

年产 15 万吨的三羟甲基丙烷工艺合成工段工艺分析

摘要

三羟甲基丙烷是化工中重要的精细化工品，随着化工行业的发展，对于三羟甲基丙烷的需求也会越来越大。但是，目前对于三羟甲基丙烷的生产不能够满足现在时代的需求。在本次设计中。本人主要针对年产 15 万吨的三羟甲基丙烷工艺合成工段进行工艺设计。本次设计通过直接合成，通过沸腾床、分离塔、反应釜等化工设备组合来实现三羟甲基丙烷的合成工段。

三羟甲基丙烷工艺的选择，工艺说明，反应原理的介绍，催化剂的介绍，三羟甲基丙烷的精馏塔（物料平衡，热平衡，工艺参数的选择，设备结构的设计），辅助设备的计算和选择（分离塔），使用 Auto CAD 软件绘制反应过程流程图以及控制点和设备布局图（平面图，立面图）。

关键词：三羟甲基丙烷，物料衡算，能量衡算，工艺设计。

目录

摘要.....	1
1 引言.....	5
1.1 三羟甲基丙烷简介.....	5
1.2 三羟甲基丙烷的性质及用途.....	5
1.2.1 物理性质.....	5
1.2.2 化学性质.....	6
1.2.3 用途.....	6
1.3 国内外生产情况分析.....	7
1.3.1 国外生产技术.....	7
1.3.2 国内生产技术.....	7
1.3.3 国外装置工艺特点.....	7
1.3.4 国内装置工艺特点.....	8
1.4 三羟甲基丙烷的生产工艺发展.....	8

2	工艺流程设计.....	10
2.1	三羟甲基丙烷合成路线的选择	10
2.1.1	康尼扎罗法	10
2.1.2	醛加氢还原法	11
2.2	三羟甲基丙烷原料	11
2.3	催化剂选择	11
2.3.1	催化剂简介	11
2.3.2	催化剂选择	12
2.4	工艺流程	12
2.5	Aspen plus 工艺流程仿真模拟	13
3	物料衡算.....	14
3.1	物料衡算	14
3.2	总过程物料衡算	14
3.3	反应器 B4 的物料衡算	15
3.3	精馏塔的物料衡算	16
4	能量衡算.....	17
4.1	热量衡算的原理.....	17
4.2	热量衡算基准.....	17
4.3	B4 反应器	18
4.4	精馏塔.....	18
5	主要设备设计计算与选型.....	19
5.1	概述	19
5.2	塔设备	19
5.2.1	塔设备简介	19
5.2.2	塔设备选择原则	20
5.2.3	塔设备设计	20
5.3	反应器	24
5.3.1	反应器概述	24
5.3.2	反应器原则	25
5.3.3	反应器设计	26

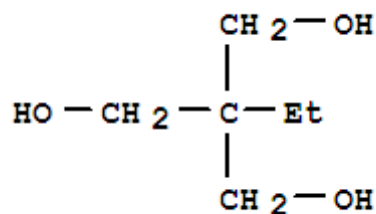
6 结论.....	27
参考文献.....	29

1 引言

1.1 三羟甲基丙烷简介

三羟甲基丙烷是重要的精细化学品，它经常在树脂行业中起扩链的作用。它具有低熔点，并且在分子结构中具有三个羟甲基。

它可以与有机酸反应形成单酯或多酯，与醛和酮反应形成缩醛和缩酮，并与二异氰酸酯反应形成氨基甲酸酯。不仅在醇酸树脂、聚氨酯、不饱和树脂、聚酯树脂、涂料等方面都有很多的应用 Error! Reference source not found.。还可以当作航空材料的润滑剂、增塑剂、表面活性剂、湿润剂；也可以辅助制作炸药、印刷油墨等，还可以用作聚氯乙烯树脂的纺织助剂和热稳定剂。



