

CCFA

中国化学纤维工业协会标准

T/CCFA 01029-2017

循环再利用对苯二甲酸二甲酯

Recycled dimethyl terephthalate

2017-08-30 发布

2017-10-01 实施

中国化学纤维工业协会 发布

前 言

本标准由中国化学纤维工业协会提出。

本标准由中国化学纤维工业协会标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：浙江佳人新材料有限公司、浙江佳宝新纤维集团有限公司、纺织化纤产品开发中心。

本标准主要起草人：楼宝良、余新健、符学州、李琴、张子昕。

循环再利用对苯二甲酸二甲酯

1 范围

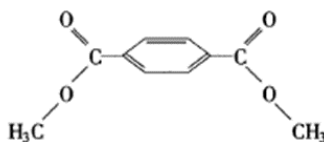
本标准规定了循环再利用对苯二甲酸二甲酯（DMT）的技术要求、产品标识、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存等。

本标准适用于利用废旧纺织品进行化学方法解聚，然后用甲醇酯化方法制成的循环再利用对苯二甲酸二甲酯；以及利用废旧资源通过化学方法进行精馏提纯后，获得的高纯度循环再利用对苯二甲酸二甲酯。其他方法制备生产的循环再利用对苯二甲酸二甲酯可以参考本标准进行。

对苯二甲酸二甲酯分子式： $C_{10}H_{10}O_4$ 。

相对分子质量：194.19（按 2014 年国际相对原子质量）。

结构式为：



2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3143 液体化学产品颜色测定方法（Hazen 单位—铂-钴色号）

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 7533 有机化工产品结晶点的测定方法

GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 14190 纤维级聚酯切片（PET）试验方法中铁分、灰分实验方法

SH/T 0704 石油及石油产品中氮含量测定法（舟进样化学发光法）

3 术语和定义

3.1

循环再利用对苯二甲酸二甲酯 (DMT) Recycled dimethyl terephthalate

以回收的聚酯（PET）（废丝、浆块、瓶片、废旧纺织品等）为原料，经过解聚、酯交换、提纯过程制备的对苯二甲酸二甲酯（DMT）。

3.2

熔融色度 Melting chromaticity

将固体试样加热至熔融状态后，与铂-钴标准溶液进行比色。测得的色度值即固体试样的熔融色度。

3.3

不纯物含量 Impurity content

循环再利用对苯二甲酸二甲酯（DMT）在生产过程中会产生对甲苯甲酸甲酯（MPT）、对苯二甲酸甲基酯（AE）、邻苯二甲酸二甲酯（DMO）、间苯二甲酸二甲酯（DMI）、羟乙基甲基 2-对苯二甲酸（HMT）等杂质，

将 DMT 中的上述杂质统称为不纯物，通过测试计算出 DMT 中上述不纯物的总体含量称为不纯物含量。

4 技术要求

4.1 产品分等

循环再利用对苯二甲酸二甲酯产品分为优等品、一等品、合格品三个等级。

4.2 性能项目指标

循环再利用对苯二甲酸二甲酯的产品指标见表 1。

表 1 循环再利用对苯二甲酸二甲酯的技术要求

序号	指标名称	优级品	一等品	合格品
1	熔融色度/铂-钴色号	≤ 30	50	100
2	结晶温度/℃	140.6		
3	酸值/mg _(KOH) /g	≤ 0.035	0.050	0.080
4	铁含量/(mg/kg)	≤ 2		5
5	灰分/(mg/kg)	≤ 10	30	
6	热稳定性(175℃加热 4h)/铂-钴色号	≤ 30		-
7	氮含量/(mg/kg)	≤ 10		15
8	不纯物总含量/(mg/kg)	≤ 300	500	

4.3 外观指标

循环再利用对苯二甲酸二甲酯外观为固态、白色结晶体。

5 试验方法

5.1 外观的测定

固体循环再利用对苯二甲酸二甲酯的外观，用目视进行测定。

5.2 熔融色度的测定

按附录 A 的规定执行。

5.3 结晶温度的测定

按 GB/T 7533 的规定执行。

5.4 酸值的测定

按附录 B 的规定执行。

5.5 铁分的测定

按 GB/T 14190 的规定执行。

5.6 灰分的测定

按 GB/T 14190 的规定执行。

5.7 热稳定性测定

按附录 A 的规定执行。

5.8 氮含量的测定

按 SH/T 0704 石油及石油产品中氮含量测定法(舟进样化学发光法)规定执行。

5.9 对苯二甲酸二甲酯中不纯物含量测定

按附录 C 的规定执行

6 检验规则

6.1 检验类型

检验类型分为型式检验和出厂检验。

下列情况下须进行型式检验：

- a) 规定的周期性检验时；
- b) 当生产设计、工艺、材料有变化，可能影响产品品质时；
- c) 出厂检验的结果与上次型式检验有较大差异时；
- d) 国家检验机构要求进行型式检验时。

