
年产5000 吨邻苯二甲酸二丁酯间歇式生产工艺设计

高分子材料与工程 XX 级 XXX

XX 大学化学化工学院

指导教师: ...X

摘要：邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 是用于塑料加工业中的一种良好的增塑剂。DBP生产工艺有间歇法和连续法。本设计采用间歇法生产工艺，用邻苯二甲酸酐和正丁醇进行酯化反应，以硫酸作催化剂。目前，在国内该法生产DBP 比较成熟的工艺生产法，具有设备简单、操作灵活等优点。其生产工艺主要包括酯化、中和水洗、脱醇、过滤、脱色等过程。本文主要介绍了生产工艺的选择与确定，以及主体设备的选型与计算。

关键词：邻苯二甲酸二丁酯 苯酐 酯化反应

Produces 5,000 ton Dibutyl phthalate every year with the
intermittent type production craft

xxx

Abstract:Dibutyl phthalate (DBP)is used in plastics processing industry as a good plasticizer.There are two processes production DBP:intermittent and continuous process.This design uses the batch production craft,with ophthalmic anhydride and n-butaness for etherification to sulfuric acid as a catalyst.At present in domestic,it is a quite mature craft production method with producing DBP,with the advantages of simple equipment and flexible operation.Its production processes including etherification,and washed,alcohol,filtering,bleaching processes.This paper describes how to choice and determine the production process, and how to selection and calculation the main equipment

Key words: dibutyl phthalate phthalicanhydride Esterification reaction

目 录

前 言	1
1. 工艺流程的选择	6
1.1 生产工艺的确定	6
1.2 工艺流程方框图	7
2. 物料衡算	8
2.1 酯化反应的物料衡算	8
2.1.1 酯化过程的衡算基准	8
2.1.2 酯化过程的物料衡算图	8
2.1.3 酯化过程的物料衡算	9
2.2 蒸馏过程的物料衡	10
2.2.1 蒸馏过程的物料衡算方框图	10
2.2.2 蒸馏过程的物料衡算	11
3. 能量衡算	11
3.1 酯化过程的能量衡算	12
3.1.1 酯化过程的能量方框图	12
3.1.2 酯化过程的能量衡算	12
3.2 蒸馏过程的能量衡算	15
3.2.1 蒸馏过程的能量方框图	15
3.2.2 蒸馏过程的能量衡算	15
4. 主体设备的选型及设计	15
4.1 酯化过程主体设备搅拌反应釜的设计	17
4.1.1 搅拌反应釜釜体和夹套的设计与计算	17
4.1.2 釜体及夹套的强度计算	20
4.1.3 筒体的筒壁厚度计算	21
4.1.4 釜体的封头壁厚计算	22
4.1.5 人孔选择与补强校核	22
4.1.6 连接筒体和封头的设备法兰选择	23
4.1.7 接管及法兰的选择	23
4.1.8 搅拌装置的选择	23
4.1.9 保温材料的选择	24
4.2 蒸馏塔的设计	25
4.2.1 蒸馏塔的确定	25
4.2.2 蒸馏塔的工艺计算	25
4.2.3 填料塔工艺计算数据	28
5. 结 论	28
参考文献	30

谢 辞	31
附 录	32

前 言

1 邻苯二甲酸二丁酯的基本性质

邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate,DBP) 是用于塑料加工业中的一种良好的增塑剂. 对于多种树脂具有很强的溶解能力, 主要用于聚氯乙烯的加工使制品柔软性良好; 也是硝酸纤维素的优良增塑剂, 凝胶能力强; 对于硝酸纤维素涂料, 有良好的软化作用和优良的稳定性、耐挠曲性、粘着性、防水性; 还可用作醋酸乙烯、醇酸树脂、乙基纤维素和氯丁橡胶的增塑剂; 也用于制造油漆、粘接剂、人造革、印刷油墨、安全玻璃、赛璐珞、染料、杀虫剂、香料的溶剂和织物润滑剂等, 用途非常广泛, 需要量大, 是目前常用的增塑剂。

邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 在增塑剂中产量和用量最大的一类, 属通用型。用作主增塑剂具有色泽浅、毒性低、电性能好、挥发性小、气味小、耐低温性好等特点, 因此广泛应用于树脂加工业。目前我国每年的DBP生产量高达52kt 左右, 占我国增塑剂总产量的20%以上。

2 生产方法介绍

目前, 国内外常用的合成方法是由邻苯二甲酸酐与正丁醇在硫酸作用下酯化而成, 硫酸价廉、工艺成熟、产品收率较高。随着时代的进步, 科学技术的发展和环境意识的加强, 人们广泛开展了新型催化剂的研究, 先后筛选出一批比硫酸腐蚀小、污染少、易于分离和操作的合成邻苯二甲酸二丁酯的方法。下面就近期国内在合成邻苯二甲酸二丁酯方面的报道予以综述。

