏的后段处理技术,从而基本克服了产品色泽差的难题。栾向海等^[27]以自制的磷钨酸为催化剂,以甲苯为带水剂催化合成了 DOM,通过均匀设计实验和单因素实验得到较适宜的反应条件:醇酸摩尔比 2.8:1.0,催化剂质量分数 1.2%,反应时间 3 h,酯化率 99.18%。使用杂多酸作为催化剂大大改进了产品的酯化率,工艺过程较环保,后处理较简单,为 DOM 的合成提供了新的方法。但是同样存在杂多酸催化剂制备较难的问题。

周维友等^[28]以硫酸氢钠为催化剂合成了 DOM,最佳酯化反应条件为混合二元酸粗品 14.6 g,异辛醇 40 mL,以 15 mL 二甲苯作为带水

剂, 催化剂—水硫酸氢钠 0.30 g, 110 ~ 156 °C 回流反应 1.5 h, 混合二元酸的酯化率达 99.64%。催化剂经重结晶后可重复使用。测定了 DOM 的性能, 并与 DOA 进行了对比, 结果表明合成的 DOM 可作为 DOA 的替代品使用, 质量指标基本接近 DOA。这种合成方法催化剂简单易得, 且产品产率较高, 产品质量也较好, 反应后处理工艺简单, 操作简便, 对设备腐蚀和环境污染较小。

1.2.4 尼龙酸其他酯化反应及应用

李晓丽^[29]以发酵酒厂的副产品杂醇油和尼龙酸为原料, 在浓硫酸的催化作用下合成了尼龙酸混合醇酯, 产品具有良好的增塑性、耐寒性、电绝缘性, 且与 PVC 相容性良好。该方法使用了两种化工副产品, 投资小, 成本低, 但是流程较复杂, 产品颜色较深, 且废液处理较麻烦, 市场应用局限性较大。齐建国等^[30]以浓硫酸为催化剂, 催化合成了尼龙酸二乙酯, 带水剂苯为乙醇用量(体积)的 2/3, 醇酸质量比 1.2 : 1.0, 催化剂质量分数为 10% (相对于尼龙酸), 反应时间 5 h。产品可作为耐寒增塑剂, 且沸点较低。刘三荣等^[31]以 1,2-丙二醇(PDO) 或二甘醇(DEG) 和尼龙酸为原料, 以钛酸四丁酯(TBT) 为催化剂, 加入活性炭做脱色剂, 制备了两种浅色、低酸值的环保尼龙酸聚酯增塑剂。市场上聚酯增塑剂的价格较高, 该方法为尼龙酸酯化产物另辟了一条新的用途。

1.3 其他应用

除了将尼龙酸合成高沸点溶剂和增塑剂外, 研究者们还在不断拓宽尼龙酸的应用领域。

己二酸系聚酯多元醇在聚氨酯中应用广泛, 可用于制造聚氨酯软泡、硬泡、水性涂料、粘合剂、合成革等。尼龙酸价格比己二酸低, 可利用尼龙酸作原料合成聚酯多元醇, 降低聚氨酯的制造成本。于佰林等^[32]以尼龙酸为原料, 先得到了尼龙酸二甲酯, 然后与乙二醇反应得到相对分子质量为 1500 ~ 2000 的聚酯多元醇。

傅承碧等^[33]以戊二酸、己二酸、混合二元酸为原料合成出新型膦酸缓蚀阻垢剂, 对纯二元酸和混合二元酸的产品缓蚀阻垢性能进行了比较, 混合二元酸具有良好的阻垢缓蚀性能, 且阻垢性能比缓蚀性能好, 为尼龙酸的综合利用开辟了新的方向。

王冬梅等^[34]采用混合酸开发了新型湿强剂。混合酸与甲醇、硫酸氢钠摩尔比为 1.00 : 1.35 : 0.04, 合成了混合二甲酯, 酯化率 87%, 然后混合

