

密 级: _____

毕业设计说明书

题	月:	1600 吨/年原甲酸二乙酯
		工艺设计
系	别:	化学化工系
专业	年级:	化学工程与工艺 2013 级
姓	名:	武驰然
学	号:	20130707146
指导	教师:	武 娜 硕士

2017年06月10日

原创性声明

本人郑重声明:本人所呈交的毕业设计,是在指导老师的指导下独立进行研究所取得的成果。毕业设计中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等,均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外,不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体,均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。

设计作者签名:

日期:

关于毕业设计使用授权的声明

本人在指导老师指导下所完成的设计及相关的资料(包括图纸、试验记录、原始数据、实物照片、图片、录音带、设计手稿等),知识产权归属吕梁学院。本人完全了解吕梁学院有关保存、使用毕业设计的规定,同意学校保存或向国家有关部门或机构送交设计的纸质版和电子版,允许设计被查阅和借阅;本人授权吕梁学院可以将本毕业设计的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采用任何复制手段保存和汇编本毕业设计。如果发表相关成果,一定征得指导教师同意,且第一署名单位为吕梁学院。本人离校后使用毕业设计或与该设计直接相关的学术论文或成果时,第一署名单位仍然为吕梁学院。

设计作者签名: 日期:

指导老师签名: 日 期:

摘要

本设计概述了原甲酸三乙酯几种主要工业合成方法的工艺条件及存在的主要问题,并对原甲酸三乙酯在染料、医药、农药、感光材料等方面的应用进行了详细的介绍。原甲酸三乙酯的合成方法主要有金属钠法、乙醇钠法、乙醇法和氢氰酸法,本次设计选用乙醇法,以氢氧化钠和乙醇为起始反应物来制备乙醇钠,再与三氯甲烷反应合成原甲酸三乙酯。

本次设计任务为年产量 1600 吨原甲酸三乙酯的工艺设计,根据设计要求对工艺流程设计进行了选择和论证,说明了计算条件和反应工序,对釜式反应器、分馏塔和精馏塔等主体设备进行计算,并绘制精馏塔设备图和管道仪表流程图。在安全和环保方面做了说明,并进行了简单的经济核算。

关键词: 原甲酸三乙酯; 乙醇钠法; 精馏塔

Abstract

A brief account of technique condition of several main technique routes for

synthesizing triethyl orthoformate and existing main problems in it are given. And the

application of triethyl orthoformate in the fields of dyestuff, medicine, pesticide and

photographic materials were introduced in detail. The main synthetic methods of metal

sodium, The method of sodium ethoxide With alcohol method and the method of

hydrocyanic acid, The design has selected this method of sodium ethoxide, sodium ethylate

was synthesized with sodium hydroxide and alcohol that were used as initial reactant. Then,

sodium ethylate reacted with chloro form to synthesize ethyl orthoformate.

The design task for the annual output of 1600 tons of the original formic acid ethyl

ester of the process design, According to the design requirements for the design of the

process flow selection and demonstration, Conditions and reaction process of calculation is

introduced, On the reactor, distillation and distillation calculation of main equipment,

etc.And draw diagrams and piping and instrumentation diagram of distillation

equipment. The safety and environmental aspects have been explained, and made a simple

economic accounting.

Key Words: triethyl orthoformate; Ethanol sodium; distillation calculation

设计任务书

原甲酸三乙酯(又称三乙氧基甲烷)是一种重要的药物合成中间体,也是合成其它有机化合物的重要原料。该产品可用于制杀蟠剂双甲脒、抗生素合成药氟呱酸、抗疟药物氯唆、喳呱,以及甲少类染料、花青染料、显影感光剂 、丙烯酸系纤维等。随着氟呱酸、环丙沙星等喳诺酮类抗菌药物在国内迅速广泛的应用,对医药中间体原甲酸三乙酯的需求激增。原甲酸三乙醋的合成方法很多,国内外文献报道,原甲酸三乙酯的生产工艺主要有金属钠法、乙醇钠法、乙醇法、氢氰酸法等。

一、 设计题目

1600吨/年原甲酸三乙酯工艺设计

二、 设计基础条件

- 1、产品原料来源
- 原料主要通过购买。
- 2、产品质量目标

原甲酸三乙酯产品纯度达94%以上。

3、能源利用

在完成工艺流程设计的基础上对体系进行热平衡计算,最大程度地节约能源。

4、安全要求

密闭操作,加强通风。操作人员必须经过专门培训,严格遵守操作规程。建议操作人员穿防静电工作服,戴橡胶耐油手套。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。