由于其分子结构的特殊性，使其具有独特的物化性质。在涂料生产中，TMP 产的醇酸树脂树脂性能优于甘油，新戊二醇，季戊四醇等国的树脂。广泛应用于表面活性剂，涂料，高档润滑油，印刷油墨，高档航空润滑脂，增塑剂，玻璃钢等。在扩链剂，纺织助剂和热稳定剂也可用作树脂 Error! Reference source not found.。它有着广泛的用途，而且还在不断扩大。随着我国汽车，家电，船舶，交通等行业的发展，对高档涂料的需求量大大增加。目前，我国三羟甲基丙烷的产量很小，质量有待提高，差距较大，且大多依赖进口。例如，1999 年中国向 TMP 进口了 1426.8 千吨，2000 年进口了 1519 万吨，2001 年（1-10 月）进口了 1208.2 千吨。由此可见，该产品在中国市场广阔，前景十分广阔，亟待深入开发 Error! Reference source not found.。

1.2 三羟甲基丙烷的性质及用途

1.2.1 物理性质

三羟甲基丙烷的一些物理性质如表 1- 1 所示。

表 1- 1 三羟甲基丙烷的物理性质

性质	数据
熔点 (°C)	56~59
沸点 (°C)	295
燃点 (°C)	193
密度 (g/m³)	1. 0889
凝固点 (°C)	50. 8
燃烧热(kj/mol)	3615
熔融热(kj/mol)	183. 4
闪点 (°C)	172

1. 2. 2 化学性质

由于三羟甲基丙烷每个分子仅包含三个典型的羟甲基，因此它具有化学性质：例如在有机化学中与醇和硝化甘油更相似的多元醇。分子三个键在 a 位上分别标定含有三个羟甲基，是一种具有新戊二烯杂环结构的三个羟甲基杂环三元醇。

1. 2. 3 用途

- 1) 用作甘油的替代品，也用于合成干燥油。
- 2) 广泛用于聚酯和聚氨酯泡沫的生产，以及醇酸涂料，合成润滑剂，增塑剂，表面活性剂，松香酯和炸药的生产。它也直接用作 PVC 树脂的纺织助剂和热稳定性。当用于醇酸树脂时，它可以改善树脂的强度，色相，耐候性，耐化学性和气密性。
- 3) TMP 旨在用于制造用于固体发泡剂和隔热涂层的复合涂料。它也可以用作树脂改性剂和交联剂。它也是合成树脂的原料，用于合成航空润滑剂，增塑剂等。
- 4) 分子的 A 位置包含三个羟甲基，这是具有新戊基结构的三醇。它具有改善的树脂强度，耐腐蚀性和密封性；对水解，热解和氧化具有良好的稳定性；三个羟基在同一反应中具有出色的性能 Error! Reference source not found.。
- 5) 用作生产树脂的常用材料，也用于组装喷油嘴，塑料等。

1.3 国内外生产情况分析 Error! Reference source not found.

1.3.1 国外生产技术

在国外，只有美国的塞拉尼斯公司使用钙加工技术，大多数制造商使用钠加工技术。由于不同的后处理技术，钠法略有不同。例如，在甲酸的分离中，用于提取不同提取物的提取方法可能导致正丁醛收率不同。减少原材料和能源消耗的关键问题之一是提高缩合反应的效率。消耗正丁醛是影响三甲基丙烷成本的关键因素。国外研究表明，正丁醛高产的关键因素是合理的原料配比，优化的反应时间和温度控制。目前使用的钠生产方法包括原料制备，反应，四效蒸发，甲醇，萃取水，回收稀释溶剂，溶剂蒸馏，制粒包装和制备甲酸钠。

加氢方法由于生产技术的水平，要求较高，生产过程需要加氢装置，高压，适合大规模连续生产。只有德国巴斯夫公司在海外采用加氢技术。

1.3.2 国内生产技术

自 20 世纪 60 年代以来，我国一直在开发和开发三氯甲烷，一些制造小型实验生产装置的工厂因技术和产品不达标而被迫停产。北京化工厂使用的技术钠变窄，隔热海水淡化量达到 100t/a, 在上海南部，大型化学家采用钙收缩和树脂再生的方法，设备达到 100t/a，由于技术后退、尺寸较小和产品质量差异等而停产。此外，国内一些科研机构，如北京化工学院等，也进行了小型或实验性研究，由于工程问题无法解决，这些研究都处于实验阶段。近几年来，自国内某公司利用自有技术建成一套三经甲基丙烷生产装置后，才使我国的三轻甲基丙烷生产有了很大发展，装置的技术水平、产品质量等步入世界先进行列 Error! Reference source not found.。