甲酯与二乙烯三胺、表氯醇反应, 酯与胺的摩尔比在 1.00 : (1.05 ~ 1.10), 反应时间 3 h, 可以得到黏度 0.7 ~ 1.7 Pa · s (25 °C) 的中间产品; 聚酰胺聚胺: 表氯醇摩尔比 1.6 : 1.0, 反应温度 73 ~ 75 °C, 得到新型造纸湿强剂, 反应过程温和, 产品综合性能达到或超过国内水平。

陈芝飞等^[35]以尼龙酸为原料, 开发了适合于卷烟产品中应用的清凉剂, 以尼龙酸和 L-薄荷醇反应合成了清凉剂尼龙酸薄荷酯。当尼龙酸酐的投料量 0.1 mol 时, 催化剂 1,4-二甲氨基吡啶的用量为尼龙酸酐质量的 0.4%, 薄荷醇和尼龙酸酐的摩尔比为 1.2 : 1.0, 环己烷用量 50 mL, 反应温度 70 °C, 反应时间 9.0 h, 产品收率可达 89.3%。利用该工艺制备的尼龙酸薄荷酯反应条件温和、产品收率高、成本较低。

张建雨^[36]利用混合二元酸制备了合成蜡, 应用该方法制备的合成蜡具有硬度高、熔点高、耐磨及抗划伤等优点, 可用于皮革、涂料、油墨等领域。

除了直接利用尼龙酸制备不同产品外, 由于尼龙酸中丁二酸、戊二酸在化工、医药领域用途广泛, 且价格较高, 国内许多研究者^[37~41]也在不断研究如何从尼龙酸中分离出纯的丁二酸、戊二酸产品。采用物理法和化学法分离的研究都在不断进行, 但是由于分离难度较大, 综合生产操作、工艺选择、成本核算、产品纯度和产品收率来看, 尚未有一种效果特别好的方法, 还需研究人员继续探索研究。

2 尼龙酸产品的应用市场

目前, 尼龙酸应用最多的仍然是 DBE 方面。DBE 以其环保性, 成为许多溶剂的替代品。现在广泛用于汽车涂料、彩色钢板涂料、漆包线和家电涂料、油墨工业、树脂工业等, 还可作为清洗剂、脱漆剂用于涂料脱漆配方中。近年来, 随着尼龙产能的扩大, DBE 的产能和市场也在不断扩大。DBE 作为杜邦纤维公司的环境调和型溶剂, 在亚洲的市场逐渐扩大^[42]。

在增塑剂方面, DOA、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、都是塑料中常用的增塑剂, 但 DOA 生产成本较高, 一些厂家在添加的时候会选择价格较低的 DBP、DOP, 而 DBP、DOP 的毒性相对较强, 限制了其使用量和使用范围。而尼龙酸二异丁酯和尼龙酸二辛酯生产成本较低, 且在抗寒增塑方面与 DOA 相当, 已成

为一些领域的替代品,国内许多厂家已经在生产销售相关产品,相信随着生产工艺的改进,产品色泽的改善,将会更多地替代主流增塑剂来使用。

从尼龙酸分离和聚氨酯的应用及市场来看,丁二酸、戊二酸价格远远高于尼龙酸的价格,若能实现尼龙酸有效分离丁二酸、戊二酸的工业化,可大大增加其附加值,许多厂家都在攻关阶段,比如中国平煤神马能源化工集团下属公司与高校正在联合开展研发,相信离产业化的距离会越来越远。近年来,随着聚氨酯行业的不断发展,以己二酸合成的聚氨酯的用途也越来越广,以尼龙酸替代己二酸作为原料合成高性能的聚氨酯也是很多厂家和高校在研究的课题。

