



Application Note AN-PAN-1053

Monitoraggio della produzione DOTP tramite esterificazione con analisi in linea

I polimeri e la plastica sono un pilastro della vita moderna. Grazie alla loro versatilità e proprietà fisiche, la plastica e i polimeri vengono utilizzati per innumerevoli applicazioni: negli aerei e nelle automobili, per l'imballaggio, nei dispositivi medici, nell'elettronica e molto altro ancora. Senza la plastica di alta qualità e ad alta tecnologia, la maggior parte dei prodotti che utilizziamo oggi sarebbero molto diversi o forse non esisterebbero affatto.

A causa delle crescenti preoccupazioni sui potenziali rischi per la salute associati agli ftalati, si è verificato uno spostamento globale verso alternative non ftalate nell'industria dei polimeri. Il diottile tereftalato (DOTP) è uno dei plastificanti non ftalati più utilizzati nell'industria dei polimeri poiché possiede buone proprietà plastificanti ma non mette a repentaglio la salute umana.

Il DOTP è prodotto principalmente mediante

esterificazione diretta. Molti parametri di processo devono essere monitorati simultaneamente per garantire un'elevata qualità del prodotto e un'elevata produttività delle reazioni, cosa che non è possibile con le tradizionali analisi di laboratorio.

Questa nota applicativa sul processo presenta un

modo per monitorare da vicino più parametri contemporaneamente durante il processo di produzione DOTP utilizzando la tecnologia della spettroscopia nel vicino infrarosso (NIRS).

INTRODUZIONE

Il cloruro di polivinile (PVC) è un polimero che si trova ovunque: nei tubi, nelle carte bancarie, nelle attrezzature sportive e persino nei mobili. È generalmente rigido ma può essere trasformato in forme più flessibili con l'aggiunta di plastificanti. Un plastificante è un additivo liquido o solido che può modificare le proprietà fisiche di un materiale (ad esempio plastica o elastomero). Ciò si verifica perché i plastificanti sono molecole organiche voluminose, polari che diminuiscono le interazioni intermolecolari tra le catene di un polimero cristallino, rendendolo più flessibile o più morbido.

Gli esteri ftalati (ad esempio di-2-etilesil ftalato «DEHP» e diisononilftalato «DINP») sono il principale tipo di plastificante utilizzato per modificare il PVC [1]. Nel 2022, gli esteri ftalati hanno rappresentato oltre 3 milioni di tonnellate del consumo globale di plastificanti [2]. Tuttavia, a causa dei rischi ambientali e sanitari, si prevede che l'uso mondiale di plastificanti non ftalati aumenterà fino a circa 2,6 milioni di tonnellate [2].

Il plastificante non ftalato diottile tereftalato (DOTP o DEHT) è una molecola organica con la formula chimica $C_6H_4(CO_2C_8H_{17})_2$. Questo liquido viscoso incolore è noto per essere un ottimo sostituto degli ftalati nocivi nella produzione di plastica.

Uno dei metodi di produzione del DOTP è

l'esterificazione diretta dell'acido tereftalico purificato (TPA) e del 2-etilesanolo a catena ramificata (2-EH) [3]. Il TPA è disponibile in forma di pellet, il 2-EH come soluzione liquida e vengono miscelati insieme in un reattore industriale in un rapporto 1:2. Si aggiunge un catalizzatore e la temperatura viene mantenuta tra 160°C e 235°C per alcune ore. Durante questo periodo, si forma DOTP insieme all'acqua, che viene rimossa per mantenere basso il contenuto di umidità nel corso della reazione. Attraverso questo processo si ottiene DOTP di elevata purezza.

Molti parametri devono essere monitorati per garantire un'elevata resa di reazione e un'elevata qualità DOTP. Tradizionalmente, la quantità di reagenti e prodotti viene misurata in laboratorio dopo aver prelevato un campione dal processo di produzione.

Tuttavia, i metodi manuali di laboratorio possono fornire tempi di risposta lunghi che non sono ideali in caso di modifiche del processo (ad esempio, miscela di reazione, livelli di umidità). Inoltre, la preparazione del campione (ad esempio diluizione, filtrazione, pipettaggio) può introdurre errori che alterano la precisione dell'analisi. Il lavoro manuale di laboratorio può essere piuttosto complicato in questo caso poiché è necessario implementare quattro diverse procedure operative per analizzare questi parametri: il



Figure 1. Steps to measure important parameters in DOTP production by implementing offline (top) or inline (bottom) analysis procedures.

