



安徽理工大学
ANHUI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

课程设计说明书

题目：年产 10 万吨丙烯酸丁酯项目

院 系：化学工程学院

专业班级：化学工程与工艺 2017-1

学生姓名：

指导教师：李伏虎 武成利

2021 年 1 月 10 日

安徽理工大学课程设计（论文）任务书

化学工程学院（部）

化学工程 系

| 学号 | | 学生姓名 | | 专业（班级） | 化学工程与工艺 2017-1 |
|---------------|--|------|--------------|--------|----------------|
| 题目 | 年产 10 万吨丙烯酸丁酯项目 | | | | |
| 设计技术参数 | 产品名称：丙烯酸丁酯 设计规模：年产十万吨产 产品质量：98% 工艺路线及背景资料 年工作日：300 天 生产班次：3 班、8 小时/班。工序具体生产班制按操作周期确定。 生产方式：连续式生产 | | | | |
| 设计要求 | 1. 工艺流程设计 （1）编制物料及热量平衡计算书 （2）绘制带控制点工艺流程图（要求体现控制方案） 2. 设备选型及设计 （1）设备选型及设计——编制计算说明书 （2）鼓励工艺单元设备优化设计。典型工艺单元设备可考虑溶解罐、反应器、换热器、溶媒回收、干燥装置等，设计者可对特定工艺单元设备进行优化设计。 （3）编制设备一览表 3. 车间设备布置设计 绘制车间设备平面布置图（必要时绘制剖面图） 4. 设计说明书编制 编写《初步设计说明书》 | | | | |
| 工作量 | 按照规定格式要求书写一份不少于 30 页的初步设计说明书，分组绘制工艺设备一览表、带控制点工艺流程图、工艺设备平面布置图、主设备设计图和物料流程图。 | | | | |
| 工作计划 | 12 月 7 日——布置课程设计的任务和要求，借设计手册。 12 月 7 日-12 月 13 日——产品生产方法和国内外现状与发展趋势，工艺参数讨论，绘制带控制点工艺流程图。 12 月 14-12 月 20 日——物料及热量衡算，编制物料及热量平衡计算书。 12 月 21 日-12 月 27 日——设备选型及计算；完成主要设备设计图及设备布置平立面图。 12 月 28-1 月 3 日——产品工艺的经济技术分析；产品安全环境问题及其解决方案。 1 月 4 日-1 月 10 日——完成设计说明书的编制、图表的绘制，检查设计说明书的内容及图纸，并打印装订成册，提交设计文档。 | | | | |
| 参考资料 | 中国石化集团上海工程有限公司编. 化工工艺设计手册（第四版）. 化学工业出版社, 2009 郑晓梅. 化工制图. 化学工业出版社, 2003 王静康编著. 化工过程设计. 化学工业出版社, 2008 张晓东. 计算机辅助化工厂设计. 化学工业出版社, 2005 | | | | |
| 指导教师签字 | | | 系主任签字 | | |

2020年12月7日

安徽理工大学课程设计（论文）成绩评定表

学生姓名：_____ 学号：_____ 专业班级： 化学工程与工艺 2017-1

课程设计题目： 年产 10 万吨丙烯酸丁酯项目

指导教师评语：

成绩：

指导教师：
年 月 日

目录

| | |
|-------------------------------|----|
| 目录 | 4 |
| 第一章 概述 | 7 |
| 1.1 目标产物丙烯酸丁酯 | 7 |
| 1.1.1 产品的性质、用途、价格及其变化趋势 | 7 |
| 1.2 原料 | 12 |
| 1.2.1 正丁醇 | 12 |
| 1.2.2 丙烯酸 | 14 |
| 1.2.3 硫酸 | 17 |
| 第二章 丙烯酸丁酯工艺 | 19 |
| 2.1 反应原理 | 19 |
| 2.1.1 工艺原理 | 19 |
| 2.2 工艺技术规程 | 21 |
| 2.2.1 丙烯酸丁酯装置 | 21 |
| 2.3 工艺流程 | 22 |
| 2.3.1 反应工艺 | 22 |
| 第三章 计算说明 | 27 |
| 3.1 物料恒算 | 27 |
| 3.2 热量衡算 | 29 |

| | |
|--------------------------------------|----|
| 第四章 设备选型与计算 | 32 |
| 4.1 反应器设计 | 32 |
| 4.1.1 反应釜中物质的平均密度 ρ_m 的计算 | 32 |
| 4.1.2 确定筒体和封头型式 | 32 |
| 4.2 换热器设计 | 33 |
| 第五章 生产车间与厂房布置 | 35 |
| 5.1 车间布置 | 35 |
| 5.1.1 概述 | 35 |
| 5.1.2 车间布置的基本原则和要求 | 35 |
| 5.1.3 车间主要工艺管道配管设计 | 35 |
| 5.2 厂房布置 | 36 |
| 5.2.1 厂房建筑 | 36 |
| 5.2.2 生产操作 | 39 |
| 5.2.3 设备装修 | 39 |
| 5.2.4 安全要求 | 39 |
| 5.2.5 车间辅助用室及生活用室的配置 | 40 |
| 第六章 三废处理 | 41 |
| 6.1 废气处理 | 41 |
| 6.1.1 废气介绍 | 41 |

| | |
|------------------------|----|
| 6.1.2 处理方法介绍及选择..... | 41 |
| 6.1.3 处理工艺..... | 42 |
| 6.2 废水处理..... | 43 |
| 6.2.1 处理方法介绍及选择..... | 43 |
| 6.2.2 处理反应器介绍..... | 45 |
| 6.2.3 处理工艺..... | 47 |
| 第七章 安全规章..... | 49 |
| 7.1 装置安全设计..... | 49 |
| 7.1.1 丙烯酸丁酯危险性..... | 49 |
| 7.1.2 泄漏处理..... | 49 |
| 7.1.3 操作注意事项..... | 49 |
| 7.1.4 储存注意事项..... | 50 |
| 7.2 车间安全设计原则..... | 50 |
| 7.2.1 工艺的安全性..... | 50 |
| 7.2.2 防止运转中的事故..... | 50 |
| 7.2.3 防止扩大受害范围..... | 50 |
| 7.3 丙烯酸丁酯安全规章..... | 50 |
| 7.3.1 丙烯酸丁酯对环境的影响..... | 50 |
| 7.3.2 丙烯酸丁酯的急救措施..... | 51 |

| | |
|---|----|
| 7.4 生产车间安全规章 | 51 |
| 7.4.1 生产技术中的安全技术..... | 51 |
| 7.4.2 设备检修安全规定 | 52 |
| 7.4.3 易燃、易爆及有毒气体含量分析合格..... | 52 |
| 7.4.4 使用起重工具和绳索之前要仔细检查是否牢固可靠，严禁超限使用。 | 53 |
| 7.4.5 设备及零件起吊后，严禁吊挂在空中，严禁在起重物上面或下面站人。 | 53 |
| 7.4.6 待检修的设备与生产系统有联系的管线阀门应关死。堵上盲坂，必要时需拆下一段管线。 | 53 |
| 7.4.7 登高 2 米以上作业时必须系安全带。登高应使用防滑梯或由另一个人扶着，绝对不得使用损坏的梯子，一架梯子只能上一人。 | 53 |
| 7.4.8 在非固定动火区动火检修时必须按规定程序办动火证。 | 53 |
| 7.4.9 操作人员注意事项 | 53 |
| 7.4.10 消防要点..... | 54 |
| 7.4.11 有关信号安全装置的说明..... | 54 |
| 第八章 经济分析..... | 55 |
| 8.1 经济效益分析 | 55 |
| 8.1.1 可变成本、固定成本及总成本 | 55 |
| 8.1.2 年产值、年利润 | 56 |
| 8.1.3 投资利润率..... | 56 |
| 第九章 总结 | 57 |