三、 工作内容及要求

- 1、项目可行性论证
- 1)建设意义
- 2) 建设规模
- 3)技术方案

- 4) 厂址选择
- 5)与社会及环境的和谐发展(包括安全、环保和资源利用)
- 6) 技术经济分析
- 2、工艺流程设计
- 1) 原甲酸三乙酯工艺论证与计算
- 2) 绘制带控制点工艺流程图
- 3)绘制一张主要设备图
- 4)编制物料及热量平衡计算书
- 3、主要设备计算和选型
- 1) 典型非标设备——反应器和塔器的工艺设计,编制计算说明书。
- 2) 典型标准设备——换热器的工艺选型设计,编制计算说明书。
- 3) 其他重要设备的工艺设计及选型说明。
- 4、经济分析与评价基础数据
- 1) 304 不锈钢设备: 18000 元/吨
- 2) 低压蒸汽(0.6MPa): 200 元/吨
- 3) 电: 0.75 元/千瓦时
- 4) 工艺软水: 10 元/吨
- 5) 冷却水: 1.0 元/吨
- 6) 污水处理费: 5.0 元/吨 (COD<500)
- 7) 人工平均成本: 3000 元(包括五险一金)
- 8) 工业无水乙醇: 6500 元/吨
- 9) 氯仿: 2200 元/吨
- 10) 氢氧化钠: 2500 元/吨

目 录

第1章	绪论	1
1.1	选题的背景及意义	1
1.2	理化性质	1
1.3	国内外发展现状	1
1.4	原甲酸三乙酯的应用	2
	1.4.1 医药方面	2
	1.4.2 农药方面	2
	1.4.3 染料方面	2
	1.4.4 光学材料方面	2
	1.4.5 其他方面	2
1.5	工业合成方法	2
	1.5.1 金属钠法	2
	1.5.2 乙醇法	3
	1.5.3 乙醇钠法	4
	1.5.4 苯甲酰氯法	4
	1.5.5 氢氰酸法	4
1.6	工艺选择	5
第2章	计算条件及反应工序	7
2.1	计算条件	7
2.2	釜式反应器计算	7
	2.2.1 醇钠反应工序	7
	2.2.2 酯化反应工序	8
	2.2.3 干燥除盐工序	8
第3章	主要设备的计算	9
3.1	分馏塔的计算	9
	3.1.1 物料衡算	Ç

	3.1.2 理论板数的计算	11
	3.1.3 分馏塔设计计算	11
	3.1.4 填料的选择[13
	3.1.5 分馏塔工艺尺寸计算	14
	3.1.6 填料层高度的计算	15
	3.1.7 分馏塔的热量衡算	15
3.2	精馏塔的计算	16
	3.2.1 填料尺寸选择	17
	3.2.2 塔的物料衡算	18
	3.2.3 理论板数的计算	19
	3.2.4 精馏塔主要尺寸的设计计算	20
	3.2.5 填料的选择	22
	3.2.6 精馏塔工艺尺寸计算	24
	3.2.7 精馏塔的热量衡算	25
3.3	泵的计算和选型	26
	3.3.1 基础数据	26
	3.3.2 确定流量与扬程	27
	3.3.3 管路系统的能量损失	28
第4章	安全与环境保护	29
4.1	安全防护	29
	4.1.1 健康危害	29
	4.1.2 急救措施	29
	4.1.3 燃爆特征与消防	29
	4.1.4 泄漏应急处理	29
	4.1.5 储运注意事项	29
	4.1.6 防护措施	30
4.2	环境保护	30
	4.2.1 环境影响	30
	4.2.2 废弃处置	30

	4.2.3 废物处理方法	.30
第5章	厂址选择	.31
5.1	对区域位置的要求	.31
5.2	对厂址面积的要求	.31
5.3	对地形的要求	.31
5.4	对工程地质、水文地质条件的要求	.31
第6章	经济核算	.33
6.1	经济效益	.33
6.2	收益评估	.33
第7章	总结	.35
参考文	 载	.37
致谢		.39

