

前言

在塑料制品大行其道的今天，塑化剂超标风险可谓无处不在。塑化剂或称增塑剂，是一种增加材料柔软性或是使材料液化的添加剂，种类多达百余种。近年来，随着食品、药品等工业的发展，人们在满足对增塑剂的需求与日俱增同时，对增塑剂的卫生也越来越关心。目前，工业上常用的增塑剂是邻苯二甲酸酯类，但已有大量研究发现，此类增塑剂有可能致癌，许多国家已严格控制其在食品包装材料、医疗器械及儿童玩具等产品中的使用。研究开发新型、绿色增塑剂已经成为当务之急。柠檬酸三丁酯就是一种新型的良好的无毒增塑剂，因其具有相溶性好、增塑效率高、不易挥发、无毒、无气味、耐寒性强等特点而倍受关注。因此，近年来，柠檬酸三丁酯的合成研究较为活跃。

本设计针对目前国内生产及供需现状，对年产800吨无毒增塑剂柠檬酸三丁酯项目进行工艺设计。设计中，参考同类工业生产的工艺现状，将生产过程分为酯化、脱醇，水洗及分离，干燥，脱色和过滤等5个操作单元。通过进行物料衡算，确定每个操作单元进出物料量，并由此确定消耗定额，同时为热量衡算、设备选择、平面布置设计、管道设计、设备投资奠定基础。对该工艺中所涉及到的各换热过程如酯化等操作单元的加热釜、冷凝器等设备均进行热量衡算，确定各换热器的传热面积、加热过程所用加热蒸气量和最大加热蒸气量、冷却过程冷却水消耗量和最大消耗量，为各换热设备的选择和公用工程中涉及到的加热蒸气、冷却水的供应提供了依据。也为设备平面布置设计、管道设计和经济核算提供必要的依据。

结合对各个单元所进行的物料衡算和热量衡算，根据各操作单元所涉及到的物料性质，对该工艺中所涉及到的设备进行了选择，其中的定型设备根据《化工工艺设计手册》进行选择，非定型设备如蒸馏塔则根据进入蒸馏物料量进行必要计算，确定各塔所需理论板数，根据所选填料特性确定所需填料层高度，最终确定各设备的材质和规格。各个设备的选择为平面布置设计、管道布置设计及经济核算提供更为充分的依据。对该工艺中所涉及的酯化反应和乙酰化反应及脱醇、脱酸、干燥等精馏过程，根据各操作设备的温度和压力，在综合考虑经济因素和操作因素的基础上，对所用的温度和压力测量仪表进行选型，为整个生产工艺的正常操作控制提供依据。

；

在前述工作的基础上，进行工艺流程设计，在设计时首先考虑工艺的优化组合，合理布置各设备的位置，充分考虑各工艺管道所输送物料的性质选择适当材质，综合考虑管道投资和输送动力消耗选择合适的管径，以达到最佳效益。在工艺流程设计和设备选择的基础上进行平面布置设计，对于振动设备布置在一楼基础上，各储罐相对集中布置在罐区，对用量较大的物料和最终的产品贮罐尽可能靠近道路，对回流物质料罐尽可能布置在相对较高的位置，利用位能，以达到优化的目标。

①乙酰柠檬酸三丁酯的传统生产工艺是将精制的柠檬酸三丁酯作为乙酰化的原料经乙酰化反应而制得，该工艺路线与传统工艺路线相比缩短了工艺路线，省去了脱醇前的碱洗、水洗等工序，减少了设备投资和加工费用。

②该工艺与传统工艺相比，采用纯度较低的柠檬酸三丁酯作为乙酰化的原料，乙酰化过程不需再添加催化剂，即可生产出合格产品，降低了生产成本。

③该工艺省去了脱醇前的碱洗、水洗等工序，减少了柠檬酸三丁酯的损失，提高了乙酰柠檬酸三丁酯的收率，降低了原料的消耗，并减少了废水的排放，降低了废水处理的难度。

第一部分 设计说明书

第一 概述

1.1 催化酯化法生产TBC概述

柠檬酸和过量正丁醇在催化剂和脱色剂存在下发生酯化反应，生成柠檬酸三正丁酯和水，经分水器分离过量醇和水，中和，再经减压和汽提进一步脱醇，达到闪点指标，脱色，过滤脱去机械杂质，计量、包装，即为成品 TBC 在这其中酯化反应是整个工艺的关键。酯化反应催化剂一般都是具有强酸性的物质，如强质子酸、超强酸、杂多酸等，筛选出适合催化剂用于该酯化反应。