2.1. 对甲苯磺酸催化合成邻苯二甲酸二丁酯

对甲苯磺酸($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 是一种强的固体有机酸, 其对设备的腐蚀性和三废污染比硫酸小, 同时不易引起副反应, 价廉易得, 易于保管、运输和使用, 催化剂用量小, 是一种适合于工业生产的方法, 其催化合成邻苯二甲酸二丁酯 的优化条件是: 0.05 mol(7.4 g) 邻苯二甲酐, 0.20 mol(18.3 ml)

正丁醇，在 0.0026mol (0.5g) 一水对甲苯磺酸作用下回流分水3h，产品收率可达98.1%

产品纯度较高。

2.2 树脂催化合成邻苯二甲酸二丁酯

强酸性阳离子交换树脂是一种高分子磺酸，价廉易得，对设备不存在腐蚀，不污染环境，不会引起副反应。树脂可以回收、再生和重复使用。它不溶于反应体系，容易从反应体系中分离，操作方便，产品收率高，是工业生产的有用方法。杨志成等采用大孔强酸性阳离子树脂催化合成了邻苯二甲酸二丁酯，该法采用D00X大孔树脂，在醇、酸酐比为4.0:1，催化剂用量2.0%，反应温度140℃~150℃，反应4 h，酯产率达90%以上。该催化剂活性高，热稳定性好，选择性好，产品质量达到分析品级。阎道亮等利用磺酸型阳离子交换树脂催化邻苯二甲酸酐与正丁醇回流分水，也合成了邻苯二甲酸二丁酯，产品收率达94%以上，树脂重复使用4次，产品收率不降低。

2.3 无机盐催化合成邻苯二甲酸二丁酯

有相当一部分无机盐本身具有酸性，或者本身是Lewis酸，或者金属原子具有缺电子结构，能够与邻苯二甲酸酐中的羰基配位，形成配位化合物而催化酯化反应的进行。作者探讨了几种硫酸盐对合成邻苯二甲酸二丁酯的催化作用。当采用0.05 mol(7.4 g) 邻苯二甲酸酐，0.20 mol(18.3 ml) 正丁醇，0.011 mol 不同硫酸盐为催化剂，回流分水2 h，发现这几种硫酸盐的催化活性顺序

为： $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ （酯收率92.1%） $>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (85.6%)

$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (61.0%) $>\text{MnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (46.7%) $>\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22.3%)。

这里 $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的催化作用最佳，是合成邻苯二甲酸二丁酯的良好催化剂。同时发现硫酸氢钠难溶于反应体系，留在反应瓶中的固体仍有一定催化活性，只是每次稍有损失，使产品收率逐步下降。而后面几种硫酸盐，反应后溶液浑浊，需要经过过滤后才能进行后处理，操作较麻烦。曾庆乐研究了四氯化锡对合成邻苯二甲酸二丁酯的催化作用。当酸酐与丁醇的物质比为1:2.4， SnCl_4 用量为2.021%，回流分水90 min，酯化率达99.54%；若 SnCl_4 为2.581%，反应60 min，酯化率达95.25%。陈锚等发现利用 $\text{SnCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制成的SnO也能催化合成邻苯二甲酸二丁酯，当酸酐与丁醇的物质比为1:4，SnO用量占5%，140℃~320℃回流分水280 min，酯化率达98.5%，并讨论了其反应机理。戴志晖等利用稀土氧化物为负载组分，制成稀土沸石分子筛催化剂DZH21，

这是一种固体催化剂，具有重复催化性能。他们利用这种催化剂1.0% (对酸酐而言)，在醇酸摩尔比2.5:1, 140℃

在釜式反应器中反应24 h，酸酐转化率达97.64%，邻苯二甲酸二丁酯收率

97.64%, 催化剂选择性100 %, 未发现单酯、烯、醚副产物, 是合成邻苯二甲酸二丁酯的良好方法。

2.4 杂多酸催化合成邻苯二甲酸二丁酯

杂多酸是由两种以上无机含氧酸缩合而成的多元酸的总称。它不仅具有多元酸和多电子还原能力, 而且其酸性和氢化还原性可以变换组成元素在很大范围内系统调节, 它对许多反应具有高的催化活性和选择性, 并且不挥发, 对热稳定, 污染少, 可以大大减轻对设备的腐蚀, 能够再生和重复使用。王恩波等利用杂多酸为催化剂合成了邻苯二甲酸二丁酯。采用 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\alpha\text{-H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 为均相催化剂, $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ 为非均相催化剂以及以活性炭为载体, 负载量为20 % 的负载杂多酸为催化剂, 在酸酐与丁醇的摩尔比1:3.5 的情况下, 在 $125^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 下进行回流分水, 发现均相催化剂用量为1/1000 , 非均相催化剂用量为1/10000 及负载催化剂的选择性均在99 % 以上, 催化活性97 % 以上。杨水金等对杂多酸催化剂进行了改进, 合成了固载杂多酸盐 $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 为催化剂催