鸣谢.....59

参考文献.....60

附图.....61

第一章 概述

1.1 目标产物丙烯酸丁酯

建设意义：本设计主要产品为丙烯酸丁酯（ $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ）以其特有的性质，包括易于配制，黏接性，耐水性，耐久性，常被用作有机合成中间体、粘合剂、乳化剂、涂料等。并且，作为有机化工原料，常将其制成聚合物或共聚物，如制成多种丙烯酸类树脂产品（主要是乳液型，溶剂型及水溶型的），并用作涂料、胶粘剂、腈纶纤维改性、塑料改性、纤维及织物加工、纸张处理剂、皮革加工以及丙烯酸类橡胶等许多方面。

建设规模：年产 10 万吨丙烯酸丁酯。

1.1.1 产品的性质、用途、价格及其变化趋势

(1)产品的性质及用途

丙烯酸丁酯（ $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ），又称丙烯酸正丁酯，为无色液体，易燃，相对密度（25℃，4℃）：0.8934；熔点-64.6℃，沸点 145-146℃，相对蒸气密度（空气=1）：4.42；性质稳定；微溶于水，能与乙醇、乙醚混溶；遇热很快聚合，有聚合危害，即随温度升高，贮存时间的延长，自聚倾向加剧。在使用过程中，丙烯酸丁酯往往被合成为聚合物或共聚物。丙烯酸丁酯属于软单体，可以与各种硬单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙酸乙烯等，及官能性单体如（甲基）丙烯酸羟乙酯、缩水甘油酯、（甲基）丙烯酰胺及基衍生物等进行共聚、交联、接枝等，制成多种丙烯酸类树脂产品以用于制造合成树脂、合成纤维、合成橡胶、塑料，有机玻璃、皮革，涂料以及粘合剂等产品，在工业上用途广泛。

(2)产品价格及变化趋势

目前市场丙烯酸丁酯价格为 6500-15000 元/吨，目前主流以小单为主，即主流价格稳定在 6700-7000 元/吨。近期价格变化趋势因其原料丁醇市场重心商谈松动，主流出厂集中至 4900 元/吨，丙烯酸市场处于供需矛盾，小幅下滑，窄幅有所走低的情况、而处于走低渐稳的状态，且其货源供应量增加，产销竞争激烈，生厂商及经销商多稳盘操作，短线内挺价动力不足。故而丙烯酸丁酯的整体价格变化趋势，应为小幅下滑，渐渐稳定的状况。

(3)产品现状及发展趋势

丙烯酸丁酯作为化工原料欧洲、美国等地趋于生产工艺成熟，在中国、东南

亚乃至拉丁美洲有着广泛的需求，随着技术的引进，工艺日渐成熟。丙烯酸丁酯在建筑、纺织、包装和卫生材料领域的广泛应用，也使我国成为丙烯酸丁酯的消费大国。目前国内外有大量公司进行着丙烯酸丁酯的生产。国外公司有主要陶氏化学公司、日本三菱化学公司、日本触媒化学公司以及德国巴斯夫股份公司等。而国内大小生产丙烯酸丁酯的公司数十家，主要包括上海华谊丙烯酸有限公司、台塑丙烯酸酯（宁波）有限公司以及正和集团股份有限公司等。及中外合资的扬子石化—巴斯夫有限责任公司。有调查表明，世界主要生产企业包括巴斯夫、陶氏化学、台塑以及阿科玛等是全球主要约占全球丙烯酸丁酯总产能的 54.7%，其中巴斯夫约占 19.5%，陶氏化学约占 16.3%，阿科玛约占 9.8%，台塑约占 9.1%。到 2012 年，全球丙烯酸丁酯的总产能约为 310 吨/年，产量 250 万吨/年左右。北美、西欧和亚洲是世界丙烯酸丁酯主要生产地区。世界丙烯酸丁酯产能分布如下表：

表 1 世界丙烯酸丁酯产能分布

| 地区 | 产能占比/% |
|-----|--------|
| 北美 | 22.5 |
| 西欧 | 16.7 |
| 亚洲 | 53.6 |
| 非洲 | 3.0 |
| 中东欧 | 2.3 |
| 中南美 | 1.9 |

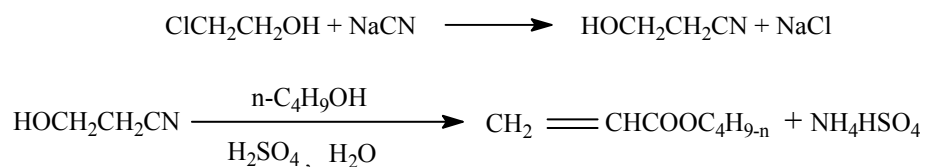
国内产能到 2015 年达到 340 万 t/a 以上，2017 年进一步达到 412 万 t/a 以上。2012 年国内产量为 136 万 t，2017 年产量达 262 万 t 以上，开工率将维持在 60%~70%。未来若干年产能过剩的局面将持续存在。生产企业在产能过剩的前景下，应该成为下游应用研究开发的主体，逐步改进产品性能、提高产品档次。新的应用领域如 SAP 和高效混凝土减水剂等有待于进一步提高国内产品性能，以及加强应用市场攻关研究。

(4)世界范围内生产工艺及分析

世界范围内生产丙烯酸丁酯的工艺以直接酯化法为主，其他方法还包括氰乙醇法、丙烯腈水解法、β—丙内酯法、改良雷珀法、酯交换法。

氰乙醇法

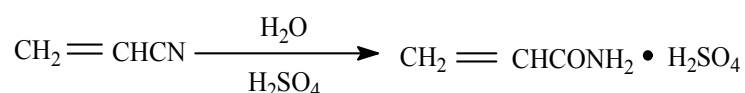
以氯乙醇和氰化钠为原料，反应生成氰乙醇：氰乙醇在硫酸存在下发生水解反应，若水解在正丁醇中进行，则生成丙烯酸正丁酯。反应式如下：



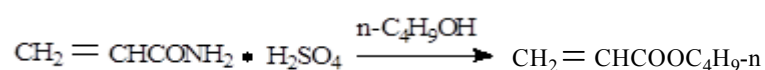
虽然氰乙醇法使用原料成本低廉，但反应步骤较多，用到剧毒物腈化钠，副产物有大量用处不大的硫酸—硫酸铵，污染环境，并使生产成本升高，因此限制了该法的应用和发展。

丙烯腈水解法

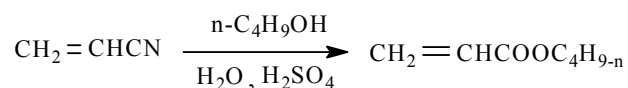
第一步:将丙烯腈与硫酸一起加热到 90°C，使丙烯腈水解生成丙烯酰胺的硫酸盐，其反应式如下：



第二步:由硫酸盐酯化生成丙烯酸正丁酯,其反应式如下:



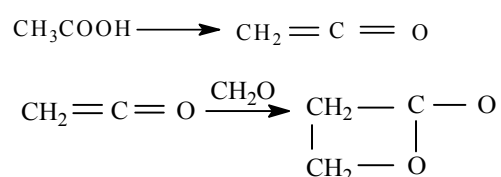
酯化反应在 150°C 进行，由于丙烯酸正丁酯能够自聚，致使收率降低。如果添加足够量的阻聚剂，收率可达到 90%。近年来的专利报道，以丙烯腈为原料，采用一步法生产，酯的收率可达到 95%。其反应式如下：



此法实际上是早期氰乙醇法的发展。由于以硫酸为催化剂，腐蚀严重，且水解后生成的副产物硫酸氢铵处理困难，原料丙烯腈的价格较贵，因而成本较高。

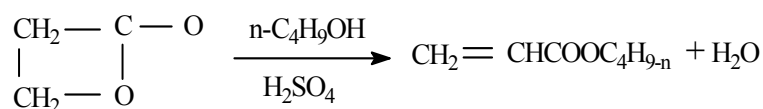
β—丙内酯法

以乙酸为原料，磷酸三乙酯为催化剂，在 625~730°C 下裂解生成乙烯酮,然后与无水甲醛在 AlCl_3 或 BP，催化剂存在下，在 25°C 进行气相反应，生成 β—丙内酯，其反应式如下：



