



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108640838 A

(43)申请公布日 2018.10.12

(21)申请号 201810876050.4

C07C 67/54(2006.01)

(22)申请日 2018.08.03

C07C 67/58(2006.01)

C07C 69/80(2006.01)

(71)申请人 中建安装工程有限公司

地址 210023 江苏省南京市栖霞区仙林大学城文澜路6号

申请人 石家庄白龙化工股份有限公司

(72)发明人 孙玉玉 周俊超 朱忆宁 秦凤祥
黄晶晶 黄益平 李凭力 薛世晓
闫雪刚 赵士欣

(74)专利代理机构 南京先科专利代理事务所
(普通合伙) 32285

代理人 孙甫臣

(51)Int.Cl.

C07C 67/08(2006.01)

C07C 67/48(2006.01)

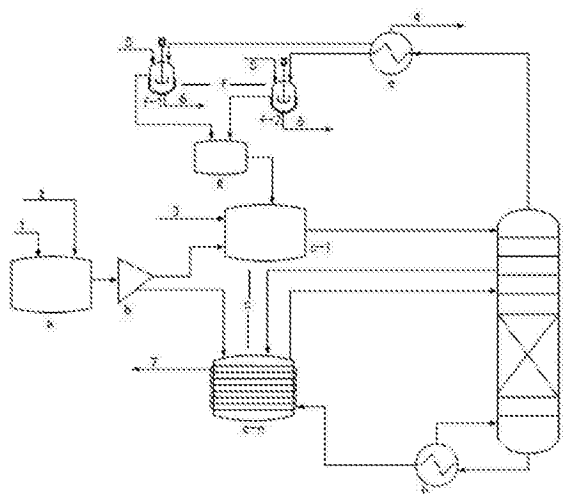
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置与方法

(57)摘要

本发明公开一种连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置与方法,其工艺包括:(1)预反应,正丁醇与苯酐进行单酯反应;(2)反应与精馏耦合,将(1)预反应后的物料经分流后进入第1~第n台侧反应器进行二酯反应,第1台侧反应器反应物料进入精馏塔,经精馏塔分离后从合适塔板采出并进入第1台侧反应器之后的侧反应器进行二酯反应;重复上述步骤,第n台侧反应器中二酯反应产物进入精馏塔精馏后,得到邻苯二甲酸二丁酯并由塔釜采出;(3)盐析萃取,精馏塔塔顶采出的气相物料经冷却后进入混合器,同时加入盐析萃取剂,经静置分相;下层为废水,上层为高纯度正丁醇,采出至缓冲罐再由缓冲罐进入第1台侧反应器。本发明具有连续生产、纯度高的优点。



1. 一种连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置,其特征在于,包括预反应器;分流器,其和所述预反应器连通;反应精馏耦合部,其包括第1~第n台侧反应器和精馏塔,所述第1~第n台侧反应器和精馏塔连通,所述第1~第n台侧反应器和所述分流器连通;塔釜再沸器,其和所述反应精馏耦合部的精馏塔的底部连通;冷凝器,其和所述反应精馏耦合部的精馏塔的顶部连通;盐析萃取部,其包括若干混合器和缓冲罐,若干所述混合器和所述缓冲罐连通,若干所述混合器和所述冷凝器连通;所述盐析萃取部的缓冲罐和所述反应精馏耦合部的第1台侧反应器连通;和将对应各部分连通的管线;

所述精馏塔侧部包括若干进料口和若干出料口,所述精馏塔若干进料口按自顶向底的顺序分别和第1~第n台侧反应器连通,所述精馏塔若干出料口按自顶向底的顺序分别和除第1台侧反应器外的其余侧反应器连通;

所述第1台侧反应器还包括物料补充口;所述混合器还包括盐析萃取剂进料口和废水出口。

2. 根据权利要求1所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置,其特征在于,所述塔釜再沸器和盘绕在第n台侧反应器上的管线连通,所述精馏塔采出的邻苯二甲酸二丁酯产品通过盘绕在第n台侧反应器上的管线与第n台侧反应器进行换热,所述第1~第n-1台侧反应器使用外加热源进行换热。

3. 根据权利要求1所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置,其特征在于,所述侧反应器数量为2~10台,所述混合器数量为2台。

4. 一种连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 预反应

在预反应器中,连续加入预热到115~135℃的摩尔比为1~1.99:1的正丁醇与苯酐,进行单酯反应;