化合成邻苯二甲酸二丁酯, 也取得较好效果

2.5 相转移催化合成邻苯二甲酸二丁酯

相转移催化是20 世纪70 年代以来发展起来的一种新型方法, 对于某些过去难以进行或反应速度很慢的反应起了促进作用。曹国安等在水条件下由邻苯二甲酸酐与正丁醇反应先生成单丁酯, 经碱中和后, 与溴丁烷在相转移催化剂(三乙基苄基氯化铵)存在下发生酯化反应, 生成邻苯二甲酸二丁酯。在使用三种碱(Na_2CO_3 , K_2CO_3 和 KOH) 中, 发现 K_2CO_3 效果最满意, 酯收率达95%, 同时发现在第二步反应中微量水的存在并不发生影响

上面介绍了五大类催化合成邻苯二甲酸二丁酯的方法, 这些方法各自具有一定的特点, 产品收率均相当高, 其中不少具有较大的实用价值, 只要经过深入进行试验与筛选, 会找到很有实用价值的生产方法, 促进邻苯二甲酸二丁酯合成事业的进一步发展。

3 DBP生产工艺

DBP 生产工艺可分为连续式和间歇式。

连续化生产的自控水平高、质量稳定、劳动强度低、能耗低、产品竞争力强，

但是设备庞大、结构复杂、成本较高，但生产量大，适合大型企业的连续化生产，在我国较少。该工作应用酯化动力学对阶梯式串联反应釜中的连续酯化进行了研究，得到使酯化总转化率达到99.8 %以上的流程及操作参数。作为主增塑剂的DBP，需求量很大，采用连续化工艺具有一定的优势。

半连续化的DBP生产工艺，就是对间歇生产工艺流程的改进，其生产过程和间歇工艺的生产过程基本相同。通过改进，缩短了操作周期，提高了产品质量，降低了能耗、物耗，提高了反应的热效率，总的来说就是提高了生产率。

间歇法工艺过程如下：

苯酐和正丁醇在硫酸催化下很快生成邻苯二甲酸单丁酯，单丁酯再与丁醇反应生成二丁酯。第二步反应为可逆反应，速度比较慢。工业上采用过量的丁醇(按重量，苯酐：正丁醇=1:1.5)，提高反应温度(液相150℃左右)，不断分离出反应生成的水的方法来达到加速反应的目的。酯化通常在常压下进行，时间约需4-5h。催化剂用量为反应物总量的0.3%，酯化时加入反应物总量0.1-0.3%的活性炭，起到吸附氧气防止醇类氧化以及脱色的作用。粗酯液于70℃左右，用浓度约为5%的碳酸钠水溶液中和，静置分层后，粗酯再用70-80℃热水洗涤。水洗后的粗酯于真空下脱醇，当粗酯闪点达160℃以上时即停止脱醇，然后以直接蒸汽吹出低沸物。也可以在脱醇前再补加一定量的活性炭。脱醇后的粗酯经板框或压滤机压滤即得成品。

间歇法生产DBP 是比较成熟的方法，具有设备简单、改变生产品种方便、操作条件灵活等优点，适合于小批量、多品种的企业应用。间歇法DBP 生产中，副产物丁醚在循环醇中不断累积，当达到一定浓度后将影响酯化的速率和产品质量，需作排放处理，浪费了大量原料丁醇和副产品丁醚，造成巨大的经济损失。因此及时从循环醇中脱除丁醚是实现整个DBP 工艺连续化的必不可少的技术。丁醚性质稳定，利用它与其它溶剂形成恒沸物的性质，可对一些溶剂进行精制，还可用于激素和巯基乙酸的萃取等。丁醚与丁醇、水可形成三元、二元恒沸物，利用三者特殊的汽-液-液平衡关系，采用双塔流程可实现从循环醇中分离出高纯度丁醚的目的。