1.3.3 国外装置工艺特点

康尼扎罗钠法是一种相对简单易行的工艺，不需要高温、高压和特殊催化剂，更适合中小型间歇性工业生产。但是这种方法有很多副产品，产品质量差，后处理工作量大，生产成本低，产品精炼困难。

康尼扎罗钙工艺的特点是使用氢氧化钙作为催化剂,催化性能良好、全面的反应,一个高产和优质的产品,容易控制的对策和副反应少,但钙盐很难处理的,过程是漫长的,高成本和钙盐容易结晶堵塞水管,这使得工业生产困难。

加氢工艺的特点是甲醛,利用率高,从而节省大量甲醛和碱反应,由相对较少的一所中学、一所优质的产品,净化和一个更简单的提炼,由一个不那么重要的设备和更低的生产成本。但是,由于生产技术的现状,需要使用高压设备的加氢装置,加氢设备和催化剂的要求很高,因此更适合大规模的连续生产 Error! Reference source not found.。

1.3.4 国内装置工艺特点

在改进了康尼扎罗钠法的原始生产工艺之后,国产设备的技术特点如下:

(1) 反应产物的甲酸钠易溶于水,易于处理,工艺产量短,产品质量高,能耗低。

(2) 使用最佳的原料比例,控制合适的反应温度和停留时间,并获得最大的正丁醛收率。

(3) 浓缩装置采用逆流四效蒸发技术,可以最大程度地降低浓缩液中的湿度,减少浓缩装置的蒸气消耗,减轻装置的负荷,降低能耗。

(4) 添加萃取剂的方法用于分离甲酸和 TMP 等有机物,减少了萃取过程中副反应的发生。

(5) 采用高效规整填料,以提高塔的分离效果。

(6) 优化甲酸钠生产工艺,增加干燥系统,生产出优质甲酸钠。

(7) 制粒在干燥和密闭的系统中完成,以防止产品吸收水分。

1.4 三羟甲基丙烷的生产工艺发展

我们主要使用正丁醛和甲醛作为原料来生产制作 TMP。合成生产 TMP 有两种合成方法:第一:康尼扎罗反应方法,第二:催化氢化方法。(尽管 TMP 可以由液态丁醇生产,但此工艺生产的 TMP 的产率太低,生产不稳定,并且难以工业生产。)还有两个精炼工艺:脱盐萃取和膜分离工艺。

在我国，TMP 主要用于生产醇酸树脂和树脂涂料、聚氨酯泡沫塑料。最大的用户是天津油漆厂，其次是上海振华油漆厂，沈阳油漆厂，北京油漆厂和武汉油漆厂。随着我国汽车和涂料工业的飞速发展，在甘油的某些应用中，可以用 TMP 代替甘油。对三羟甲基丙烷的需求增长迅速，与目前的国家生产能力相比，差距相对较大。具有很大的市场前景。

在二十世纪九十年代末时期，世界上三羟甲基丙烷的产量已超过100 kt/a。主要制造商为：美国 Celanese 22.7 kt/a, 德国 Bayer 22.7 kt/a, 瑞典 Perstorp 27kt/a，意大利 Pololi 12kt/a，日本 Mitsubishi Gas Chemical Company 12kt/a，日本 Glorious company 10 kt/a，台湾长寿石化公司 3kt/a。对于我国二十世纪九十年代的进口数量如表 1-2 所示 Error! Reference source not found.。

表 1- 2 我国产品进口数量

时间	1992 年	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年	2000 年
						1~3 月	1~6 月
数量(t)	1934	1680	2987	2757	1815	59	6409