3 结语

随着国内己二酸产能的不断扩大,副产物尼龙酸产量也越来越大,对尼龙酸进行研究,不断提升以尼龙酸为原料的产品的稳定性和附加值,拓展尼龙酸二甲酯、二丁酯、二辛酯等的应用范围,代替传统有毒有害溶剂、增塑剂,以尼龙酸为原料制备性能良好的聚酯多元醇,从尼龙酸中分离提纯丁二酸和戊二酸,不断开拓尼龙酸在不同行业中的应用,尼龙酸未来应用将逐步扩大。

参 考 文 献

- [1] 郑宁来. 2020 年全球己二酸市场容量将超过 3 740 kt [J]. 合成纤维工业, 2014, 37(8): 34.
- [2] Nikolic M S, Djonlagic J. Synthesis and characterization of bio-degradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate) s [J]. Polym Degrad Stab, 2001, 74(2): 263-270.
- [3] 崔旭. DBE 在涂料工业中的应用 [J]. 涂料工业, 1997(5): 22-23.
- [4] 单婷婷, 邓剑如, 雷贝. 利用混合二元酸合成混合酸二甲酯和聚酯多元醇的研究 [J]. 河南化工, 2007, 27(8): 26-28.
- [5] 张晓娟, 邢春会, 徐宏达, 等. 尼龙酸二甲酯反应动力学研究 [J]. 化工技术与开发, 2014, 43(2): 13-15.
- [6] 李艳岭, 刘钢. 两种催化剂合成混合二元酸二甲酯的对比研究 [J]. 广州化工, 2014, 42(21): 105-106.
- [7] 邓剑如, 单婷婷, 陈浪. 用混合二元酸制备混合酸二甲酯 [J]. 化工环保, 2008, 28(1): 74-76.
- [8] 鲁丰乐. 负载磷钨杂多酸制备及催化合成混合二元二甲酯的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [9] 吴书侠, 朱建华. 树脂催化合成混合二元酸二甲酯 [J]. 合成技术及应用, 2004, 19(4): 14.
- [10] 贺俊海. 混合二元酸二甲酯的间歇-连续酯化工艺研究 [J]. 化工科技, 2013, 21(6): 20-22.
- [11] 周文, 王芳斌, 蒋金芝, 等. 己二酸生产副产物-混合二元酸的综合利用 [J]. 化工环保, 2008, 28(2): 162-164.
- [12] 赵献增, 李天企, 王冬梅, 等. 硫酸氢钠催化合成混合二元酸二甲酯的研究 [J]. 河南科学, 2009, 27(11): 1370-1372.
- [13] 赵献增, 李天企, 王冬梅, 等. 硫酸氢钠催化合成混合二元酸二甲酯的工艺改进 [J]. 河南科学, 2011, 29(7): 789-791.
- [14] 周立本, 白玉芬. 增塑剂-尼龙酸二正丁酯的研制 [J]. 塑料工业, 1995, 11(1): 36-37.
- [15] 方猷泉, 潘学松. 耐寒增塑剂尼龙酸二正丁酯的合成新工 [J]. 塑料助剂, 2006, 10(3): 30-32.
- [16] 成战胜, 行春丽. 尼龙酸二丁酯的合成 [J]. 应用化工, 2004, 33(4): 19-21.
- [17] 汪多仁. 尼龙酸二丁酯的合成 [J]. 四川化工与腐蚀控制, 1999, 2(3): 28-30.
- [18] 栾向海, 孙晓波, 任珂, 等. 磷酸钨催化合成混合二元酸二丁酯 [J]. 化工环保, 2009, 29(2): 162-165.
- [19] 尹国强, 崔英德, 康正, 等. 塑料助剂工业的现状与发展趋势 [J]. 广东化工, 2003, 30(1): 2-6.
- [20] 陈立强, 张月. 己二酸行业下游领域的新发展 [J]. 精细与专用化学品, 2018, 26(3): 11-14.
- [21] 刘玉秀, 张瑞, 王润珩. 尼龙酸生产增塑剂的研究 [J]. 河北化工, 1997, 20(2): 13-14.
- [22] 金振兴, 孙曙光, 张庆勤, 等. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化合成尼龙酸二异丁酯 [J]. 化学试剂, 2003, 25(3): 183-184.
- [23] 金振兴, 孙曙光, 张庆勤. 聚合羟基铝改性膨润土催化合成尼龙酸二异丁酯的研究 [J]. 精细石油化工, 2005, 22(6): 6-8.
- [24] 时晶, 刘爱国, 张洪涛, 等. 二羧酸和异丁醇纸杯尼龙酸二异丁酯 [J]. 精细石油化工进展, 2010, 11(10): 52-54.
- [25] 许京伟, 孙玉华, 刘小兵. 耐寒增塑剂尼龙酸二异丁酯的合成研究 [J]. 广州化工, 2012, 40(14): 15-17.
- [26] 方猷泉. 尼龙酸二辛酯合成新工艺 [J]. 塑料助剂, 2004, 8(2): 12-14.
- [27] 栾向海, 崔龙, 李九菊, 等. 磷酸钨催化合成尼龙酸二正辛酯 [J]. 石油化工, 2008, 37(12): 1302-1305.
- [28] 周维友, 胡炳成, 刘祖亮, 等. 一水硫酸氢钠催化合成混合二元酸二辛酯 [J]. 精细化工, 2009, 26(6): 558-561.
- [29] 李晓丽. 尼龙酸和杂醇油制备增塑剂的研究 [J]. 河北化工, 2003, 26(3): 31-33.
- [30] 齐建国. 尼龙酸二乙酯的研制 [J]. 河北化工, 2003, 26(2): 30-31.
- [31] 刘三荣, 白云刚, 张贵宝, 等. 尼龙酸聚酯类增塑剂的合成与表征 [J]. 塑料工业, 2013, 41(7): 82-86.
- [32] 于佰林, 杨振宇, 韩培慧, 等. 利用混合二元酸制备聚酯多元醇 [J]. 精细化工, 2002, 19(5): 273-275.
- [33] 傅承碧. 混合二元酸制备多元膦酸缓蚀阻垢剂研究 [J]. 工业水处理, 2002, 22(6): 44-46.
- [34] 王冬梅, 李天, 张文楠. 利用尼龙 66 盐副产品生产新型造纸湿强剂 MPPE-I [J]. 造纸化学品, 2003, 16(3): 19-22.
- [35] 陈芝飞, 芦昶彤, 陈瑀, 等. 尼龙酸薄荷酯的合成及其热裂