(2) 反应与精馏耦合

a) 所述(1)预反应后的物料进入分流器,经分流后,以各分流进料分配率总和为1的方式,进入装有负载型固体酸催化剂、温度为135~155℃、压力为常压的第1~第n台侧反应器,同时对第1台侧反应器补充正丁醇进行二酯反应;

b) 所述第1台侧反应器的反应出口物料进入精馏塔最上部塔板,经精馏塔分离后从精馏塔的合适塔板位置采出,并进入第1台侧反应器之后的侧反应器进一步进行二酯反应;

c) 重复上述a)、b),但进入到精馏塔塔板的位置依次降低,直到第n台侧反应器反应后的物料进入精馏塔;

d) 第n台侧反应器中二酯反应产物在精馏塔精馏后,所得邻苯二甲酸二丁酯产品经由塔釜再沸器采出;

(3) 盐析萃取

精馏塔顶部采出的气相物料经冷凝器冷却后进入若干混合器,同时连续加入盐析萃取剂,充分搅拌后静置、分相;下层水相主要为去除正丁醇的盐水溶液,采出待后续除盐,上层有机相为高纯度正丁醇,采出至缓冲罐,再由缓冲罐进入第1台侧反应器。

5. 根据权利要求4所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法,其特征在于,步骤(1)中的进入预反应器的正丁醇与苯酐的进料摩尔比为1.2~1.6:1;整个反应精馏过程中正丁醇与苯酐的进料摩尔比为2:1。

6. 根据权利要求4所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法, 其特征在于, 步骤(2)的a) 中, 所述负载型固体酸催化剂选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 中的任一种; 对第1台侧反应器补充正丁醇包括从物料补充口进行补充和从缓冲罐进行补充。

7. 根据权利要求4所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法, 其特征在于, 所述侧反应器数量为2~10台, 所述混合器数量为2台。

8. 根据权利要求4所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法, 其特征在于, 所述精馏塔操作压力为绝对压力0.002~0.02MPa。

9. 根据权利要求4或7所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法, 其特征在于, 所述混合器切换使用, 每5min切换一次, 所述盐析萃取剂每5min切换添加一次, 添加到使用中的混合器中。

10. 根据权利要求4所述的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法, 其特征在于, 步骤(3)中所述盐析萃取剂为选自氯化钠、碳酸钠、硫酸钠、硝酸钾、硫酸钾中的任一种; 所述氯化钠的加入量为37.0-40.1g/100g水, 所述碳酸钠的加入量为39-43.9g/100g水, 所述硫酸钠的加入量为42.3-48.5g/100g水, 所述硝酸钾的加入量为110-274g/100g水, 所述硫酸钾的加入量为18.2-25.2g/100g水。

一种连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置与方法

技术领域

[0001] 本发明属于增塑剂技术领域,具体涉及一种连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置与方法。

背景技术

[0002] 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 是应用最广泛的增塑剂之一,主要用作纤维素、树脂、合成橡胶和聚氯乙烯的主增塑剂,也可用于涂料粘合剂、香料溶剂等。

[0003] 传统的生产工艺主要采用浓硫酸做催化剂,催化活性高、价廉易得,但腐蚀性强,副反应较多,生产过程中产生大量的废酸水污染环境。同时传统工艺中,通过加入过量的正丁醇来提高邻苯二甲酸酐的转化率,正丁醇反应不彻底,浪费原材料,生产成本低。

[0004] 邻苯二甲酸二丁酯生产工艺可分为连续化、半连续化及间歇式流程。间歇流程具有消耗定额高、设备利用率低、自控水平低、劳动强度大等缺点;目前我国邻苯二甲酸二丁酯生产全部采用间歇式生产,规模小、技术含量低,与进口产品相比市场竞争力差。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。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,目前国内研究者也尝试对DBP连续化生产进行了研究,但是存在设备庞大、结构复杂等问题,均未能实现工业化。

发明内容

[0005] 本发明针对邻苯二甲酸二丁酯生产现有技术的不足,提供一种连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置与方法,有效提高了正丁醇和苯酐的转化率,并实现了连续化生产DBP。