6.2 检验项目

6.2.1 表 1 中的各项性能项目均为型式检验项目。

6.2.2 表 1 中的结晶温度、酸值、熔融色度为出厂检验项目。

6.3 组批规则

循环再利用对苯二甲酸二甲酯以有相同质量指标、数量为 100t 产品为一个生产批。一个生产批可由一个检验批组成，也可由若干检验批组成。

6.4 取样规定

采样按照 GB/T 6678 与 GB/T 6679 的规定进行，从 1%包装单位、不少于 10 个包装单位取出样品来验证产品的质量。

6.5 等级评定

各性能项目的测定值或计算值按 GB/T 8170-2008 中修约值比较法与表 1 的极限数值比较，按最低一项的等级定为该批等级。

6.6 复验规则

6.6.1 产品到收货方时，应及时检查包装件的外包装、件数、质量与货单是否一致。如因运输或贮存等原因影响品质时，需查明责任，由责任方负责。

6.6.2 一批产品到收货方 30 日内，如发现产品质量不符合质量报告单可提交复验。若该批产品的数量使用三分之一以上时，不应申请复验。复验仅对除水分以外的其他产品指标进行测试。

6.6.3 如果是由于该批产品质量影响了后加工产品质量，并造成损失时，供需双方应分析原因，明确责任、协商处理。必要时可申请仲裁。

6.6.4 检验项目：同 5.2。

6.6.5 组批规定：按原供货批组批。

6.6.6 取样规则：同 5.4。

6.6.7 复验评审：按 5.5 评定，高于或等于原等级则判为符合，低于原等级则判为不符合。

7 安全要求

7.1 循环再利用对苯二甲酸二甲酯的粉尘具有爆炸危险性,闪点为 146-147℃(开口),自燃点为 570℃,粉尘燃烧的极限浓度为 30g/m³ (空气中)。

7.2 循环再利用对苯二甲酸二甲酯产品的粉尘对人的眼睛粘膜和呼吸道具有刺激作用。在生产车间空气中的极限允许浓度为 0.1mg/m³, 相当于一类危险物品。

7.3 与循环再利用对苯二甲酸二甲酯接触时, 必须使用防护工具, 如防毒口罩、防护眼镜、橡皮手套和工作服及防静电工具等。

7.4 生产循环再利用对苯二甲酸二甲酯应在通风的房间内进行, 工作场地应有局部通风装置。为了防暴、防火, 必须清除房间内的尘土, 在失火情况下, 将水喷成雾状或用泡沫灭火器灭火。

7.5 生产循环再利用对苯二甲酸二甲酯切片的工段和包装工段属于同一火警界别车间。

8 标志、包装、运输、贮存

8.1 标志

包装容器上应明显牢固的标志, 内容包括: 生产厂名称、产品名称、商标、生产日期、批号、级别和净重。

8.2 包装

循环再利用对苯二甲酸二甲酯用聚丙烯复合阀式袋包装, 一袋净重 250kg±1kg。

8.3 运输

循环再利用对苯二甲酸二甲酯为一类危险品, 运输时要按运输规则的有关规定执行。

8.4 贮存

循环再利用对苯二甲酸二甲酯产品贮存在阴凉、通风、干燥的场所。

附 录 A
(规范性附录)
熔融色度、热稳定性的测试方法

A.1 范围

本方法规定了循环再利用对苯二甲酸二甲酯熔融色度及热稳定性的测试方法。

A.2 原理

循环再利用对苯二甲酸二甲酯与其中的杂质会表现出不同的热稳定性，产品随杂质含量的不同，在熔融状态下也会表现出不同的颜色。因此通过不同的处理过程后，将熔融样品与 Hazen 标准比色液进行颜色对比，可以读取对应的铂-钴色号。进而间接表征样品的杂质含量。