目前国内外研究热点主要集中在酯化反应新催化剂的开发上，寻找高活性，高选择性，制备工艺简单，经济实用，对环境友好的新型催化剂成为国内外学者的研究方向。

1.2 与传统增塑剂相比，TBC的优点

；

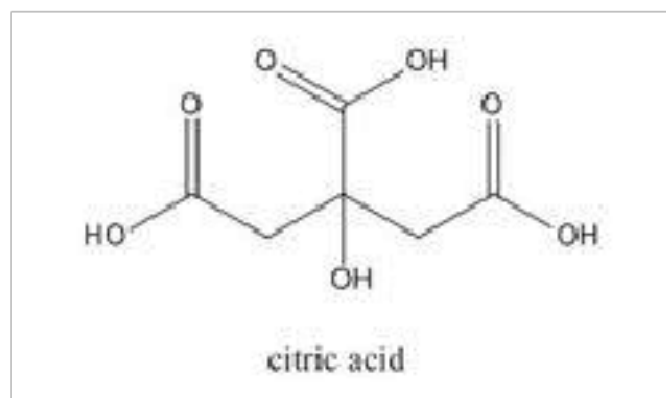
柠檬酸三丁酯是一种绿色环保的新型增塑剂，已成为传统增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的绿色替代品，受到了人们广泛关注。其主要特点在于：(1)无毒无味、绿色环保；(2)耐光、耐热、稳定性好、经久耐用；(3)与聚合物及树脂的相容性极好。

可广泛用于食品包装、医疗器具、儿童玩具以及个人卫生等各种橡塑制品。

第二 设计说明书

2.1 柠檬酸性质

柠檬酸是一种重要的有机酸，又名枸橼酸，无色晶体，常含一分子结晶水，无臭，有很强的酸味，易溶于水。其钙盐在冷水中比热水中易溶解，此性质常用来鉴定和分离柠檬酸。结晶时控制适宜的温度可获得无水柠檬酸。在工业，食品业，化妆业等具有极多的用途。结构式如下：



中文名称：柠檬酸

英文名称：Citric Acid

化学名称：2-羟基丙烷-1,2,3-羧酸

CA# 77-92-9

分子式：C₆H₈O₇

分子量：192.14

外观与性状：白色结晶粉末，无臭。

熔点(°C)：153°C

沸点(°C)：(175°C分解)

相对密度(水=1)：1.6650

闪点(°C)：100

溶解性：溶于水、乙醇、丙酮，不溶于乙醚、苯，微溶于氯仿。水溶液显酸性。

物理性质：在室温下，柠檬酸为无色半透明晶体或白色颗粒或白色结晶性粉末，无臭、味极酸，在潮湿的空气中微有潮解性。它可以以无水合物或者一水合物的形式存在：柠檬酸从热水中结晶时，生成无水合物；在冷水中结晶则生成一水合物。加热到78°C时一水合物会分解得到无水合物。在15摄氏度时，柠檬酸也可在无水乙醇中溶解。柠檬酸结晶形态因结晶条件不同而不同，有无水柠檬酸C₆H₈O₇也有含结晶水的柠檬酸2C₆H₈O₇·H₂O或C₆H₈O₇·2H₂O

化学性质：从结构上讲柠檬酸是一种三羧酸类化合物，并因此而与其他羧酸有相似的物理和化学性质。加热至175°C时它会分解产生二氧化碳和水，剩余一些白色晶体。柠檬酸是一种较强的有机酸，有3个H⁺可以电离；加热可以分解成多种

；

产物，与酸、[碱](#)、[甘油](#)等发生反应。

2.2 正丁醇性质

中文名称：[正丁醇](#)

中文别名 [酪醇](#)；[丙原醇](#)；[丁醇](#)；

[分子式](#): C₄H₁₀O; CH₃(CH₂)₃OH

CAS 编号: 71-36-3

[分子量](#): 74.12

[熔点](#): -88.9℃

[沸点](#): 117.25

[相对密度](#): d(20,4)=0.8098 ;