第1章绪论

1.1 选题的背景及意义

原甲酸三乙酯,简称原甲酸乙酯,又称三乙氧基甲烷,是原酯系列中的一个重要产品。目前原甲酸三乙酯是一种重要的药物合成中间体,也是非常重要的一种化工原料^[1]。该产品可用于制杀蟠剂双甲脒、抗生素合成药氟呱酸、抗疟 药物氯唆、喳呱,以及甲少类染料、花青染料、显影感光剂、丙烯酸系纤维等。随着氟呱酸、环丙沙星等喧诺酮类抗菌药物在国内迅速广泛的应用,对医药中间体原甲酸三乙酯的需求激增。原甲酸三乙酯的合成方法很多,国内外文献报道,原甲酸三乙酯的生产工艺主要有金属钠法、乙醇钠法、乙醇法、氢氰酸法等。

1.2 理化性质

原甲酸三乙酯分子式: $HC(OC_2H_5)_3$; 相对分子质量: 148.20; CAS 号: 122-51-0; 外观: 无色液体; 香气: 有刺激性气味, 醚样气息, 留香时间短。相对密度: $0.8909(20/4\mathbb{C})$; 熔点: $<-18\mathbb{C}$; 沸点: $143\mathbb{C}(102kPa)$; 闪点: $27\mathbb{C}$; 折射率 $nD(25\mathbb{C})$: 1.3900; 溶解性: 与乙醇、乙醚混溶,微溶于水,稳定性: 不稳定,遇水会分解。

$HC(OC_2H_5)_3 + H_2O \rightarrow 3C_2H_5OH + HC1\uparrow + HCN\uparrow$

原甲酸三乙酯的中心碳原子都与3个烷氧基相连,具有较强的亲电性,原甲酸三乙酯具有活泼的化学性质,能与活泼亚甲基化合物、胺类、烯醇负离子等多种亲核试剂反应。

1.3 国内外发展现状

目前国内原甲酸三乙酯的生产企业有多家,大部分的公司规模都不大,目前主要生产厂家有河北诚信有限责任公司、淄博万昌科技发展有限公司、临沭县华盛化工有限公司等。随着现在医药方面技术的不断进步,同时原甲酸三乙酯的需求也不断上升。原甲酸三乙酯中间体最主要的消费市场也是在欧洲(主要为德国)美国、日本等发达国家和地区。德国、印度、巴西和美国是原甲酸三乙酯的主要消费国,其中消费量最大的是德国、印度和巴西,德国和印度主要用于生产乙氧甲叉,巴西主要用于生产双甲脒[1]。由于中国目前供大于求的状态,且国内的生产成本比较低,使得原甲酸三乙

酯在国际上有成本优势, 非常有利于出口。

1.4 原甲酸三乙酯的应用

随着国内经济的快速发展,近年来,原甲酸三乙酯的应用越来越多。在医药方面的市场需求呈每年递增的情况,而在染料和农药方面的需求量也有明显增大。目前原 甲酸三乙酯的下游产品已经被应用到人们生活中,可见原甲酸三乙酯的重要性。

1.4.1 医药方面

甲酸三乙酯可以用来合成医药中间体^[2],为最终的成品药提供必需的原料。能与 丙二酸二乙酯反应生成乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯,再向下反应制备为最终药品氟哌 酸;另外还能作为其他药物的重要中间体,特别是萘普生、广谱抗菌剂喹诺酮类药物。

1.4.2 农药方面

原甲酸三乙酯的下游产品被广泛用于农药方面^[3],主要分为三大类。第一类为杀菌剂:嘧菌酯、吡菌磷、苯氧喹啉等;第二类为除草剂:双唑草腈等;第三类为杀虫剂,主要是双甲脒。