由 β—

丙内酯法（不经提纯），直接与正丁醇及硫酸反应而得到丙烯酸正丁酯，反应式如下：

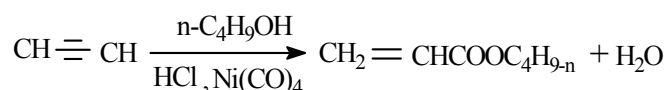


β -丙内酯法产品纯度高、收率也较高,副产物和未反应的物料循环使用,能进行连续生产;此法条件比较苛刻,需高温、无水原料等,同时需要建立裂解装置,投资大,生产成本较高。

改良雷珀法

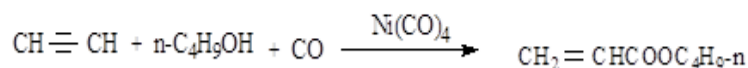
雷珀在研究工作中发现了两种方法能使乙炔、一氧化碳与水或醇反应合成丙烯酸或丙烯酸酯,即“化学计量法”和“催化法”,后来经过发展成为罗姆·哈氏公司在生产中采用的改良的雷珀法。

(1)化学计量法此方法是使乙炔、羰基镍(提供一氧化碳)与正丁醇在比较温和的条件下(40°C、0.1MPa)反应,生成丙烯酸正丁酯其反应式如下:



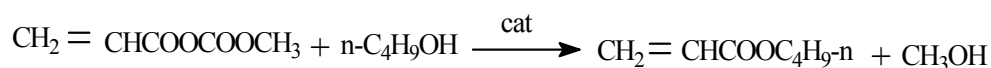
该法在反应中有游离氢气释放出,与丙烯酸进一步反应使副产物高达20%,分离比较困难,反应中所需的一氧化碳全部由羰基镍提供,生成100份丙烯基需要61份羰基镍,用量大,毒性高,制造麻烦,故此法的发展受到了限制。

(2)催化法:乙炔、一氧化碳、正丁醇在羰基镍催化剂存在下,于150°C、1.5~3MPa进行反应制得丙烯酸正丁酯,其反应式如下:



酯交换法

以丙烯酸甲酯与正丁醇为主要原料,采用对甲苯磺酸为催化剂,通过酯交换反应合成丙烯酸正丁酯,其反应式如下:



工艺过程简述:将丙烯酸甲酯与正丁醇按 2:1

(摩尔比)加入到反应器中,再加催化剂对甲苯磺酸和阻聚剂对苯二酚,用量分别为正丁醇重量的 1/30 和丙烯酸甲酯重量的 1/40。反应器上装分馏柱(为防止聚合物阻塞,柱中不装填料),将混合物加热至沸腾,开始反应。在甲醇和丙烯酸甲酯的共沸温度(62-63℃)下,尽可能将副产物甲醇与丙烯酸甲酯一起蒸出。随着酯交换过程的进行(6-10 小时后),甲醇几乎除尽,此时蒸出的是过量的丙烯酸甲酯,最后蒸馏取出产品丙烯酸正丁酯。在甲醇与丙烯酸甲酯的共沸混合物中,约含有 45%的丙烯酸甲酯,在其中投入大量的水或盐水,洗去甲醇,将丙烯酸甲酯经蒸馏脱水回收,本工艺过程产品收率为 78-94%。此法由于工艺路线较复杂,反应时间较长,而且后处理工序较多,现在主要用于高级酯的生产。

直接酯化法

直接酯化法是目前最常使用,且最主要的合成丙烯酸丁酯的方法。目前主要采用丙烯酸和正丁醇为主要原料,无机强酸作为催化剂,通过催化酯化合成丙烯酸正丁等。对直接酯化法的催化剂研究也是目前对该法的一个主要研究方向。本法有间歇式和连续式两种工艺流程。

间歇式生产工艺过程简述:将丙烯酸与正丁醇按 1:1.3(摩尔比)投入反应器中,再加入阻聚剂和作为催化剂的浓硫酸。反应时,温度控制在 80℃左右。由于反应生成的水与酯共沸,可快速进入水分离塔中,分离成两个液相,有机相返回反应器,水相作为中和器的碱稀释水。反应终止后,将反应物送到中和器,冷却后用氢氧化钠水溶液中和。中和液在分离槽中分成两个液相,上层液相送至脱碱塔塔底,用塔顶进来的工艺水洗涤,脱过碱的酯液经过蒸馏除去轻组分后,再通过精制得到高纯度的丙烯酸正丁酯。

连续式生产工艺过程简述:丙烯酸正丁酯的酯化反应是在有机共沸剂及浓硫酸催化剂存在下进行的。生成的水通过共沸蒸馏塔分离。反应条件为:常压下,温度为 358-368K,在反应器中平均停留时间为 3~5 小时,醇和酸的摩尔比为 1.0-1.1。丙烯酸直接酯化法具有产品收率高,过程简单,反应时间较短等特点。因此,目前工业生产过程中,大多数都采用此法来生产丙烯酸丁酯。

1.2 原料

1.2.1 正丁醇

(1)正丁醇的理化性质

在我们所在的丙烯酸丁酯车间，正丁醇作为一种酯化反应的原料，与来自冰晶车间的丙烯酸残液进行酯化反应。正丁醇主要用于制取酯类、塑料增塑剂、医药、喷漆、以及用作溶剂。正丁醇的性质如下表：

| 性质 | 结论 |
|------|-------------------|
| 颜色状态 | 无色液体 |
| 气味 | 有酒味 |
| 相对密度 | 0.8109 |
| 沸点 | 117.7℃ |
| 熔点 | -90.2℃ |
| 折射率 | 1.3993 |
| 闪点 | 35—35.5℃ |
| 自燃点 | 365℃ |
| 溶解性 | 与乙醇或乙醚及其他多种有机溶剂混溶 |

(2)正丁醇对环境的危害

①对健康的危害

侵入途径：吸入、食入、经皮肤吸收。

健康危害：本品具有刺激和麻醉作用。主要症状为眼、鼻、喉部刺激，在角膜浅层形成半透明的空泡，头痛、头晕和嗜睡，手部可以接触性皮炎。

②毒理学资料及环境行为

毒性：属于低毒类

急性毒性：LD₅₀=4360mg/kg（大鼠口服）；3400mg/kg（兔经皮）；LC₅₀=24240mg/m³,4小时（大鼠吸入）。亚急性毒性：大鼠、小鼠吸入0.8mg/m³,24小时/周，4个月，肝皮肤功能异常；人吸入303mg/m³×10年，粘膜刺激，嗅觉减退；人吸入606mg/m³×10年，红细胞数减少，偶见眼刺激症状。

(3)正丁醇的急救和应急措施

①急救措施 皮肤接触：脱去污染的衣着，用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤。眼睛接触：立即提起眼睑，用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗至少15分钟。就医。吸入：迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难，给输氧。如呼吸停止，立即进行人工呼吸。就医。食入：饮足量温水，催吐。就医。

②消防措施 危险特性：易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。与氧化剂接触猛烈反应。在火场中，受热的容器有爆炸危险。有害燃烧产物：一氧化碳、二氧化碳。灭火方法：用水喷射逸出液体，使其稀释成不燃性混合物，并用雾状水保护消防人员。灭火剂：抗溶性泡沫、干粉、二氧化碳、雾状水、1211灭火剂、砂土。

③泄露应急处理 应急处理：迅速撤离泄漏污染区人员至安全区，并进行隔离，严格限制出入。切断火源。建议应急处理人员戴自给正压式呼吸器，穿防静电工作服。尽可能切断泄漏源。防止流入下水道、排洪沟等限制性空间。小量泄漏：用活性炭或其它惰性材料吸收。也可以用大量水冲洗，洗水稀释后放入废水系统。大量泄漏：构筑围堤或挖坑收容。用泡沫覆盖，降低蒸气灾害。用防爆泵转移至槽车或专用收集器内，回收或运至废物处理场所处置。

(4)操作处置与储存

①操作注意事项

密闭操作，全面通风。操作人员必须经过专门培训，严格遵守操作规程。建议操作人员佩戴自吸过滤式防毒面具（半面罩），戴安全防护眼镜，穿防静电工作服。远离火种、热源，工作场所严禁吸烟。使用防爆型的通风系统和设备。防止蒸气泄漏到工作场所空气中。避免与氧化剂、酸类接触。充装要控制流速，防止静电积聚。搬运时要轻装轻卸，防止包装及容器损坏。配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。倒空的容器可能残留有害物。