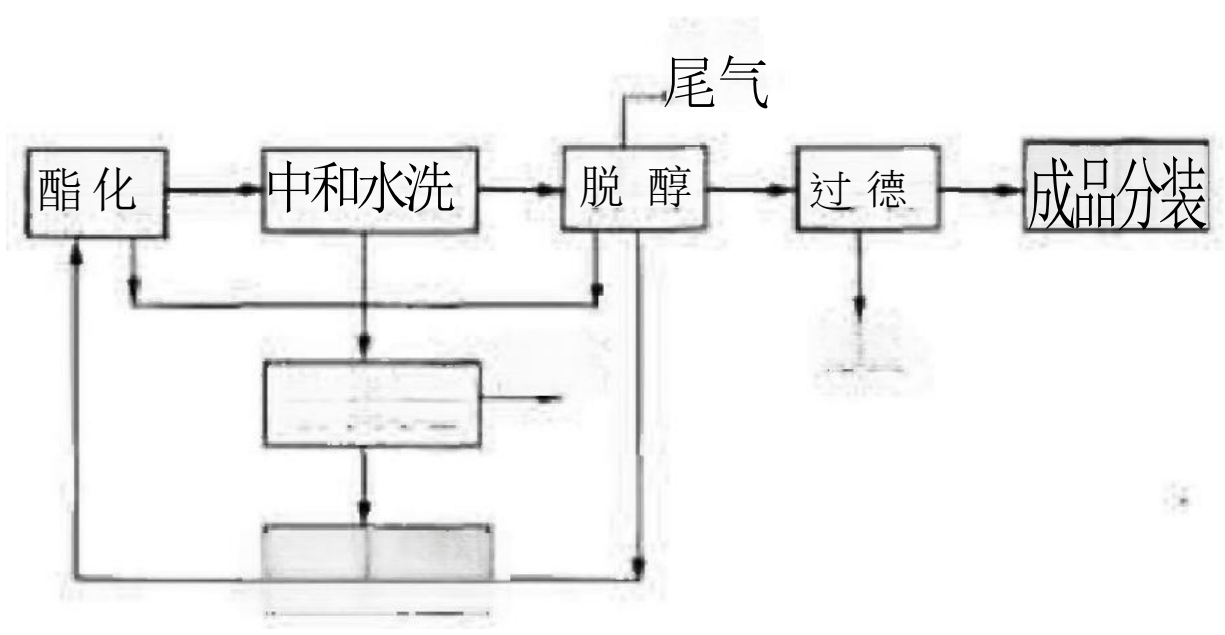
4增塑剂的发展动态

近几年，随着塑料工业的发展，我国增塑剂产量增长较快，1993 年~

1995 年，国内增塑剂产量从30.9 万t 增加到1995 年的45.1 万t，达到历史最高水平，当年产值达27 亿元，产量比1991 年增加近10 万t。到1996 年11 月底，邻苯二甲酸酯类产品又比1995 年同期增产8.5 万t，产量比1995 年又有所增长。主要品种如DOP、T50、氯化石蜡近年有较大增长。由于DOP、DBP 等邻苯二甲酸酯类产品价格高，而氯化石蜡、T50 比DOP 在价格上占有优势，因此刺激了这两个品种生产的增长。主要类别邻苯二甲酸酯类的比例稍有降低，其它类别在不同程度上有所上升，总的来看，性能优异的主要品种DOP、T50、DOA 等以及氯化石蜡产量均有较大提高。

我国增塑剂工业起步较晚，虽然发展较快，但规模小，布点分散，总生产能力为700~800kt/a，除了上世纪90年代投产的两套自德国BASF 公司引进的50kt/a 装置，规模和技术水平达到国际先进水平外，其余大多数采用硫酸催化剂间歇生产，装置不具备经济规模，物耗、能耗较高，缺乏竞争性。特别是近年来，随着国外优质价廉的增塑剂产品纷纷打入国内市场，并且一些外商正积极策划在沿海建设大型增塑剂装置。

为了满足我国DBP 市场的需求和面对的激烈竞争，根据我国的特殊国情，设计一套适合自己国情的改进的间歇式生产工艺，提高企业的经济效益，提高我国产品在国际上的竞争力。通过对邻苯二甲酸二丁酯生产装置中回流位置的改进，可以减少原料丁醇的投入量，从而使丁醇回收系统的操作费用降低和降低丁醇消耗。改进后的工艺可使酯化反应时间大大缩短，提高了单台酯化釜的生产能力，提高了产品质量。采用此方法可在原工艺生产线上稍作改造即可进行生产，投资少，降低了生产成本，从而提高生产效益。



(1)酯化过程:

酯化反应温度通常控制在135-140℃,反应完毕物料温度需降至75℃左右才能进入中和工序,这是因为在中各过程中温度高会有皂化副反应发生,影响过滤工序和产品收率.

(2)中和水洗过程:

由于在酯化过程中会生成一些酸性杂质,如单酸酯等,本设计采用加入NaOH 水溶液进行中和,生成可溶于水的钠盐与酯分离。

(3)脱醇工序:

由于酯化反应是在醇过量的条件下进行的,因此必须除去产品中过量的醇并回收重复利用.本设计通过直接蒸汽减压蒸馏,除去粗酯中的醇和有气味的低沸物,采用过热蒸汽直接减压汽提工艺。

(4)脱色过程:

脱醇后的酯色值较高,脱色过程就是利用活性炭的强吸附性,脱除粗酯中带色的有机物质,降低产品的色值.本设计采用了大容积的搅拌釜,活性炭利用螺旋加料器分批自动定时加入,提高了活性炭的脱色效果,降低了工人的劳动强度