- 解[J]. 精细化工, 2016, 33(10): 1118-1124.
- [36] 张建雨. 利用回收的混合二元酸制备合成蜡的方法: 中国, 102850542A [P]. 2013-01-02.
- [37] 王训道, 蒋登高, 周彩荣. 混合二元酸中戊二酸的分离[J]. 过滤与分离, 2002, 12(4): 37-38.
- [38] 于晓敏, 叶发青, 胡淑平, 等. 大孔吸附树脂吸附法结合结晶法分离混合二元酸中戊二酸的工艺: 中国, 102040503A [P]. 2011-05-04.
- [39] 张元华, 王艳辉, 王乾龙, 等. 一种从己二酸副产混合二元酸中提纯 $C_4 \sim C_6$ 二元酸单体的方法: 中国, 106957223A [P]. 2017-07-18.
- [40] 彭胜, 王志彦, 王亚涛, 等. 一种低碳卤代烷烃用于分离与提纯混合二元酸中戊二酸的方法: 中国, 107522614A [P]. 2017-12-29.
- [41] 李洪, 赵海鹏, 陈聚良, 等. 梯度结晶分离一体机: 中国, 205699543U [P]. 2016-11-23.
- [42] 韩娟. 尼龙酸产品应用及市场前景[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15(4): 44-47.