[蒸汽压](#): 0.82kPa/25℃

[溶解性](#): 微溶于水，溶于[乙醇](#)、[醚](#)等大多数有机[溶剂](#)

外观与性状: 无色透明液体，具有特殊气味

主要用途

正丁醇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。储存注意事项：正丁醇应储存于阴凉、通风的库房。远离火种、热源。防止阳光直射。包装密封。储区应备有合适的材料收容泄漏物

2.3 柠檬酸三丁酯性质

化学名称: 3-羟基-3-羧基戊二酸三丁酯

中文名称: 柠檬酸三丁酯

中文别名: 柠檬酸三正丁基酯; 柠檬酸三正丁酯

英文名称: Tributyl citrate

分子式: C₁₈H₃₂O₇

分子量: 360.44

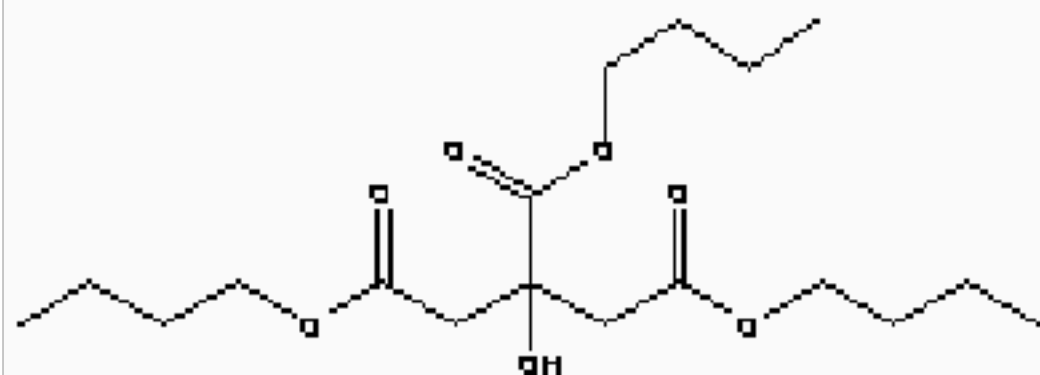
沸点: 225℃

熔点: -20℃

相对密度: (25/25℃) 1.0418

折射率: (25℃) 1.4431

结构式如下所示:



主要性质如下:

无色透明油状液体，熔点 -20℃，沸点 170℃ (133.3Pa)，闪点 (开

;

杯) 185℃。溶于多数有机溶剂如甲醇、冰醋酸、矿物油等。不溶于水, 无毒无味, 挥发性小, 耐热耐光耐水, 与乙烯基树脂、醋酸纤维素、乙酰基丁酸纤维素、乙基纤维素、苜基纤维素等相容性好, 为增塑效能较好的增塑剂; 还具抗细菌又不滋长细菌、无刺激性, 阻燃性及可降解性; 可赋予制品良好的耐寒性、耐水性和抗霉性。

2.4 设计依据

依据 1991 年 8 月 24 日河南省石油化学工业厅《无毒增塑剂柠檬酸三丁酯合成研究》(91)豫石化鉴字 004 号, 采用该研究成果, 并参考国内外同类产品生产方法进行工艺设计。

2.5 催化剂

2.5.1 磺酸催化剂

对甲苯磺酸(PTSA)是一种强有机酸, 其催化活性高、用量少, 不易引起副反应, 产品色泽好, 对设备的腐蚀性和环境的污染都较小, 是一种研究较多的催化剂。它在乙酰化过程产乙酸正丁酯, 原料利用高, 目的产物经活性炭脱色, 反应产率 98% 以上, 效果较好。在优化条件下, TBC 反应产率 95%。

2.5.2 固体超强酸催化剂

固体超强酸是指酸性比 100% 硫酸更强的固体酸, 其酸的酸性可达 100% 硫酸的 1 万倍以上。与传统催化剂相比, 固体超强酸具有以下优点:

- ①催化效率高, 使用量小, 副产物少;
- ②可在高温下重复使用, 催化剂与产物易于分离;
- ③表面酸性强, 且对设备无腐蚀性, 有人自制固体超强酸 s042 州 02 催化合成 TBC 酯化率大于 98%。

2.5.3 树脂催化剂

树脂催化剂合成羧酸酯具有以下优点:

- ①产品色泽好;

;

②产物与催化剂易分离，后处理方便；

③不腐蚀设备，无三废产生；

④树脂再生后可重复利用等。以 D001 型树脂有人以树脂固载 \sim C13 催化合成 TBC，TBC 酯化产率 96.27%，催化剂可重复使用 6 次，应用前景看好。

2.5.4 杂多酸催化剂

杂多酸是由不同的含氧酸缩合而制得的含氧多元酸的总称，是以杂原子 P5+，P3+，Ge4+，B3+，As5+，Si4+ 为中心原子，以 W03，M003，V205 等为配体的一类化合物，是强度均匀的质子酸，其活性较硫酸高，且不腐蚀设备，具有很好的稳定性，对环境污染较小，是一类有发展前景的绿色催化剂。在优化条件下酯化率 97% 以上。微球负载杂多酸，非均相反应合成 TBC，催化剂重复使用 5 次，柠檬酸转化率仍高于 91%，该催化剂易于产物分离，催化活性高，反应温度低，重复使用次数多，工业化前景较好。有人以活性炭固载杂多酸合成 TBC，催化剂重复使用 5 次，酯化率达 96.3% 以上，生产成本降低。但杂多酸类催化剂用于柠檬酸酯类的生产仍需在降低使用成本，提高稳定性上进一步完善与提高。

2.6 现有方法

目前工业化生产柠檬酸三丁酯所用方法主要是以浓硫酸为催化剂的合成方法，这是因为使用硫酸为催化剂制备柠檬酸三丁酯的反应过程为均相反应，不存在传质影响，因此催化活性高，即酯化过程中柠檬酸转化率高，产品的综合成本较其它催化剂都低，且工艺成熟，操作方便，虽然以浓硫酸为催化剂合成柠檬酸三丁酯存在诸如腐蚀等缺点，但基于上述优势，目前仍广泛应用于柠檬酸三丁酯合成工艺中。所以本设计以强酸性离子交换树脂作为柠檬酸三丁酯合成首选催化剂，同时兼顾未来新型固体酸催化剂的使用。

2.7 基本工艺过程

；

工艺流程简述：

2.1.1 基本工艺过程^{[22] [23]}

工艺流程简述：

柠檬酸与正丁醇按摩尔比1：6的配比进入酯化反应釜，加入浓硫酸（加入量为柠檬酸的0.7%）做催化剂进行酯化反应，反应釜夹套内通入水蒸气将反应物料加热到120℃反应4小时至酯化合格。

酯化合格后的物料转入脱醇塔，在绝压2666Pa下进行减压精馏，正丁醇蒸气经脱醇冷凝器降温后，部分回流，其余含98%正丁醇的溶液进入丁醇回收罐循环使用。

脱醇后的柠檬酸三丁酯与质量分数为98%的醋酸酐按摩尔比1：1.5的比例分别加入酰化釜中，在酰化釜夹套通入低压蒸气，加热到85℃，并控制反应温度在85℃左右进行乙酰化反应。产生的气相经乙酰化冷凝器降温后回流到乙酰化釜，分离出的醋酸酐进入醋酸酐回收罐。