②储存注意事项 储存于阴凉、通风的库房。远离火种、热源。库温不宜超过30℃。保持容器密封。应与氧化剂、酸类等分开存放，切忌混储。采用防爆型照明、通风设施。禁止使用易产生火花的机械设备和工具。储区应备有泄漏应急处理设备和合适的收容材料。

(5)接触控制以及人体防护

①工程控制：生产过程密闭，全面通风。提供安全淋浴和洗眼设备。

②呼吸系统防护：一般不需要特殊防护，高浓度接触时可佩戴自吸过滤式防毒面具（半面罩）。

③眼睛防护：戴安全防护眼镜。

④身体防护：穿防静电工作服。

⑤手防护：戴一般作业防护手套。

(6)运输信息

①包装方法 小开口钢桶；薄钢板桶或镀锡薄钢板桶（罐）外花格箱；安瓿瓶外普通木箱；螺纹口玻璃瓶、铁盖压口玻璃瓶、塑料瓶或金属桶（罐）外普通木箱；螺纹口玻璃瓶、塑料瓶或镀锡薄钢板桶（罐）外满底板花格箱、纤维板箱或胶合板箱。

②运输注意事项：运输时运输车辆应配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。夏季最好早晚运输。运输时所用的槽（罐）车应有接地链，槽内可设孔隔板以减少震荡产生静电。严禁与氧化剂、酸类、食用化学品等混装混运。运输途中应防曝晒、雨淋，防高温。中途停留时应远离火种、热源、高温区。装运该物品的车辆排气管必须配备阻火装置，禁止使用易产生火花的机械设备和工具装卸。运输时要按规定路线行驶，勿在居民区和人口稠密区停留。铁路运输时要禁止流放。严禁用木船、水泥船散装运输。

(7)正丁醇用途

主要用于制造邻苯二甲酸、脂肪族二元酸及磷酸的正丁酯类增塑剂，它们广泛用于各种塑料和橡胶制品中，也是有机合成中制丁醛、丁酸、丁胺和乳酸丁酯等的原料。还是油脂、药物（如抗生素、激素和维生素）和香料的萃取剂，醇酸树脂涂料的添加剂等，又可用作有机染料和印刷油墨的溶剂，脱蜡剂。

1.2.2 丙烯酸

丙烯酸，又称亚克力酸，是化学式为 $C_3H_4O_2$ 的有机化合物，是最简单的不饱和酸。丙烯酸可发生羧酸的特征的反应，与醇反应也可得到相应的酯类。最常见的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸辛酯。丙烯酸及其酯类自身或与其他单体混合后，会发生聚合反应生成均聚物或共聚物。通常可与丙烯酸共聚的单体包括酰胺类、丙烯腈、含乙烯基类、苯乙烯和丁二烯等。这类聚合物可用于生产各种塑料、涂层、粘合剂、弹性体、地板抛光剂及涂料。

(1) 丙烯酸理化性质 丙烯酸的物理性质如下表

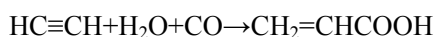
表 1.2 丙烯酸的物理性质

| 性质 | 结论 |
|---------------|----------------|
| 沸点 | 141°C |
| 闪点 | 50°C |
| 分子量 | 72.06 |
| 燃烧热 (kJ/mol) | 1366.9 |
| 相对密度 (水=1) | 1.05 |
| 相对蒸气密度 (空气=1) | 2.45 |
| 饱和蒸汽压 (kPa) | 1.33(39.9°C) |
| 溶解性 | 与水混溶, 可溶于乙醇、乙醚 |
| 外观与性状 | 无色液体, 有刺激性气味 |
| 爆炸极限 | 2.4%~8.0% |

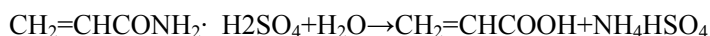
丙烯酸易燃, 其蒸气与空气可形成爆炸性混合物, 遇明火、高热可引起燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。若遇高热, 可发生聚合反应, 放出大量的热引起容器破裂和爆炸事故。遇热、光、水分、过氧化物及铁质易自聚而引起爆炸。

(2) 丙烯酸的制备 目前氰乙醇水解法已被淘汰, 其余三种方法均有采用, 其中丙烯氧化法占主要地位。泰兴市裕廊化工氧化工段生产的丙烯酸就是采用的丙烯氧化法。

① 乙炔羰化法 乙炔、一氧化碳、水和溶剂四氢呋喃, 以卤化镍为催化剂, 在 160~200°C, 4.0~5.5Mpa 下, 通过羰化得到丙烯酸:



② 丙烯腈水解法 丙烯腈在硫酸存在下, 进行二次水解再经减压蒸馏可得到丙烯酸: $\text{CH}_2=\text{CHCN}+\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4\rightarrow\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$



近年, 由于丙烯氨化氧化制丙烯腈工艺迅速发展, 为丙烯酸生产提供了廉价的丙烯腈。

③ 丙烯氧化法 分两步进行: 第一步用钼-铋系或铈系催化剂, 使丙烯氧化为丙烯醛; 第二步用钼-钒-钨系催化剂使丙烯醛氧化为丙烯酸: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3+\text{O}_2\rightarrow\text{CH}_2=\text{CHCHO}+\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{CHCHO}+\text{O}_2\rightarrow\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 丙烯、蒸汽和预热空气混合进入第一反应器, 反应温度 320~340°C, 压力 270kPa, 反应气不经分离直接送入第二反应器, 反应温度 280~360°C, 压力 200kPa。两个反应器均用熔盐作载热体。从第二反应器出来的气体经水吸收后得 30%~40% 丙烯酸水溶液, 经精制得纯丙烯酸, 总收率可达 87%, 吸收塔尾气部分放空, 部分循环使用。

(3) 丙烯酸的健康危害

①危害 本品对皮肤、眼睛和呼吸道有强烈刺激作用。对呼吸道有刺激性，高浓度吸入引起肺水肿。有麻醉作用。眼直接接触可致灼伤。对皮肤有明显的刺激和致敏作用。口服强烈刺激口腔及消化道，可出现头晕、呼吸困难、精神过敏。

②接触危害 皮肤处理：脱去污染的衣服，立即用流动清水彻底冲洗。眼睛接触：立即提起眼睑，用流动清水或生理盐水冲洗至少 15 分钟。就医。吸入：脱离现场至新鲜处。呼吸困难时进行输氧，呼吸停止时，立即进行人工呼吸。就医。食入：误食者给饮大量温水，催吐。就医。

(4)丙烯酸的危险特性

①燃爆危害：易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。若遇高热，可发生聚合反应，放出大量热量而引起容器破裂和爆炸事故。遇热、光、水分、过氧化物及铁质易自聚而引起爆炸。

②储运注意：通常商品加有阻聚剂。储存于阴凉、通风仓间内。远离火种、热源。仓温不宜超过 30°C。防止阳光直射。包装要求密封，不可与空气接触。不宜大量或久存，应与氧化剂分开存放。储存间内的照明、通风等设施应采用防爆型，开关设在仓外。配备相应品种和数量的消防器材。禁止使用易产生火花的机械设备和工具。定期检查是否有泄漏现象。灌装时应注意流速（不超过 3m/s），且有接地装置，防止静电积聚。搬运时要轻装轻卸，防止包装及容器损坏。

③泄露处置：疏散泄漏污染区人员至安全区，禁止无关人员进入污染区，切断火源。建议应急处理人员戴自给式呼吸器，穿一般消防防护服。在确保安全情况下堵漏。喷水雾会减少蒸发，但不能降低泄漏物在受限制空间内的易燃性。用活性炭或其它惰性材料吸收，收集运至废物处理场所处置。也可以用大量水冲洗，经稀释的洗水放入废水系统。如大量泄漏，利用围堤收容，然后收集、转移、回收或无害处理后废弃。