A.3 仪器设备

A.3.1 仪器设备

- 1) 恒温加热槽；
- 2) 氮气管路一套，带橡胶密封塞；
- 3) 流量计：范围 0-500ml/min；
- 4) 高纯氮气一瓶：纯度 99.995%以上；
- 5) 乳钵；
- 6) 比色管：底内径 20mm，外径 25mm，高 24.2cm，口内径 25mm，口外径 3.2cm；
- 7) 100ml、1000ml 容量瓶。

A.3.2 试剂

- 1) 盐酸：分析纯；
- 2) 二钾氯铂酸：分析纯；
- 3) 氯化钴：分析纯。

A.4 测试步骤

A.4.1 Hazen 标准比色液的制备

按照 GB 3143 规定执行。

A.4.2 熔融色度的测定

- 1) 打开恒温加热槽的电源，确认温度设定是 175℃。
- 2) 将试样放入乳钵粉碎后，在 Hazen 专用比色管中放入大约 40 克样品。放入恒温加热槽。35 分钟后在 Hazen 比色箱内和比色标准液进行比较。
- 3) 对比样品和比色标准液颜色，按 GB 3143 规定判断样品铂-钴色号。

A.4.3 热稳定性的测定

- 1) 打开恒温加热槽的电源，确认温度设定是 175℃。

T/CCFA 01019-2017

- 2) 将试样放入乳钵粉碎；在 Hazen 专用比色管中放入大约 40 克样品。
- 3) 在比色管上套上氮气管路，把氮气流量控制在 5-6 ml/min。
- 4) 放入恒温加热槽，持续 4 小时。
- 5) 在 Hazen 比色箱内和比色标准液进行比较，按 GB 3143 规定判断样品铂-钴色号。

附 录 B
(规范性附录)
酸值的测试方法

B.1 范围

本方法规定了循环再利用对苯二甲酸二甲酯酸值的测试方法。

B.2 原理

对苯二甲酸二甲酯可溶于对二甲苯-乙醇混合溶液中,利用氢氧化钾/乙醇溶液对对苯二甲酸二甲酯溶液进行滴定,可计算苯二甲酸二甲酯的酸值。

B.3 仪器设备及试剂

B.3.1 仪器设备

- 1) 半自动电位滴定仪;
- 2) 磁力恒温加热搅拌器 (DF-101Z);
- 3) 电子天平 (精度 0.001g);
- 4) 氮密封装置;
- 5) 容积式移液器 5ml;
- 6) 250ml 锥形烧瓶。
- 7) 量筒 200ml。

B.3.2 试剂

- 1) 对二甲苯: 化学纯;
- 2) 无水乙醇: 分析纯;
- 3) 氢氧化钾: 分析纯;
- 4) 溴百里酚蓝: 指示剂;
- 5) 对二甲苯-乙醇混合溶液 (简称 EX 试剂);
- 6) KOH-乙醇溶液 (浓度 0.01mol/L);
- 7) 溴百里酚蓝乙醇混合指示剂: 用 50ml 纯水将 1.0 克溴百里酚蓝溶解, 并加入 50ml 乙醇进行混合。

B.4 测试步骤

- 1) 用电子天平称量 5.0 克经过粉碎混合的样品;
- 2) 打开水浴锅的电源, 升温到 70~80℃;
- 3) 用量筒量取 180ml EX 溶剂于锥形烧瓶中, 滴入 2~3 滴混合指示剂, 放入转子;
- 4) 将氮密封的 N₂ 流量调整为 5~6ml/分钟;
- 5) 在锥形烧瓶上盖上双孔氟橡胶塞后, 插入氮密封管并放入水浴锅, 加热搅拌 2 分钟;
- 6) 将锥形烧瓶放入搅拌机中, 搅拌过程中将装有 KOH 乙醇溶液的容积式移液器插入氟橡胶塞孔, 调节针尖放入锥形烧瓶的液体中;
- 7) 按下清除键 (CLEAR), 确认数字显示是 0.000ml;