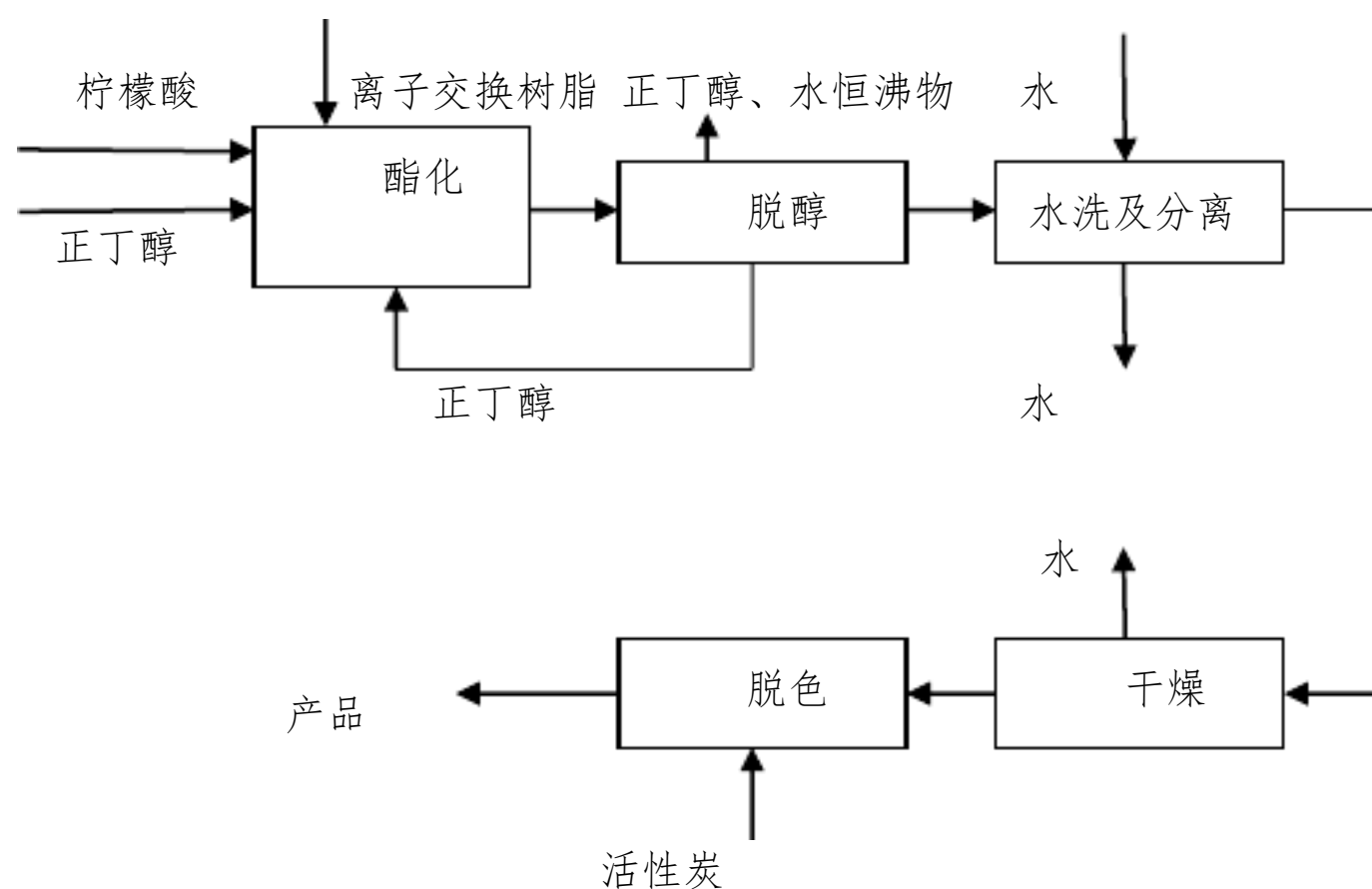
酯化后的物料通过脱酸塔在绝压2666Pa下进行精馏操作，分离出的醋酸酐循环使用。

经过脱酸后的物料中仍含有少量的醋酸酐、醋酸以及浓硫酸，使物料呈酸性，在中和釜内加入 $w_{(\text{碳酸钠})}=5\%$ 的溶液中和残余的酸性物质，并将中和后的物料送至静置釜内以除去大量的水及生成的盐（ATBC 在水中溶解度极小）。为尽可能除去中和生成的盐，将中和后的物料送入水洗釜，用物料量 1.2 倍的水分三次洗涤，水洗后的物料送入水洗静置釜，分离出废水和盐分后，再次进入水洗釜水洗，反复三次，随后将 ATBC 送入干燥塔脱去残余的微量水分，干燥后的产品经脱色釜用活性炭脱去其中大部分杂质后，经过滤机除去活性炭，即可得成品 ATBC。

柠檬酸与正丁醇按摩尔比 1：6 的配比进入酯化反应釜，加入浓硫酸（加入量为柠檬酸的 0.7%）做催化剂进行酯化反应，反应釜夹套内通入水蒸气将反应物料加热到 120℃ 反应 4 小时至酯化合格。酯化合格后的物料转入脱醇塔，在绝压 2666Pa 下进行减压精馏，正丁醇蒸气经脱醇冷凝器降温后，部分回流，其余含 98% 正丁醇的溶液进入丁醇回收罐循环使用