(5)丙烯酸的防护措施

①手防护：戴防护手套。

②防护服：穿相应的防护服。

③眼睛防护：戴化学安全防护眼镜。

④呼吸系统保护：空气中浓度超标时，应该佩带防毒口罩。必要时佩带自给式呼吸器。高于 NIOSH REL 浓度或尚未建立 REL

，任何可检测浓度下：自携式正压全面罩呼吸器、供气式正压全面罩呼吸器辅之以辅助自携式正压呼吸器。逃生：装有机蒸气滤毒盒的空气净化式全面罩呼吸器（防毒面具）、自携式逃生呼吸器。

(6) 丙烯酸的应用

丙烯酸及其系列产品，主要是其酯类，近年得到迅速发展。如乙烯、丙烯、氯乙烯、丙烯腈等，发展成为重要的高分子化学工业的原料。丙烯酸及其酯类作为高分子化合物的单体，世界总产量已超过百万吨，而其制成的聚合物和共聚物的产量将近五百万吨。这些树脂的应用遍及涂料、塑料、纺织、皮革、造纸、建材，以及包装材料等众多部门。丙烯酸及其酯类可供有机合成和高分子合成，而绝大多数用于后者，并且更多地与其他单体，如乙酸乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等进行共聚，制得各种性能的合成树脂、功能高分子材料和各种助剂等。主要应用领域包括：①胶黏剂：用丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯等共聚乳胶，可作静电植绒、植毛的胶粘剂，其坚牢性和手感好。②水稠化剂：用丙烯酸和丙烯酸乙酯共聚物制成高分子量的粉末。可作稠化剂，用于油田，每吨产品可增产 500t 原油，对老井采油效果较好。③铜版纸涂饰剂：用丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、苯乙烯等四元共聚乳胶作铜版纸涂料，保色不泛黄，印刷性能好，不粘辊，比丁苯胶乳好可节省干酷素。④聚丙烯酸盐类：利用丙烯酸可生产各种聚丙烯酸盐类产品（如铵盐、钠盐、钾盐、铝盐、镍盐等）。用作凝集剂、水质处理剂、分散剂、增稠剂、食品保鲜剂耐酸碱干燥剂，软化剂等各种高分子助剂。

1.2.3 硫酸

硫酸作为丙烯酸和正丁醇反应的催化剂，在丙烯酸丁酯车间连续化生产过程中，硫酸也是不断地加入，发挥其催化作用，使酯化反应的速率进一步提高。

(1) 硫酸的物理性质 纯硫酸是一种无色无味油状液体。硫酸是一种高沸点难挥发的酸，易溶于水，能以任意比与水互溶。浓硫酸溶解时放出大量的热，因此浓硫酸溶解时应该遵守注酸入水的原则。常用的浓硫酸中硫酸的质量分数为 98.3%。

(2) 硫酸的化学性质

①脱水性：就硫酸而言，脱水性是浓硫酸的性质，而非稀硫酸的性质，即浓硫酸有脱水性且脱水性很强。

②强氧化性：常温下，浓硫酸能使铁、铝等金属钝化。加热时，浓硫酸可以与除金、铂之外的所有金属反应，生成高价金属硫酸盐，本身一般被还原成

SO₂。

③

难挥发性：利用难挥发性酸制取易挥发性酸的原理，如制取氯化氢、硝酸等。

④酸性：制化肥，如氮肥、磷肥等。⑤稳定性：浓硫酸与亚硫酸盐反应。

(3)硫酸的急救措施

①皮肤接触：大量硫酸与皮肤接触需要先用干布吸去，不能用力按、擦，否则会擦掉皮肤；少量硫酸接触无需用干布。然后用大量冷水冲洗，再用3%~5%碳酸氢钠溶液冲洗。用大量冷水冲洗剩余液体，最后再用NaHCO₃溶液涂于患处，最后用0.01%的苏打水(或稀氨水)浸泡。就医。

②眼睛接触：立即提起眼睑，用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗至少15分钟。就医。

③吸入：迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难，给输氧。如呼吸停止，立即进行人工呼吸。就医。

④食入：用水漱口，给饮牛奶或蛋清。就医。

(4)硫酸的消防措施

①危险特性：遇水大量放热，可发生沸溅。与易燃物（如苯）和可燃物（如糖、纤维素等）接触会发生剧烈反应，甚至引起燃烧。遇电石、高氯酸盐、雷酸盐、硝酸盐、苦味酸盐、金属粉末等猛烈反应，发生爆炸或燃烧。有强烈的腐蚀性和吸水性。有害燃烧产物：二氧化硫。

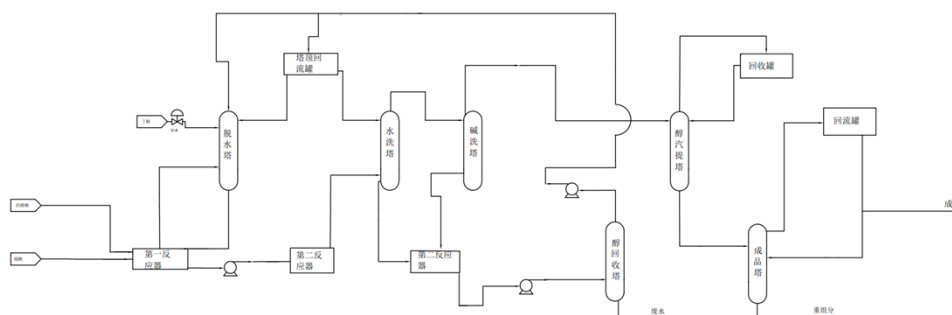
②灭火方法：消防人员必须穿全身耐酸碱消防服。灭火剂：干粉、二氧化碳、砂土。避免水流冲击物品，以免遇水会放出大量热量发生喷溅而灼伤皮肤。

第二章 丙烯酸丁酯工艺

2.1 反应原理

2.1.1 工艺原理

下图 1 为泰兴市裕廊化工有限公司丙烯酸丁酯车间的工艺简图，主要包括：反应系统、回收系统、精制系统。



物料流程图

(1) 反应系统

①主反应 丙烯酸和丁醇在甲苯磺酸的作用下反应生成丙烯酸丁酯和水，反应按下列机理进行： 丙烯酸+丁醇=过渡化合物（断开丙烯酸的羧基键，分别连上羟基和-O-C₄H₉） 过渡化合物→丙烯酸丁酯+水(从化合物的两个羟基中脱除一个水) 丙烯酸和丁醇在硫酸的作用下反应生成丙烯酸丁酯和水。 丙烯酸和丁醇的酯化反应是典型的可逆反应，而且丙烯酸和生成物丙烯酸丁酯的沸点很接近，用精馏的方法难以将丙烯酸分离出来，未反应的丙烯酸不能循环使用。为了降低丙烯酸的消耗，必须使丙烯酸完全转化成丙烯酸丁酯。这样就要在反应过程中不断破坏其反应平衡，促使反应向正方向进行，实现一个假的不可逆的一级反应，为此本工艺采取了以下措施：

a. 使反应生成的水与丁醇、丙烯酸丁酯共沸迅速从反应器中除去，以降低生成物的浓度。共沸物经脱水塔分离后，醇和酯返回反应器作原料。

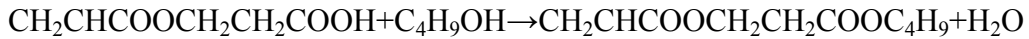
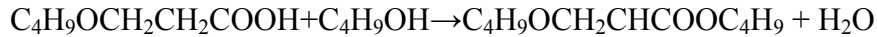
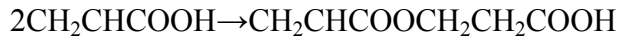
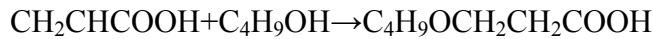
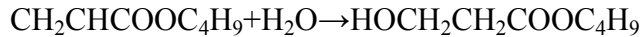
b. 采用醇比酸过量的摩尔比（1.1~1.2 倍），增加反应物的浓度，并为脱水提供共沸剂。

c. 用硫酸作催化剂以加快反应速度，缩短反应的停留时间。

由于丙烯酸、丙烯酸丁酯在高温下易发生聚合，为降低操作温度，保证反应生成水的脱除，反应系统采用负压操作。

② 副反应

丙烯酸和丙烯酸丁酯都容易聚合，在酯化反应中丙烯酸、丁醇、丙烯酸丁酯三种物质能生成共聚物或均聚物。各种副产物的量与酯化反应温度、催化剂的量有很大关系。其主要副反应方程式如下：（4个加成反应、2个酯化反应）