APPLICAZIONE

Con NIRS è possibile l'analisi in linea di molteplici parametri di qualità utilizzando le proprietà della trasfleettanza e della sonda a immersione a microinterazione. Il campione scorre attraverso lo spazio tra il corpo della sonda e la punta dello

specchio ad alta energia (**Figura 2**). Una regolazione della punta dello specchio definisce la lunghezza del percorso che è pari a due volte lo spazio vuoto per un'analisi precisa.

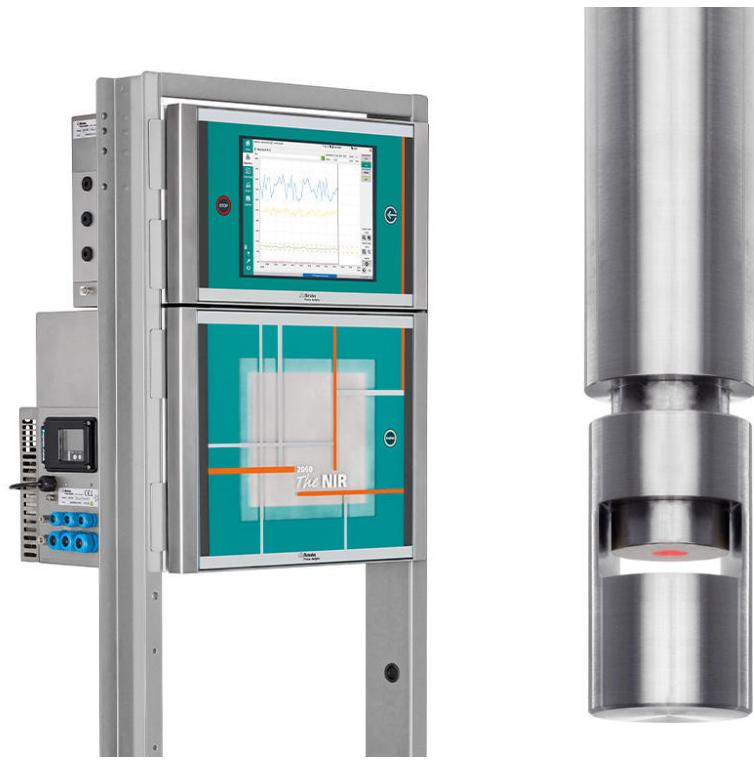


Figura 2. 2060 The NIR-Ex Analyzer configurato per applicazioni in zone ATEX; l'inserto mostra la sonda ad immersione.

Tabella 1. Composizione tipica del reattore DOTP.

Component	Range	Measured by NIRS
2-ethylhexanol (AL)	20.4–67.9 % wt	✓
TPA pellets (AN)	0.025–31.3 % wt	✓
DOTP	0–78.4 % wt	✓
Water (Moisture)	0.1–0.5 % wt	✓
AL/AN ratio	1:2	✓
Transfer rate (TR)	0–100%	✓

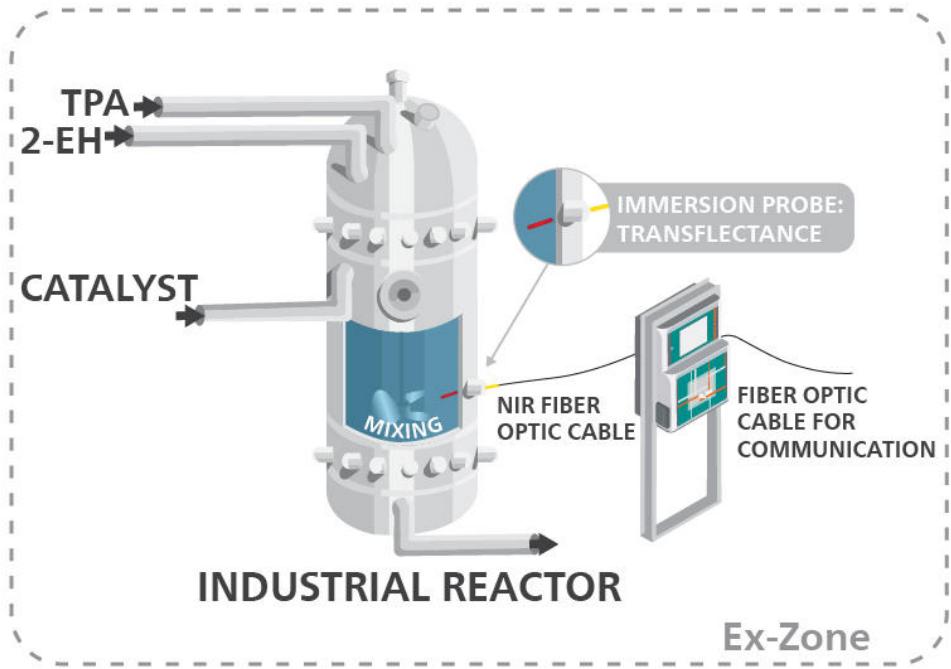


Figura 3. Illustrazione del posizionamento suggerito per la sonda nel vicino infrarosso (NIR) in un reattore DOTP industriale.