Research progress of nylon acid application in China

Sui Guohui^{1,2}, Dong Jianxun^{1,2,3}, Li Xiaohui^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coking Coal Exploitation and Comprehensive Utilization, Pingdingshan 467000;

2. Energy and Chemical Research Academy, China Pingmei Shenma Group, Pingdingshan 467000;

3. Henan Key Laboratory of Polyamide Intermediates, Pingdingshan 467013)

Abstract The application field and progress of nylon acid, a by-product of adipic acid production, was summarized in China. The development of down-stream products of nylon acid has mainly focused on high-boiling point solvents and cold resistant plasticizers so far. As for the development of high-boiling point solvents, the catalytic synthesis process of mixed dibasic acid dimethyl esters from nylon acid was compared in presence of different catalysts. As for the development of cold resistant plasticizers, the synthesis process conditions of the products were analyzed by reacting nylon acid with butanol, isobutanol and octanol, etc.. And nylon acid can be used as the raw material for polyurethane or glutaric acid and succinic acid through separation and purification. The steady quality and added value of the products using nylon acid as raw material should be enhanced and the application of nylon acid should be expanded in the future.

Key words: adipic acid; nylon acid; mixed dibasic acid dimethyl esters; plasticizer; polyurethane

◀ 国内外动态 ▶

泛亚在沙特阿拉伯使用英威达的 P8 PTA 技术

英威达公司于 2019 年 3 月 12 日表示, 其授权集团英威达功能技术公司和泛亚 PET 树脂(广州)有限公司已就英威达最新的精对苯二甲酸(PTA)工艺技术的许可达成协议。泛亚将在位于沙特阿拉伯 Jazan 的 1 250 kt/a 工厂中使用 P8 PTA 技术, 沙特阿美公司正在该工厂建设一个主要的炼油厂和对二甲苯工厂。泛亚计划于 2021 年第一季度使 PTA 工厂开始生产。(通讯员 钱伯章)

2018 年我国己内酰胺的进口概况

据海关统计, 2018 年我国己内酰胺的进口量为 173.555 kt, 同比下降 26.88%; 进口单价为 2013.33 美元/t, 同比增长 11.24%。进口主要来自俄罗斯、比利时和日本, 其中来自俄罗斯的进口量为 67.8 kt, 占总进口量的 39.06%, 同比增长 37.86%; 来自比利时的进口量为 61.7 kt, 占总进口量的 35.54%, 同比增长 40.55%; 来自日本的进口量为 20.2 kt, 占总进口量的 11.64%, 同比下降 47.94%。(通讯员 崔小明)

2018 年我国聚酰胺 6 切片的进口概况

据海关统计, 2018 年我国聚酰胺 6 (PA 6) 切片的进口量为 379.0 kt, 同比增长 3.98%; 进口单价为 2 245.02 美元/t, 同比增长 5.00%。进口主要来自中国台湾、泰国和俄罗斯, 其中来自中国台湾的进口量为 141.3 kt, 占进口总量的 37.28%, 同比下降 15.59%; 来自泰国的进口量为 37.0 kt, 占总进口量的 9.76%, 同比下降 3.14%; 来自俄罗斯的进口量为 32.5 kt, 占总进口量的 8.58%, 同比增长 0.93%。(通讯员 崔小明)

2018 年我国己二酸和聚酰胺 66 切片的进出口概况

据海关统计, 2018 年我国己二酸的进口量为 17.688 kt, 同比增长 0.13%; 进口单价为 1 824.81 美元/t, 同比增长 7.10%。2018 年我国己二酸的出口量为 368.863 kt, 同比增长 7.40%; 出口单价为 1 415.83 美元/t, 同比增长 8.07%。

2018 年我国聚酰胺 66 切片的进口量为 272.644 kt, 同比增长 0.71%, 进口单价为 3 394.27 美元/t, 同比增长 8.75%。2018 年我国聚酰胺 66 切片的出口量为 85.664 kt, 同比增长 12.06%; 出口单价为 3 933.48 美元/t, 同比增长 34.02%。(通讯员 崔小明)