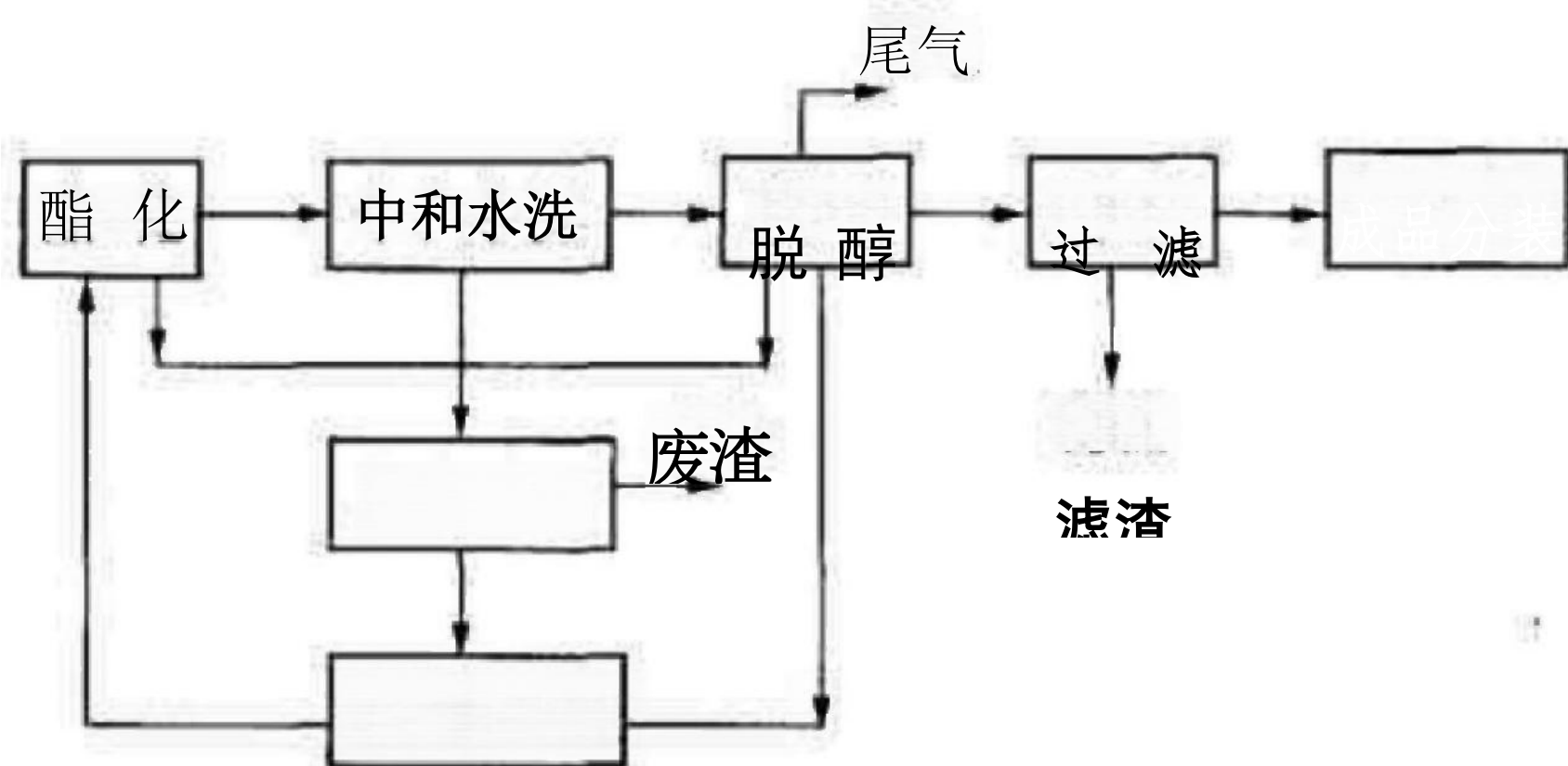
(5)过滤过程:

脱色后的产品含有活性炭与机械杂质,必须将其过滤,分离.

1.2 工艺流程方框图

根据上面的分析,确定了整个工艺流程与参数,可得到以下流程方框图:

回收醇处理



2 物料衡算

物料衡算的准则就是质量守恒定律，即“进入一个系统的全部物料必等于离开这个系统的全部物料，再加上过程损失量和在系统中积累量”。依据质量守恒定律，对研究系统作物料衡算，可由下式表示：