(2)回收系统

反应液首先经过萃取塔萃取丙烯酸和硫酸后，再经过碱洗塔将反应液中未反应的丙烯酸和残存的硫酸用碱中和掉，碱洗塔的水相和从装置其他部位排出，最后经醇回收塔回收醇和酯。

(3)精制系统 中和后的反应液（即粗丙烯酸丁酯）在经过醇汽提塔和精馏塔后，得到高纯度的丙烯酸丁酯产品。

(4)阻聚原理 丙烯酸及脂类是一种带双键的不饱和化合物,化学性质十分活泼。拥有乙烯基极易自聚或与其他单体共聚。因此防止丙烯酸及其脂类的自聚是关系到生产成败的一个重要因素。 丙烯酸及其脂类的聚合反应可分成两种形式：一种是在引发剂的存在下，发生乙烯基聚合反应，分子结构呈直线型，该聚合物易溶于聚合物单体中，是物料变粘稠。另一种是伴随乙烯基聚合反应而发生的一种自聚反应，通常称为端状聚合反应。 为了防止丙烯酸及其脂类发生聚合反应，由于温度是引发丙烯酸及其脂类聚合反应的最常见因素，温度越高，越容易发生聚合反应，聚合物产量越大。因此，在丙烯酸及其脂类的生产操作中平稳的控制较低的温度下操作是最重要的因素。此外，在生产过程中配合使用阻聚剂也是一种比较常用的方法，阻聚剂的作用原理可解释为：易引发聚合反应的游离基与阻聚剂发生作用，游离基被转移到阻聚剂上，从而丙烯酸或丙烯酸脂的活性大大减低，以达到阻聚作用。

2.2 工艺技术规程

2.2.1 丙烯酸丁酯装置

由卖方提供界区内主要生产装置的基础工程设计，由无锡市恒禾工程质询设计有限公司负责界区内的详细工程及全部配套工程设计，上海华谊集团建设有限公司承建，设计丙烯酸丁酯年生产能力 10 万吨。

(1) 丙烯酸丁酯装置概况

丙烯酸丁酯装置以丙烯、丁醇为原料，丙烯经空气氧化成丙烯酸，经过急冷、吸收、精制后得到高纯度 ($\geq 99.5\%$)。以满足下游精细化工生产的原料需求和供应。

(2) 丙烯酸丁酯装置特点

①采用硫酸做催化剂，在丁醇过量的条件下进行酯化反应，采用连续精馏式反应器，经萃取、碱洗、回收、精馏后得到高纯度的产品。

②使反应生成的水与丁醇、丙烯酸丁酯共沸迅速从反应器中除去，以降低生成物的浓度。共沸物经脱水塔分离后，醇和酯返回反应器作原料。

③由于丙烯酸、丙烯酸丁酯在高温下易发生聚合，为降低操作温度，保证反应生成水的脱除，反应系统采用负压操作。

④丙烯酸及丙烯酸丁酯都是极易聚合的化合物，这种特性对生产是极为不利的因素，为了避免聚合的发生，保证装置的正常运行，本工艺采取了以下措施。

a. 负压操作：为了降低操作温度，防止温度高引起聚合。本装置反应系统，精制系统及醇回收塔采用负压操作。

b. 伴热、保温及喷淋：物料汽化后不含有阻聚剂，为防止物料在反应器、塔的设备表面发生相变，对反应器、塔及他们的气相出料管线进行热水、蒸汽作伴热保温，以防止相变后引起聚合。并对气、液停留的死区加喷淋。

c. 严格禁止设备、管线内的液体长期处于停留状态。尤其对于温度高于 40 摄氏度的物料。所以在各产品储罐、中间罐都设有自身循环系统。且各罐都设有冷却盘管，以保证各储罐温度在 40 摄氏度以下。

d. 加阻聚剂和阻聚空气。为了防止在生产过程中聚合的加深，使形成的聚合中心失活，在可能形成聚合物的部位都加了阻聚剂，主要加在塔顶回流和反应器内，并向反应器各再沸器加阻聚空气，保证这些场所及塔、反应器内的含氧量，以延缓聚合的进一步进行。

e. 设备结构和管道设计。

为缩短物料的停留时间，在确保工艺要求的情况下，尽可能使物料在设备内的停留时间最短，所以塔板使用大孔径无堰筛板，管道设计尽可能做到最短。设备和管线都选用不锈钢。变价金属离子是聚合的引发剂，为了避免金属离子

的产生，本装置主要工艺设备、管线均选用不锈钢。

2.3 工艺流程

2.3.1 反应工艺

泰兴市裕廊化工有限公司丁酯车间，年产 10 万吨级丙烯酸丁酯在厂区的北面，整套装置主要有两个反应釜（R-411、R-412）、脱水塔（C-410）、萃取塔（C-421）、洗涤塔（C-422）、醇回收塔（C-430）、醇汽提塔（C-440）和精制塔（C-450）组成。

(1) 反应系统

反应系统有两台串联反应器和一台脱水塔组成，AA 和 BuOH 首先在两台串联的反应器内进行酯化反应，用 H₂SO₄ 作催化剂，反应生成的水与 BuOH、AEB 共沸迅速从反应器中除去，以使反应平衡向正方向进行。反应终了的 AA 转化率达 98~98.5%。

来自 AA 原料罐（V-5201）的 AA，经 AA 加料泵（P-5201A/B）输送由 FV-4002 调节控制流量 9482kg/h 进入一段反应器再沸器（E-411），另外为了使 BuOH、H₂SO₄、AA 充分均匀地混合，控制 AA 的升温速度，由 R-411 第一循环泵（P-410）从第一反应器予混区（R-411A）中抽出部分混合液与进料一起进入 E-411，用 LLP 蒸汽加热到 98.0℃，由 TI-4002 显示温度后进第一反应器予混区（R-411A）。加热蒸汽由 TIC-4003 和 FV-4003 串级调节控制蒸汽流量，保持 R-411A 温度为 92~100℃。

来自丁醇原料罐（T-940）的 BuOH 由 BuOH 加料泵（P-472A/B）输送分四路：

- ①去（P-410）做丁醇机械密封。
- ②阻聚剂槽（D-406）配制阻聚剂（间歇使用）。
- ③去（D-441）开车前醇蒸馏使用。

④由 FV-4010 调节控制 9670kg/h 的流量和脱醇塔顶出料泵（P-441A/B）送来的脱醇塔（C-440）塔顶液一起会合从第五块塔板进入脱水塔（C-410）。C-410 塔顶冷凝液在 C-410 塔顶受槽（D-411）内分层，上层液（H₂O：8.10%、BuOH：50.8%、AEB：40.51%）由 C-410 塔顶回流泵（P-411A/B）输送，经 LIC-4006 和 FV-4016 串级调节控制流量 32953kg/h 与（P-406）送来的阻聚剂（丁醇+HQ）一起作 C-410 塔顶回流，控制塔顶温度为 64℃。

阻聚剂泵（P-406）送来的 400kg/h 阻聚剂会同新鲜 BuOH 一起从 C-410 底

部排出，进入 R-411A。R-411A 的反应生成液逐一流过反应区 R-411B、R-412A、R-412B，在搅拌的条件下进行连续酯化反应。各反应区都设有蒸汽盘管用 LLS 进行加热，加热的蒸汽量分别由 TIC-4004 和 FV-4006、TIC-4012 和 FV-4012、TIC-4013 和 FV-4013 串级调节，控制各反应区的温度。酯化反应生成的水与 BuOH、AEB 共沸从各反应区蒸出升入 C-410 底部，与塔顶来的物料进行热和质交换后，从 C-410 顶部蒸出，进入 C-410 塔顶冷凝器（E-412）用 CWS（循环水）冷凝，冷凝液进入 C-410 塔顶受槽（D-411），未凝气体进入放空冷凝器（E-413）用 LWS（低温水）冷凝，冷凝液回收到 D-411，不凝气体由 C-410 塔顶真空泵（P-415A/B）抽送至尾气废物处理单元。