[0006] 本发明所述连续生产邻苯二甲酸二丁酯的装置,包括预反应器;分流器,其和所述预反应器连通;反应精馏耦合部,其包括第1~第n台侧反应器和精馏塔,所述第1~第n台侧反应器和精馏塔连通,所述第1~第n台侧反应器和所述分流器连通;塔釜再沸器,其和所述反应精馏耦合部的精馏塔的底部连通;冷凝器,其和所述反应精馏耦合部的精馏塔的顶部连通;盐析萃取部,其包括若干混合器和缓冲罐,若干所述混合器和所述缓冲罐连通,若干所述混合器和所述冷凝器连通;所述盐析萃取部的缓冲罐和所述反应精馏耦合部的第1台侧反应器连通;和将对应各部分连通的管线;

[0007] 所述精馏塔侧部包括若干进料口和若干出料口,所述精馏塔若干进料口按自顶向底的顺序分别和第1~第n台侧反应器连通,所述精馏塔若干出料口按自顶向底的顺序分别和除第1台侧反应器外的其余侧反应器连通;

[0008] 所述第1台侧反应器还包括物料补充口;所述混合器还包括盐析萃取剂进料口和废水出口。

[0009] 为了降低整个装置的能耗,所述塔釜再沸器和盘绕在第n台侧反应器上的管线连通,所述精馏塔采出的邻苯二甲酸二丁酯产品通过盘绕在第n台侧反应器上的管线与第n台侧反应器进行换热,所述第1~第n-1台侧反应器使用外加热源进行换热。

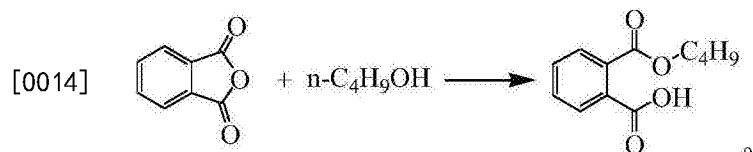
[0010] 为了提高正丁醇的转化率、提高产品纯度、使质量稳定,所述侧反应器数量为2~

10台,优选2~4台,所述混合器数量为2台。

[0011] 本发明所述连续生产邻苯二甲酸二丁酯的方法,包括如下步骤:

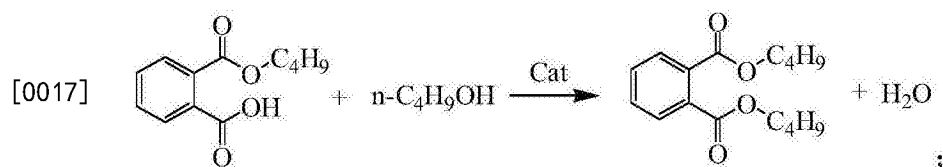
[0012] (1) 预反应

[0013] 在预反应器中,连续加入预热到115~135℃的摩尔比为1~1.99:1的正丁醇与苯酐,进行单酯反应:



[0015] (2) 反应与精馏耦合

[0016] a) 所述(1)预反应后的物料进入分流器,经分流后,以各分流进料分配率总和为1的方式,进入装有负载型固体酸催化剂、温度为135~155℃、压力为常压的第1~第n台侧反应器,同时对第1台侧反应器补充正丁醇进行二酯反应:



[0018] b) 所述第1台侧反应器的反应出口物料进入精馏塔最上部塔板,经精馏塔分离后从精馏塔的合适塔板位置采出,并进入第1台侧反应器之后的侧反应器进一步进行二酯反应;

[0019] c) 重复上述a)、b),但进入到精馏塔塔板的位置依次降低,直到第n台侧反应器反应后的物料进入精馏塔;

[0020] d) 第n台侧反应器中二酯反应产物在精馏塔精馏后,所得邻苯二甲酸二丁酯产品经由塔釜再沸器采出。

[0021] 总之,所述的精馏塔由上至下分为反应精馏区和提馏区,所述反应精馏区通过进、出物料管道与各台侧反应器连接耦合,从而构成反应精馏区;酯化反应产物在精馏塔提馏区进行精馏。

[0022] (3) 盐析萃取

[0023] 精馏塔顶部采出的气相物料经冷凝器冷却后进入若干混合器,同时连续加入盐析萃取剂,充分搅拌后静置、分相;下层水相主要为去除正丁醇的盐水溶液,采出待后续除盐,上层有机相为高纯度正丁醇,采出至缓冲罐,再由缓冲罐进入第1台侧反应器。

[0024] 为了避免了正丁醇过量,步骤(1)中的进入预反应器的正丁醇与苯酐的进料摩尔比为1.2~1.6:1;整个反应精馏过程中正丁醇与苯酐的进料摩尔比为2:1。