$$ZG=ZG + Gm+ZG$$

其中式中： EG # 输入物料量总和；

ZG 离开物料量总和；

ZG 总的物料损失量；

ZG 系统中的积累量。

根据设计任务，邻苯二甲酸二丁酯生产能力为5000吨/年(100%)：

全年为365天，除去大修理，中修理等为65天，则年工作日为：

365—65=300天；

每天生产能力： (5000×1000)/300=16666.67 kg/d

2.1 酯化反应的物料衡算

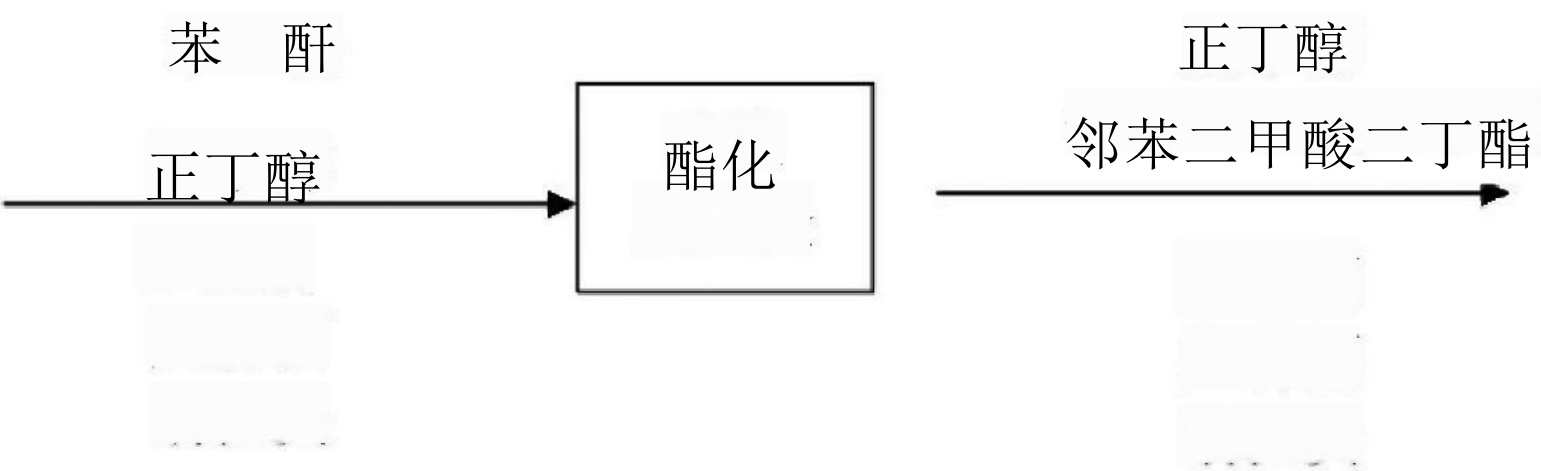
2.1.1 酯化过程的衡算基准

由于本反应的时间较长，故采用间歇式操作，据实际反应时间和其它因素，每昼夜生产三班，每班生产两批料。

每批生产的邻苯二甲酸二丁酯的量为： 16666.67/6=2777.78kg/ 批

2.1.2 酯化过程的物料衡算图

画出衡算方框图，标出有关数据，然后进行计算

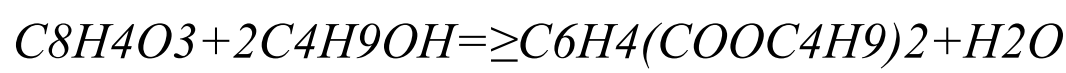


催化剂	反应釜	催化剂
共沸剂		共沸剂
活性炭		活性炭

图2. 1. 2 酯化过程的物料衡算图

2. 1. 3 酯化过程的物料衡算：

苯酐和正丁醇的酯化反应式：



148	78	278	18
x	2y	2777.8	z

原料规格：苯酐纯度为100%，正丁醇纯度为95%，浓硫酸纯度为93%（相对密度1.84），转化率为95%。

(1) 100%苯酐量：

$$\frac{148}{x} = \frac{278}{2777.8} \qquad x=1478.8 \text{ 公斤}$$

100%正丁醇量：

$$\frac{74 \times 2}{y} = \frac{278}{2777.8} \qquad y=1478.8 \text{ 公斤}$$

由于该酯化反应正丁醇的转化率为95%，苯酐的完全转化，所以

(2) 95%正丁醇需要量=1478.8/95%/95%=1638.6公斤

其 中c₄H₉OH=1478.8/95%=1556.6 公斤

$$H_2O=1638.6-1556.6=82.0 \text{ 公斤}$$

1 邻苯二甲酸二丁酯生成量=2777.8公斤

3 正丁醇的剩余量=1478.8×0.05=77.8公斤

4 反应生成水的量： $\frac{18}{z} = \frac{278}{2777.8} \qquad z=179.8 \text{ 公斤}$

$$\text{总水分}=179.8+82.0=261.8$$