反应系统为负压操作，系统真空由 P-415A/B 形成，PIC-4002 控制 R-411A/BC-410 塔压力由 PIC-4010 调节控制压力(53.33kPa)（300mmHgA），（160mmHgA），R-412A/B 与 C-410 第三块塔板压力相同为（240mmHgA(31.238.1kPa)(53.33)。

D-411 下层液 95.38%、BuOH：4.57%）（H₂O：由 C-410 塔顶水泵（P-412A/B）输送分两路：

①FV-4021 调节控制 2113kg/h 流量，进入 C-421 塔顶作萃取剂。

②由 LIC-4007 串级调节 FV-4017 控制 D-411 液位，以 2552kg/h 流量进入水缓冲罐（D-425）。

AA 和 BuOH 经各反应器反应后，最终在 R-412B 中 AA 转化率达到 98%~98.5%，酯化反应到此结束。

R-412B 的反应生成液由 P-413A/B（C-421 加料泵）输送进入螺旋板换热器（E-414）与（P-426）来的冷料进行热交换，由 LIC-4004 和 FV-4020 串级调节，控制 21127kg/h 的流量进入 E-415（C-421 进料冷却器）冷却器用 CTS 冷却到 35°C 进入 C-421。A-412、A-413 底部形成死区而发生聚为防止 E-411 聚合堵塞及搅拌器 A-411、合，把由 FG-4001、FG-4003、FG-4011A 和 FG-4011B 控制的仪表空气分别加入到 E-411、R-411B、R-412A/B 起分散阻聚作用。

(2)回收系统

回收系统由萃取塔（C-421）、洗涤塔（C-422）、醇回收塔（C-430）组成。在此系统中，反应生成液中的 H₂SO₄ 首先用水萃取回收。然后用碱将残余的 H₂SO₄ 和未反应的 AA 中和掉。在装置各部位排出的废水都收集在 D-425 内，并与 C-422 塔底液一起在 C-430 回收醇和酯。

R-412B 内的反应生成液，由 P-413A/B 打入 E-414 用 P-426 来料冷却到 55°C，由 LIC-4004 和 FV-4020 串级调节控制流量，经 E-415 用 CWS 冷却到 35°C 进入 C-421 塔底。作为萃取剂的副产水（D-411 下层液）由 P-412A/B 输送，经

FV-4021 调节控制 2113kg/h 流量从顶部进入 C-421，经逆流接触 H₂SO₄ 进入水相（H₂O：91.18%、H₂SO₄：6.46%）在塔底排出分两路：（1）由 FV-4022 调节，控制 C-421 界面 LT-4009 进入 E-434 预热后作 C-430 原料。（2）一路去 P-421A 泵入口。

萃余液（H₂O：2.01%、BuOH：8.95%、AEB：83.28%、β-BPB：3.84%）从萃取塔顶排出进入 C-422 底部。

C-422 分为水洗、中和上下两段，C-421 萃余液进入 C-422 底部。来自碱贮罐（T-427A/B）的 25%NaOH 水溶液，经碱加料泵（P-407A/B）输送，由 FV-4026 调节控制 400kg/h 流量，用 P-421A/B（NaOH 循环泵）送来的由 FV-4027 调节控制 2285kg/h 流量的 C-422 塔底液稀释后，从中部进入碱洗塔。经逆流接触进料中的 H₂SO₄、AA 被 NaOH 中和，然后中和液进入 C-422 水洗段进行水洗。作为洗涤水的 DW（工业水）由 FC-4025 调节控制 800kg/h 流量从顶部进入 C-422，经逆流接触，中和产生的盐等其它溶于水的杂质进入水相从底部分排出：

① C-422 界面 LIC-4011 由 FV-4028 串级调节控制 1142kg/h 流量进入 C-43 塔。

② 由 FV-4027 调节控制 2285kg/h 流量与 NaOH 水溶液一起返回 C-422 中部。C-422 塔顶液（H₂O：1.22%、BuOH：9.07%、AEB：84.77%、β-BPB：3.91%）从塔顶排出进入 C-440 给料罐（D-426）分层，上层液由 C-440 加料泵（P-426A/B）经 C-440 进料螺旋板换热器（E-414）进入醇汽提塔（C-440）。下层液由 P-427 输送控制下层界面 LIC-4014，将下层液经 E-434 排入 C-430。

从系统各部位排出的废水收集在 D-425 中，为回收其中的醇和酯，由 P-424A/B 将醇相区料液（BuOH：2.62%、AEB：0.74%）输送至 C-410 塔（与新鲜醇一同在第五块塔板进料）。水相区由 C-430 塔加料泵（P-425A/B）将 D-425 内液体抽送和 C-421、C-422 塔底液一起，经 LIC-4016 和 FV-4030 串级调节控制 4000kg/h 流量进入 C-430 进料加热器（E-434）与 C-430 塔底液换热到 80℃，进入 C-430，C-430 塔为筛板塔，共 22 块塔板。自 E-434 来的含醇水进入 C-430 第 20 块塔板，C-430 塔釜液通过 C-430 再沸器（E-431）自然循环，控制 C-430 第 10 块塔板温度 TIC-4029 温度在 93~103.0℃；另一部分经 C-430 塔底泵（P-430A/B）送出至 E-434，与 C-430 进料进行换热后排向废水处理单元。

塔顶蒸出物经 C-430 冷凝器（E-432）冷凝后进入塔顶受液罐（D-431）中分层，PIC-4020 压力在 80~90.0kPa(A)（99.7kPa）。下层水相经 C-430 回流泵（P-431A/B）回流至 C-430，上层醇相溢流返回至 D-425 水相侧。不凝气体进入 E-413，通过 P-415A/B 抽送至放空。

为防止聚合，向 E-431 进口物料管线加入阻聚空气。

C-421 和 C-422 可相互代用，当 C-422 停用时，C-421 可代替 C-422 运行。

(3)精制系统

精制系统主要由醇汽提塔 (C-440), 精制塔 (C-450) 组成, 经回收系统处理的粗酯中还含有 BuOH、H₂O、重组份等杂质, 这些杂质将在此系统被除去, 以得到纯度大于等于 99.0 的 AEB 产品。

D-426 中的粗酯, 由 P-426A/B 输送经 E-414 换热到 60~80°C。预热后的粗酯由 LIC-4013 和 FV-4041 串级调节控制 21196kg/h 流量从第 28 块塔板进入 C-440。经减压蒸馏, 水、BuOH 和 AEB 共沸从塔顶蒸出, 进入 C-440 塔顶冷凝器 (E-442) 用 CWS 冷凝, 冷凝液和未凝气体进入 C-440 塔顶受槽 (D-441), 未凝气体进入 C-440 放空冷凝器 (E-443) 用 LWS 进一步冷凝, 冷凝液回入 D-411, 不凝气体经蒸汽喷射泵 (EJ-441、EJ451B、EJ451C) 抽送至喷射泵, 冷凝器 (JE-A/B/C) 用 CWS 冷凝, 冷凝液进入 D-425, 不凝气体送往废物处理单元。

D-441 冷凝液 (H₂O: 2.27%、BuOH: 44.95%、AEB: 50.04%) 经 P-441A/B (C-440 塔顶回流泵) 送出分两路。

①由 FV-4046 调节控制 14900kg/h 流量作 C-440 塔顶回流, 控制塔顶温度为 45°C。

②由 LIC-4027 和 FC-4047 串级调节控制 D-441 液位, 以 1339kg/h 流量与原料 BuOH 一起进入 C-410。

塔底液 (BuOH: 0.01%、AEB: 93.72%、 β -BPB: 5.55%) 从塔底排出, 一部分进入 C-440 塔底再沸器 (E-441A/B) 用 LLS 蒸汽加热后返回塔底, 加热蒸汽量由 FV-4042 和 TC-4019 或 TIC-4048 串级调节控制塔底温度为 91°C(82-88) 或第三板温度为 89°C。另一部分塔底液由 C-440 塔底泵 (P-440A/B) 输送由 LIC-4025 和 FV-4044 串级调节, 控制塔底液位以 17272kg/h 流量进入 C-450 进行脱重组份处理。