2 工艺流程设计

2.1 三羟甲基丙烷合成路线的选择

康尼扎罗法

目前大部分厂商都会使用此类方法用来制备产品，然后根据催化剂的不同可以把反应分为钠法和钙法。

氢氧化钠水蒸馏过程的制造过程通常包括主要原料的制备，并且反应可以大致分为离子树脂交换过程、溶剂萃取水蒸馏过程和氢氧化钠水蒸气蒸馏过程。且在日常生活中用到比较多的是后两种。在生产中，使用氢氧化钠-水蒸馏法作为溶剂的原料的收率通常较高，但是不应严格控制反应。

氢氧化钙（硫酸氧化钙）的制造工艺康尼扎罗法制备工艺以氢氧化钙和硫酸为主要原料。原料容易获得，便宜并且反应得到良好控制。副产物很容易从空气中除去，但副产物却被释放。产率为 60%~70%。另外，难以精制生产 Error! Reference source not found.。

醛加氢还原法

氢化过程主要是基于正丁醛和三乙基甲醛的混合物，反应中心的一般温度一般为 140℃，反应中心的压力一般为 0.98MPa，但价格比较昂贵，主要是两种氧化物铜系钨碳催化剂，使用 γ -氧化铝为载体，温和的操作中心条件是反应中心的一般温度为 130℃，反应中心的压力为 3.0 MPa。生产过程中副产品利用率高，副产品少，无三废，产品质量好，不需要加氢装置，选择使用先进的高压自动化设备，会让生产流程产出的产品品质高。

2.1.1 康尼扎罗法

在康尼查罗方法中，在碱性催化剂的作用下，正丁醛和甲醛水溶液的醛醇缩合反应生成 2,2-二羟甲基丁醛，之后使其与充足的甲醛混合。在碱性条件比较强的条件下，原料便会发生康尼扎罗的交叉反应。为了产生 TMP，甲醛被氧化生成甲酸，甲酸和氢氧化钙被中和生成甲酸钙，反应混合物被脱盐和精制以获得合格的产

品。

康尼查罗法是一种比较

传统的 TMP 生产方法,工艺技术比较成熟,技术指标和工艺操作均较容易掌握。但是,此种方法会产生比较多的副产品,繁重的后处理工作量和冗长的过程。关键技术是脱盐和纯化。目前,世界上许多大的 TMP 生产厂商均将该工艺作为主要生产方法。

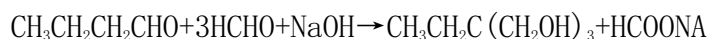
2.1.2 醛加氢还原法

正丁醇与羟基甲醛在三烷基胺(或例如乙酰三乙胺)间的加氢反应催化的相互作用下不再进行缩合反应即可得到一个经过羟醛缩合的有机产物 2,2-二羟乙酰甲基丁醛,然后在其他化学催化剂的配合存在下,对 2,2-二羟乙酰甲基丁醛进行一个水系缩合后再加氢即可生产三个二羟甲基丙烷。

醛的还原氢化是近年来开发的方法。它有效地控制了羟醛缩合反应产物的选择性,抑制了准选择性反应,减少了甲酸盐的分解和生成。甲醛利用率高,加氢工艺高,可以节省大量甲醛和无机碱,副反应产物相对较小,产品质量好,工艺流程短,提纯相对简单,设备少,生产成本低。醛加氢回收过程需要加氢设备并使用高压设备。对加氢装置和催化剂的高要求更适合于连续大规模生产 Error! Reference source not found.。

2.2 三羟甲基丙烷原料

正丁醛和甲醛的缩合反应在碱性条件下进行。浓缩反应溶液以除去盐,然后用离子交换树脂脱色,纯化,最后蒸发,冷却并通过薄膜蒸发器滚压,得到最终产物 Error! Reference source not found.。反应方程式如下:



2.3 催化剂选择

2.3.1 催化剂简介

醇醛缩合催化剂主要包括无机碱和有机碱,常用的无机碱是氢氧化钠和氢氧化钙,有机碱是三乙胺。碳酸钠和碳酸氢钠的混合碱被用作新的催化体系。

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/178111124037007044>