硫酸催化剂的用量为0.2%（质量分数）的总物料，则：

硫酸的用量为：（1478.8+1638.6）×0.3%=9.4 公斤

活性炭的用量为：（1478.8+1638.6）×0.2%=6.2 公斤

共沸剂的用量为： $(1478.8+1638.6) \times 0.2\% = 6.2$ 公斤

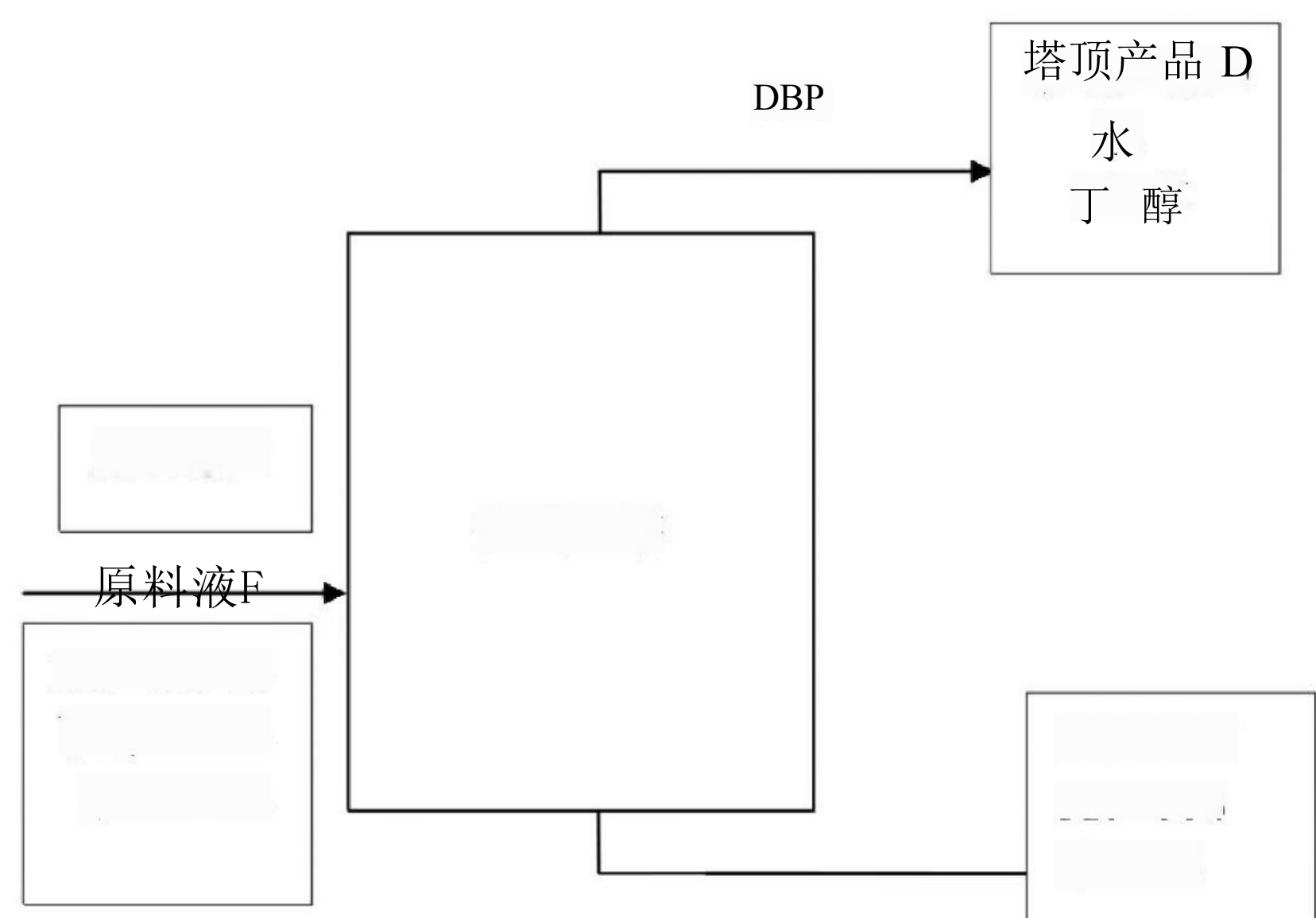
表2. 1. 3 酯化过程的物料衡算					
输入			输出		
序号	物料名称	数量 (kg)	序号	物料名称	数量 (kg)
1	苯 酐	1478. 8	1	DBP	2777. 8
2	正丁醇	1638. 6	2	水	261. 8
	其中正丁醇	1556. 6	3	正丁醇	77. 8
	水	82. 0			
3	硫 酸	9. 4	4	硫 酸	9. 4
4	活性炭	6. 2	5	活性炭	6. 2
5	共沸剂	6. 2	6	共沸剂	6. 2
总计		3139. 2	总计		3139. 2

由分析计算可知，酯化过程物料进出平衡。

2. 2蒸馏过程的物料衡算

2. 2. 1 蒸馏过程的的物料衡算方框图

图2. 2. 1 蒸馏过程的物料衡算图



蒸 馏 塔

DBP 89.1%
丁醇2.5%
水 8.4%

塔底液W
DBP 98%
水 2%

2.2.2 蒸馏过程的物料衡算

原料液为：
DBP=2777.8 kg 丁醇=77.8 kg 水=261.8 kg

所以：F=3117.4 kg

DBP 平衡：塔底液W=2777.8/98%=2834.5 kg

总物料平衡：塔顶产品 D=F-W=3117.4-2834.5=282.9 kg

水平衡：出料的水=2834.5*2%+D-77.8=261.8 kg

丁醇平衡：塔顶蒸出的丁醇为：77.8 kg

图2.2.2 蒸馏过程的物料核算表

加入				支出			
序号	物料名称	组成	数量(kg)	序号	物料名称	组成	数量(kg)
1	原料		3117.4	1	塔顶产品		282.9
	DBP		2777.8		水		205.1
	水	89.1%	261.8		丁醇		77.8
	丁醇	8.4%	77.8				
		2.5%					
				2	塔底液		2834.5
					DBP		2777.8
					水	98%	56.7
						2%	
	合计		3117.4		合计		3117.4

分析计算可知，蒸馏过程物料进出平衡.