[0025] 为了提高正丁醇的转化率,步骤(2)的a)中,所述负载型固体酸催化剂选自 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 中的任一种;对第1台侧反应器补充正丁醇包括从物料补充口进行补充和从缓冲罐进行补充。

[0026] 为了提高正丁醇的转化率、提高产品纯度、使质量稳定,所述侧反应器数量为2~10台,优选2~4台,所述混合器数量为2台。

[0027] 为了降低精馏塔塔釜能耗,所述精馏塔操作压力为绝对压力0.002~0.02MPa。

[0028] 为了供连续化反应精馏,所述混合器切换使用,每5min切换一次,所述混合器出口

管线装有视镜,便于观察;所述盐析萃取剂每5min切换添加一次,添加到使用中的混合器中。

[0029] 为了解决传统正丁醇与水分分离困难、成本高的问题,步骤(3)中所述盐析萃取剂为选自氯化钠、碳酸钠、硫酸钠、硝酸钾、硫酸钾中的任一种;所述氯化钠的加入量为37.0-40.1g/100g水,所述碳酸钠的加入量为39-43.9g/100g水,所述硫酸钠的加入量为42.3-48.5g/100g水,所述硝酸钾的加入量为110-274g/100g水,所述硫酸钾的加入量为18.2-25.2g/100g水。

[0030] 有益效果:本发明通过反应精馏耦合和盐析萃取的装置实现了连续化生产,有效提高了正丁醇的转化率,产品纯度高,质量稳定,避免了正丁醇的过量使用,及后续复杂的处理工序;本发明采用负载型固体酸催化剂,避免了以往使用硫酸作为催化剂所产生的副产物丁醚的影响,热稳定性强,整个生产过程无废酸排放,对设备腐蚀性小,绿色环保;本发明使用盐析萃取技术,解决了传统正丁醇与水分分离困难、成本高的问题;本发明中对精馏塔采用减压精馏,反应器采用常压反应,有效解决了产物邻苯二甲酸二丁酯沸点高,精馏塔塔釜能耗高的问题;本发明通过预反应分两步进行,第二步为吸热反应,而精馏塔塔釜再沸器出料温度较高,将其用于部分侧反应器加热,可以有效降低整个装置的能耗。

附图说明

[0031] 图1为本发明的连续生产邻苯二甲酸二丁酯的简约工艺流程示意图;

[0032] 图中:a、预反应器;b、分流器;c、侧反应器;c-1、第1台侧反应器;c-n、第n台侧反应器(n=2~10);d、精馏塔;e、冷凝器;f、混合器;f-1、第1混合器;f-2、第2混合器;g、缓冲罐;h、塔釜再沸器;1、正丁醇进料管;2、苯酐进料管;3、正丁醇补充管;4、真空系统连接管;5、盐析萃取剂进料管;6、废水排出管;7、出料盘管。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图和实施例对本发明技术方案进行详细说明,但是本发明的保护范围不局限于所述实施例。

[0034] 实施例1:

[0035] 一种新型反应精馏耦合连续化生产邻苯二甲酸二丁酯的方法,包括以下工序:(1)预反应;(2)反应与精馏耦合;(3)盐析萃取;

[0036] (1) 预反应

[0037] 在体积为5m³的预反应器a中,经正丁醇进料管1和苯酐进料管2,加入预热至120℃的1037.7kg/h新鲜的正丁醇和1481.0kg/h苯酐、30.0kg的SO₄²⁻/TiO₂-MoO₃催化剂,经搅拌使苯酐正丁醇与充分溶解反应;预反应器a出口物料连接分流器b。

[0038] (2) 反应与精馏耦合

[0039] 在内径为2m,塔板数为10块板的精馏塔d中,与2台体积为10m³的釜式反应器相连,其中精馏塔d的塔顶蒸汽经和真空系统连接管4连接的冷凝器e冷凝后进入混合器f,在混合器f中冷凝液经盐析萃取油相采出经缓冲罐g进入第1台侧反应器c-1,第1台侧反应器c-1出口物料返回至精馏塔d的第1块塔板;从精馏塔d第3块塔板采出的物料进入第2台侧反应器c-2,第2台侧反应器c-2出口物料进入精馏塔d第4块塔板。两台侧反应器c均采用盘管加热。