T/CCFA 01019-2017

- 8) 按下滴落按钮完成滴定，记录滴定剂消耗量 V_0 ；（接近终点时，滴落速度要慢，液体从黄色变为青紫色点为终点）
- 9) 拆下氟橡胶塞，立即在 250ml 锥形烧瓶中加入样品，质量记为 W ；
- 10) 盖上氟橡胶塞将试剂浸泡在水浴锅里搅拌溶解 2 分钟；
- 11) 按下清除将（CLEAR），确认数字显示是 0.000ml；
- 12) 将锥形烧瓶放入搅拌机中，搅拌过程中将滴定用管插入氟橡胶塞孔，调节针尖放入锥形烧瓶的液体中；
- 13) 按下滴落按钮完成滴定，记录滴定剂消耗总量 V_1 ；（接近终点时，滴落速度一触动各滴入 0.001~0.003ml，液体从黄色变为青紫色点为终点）
- 14) 读取滴定所需要的 KOH 溶液量；
- 15) 测量后的 EX 溶液回收到指定的容器；
- 16) 根据公式求出酸值。

B.5 结果计算

酸值用公式（B.1）计算，按 GB/T 8170 修约至小数点后三位。

$$\text{酸值 (KOH}_{\text{mg/g}}) = \frac{(V_1 - V_0) \times C \times M_{\text{KOH}}}{W} \dots \dots \dots \text{B.1}$$

式中：

- V_1 ——试验中 KOH 使用总量，单位为毫升（ml）；
- V_0 ——试验中调节溶剂 PH 值 KOH 用量，单位为毫升（ml）；
- C ——KOH 乙醇标准溶液的浓度，0.01mol/L；
- M_{KOH} ——KOH 的相对分子质量，单位是克每摩尔（g/mol）；
- W ——样本量（g）。

附 录 C
(规范性附录)
不纯物含量的测试方法

C.1 范围

本方法规定了循环再利用对苯二甲酸二甲酯不纯物含量的测试方法。

C.2 原理

通过气相色谱仪可以表征样品中各组分的特征峰,根据特征峰面积比可以计算包括对甲苯甲酸甲酯(MPT)、对苯二甲酸甲基酯(AE)、邻苯二甲酸二甲酯(DMO)、间苯二甲酸二甲酯(DMI)、羟乙基甲基 2-对苯二甲酸(HMT)等各组分在样品中的质量比。

C.3 仪器设备及试剂

C.3.1 仪器设备

- 1) 气相色谱仪;
- 2) 低温恒温槽;
- 3) 旋转蒸发器;
- 4) 水浴箱;
- 5) 乳钵;
- 6) 500ml 水滴型烧瓶;
- 7) 容积式移液器;
- 8) 烧瓶;
- 9) 玻璃过滤器;
- 10) 气相色谱仪。

C.3.2 试剂

- 1) 棕榈酸甲酯 (纯度 95%以上);
- 2) 棕榈酸甲酯内部标准液 (简称内部标准液)
 - ① 准确称量 0.350 克棕榈酸甲酯放入 100ml 刻度烧瓶,用丙酮稀释到标线。并将这个稀释液放试剂瓶中进行保管。(原液)
 - ② 用容积式移液器采集 10ml 内部标准原液放入 250ml,用丙酮稀释到标线。并将这个稀释液放入试剂瓶中进行保管。(700 μ g / 5ml)
- 3) 丙酮 (纯度 99.5%以上);
- 4) 甲醇 (纯度 99.8%以上);
- 5) RD 工序热媒;
- 6) 对甲苯甲酸甲酯 (纯度 95.0%以上) (MPT);
- 7) 对苯二甲酸甲基酯 (纯度 98.0%以上) (AE);
- 8) 邻苯二甲酸二甲酯 (纯度 98.0%以上) (DMO);
- 9) 间苯二甲酸二甲酯 (纯度 98.0%以上) (DMI);
- 10) 羟乙基甲基 2-对苯二甲酸 (纯度 97.0%以上) (HMT);
- 11) 对苯二甲酸二甲酯 (纯度 98.0%以上) (DMT);

- 12) 苯甲酸甲酯（纯度 98.0%以上）(MB)；
- 13) 己内酰胺（纯度 98.0%以上）(CPL)。

C.4 测试步骤

C.4.1 对苯二甲酸二甲酯(DMT)的再结晶

- 1) 将 63 克 DMT 及 1500ml 甲醇放入 2L 圆型可分离式烧瓶。
- 2) 在烧瓶口盖上铝箔放入水浴箱（80℃）慢慢地加热，溶解 DMT。
- 3) 当 DMT 完全溶解到甲醇中后，从水浴箱取出烧瓶，放置冷却一昼夜，慢慢地进行冷却再结晶。
- 4) 用 450ml 玻璃过滤器过滤再结晶的 DMT 后，放入不锈钢盘，盖上铝箔放入干燥机中干燥，得到高纯度 DMT。