3 能量衡算

热量衡算方程式： Q+Q+O=Q+Q+Q。

式中：0, 一初始物料带入设备中的热量， kJ;

o, 一加热剂或冷却剂与设备和物料传递的热量， kJ;

g,- 物理变化及化学变化的热效应， kJ;

9₄一离开设备物料带走的热量， kJ;

Q_3 一设备各部件所消耗的热量，kJ；

Q_0 。一设备向四周散失的热量，又称热损失， kJ。

3.1 酯化过程的能量衡算

3.1.1 酯化过程的能量方框图：

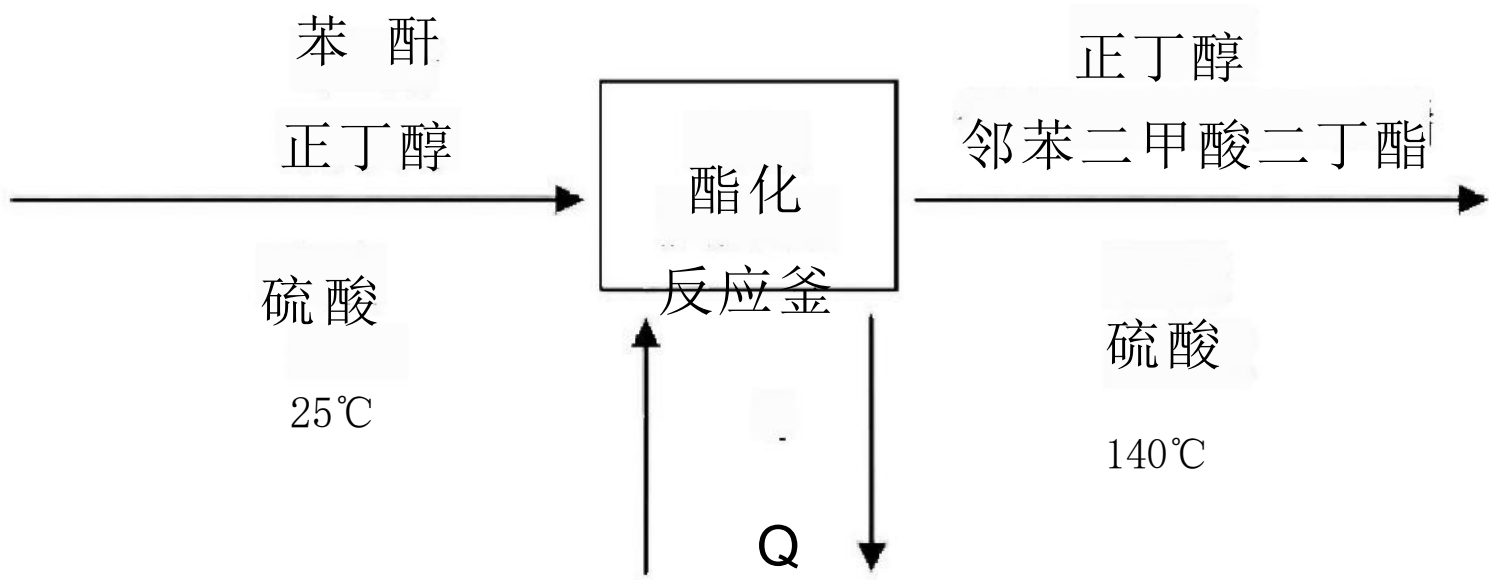


图3.1.1 酯化过程的能量方框图

3.1.2 酯化过程的能量衡算

由能量守恒可知： $Q_2=Q_0,+Q_0。-Q-Q_3$

(1) Q_0 和 Q_3 的计算

$$Q_0=ZM_i \times C_i (t_1-t_2) \quad (Q_0 \text{ 和 } Q_3 \text{ 的计算都适用})$$

M_i ——反应物体系中组分的质量， kg;

C_i -- 组 分*i* 在 $Q-T^{\circ}C$ 时的平均比热容， J/mol·k;

t_1,t_2 — 反应物系在反应前后的 温度， $^{\circ}C$.

物料进入设备时的温度为 $25^{\circ}C$ ，则热量衡算的基准为 $25^{\circ}C$ ， $\Delta T=0$ ， 则：

参考《精细化工反应器及车间工艺设计》，利用Missenard 法计算液体定压比热容，可利用下表3.1查取结构数据。

所以 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$ 的比热容如下:

$$C_p = 1203 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C} \quad (140^\circ\text{C})$$

$$C = (41.7 \times 2 + 28.3 \times 6 + 117.2) = 433.4 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$C = (1203 + 433.4) / 2 = 818.2 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/066050143024010114>