；

合成柠檬酸三丁酯的工艺流程图如下：



2.8 基础数据

年产量 600 吨 TBC 质量分数 97%，年工作日 280 天。

2.8.1 酯化过程：

原料：柠檬酸质量分数 90%

正丁醇质量分数 98%

为了提高柠檬酸转化率，采用正丁醇过量的方法，原料配比：

$$n(\text{柠檬酸}) : n(\text{正丁醇}) = 1 : 6$$

催化剂离子交换树脂加入量为柠檬酸量的 5%(质量分数)，恒沸物水中含 77%(质量分数)，醇中含水 20.1%(质量分数)。

反应温度：120℃

反应时间：每批物料处理时间 8h

柠檬酸转化率：98.5%

柠檬酸三丁酯收率（TBO）：98.5%。

2.8.2 脱醇过程

正丁醇出料质量分数：≥98%

塔釜正丁醇质量分数：≤1.1%

；

压力:2666Pa(绝对压力)

柠檬酸三丁酯收率: 98.5%

③水洗及分离过程

TBC收率: 99.4%。

水的加入量和物料量的质量比为 1.2:1, 洗三次, 每次用时 4h

④干燥(脱水过程)

TBC收率: 99.4%

操作压力 2666Pa

每批物料处理时间 8h

⑤脱色过程

活性炭加入量为物料量的 8% (质量分数)

脱色温度 60℃

每批物料处理时间为 8h

过滤机每 5 天出一次滤饼

TBC收率 : 99.6%

第三 工艺流程叙述

3.1平面布置设计说明

在进行平面布置时, 将泵集中布置在一层基础上, 减轻对其余楼层的振动。板框式压滤机、各种大型贮罐也布置在一层, 减轻楼层的负荷; 在进行蒸馏分离时, 采用了真空精馏, 此时用到真空泵, 将真空泵统一布置在真空泵房, 周围进行隔离, 减轻噪声污染; 反应釜用罐耳悬挂在楼板的设备预留孔中; 三楼平面主要设计了回流罐、换热器等设备, 减少人员来回上下操作的麻烦。对用量较大的物料如正丁醇、醋酸酐等储罐和产品 ATBc布置在便于运输的主要通道旁, 使这些物料容易进出。若未来改用固体酸催化剂, 只需在酯化和乙酰化釜出料位置设置一固液分离装置即可满足工艺要求。

;

在平面布置时除考虑生产用房的布置外，还兼顾了辅助用房和生活用房的布置设计，如控制室、配电室、更衣室、分析室均布置在厂房内，使操作控制、原料及产品分析和生活方便。

管道设计说明

管道布置在满足生产需要的前提下，考虑了易于安装和检修，在可能的前提下，尽量缩短管线，在布置时充分考虑了集中布置的原则，尽可能沿墙壁、楼板底或柱子边等，并适当兼顾美观。不常检修的、常温的、管径大的、无腐蚀性介质的管路靠墙面布置，而小管径、不保温、冷介质、有腐蚀性介质的管路靠外布置。具体布置时，对泵的管道布置主要是保证良好的吸入条件和方便检修，泵的吸入管道尽可能短，以尽量减小吸入阻力，在泵的上方不布置管道主要是考虑泵的检修方便。换热器在布置时，尽量缩短管道长度，使操作、维修方便；阀门、自动调节阀、仪表等常靠近通道布置，便于操作人员检修和观察。容器管道在布置时根据每个容器所起作用不同，结合平面布置把操作相同的管道一起布置在各相应容器的相应位置，避免误操作。

3.3 安全生产与环境保护

3.3.1 安全生产

原料正丁醇有一定毒性，且易挥发并易燃，应密闭低温储存，操作过程中避免进入口中。硫酸有很强腐蚀性，应避免与人体接触，并配备必要的劳保用品，储存时应采取可靠的措施防止泄漏。醋酸酐具有很强的挥发性和腐蚀性，对人体有较强毒性，在贮存和使用过程中为避免发生泄漏、爆炸事故，应注意密闭，并配备必需的劳动防护用品。在整个工艺设计中，涉及到易燃、易爆物质的各个设备，均安装阻火器，防止明火进入设备内部，产生爆炸。