NOTE

Per costruire un modello di calibrazione, è necessaria un'adeguata varietà di campioni che rappresentino il processo. Questi campioni verranno esaminati utilizzando NIRS e un metodo di riferimento. L'accuratezza dei dati NIRS è direttamente collegata all'accuratezza del metodo di riferimento.

I dispositivi utilizzati negli stabilimenti chimici sono certificati ATEX ovvero Classe 1 Div 1/2. Vengono installati in fabbrica dove richiedono una pressione

d'aria positiva oppure sono alloggiati in un rifugio pressurizzato. La distanza tra il dispositivo o il rifugio e le posizioni dei campioni può estendersi su centinaia di metri. Inoltre, a causa dell'elevata viscosità della miscela di reazione e delle forze di taglio in un reattore industriale, viene utilizzata una sonda a immersione su due lati per evitare la distorsione della punta dello specchio.

CONCLUSIONE

Tenere sotto stretto controllo la quantità di reagenti e prodotti, nonché la velocità di trasferimento (TR) del TPA nella fase liquida, è fondamentale per mantenere il rapporto TPA/2-EH ideale (rapporto AL/AN, Tabella 1). Ciò aumenta la resa della reazione DOTP e aiuta a ottimizzare il processo di produzione.

Un metodo più sicuro, efficace e rapido per monitorare contemporaneamente più parametri nella produzione DOTP è l'analisi del processo in linea

utilizzando la spettroscopia nel vicino infrarosso (NIRS) senza reagenti. L'analizzatore NIR-Ex 2060 di Metrohm Process Analytics (**Figura 2**) consente di confrontare i dati spettrali «in tempo reale» provenienti dal processo con un metodo di riferimento (ad esempio titolazione, titolazione Karl Fischer, HPLC) per stabilire un metodo semplice ma allo stesso tempo modello di calibrazione essenziale per il monitoraggio e il miglioramento dei processi.

BENEFITS FOR NIR SPECTROSCOPY IN PROCESS

- Improved product quality and manufacturing efficiency
- Reduced batch time
- Greater and faster return on investment
- Safe working environment and automated sampling



REFERENCES

1. *Plasticizers. CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK.* S&P Global.
<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html> (accessed 2023-09-28).
2. Market Report Plasticizers: Industry Analysis | 2022-2032. Ceresana Market Research.
3. Harmon, P.; Otter, R. A Review of Common Non-Ortho-Phthalate Plasticizers for Use in Food Contact Materials. *Food and Chemical Toxicology* 2022, 164, 112984.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.112984>.

RELATED ASTM METHODS

[ASTM E1655: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis](#)

[ASTM D6122: Standard Practice for Validation of Multivariate Process Infrared Spectrophotometers](#)

RELATED APPLICATION NOTE

[AN-PAN-1041](#) Inline monitoring of free isocyanate (%NCO) content in polyurethane

RELATED APPLICATION BULLETIN

[AB-414](#) Polymer analyses using near-infrared spectroscopy

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



2060 The NIR-Ex Analyzer

Lo strumento 2060 *The NIR-Ex Analyzer* rappresenta la prossima generazione degli strumenti per spettroscopia di processo prodotti da Metrohm Process Analytics. Con il suo design unico e comprovato, curato in ogni minimo dettaglio, garantisce risultati precisi ogni *10 secondi*. Può essere utilizzato per l'analisi non distruttiva di liquidi e solidi direttamente nella linea di processo o in un recipiente di reazione utilizzando sonde a contatto e a fibre ottiche. È stato progettato per permettere di collegare fino a cinque (5) sonde e/o celle di flusso. Tutti e cinque i canali sono configurabili indipendentemente l'uno dall'altro con il versatile software brevettato, integrato.

Inoltre, questo strumento di analisi è dotato di certificazione IECEx e soddisfa i requisiti delle Direttive UE ATEX. È stato progettato con un sistema di pressurizzazione/spurgo approvato insieme ad altri dispositivi elettronici integrati, che impediscono a eventuali gas o fumi esplosivi presenti nell'aria ambiente di penetrare nell'involucro dello strumento di analisi. Inoltre, è disponibile in altre tre versioni: **2060 The NIR Analyzer**, **2060 The NIR-R Analyzer** e **2060 The NIR-Rex Analyzer**.