C.4.2 标准溶液的制备及校正系数

- 1) 分别称取下表所示重量的试剂，放入 100ml 刻度烧杯，并用丙酮溶解稀释至 100ml，制备成基准液。

表 C.1 基准液中各组分含量

成分	CPL	MPT	AE	DMO	DMI	AE-EG	HMT
重量(克)	0.030	0.030	0.150	0.030	0.150	0.030	0.010
浓度(ppm)	300	300	1,500	300	1,500	300	100

- 2) 用容积式移液器采集 10ml 内部标准液放入烧杯中，并用丙酮稀释至 100ml，配置成稀释基准液。
- 3) 按照下表所示在 3 个 500ml 水滴型烧瓶中制备样品、标样 1、标样 2 三种溶液。

测试样品成分配比

试剂	样品	标样 1	标样 2
再结晶 DMT	20g	20 g	20 g
内部标准液	5ml	5ml	5ml
稀释基准液	0ml	10ml	20ml
丙酮	160ml	150ml	140ml

- 4) 按照 C.4.3 不纯物测试所述的步骤进行分析。
- 5) 查看 BLANK 的测量结果表，确认没有多余的高峰。
- 6) 从标样 1、标样 2 的各成分（i）的标准物质的重量比及高峰面积比算出各成分的校正系数。
计算公式：

$$f_i = \frac{C_i/100/10/10 \times 10^6}{S_i} \div \frac{C_s}{S_s} \dots \dots \dots C.1$$

其中：

- f_i ——该成分的校正系数；
- C_i ——该成分的原液采集量；
- S_i ——该成分的特征峰面积；
- C_s ——棕榈酸甲酯的添加量（700ppm）；
- S_s ——棕榈酸甲酯的特征峰面积。

- 7) 将标样 1、标样 2 的各成分的修正系数的平均值作为标准液的校正系数 (F_i)。

C.4.3 不纯物测试

- 1) 打开水浴箱的投入式冷却机的电源，将水浴箱的温度调节至 80℃。
- 2) 打开旋转蒸发仪的电源，将配套的水浴箱温度调节至 50℃。
- 3) 将测试样品置入水滴型烧瓶中。
- 4) 在烧瓶口盖上铝箔放入水浴箱慢慢加热，直至其完全溶解。
- 5) 将烧瓶用常温水冷却到常温后，再将其放入乙醇制冷剂中转动，冷却到-30℃。
- 6) 将冷却后的溶液用 400ml 玻璃过滤器抽吸过滤，并将过滤液接收到事先称量过重量的 200ml 水滴型烧瓶中。
- 7) 将装有过滤液的烧瓶安装到旋转蒸发仪，放入水浴箱内一边减压一边蒸发丙酮，至残液质量小于 5 克。(旋转蒸发仪：真空度 45cmHg (abs)；烧瓶转动次数 130rpm)
- 8) 浓缩后用天平称量重量，添加丙酮让烧瓶内的残液量达到 5 克，并添加 10ml 甲醇。
- 9) 烧瓶盖上铝箔后放入水浴箱加热，让结晶溶解到溶剂中。
- 10) 用常温水冷却后，将烧瓶放入乙醇制冷剂中一边转动一边冷却到-30℃。
- 11) 溶液冷却到-30℃后，用 30ml 玻璃过滤器抽吸过滤，将过滤液接收到 50ml 水滴型烧瓶中。将这个样本作为气相色谱测量用样本。
- 12) 将浓缩样本放入样本小瓶中，在气相色谱仪中进行分析。
- 13) 在气相色谱图中计算各峰的大小。

C.5 结果计算

- 1) 不纯物含量的计算方法：

$$C_i = (S_i \times F_i \times W_s \times 10^6) / (S_s \times W_a)$$

其中：

C_i ——成分浓度，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

S_i ——成分的峰面积；

F_i ——校正系数；

W_s ——样品中棕榈酸甲酯的重量 0.0007 克 (700 μg)；

S_s ——棕榈酸甲酯的峰面积；

W_a ——再结晶 DMT 的重量 20 克。

- 2) 不纯物含量值为各组分含量和。
-