[0040] 每台侧反应器c加50.0kg的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 催化剂,新鲜正丁醇从正丁醇补充管3进入第1台侧反应器c-1的进料流率为444.7kg/h,分流器b出口向第1台侧反应器c-1、第2台侧反应器c-2的进料分配率为0.7:0.3。各台侧反应器c的反应温度恒定为140℃,其中第1台侧反应器c-1采用外加蒸汽加热,第2台侧反应器c-2采用精馏塔塔釜再沸器h出口物料加热。各台侧反应器c的操作压力为常压,精馏塔d的操作压力为0.01MPa,精馏塔d的回流比为0.63,塔顶采出的气相流率为5749.0kg/h,塔釜再沸器h采出的液相流率为2783.5kg/h,从精馏塔d流向第2台侧反应器c-2的进料流率为1969.7kg/h。反应精馏装置操作稳定后,精馏塔d的塔顶温度为64.7℃,精馏塔塔釜再沸器h温度为251.7℃,第2台侧反应器c-2上出料盘管7出口产品物料温度为155℃。塔顶采出气相组分的质量分数为:正丁醇96.8%,水3.2%;塔釜再沸器h采出的液相组分质量分数为:邻苯二甲酸二丁酯99.8%,邻苯二甲酸单丁酯0.2%。正丁醇的转化率99.9%,邻苯二甲酸二丁酯的产率为99.8%。

[0041] (3) 盐析萃取

[0042] 精馏塔d塔顶采出的气相物料经冷凝器e冷却后进入具有盐析萃取剂进料管5的体积为10m³的混合器f,向混合器f中加入盐析萃取剂硫酸钠的流率为85.0kg/h,在加入盐析萃取剂时持续搅拌使萃取剂充分溶解;精馏塔冷凝器e出口物料和盐析萃取剂进入第1混合器f-1和第2混合器f-2每5min切换一次,停止进料的混合器f静置,上层有机相为高纯度正丁醇,采出至缓冲罐g;下层水相为除去正丁醇的盐水溶液,直接从混合器f的废水排出管6采出待后续除盐;上层有机相的采出流率为5568.8kg/h,下层水相采出流率为265.2kg/h。

[0043] 实施例2:

[0044] 一种新型反应精馏耦合连续化生产邻苯二甲酸二丁酯的方法,包括以下工序:(1) 预反应;(2) 反应与精馏耦合;(3) 盐析萃取;

[0045] (1) 预反应

[0046] 在体积为5m³的预反应器a中,经正丁醇进料管1和苯酐进料管2,加入预热至130℃的1112kg/h新鲜的正丁醇和1481kg/h苯酐,50.0kg的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 催化剂,经搅拌使苯酐正丁醇与充分溶解反应;预反应器a出口物料连接分流器b。

[0047] (2) 反应与精馏耦合

[0048] 在内径为2m,塔板数为14块板的精馏塔d中,与3台体积为10m³的釜式反应器相连,其中精馏塔d的塔顶蒸汽经和真空系统连接管4连接的冷凝器e冷凝后进入混合器f,在混合器f中冷凝液经盐析萃取油相采出经缓冲罐g进入第1台侧反应器c-1,第1台侧反应器c-1出口物料返回至精馏塔d的第1块塔板;从精馏塔d第3块塔板采出的物料进入第2台侧反应器c-2,第2台侧反应器c-2出口物料进入精馏塔d第4块塔板;从精馏塔d第5块塔板采出的物料进入第3台侧反应器c-3,第3台侧反应器c-3出口物料进入精馏塔d第6块塔板;三台侧反应器c均采用内盘管加热。

[0049] 每台侧反应器c加50.0kg的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ 催化剂,新鲜正丁醇从正丁醇补充管3进入第1台侧反应器c-1的进料流率为371.0kg/h,分流器b出口向第1台侧反应器c-1、第2台侧反应器c-2、第3台侧反应器c-3的进料分配率为0.6:0.2:0.2。各台侧反应器c的反应温度恒定为145℃,其中第1台侧反应器c-1和第2台侧反应器c-2均采用外加蒸汽加热,第3台侧反应器c-3采用精馏塔塔釜再沸器h出口物料加热。各台侧反应器c的操作压力为常压,精馏塔d的操作压力为0.005MPa,精馏塔d的回流比为0.58,塔顶采出的气相流率为6877.0kg/h,