3.3.2 环境保护

该产品在生产过程中三废情况如下，经简单处理可达排放标准。

废水 I：产品排放量：160kg；年排放量：80t，其中含正丁醇 2%。对该部分废水须经汽提回收其中的大部分正丁醇后与废水 II 混合经生化处理排放。

；

废水 II：产品排放量：6t；年排放量：300lot。其中含醋酸钠 5%，硫酸钠 1%，柠檬酸钠 1%，柠檬酸三丁酯 0.5%，乙酰柠檬酸三丁酯 1%，经回收其中的有机物后与废水 I 混合经生化处理后排放。

废渣：产品排放量约 100 吨；年排放量 50T，其中含柠檬酸三丁酯 10%。乙酰柠檬酸三丁酯 20%，其余为活性炭，用焚烧炉焚烧处理。

生产技术的先进性和通用性

增塑剂 TBC 生产的基本化学原理是酯化反应。通常，酯化反应需要在催化剂存在下才能顺利完成。因此，催化剂的选择是本工艺的技术核心。选择催化剂的原则，一是高效，二是环保。因此，综合考虑，增塑剂 TBC 的生产，采用本工艺，没有固体和气体废物排放，生产过程有少量轻度废水，易处理，可以达到符合环境保护的政策和法律的要求。

增塑剂 TBC 生产设备可以用来生产其他增塑剂，比如邻苯二甲酸二异辛酯 (DOB)、邻苯二甲酸二仲辛酯 (DCD)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBD)、癸二酸二异辛酯 (DOS)、尼龙酸二辛酯、二甘醇二苯甲酸酯 (DEDB)、二丙二醇二苯甲酸酯 (DPGDB)、柠檬酸三异辛酯 (TOO) 等。因此，设备生产弹性强，利用率高。

第三部分 设计计算书

第一 物料平衡

结合化工企业生产特点，选择一个班产(8 小时)为计算基准。

1.1 由 TBC 质量计算脱醇过程及酯化过程所生成 TBC 质量

1.1.1 各操作单元每班所得 TBC 的质量

1 产品 TBC 的量

$$600 \times 10^3 / 280 \times 3 = 714.29 \text{kg}$$

产品中纯 TBC 的量

$$714.29 \times 97\% = 629.86 \text{kg}$$

脱色及过滤过程

；

干燥过程

$$695.64/0.994=699.84\text{kg}$$

水洗及分离过程

$$699.84/0.994=704.06\text{kg}$$

脱醇过程 TBC 的量

$$704.06/0.985=714.78$$

酯化过程柠檬酸的质量

$$714.78 \div 0.985 \div 360.44 \times 192.14 = 386.83\text{kg}$$

酯化过程正丁醇的实际用量为：

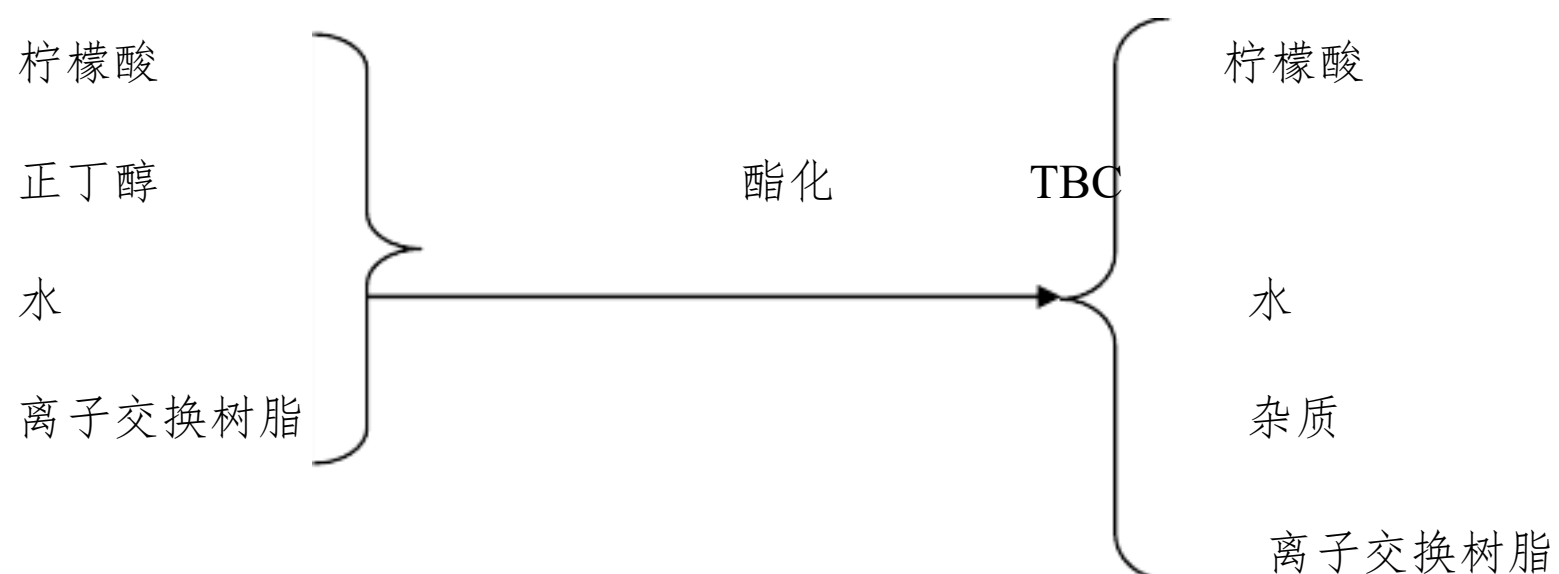
$$386.83 \times 3 \times 74.12 / 192.14 = 447.67\text{kg}$$