1.4.3 染料方面

原甲酸三乙酯早期用于丙烯酸系纤维、次甲基类染料、花青染料等。

1.4.4 光学材料方面

原甲酸三乙酯在早期还有一个非常大的用途就是用于某些显影敏感剂,为感光材料^[4]方面做了一定的贡献。目前已经被广泛用于照相药品及彩电电影胶片等感光材料方面。

1.4.5 其他方面

原甲酸三乙酯还可用来制备香料,如柠檬酸二乙缩醛等和食品防腐剂,如尼伯金 乙酯[5]等,也可以用来制备涂料、染发剂、荧光剂和光引发剂等其它方面。

1.5 工业合成方法

原甲酸三乙酯可经济有效的大规模生产,市场发展前景广阔。目前合成原甲酸三乙酯的工艺主要有五种:金属钠法、乙醇钠法、乙醇法、苯甲酰氯法和氢氰酸法等[6]。

1.5.1 金属钠法

其制备方法是在反应釜内一次性加入金属钠、乙醇再加入氯仿并搅拌升温反应。 钠与过量乙醇反应生成乙醇钠乙醇溶液,同时放出氢气。乙醇钠乙醇溶液再与三氯甲 烷反应,生成原甲酸三乙酯,同时生成副产物盐(NaC1)。 反应生成的粗酯再经过分 馏提浓,提浓后的粗酯通过精制得到含量>99%的原甲酸三乙酯。

其反应方程如下:

$2Na+2C_2H_5OH2C_2H_5ONa+H_2$ $3C_2O_5ONa+CHCl_3HC(OC_2H_5)_3+3NaCl$

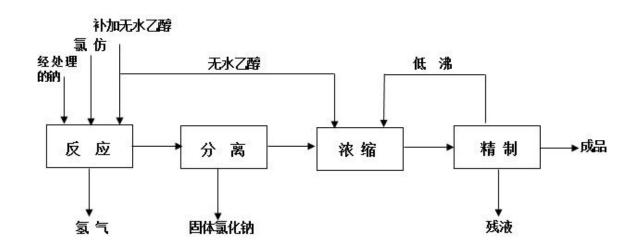


图 1-1 金属钠法生产原甲酸三乙酯工艺方框图

该工艺具有流程短,设备投资低的特点,但原料金属钠价格昂贵,贮 运不方便, 易燃易爆 有危 险性,有副产氢气放出。

1.5.2 乙醇法

其制备方法是:第1步固碱和95%酒精反应经苯带去水分制得乙醇钠(质量分数16%—18%)的乙醇溶液。第2步乙醇钠(质量分数16%—18%)的乙醇溶液和氯仿反应除去固体氯化钠后,浓缩精制得到成品。

反应方程式:

$$C_2H_5OH + NaOH \rightarrow C_2H_5ONa + H_2O$$

 $3C_2H_5ONa + CHCl_3 \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$

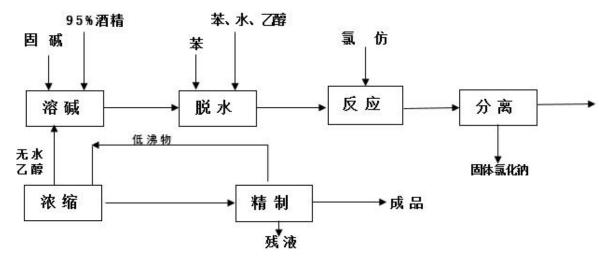


图 1-2 乙醇法生产原甲酸三乙酯工艺方框图

该工艺具有原料易得,工艺成熟的特点,是目前生产原甲酸三乙酷的传统方法。

1.5.3 乙醇钠法

其制备方法是在反应釜内加入氯仿并搅拌,加热至 55 °C,滴加乙醇钠乙醇溶液,反应温度控制在 $60\sim65$ °C,加毕逐渐升温至 70 °C,保温 1 h,反应结束时 pH 值 <8,滤去氯化钠,滤液分馏得粗品,再进行精馏得成品。

$$3C_2H_5ONa + CHCl_3 \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$$

此工艺都采用安全易得的原料,但由于为两相反应,虽然使用了相转移催化剂,但收率不高,一般在 50%左右。所以使用此方法的成本高。

1.5.4 苯甲酰氯法

此法是由苯甲酰氯和甲酰胺、乙醇在催化剂的催化作用下进行反应,之后除去反应副产的氯化铵和甲酸,再次提纯后得到原甲酸三乙酯成品。

反应方程式如下:

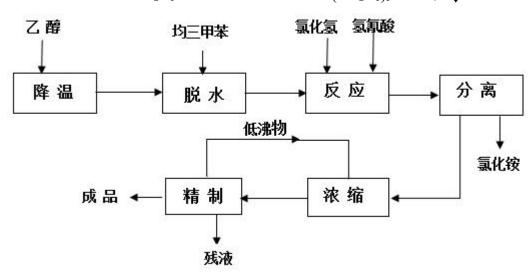
 $C_6H_5COC1 + HCONH_2 + 3C_2H_5OH \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 + C_6H_6COOH + NH_6C1$