塔釜再沸器h采出的液相流率为2783.5kg/h,从精馏塔d流向第2台侧反应器c-2的进料流率为1435.5kg/h,从精馏塔d流向第3台侧反应器c-3的进料流率为1250.9kg/h。反应精馏装置操作稳定后,精馏塔d的塔顶温度为52.0℃,精馏塔塔釜再沸器h温度为231.0℃,第3台侧反应器c-3上出料盘管7出口产品物料温度为176℃。塔顶采出气相组分的质量分数为:正丁醇97.4%,水2.6%;塔釜再沸器h采出的液相组分质量分数为:邻苯二甲酸二丁酯99.9%,邻苯二甲酸单丁酯0.1%。正丁醇的转化率99.9%,邻苯二甲酸二丁酯的产率为99.9%。

[0050] (3) 盐析萃取

[0051] 精馏塔d塔顶采出的气相物料经冷凝器e冷却后进入具有盐析萃取剂进料管5的体积为10m³的混合器f,向混合器f中加入盐析萃取剂硫酸钾的流率为45.4kg/h,在加入盐析萃取剂时持续搅拌使萃取剂充分溶解;精馏塔冷凝器e出口物料和盐析萃取剂进入第1混合器f-1和第2混合器f-2每5min切换一次,停止进料的混合器f静置,上层有机相为高纯度正丁醇,采出至缓冲罐g;下层水相为除去正丁醇的盐水溶液,直接从混合器f的废水排出管6采出待后续除盐;上层有机相的采出流率为6696.8kg/h,下层水相采出流率为225.5kg/h。

[0052] 如上所述,尽管参照特定的优选实施例已经表示和表述了本发明,但其不得解释为对本发明自身的限制。在不脱离所附权利要求定义的本发明的精神和范围前提下,可对其在形式上和细节上作出各种变化。

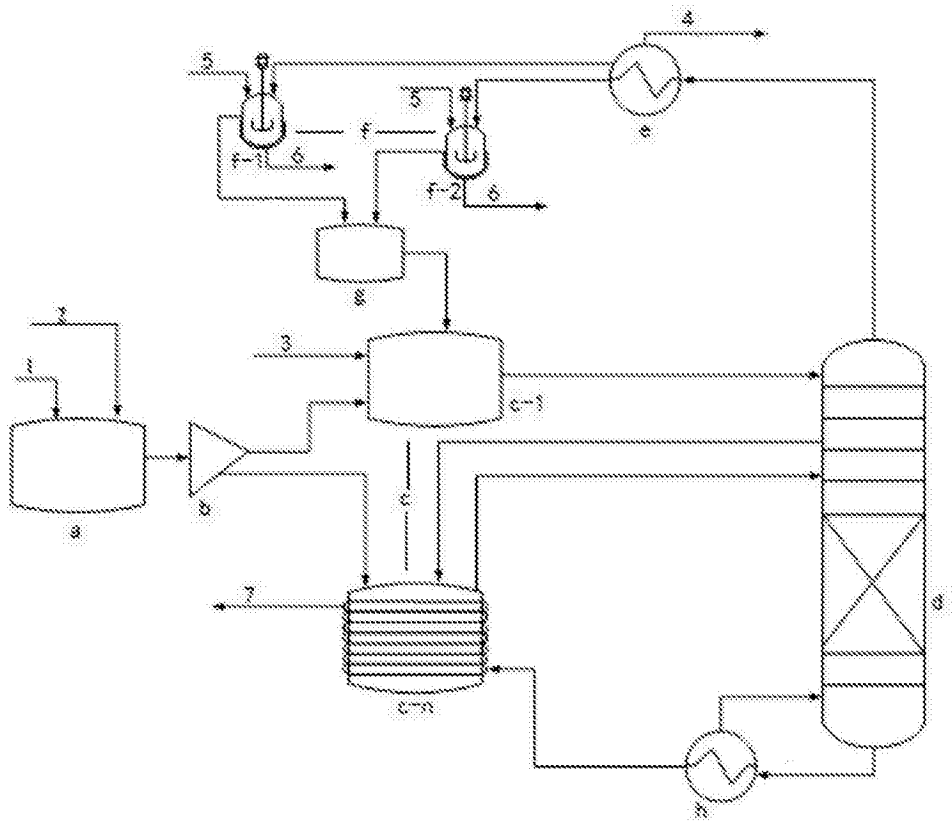


图1