但是总共加入量为 $386.83 \times 6 \times 74.12 / 192.14 = 895.34\text{kg}$

1.2 各操作单元物料平衡

1.2.1 酯化过程

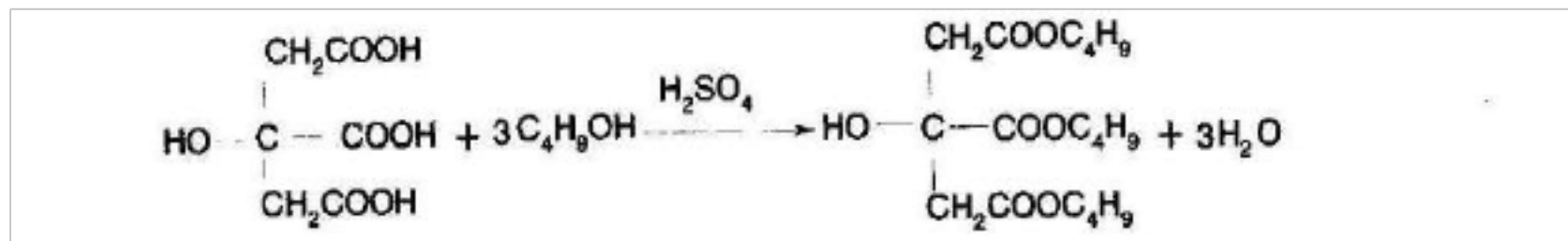
酯化过程如图所示。



酯化过程简图

;

酯化反应如下:



由柠檬酸三丁酯的质量经物料衡算得,理论上消耗柠檬酸 386.83kg,消耗正丁醇 447.67kg,生成水 108.72kg。实际需加入 90%柠檬酸 431.44kg,加入 98%正丁醇 913.6kg,加入强酸性离子交换树脂 19.34kg。酯化反应后剩余柠檬酸 1.466kg,正丁醇 447.658 kg,水 170.136kg,离子交换树脂 18.34kg (每生产一吨产品消耗一公斤催化剂),杂质 1.126kg。

酯化釜物料平衡见表。

酯化釜物料平衡表

酯化反应前		酯化反应后	
物料名称	物料质量 (kg)	物料名称	物料质量 (kg)
90% 柠檬酸	431.44	柠檬酸	1.466
98% 正丁醇	913.60	正丁醇	447.658
离子交换树脂	19.34	离子交换树脂	18.34
		水	170.13
		柠檬酸三丁酯	725.66
		杂质	1.126
合计	1364.38	合计	1364.38

水在正丁醇中的溶解度为 20.1%(质量%,水),正丁醇在水中溶解度为 7.7%(质量%),最终未反应的正丁醇与水分为两部分。通过物料衡算得,从酯化回流罐中分离出正丁醇 4.53kg,水 58.83kg,出酯化釜物料中正丁醇 324.76kg,水 65.27kg。

;

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/948043015043006126>