为了防止 C-440 在运行过程中发生聚合, 由 P-455-c 将 400kg/h 的阻聚剂加到塔顶回流, 在 E-441A/B 底加入由 FG-4037A/B 控制的阻聚空气, 以防止 E-441 聚合堵塞。

C-440 塔底液从第 4 块塔板进入精制塔 C-450, (C-450 为筛板塔, 共 10 块塔板)。经减压蒸馏, 控制 D-451 压力 PIC-4042 在 1.4~1.8kPa(A)。塔顶蒸出物经 C-450 塔顶冷凝器(E-452A/B)冷凝后进入塔顶受液罐 (D-451); 未凝气体经塔顶放空冷凝器 (E-453)进一步冷凝后, 冷凝液流入 D-451 中; 不凝气由蒸汽喷射泵 (EJ-451A/B/C)抽出, 送往废水处理单元。

D-451 的丙烯酸丁酯由 C-450 回流泵 (P-451A/B)分三路送出, 一路回流至 C-450; 另一路经酯化产品冷却器 (E-455)冷却后送入丙烯酸丁酯日产罐 (T-402A/B); 第三路去 T-401 粗丙烯酸丁酯罐。

C-450 塔底液（AEB：12.5%、 β -BPB：72.64%、DBE：3.81%）从塔底排出，一部分由 C-450 塔底循环泵（P-453A/B）打入 C-450 塔底再沸器（E-451）用 LLS 蒸汽加热后返回塔底，加热蒸汽由 FV-4050 调节，控制塔底温度 95℃。另一部分塔底液由 C-450 塔底泵（P-450A/B）送出：由 LIC-4031 与 FV-4053 串级控制 C-450 塔底液位，以 6850kg/h 流量进入 C-450 第二再沸器（E-454）减压蒸馏。轻组分蒸出回 C-450，重组分经 P-454A/B 打出送往 D-422 重组分储罐。

为了防止 C-450 在运行过程中发生聚合，由 P-455B 将阻聚剂（MQ：5.3%、AEB：95%）加入 C-450 塔顶气相管线 E452A/B 入口，P-455A 将阻聚剂加入回流管线。另外还在 E-451 底部加入由 FG-4043 控制的阻聚空气。E-454 上部和下部加阻聚空气分别由 FG-4070 和 FG-4067 控制。

C-440、C-450 塔为负压操作，真空由 EJ-451A、EJ441、EJ-451B、EJ-451C 形成，由 PC-4035、PC-4042 调节 D-441、D-451 塔顶压力分别为 35mmHgA、12mmHgA。

(4)裂化系统

裂化系统主要由四个裂化反应釜（R-461、R-462、R-463、R464）、重组分罐（D-422）、裂化配料槽（D-460）、裂化受液槽（D-461）和裂化反应残液罐（D-462）组成。来自于精制塔（C-450）的第二再沸器（E454）的塔底重组分，经 P-454A/B 由 FV-4060 控制进入重组分槽（D-422），重组分槽（D-422）的重组分经 P-422A/B 输送至裂化配料槽（D-460），同时加入丙烯酸和催化剂对甲苯磺酸，进行搅拌。配料槽（D-460）的混合物料经 P-460 进去裂化反应釜，用来自于蒸气系统的 2.0Mpa 的蒸气对反应釜加热，反应产生的蒸气由裂化的四个反应冷凝器冷凝，冷凝液进入裂化受液槽（D-461），当其也为达到 60%时，由 P-461 输送至丙烯酸丁酯不合格液槽（T-401）。裂化产生的残液，由各个裂化反应釜的残液卸料阀，将残液卸至裂化反应残液罐（D-462）残液装桶出售。

第三章 计算说明

3.1 物料恒算

因为该生产是连续性操作过程,所以计算基准选时间, 单位为 kg/h。产品的收率=98%, H₂SO₄ 催化剂的质量 c=0.2%*m*(当前物料总重量)

| 原料名称 | 丙烯酸 | 丁醇 | 丙烯酸丁酯 | 水 | 硫酸 |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 相对分子质量 | 72.06 | 74.12 | 128.17 | 18.00 | 98.08 |
| 摩尔比 | 1.00 | 1.10 | 1.00 | 1.00 | |

反应釜物料衡算

该生产装置年产量为 10 万吨, 年开工 300 天, 后处理中物料损失率为 0.5%, 反应釜中所用产品原料为丙烯酸和丁醇。

每小时生成丙烯酸丁酯质量:

$$m_1 \frac{1 \times 10^8}{300 \times 24 \times (1 - 0.5\%)} = 13958.68 \text{ kg/h}$$

每小时生成丙烯酸丁酯摩尔质量:

$$n_1 \frac{m_1}{M_1} = \frac{13958.68}{128.17} = 108.91 \text{ k mol/h}$$

每小时生成水的摩尔质量:

$$n_2 n_1 = 108.91 \text{ k mol/h}$$

每小时生成水的质量:

$$m_2 n_2 \times M_2 = 108.91 \times 18.00 = 1960.34 \text{ kg/h}$$

每小时消耗丙烯酸的摩尔质量:

$$n_3 \frac{n_1}{98\%} = \frac{108.91}{98\%} = 111.13 \text{ k mol/h}$$

每小时消耗丙烯酸的质量:

$$m_3 n_3 \times M_3 = 111.13 \times 72.06 = 8008.04 \text{ kg/h}$$

每小时消耗丁醇的摩尔质量:

$$n_4 n_3 \times 1.1 = 111.13 \times 1.1 = 122.24 \text{ k mol/h}$$

每小时消耗丁醇的质量:

$$m_4 n_4 \times M_4 = 122.24 \times 74.12 = 9060.66 \text{ kg/h}$$

每小时未反应的丙烯酸的摩尔质量:

$$n_5 n_3 \times 2\% = 111.13 \times 2\% = 2.22 \text{ k mol/h}$$

每小时未反应的丙烯酸的质量: $m_5 n_5 \times M_3 = 2 \times 72.06 = 144.12 \text{ kg/h}$

每小时未反应的丁醇的摩尔质量：

$$n_6 n_4 - n_5 \times 98\% = n_4 - n_1 = 122.24 - 108.91 = 13.34 \text{ k mol/h}$$

每小时未反应的丁醇的质量:

$$m_6 n_6 \times M_4 = 13.34 \times 74.12 = 988.44 \text{ kg/h}$$

每小时未反应的硫酸的摩尔质量:

$$n_7 m \times 0.2\% = (m_3 + m_4) \times 0.2\% = 0.35 \text{ k mol/h}$$

每小时未反应的硫酸的质量:

$$m_7 n_7 \times M_5 = 0.35 \times 98.08 = 34.14 \text{ kg/h}$$

总进料量:

$$m m_3 + m_4 + m_7 = 8008.04 + 9060.66 + 34.14 = 17102.84 \text{ kg/h}$$

总出料量:

$$m m_1 + m_2 + m_5 + m_6 + m_7 = 13958.68 + 1960.34 + 160.16 + 988.44 + 34.14 = 17101.75 \text{ kg/h}$$

因为总出料量等于总出料量, 所以反应釜中物料平衡 (因小数点取舍, 故物料量有所偏差, 该误差在允许范围内)

表 2 反应工段物料衡算总表

| 进出口 | 物料类型 | 物料编号 | 质量流率 (kg/h) | 摩尔流率 (kmol/h) |
|-----|---------|------|-------------|---------------|
| 进口 | 丙烯酸 | 3 | 8008.04 | 111.13 |
| | 丁醇 | 4 | 9060.66 | 122.24 |
| | 硫酸 | 7 | 34.14 | 0.35 |
| 出口 | 丙烯酸丁酯 | 1 | 13958.68 | 108.91 |
| | 水 | 2 | 1960.34 | 108.91 |
| | 未反应的丙烯酸 | 5 | 160.16 | 2.22 |
| | 未反应的丁醇 | 6 | 988.44 | 13.34 |
| | 硫酸 | 7 | 34.14 | 0.35 |

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/548114113051006072>