此工艺合成时同时副产甲酸和氯化铵两个产品,造成混合盐不好分离的问题,同时也导致成本高,所以此种方法生产原甲酸三乙酯的企业很少。

1.5.5 氢氰酸法

此法是由氢氰酸、无水乙醇和氯化氢气体进行反应,除去副产氯化铵后精馏提纯即可得到原甲酸三乙酯[7]。

反应方程式:



 $3C_2H_5OH + HCN + HC1 \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 + NH_4C1 \downarrow$

图 1-3 氢氰酸法生产元甲酸三乙酯工艺方框图

此法工艺简单,一般都为间歇操作,该工艺流程短。原料氰化氢、氯化氢不易得到,气体贮运不便。由于使用剧毒氢氰酸,对设备密封性和安全要求较高。

1.6 工艺选择

本次设计采用乙醇法。

原甲酸三乙酯合成工艺,主要解决的是反应和精制过程中水解破化的难题,乙醇 法特征在于按当量比加入氢氧化钠和氯仿反应时滴加乙醇,并控制物料配比,使反应 过程中酸碱度均为 Ph 值 7-14, 分离精制阶段采用科学的洗涤方法, 共沸剂可循环使用, 从而使得产品的纯度达到 94%-96%,原料单耗降低,收率大大提高,均达到 65%-75% 以上,有效提高经济效益和社会效益^[8]。

第2章 计算条件及反应工序

2.1 计算条件

反应原理:

$$C_2H_5OH + NaOH \rightarrow C_2H_5ONa + H_2O$$

 $3C_2H_5ONa + CHCl_3 \rightarrow CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$

原甲酸三乙酯一天生产量: 1600 吨/300= 5.33t/d

一年的工作日为300天,原甲酸三乙酯的年产量为1600吨/年

序号	名称	规格	单位	每吨产品消 耗量(吨)	年消耗量 (吨)
1	氢氧化钠	HC2300	吨	0.9	1440
2	无水乙醇	GB6233	吨	1.65	2640
3	氯仿	GB4113	吨	1.15	1840
4	蒸汽	0.6MPa(a)	吨	4	6400
5	循环水	0.8MPa(g)	吨	1100	1.76×10^{6}

表 2-1 原料消耗指标

2.2 釜式反应器计算

间歇反应器是分批操作,起操作时间由两部分组成,由反应时间^τ与辅助时间^τ(即装料、卸料、检查及清洗设备等所需时间)组成。

2.2.1 醇钠反应工序

根据技术转让的数据,醇钠反应时间为 τ 与辅助时间 τ 之和为6小时。氢氧化钠的加料量依据消耗定额0.9吨/吨产品,一天中消耗钠4.80吨(4.8 m 3 /d)。氢氧化钠与乙醇钠反应时,必须加过量的乙醇过量为氢氧化钠的4.7倍,以彻底反应氢氧化钠,乙醇加料量为22.55t/d(29.15 m 3 /d)。

已知每批处理物料体积 V_0 =(4.80+29.15)/4=8.49 m^3 ,则需要设备的总容积为:

$$nV = \frac{V_0}{\varphi} = \frac{8.49}{0.67} = 12.67 m^3$$

可在附录中查得系列设备标准,选用公称容积为 5m³ 的反应器 4 台,每台反应器的实际容积 5.224,装料系数为 67%。

2.2.2 酯化反应工序

技术转让的数据, 酯化反应时间为 τ 与辅助时间 τ 和为 6 小时。醇钠反应生成的溶剂量为 $60t/d(75\,\text{m}^3/d)$,氯仿消耗量为 $1.10\,\text{吨/吨产品}$,每天消耗量 $1.10\times5.33=5.863\,\text{吨}$ $(3.96\,\text{m}^3/d)$ 。

每批消耗物料 V_0 =(75+3.96)=78.96 m^3 。每小时消耗的物料为: V_1 =78.96/24=3.3 m^3 /h。 选用公称容积为 6. 3 m^3 的反应器 4 台,每台反应器的实际容积 6.735,反应器装料系数为 64%。

2.2.3 干燥除盐工序

进料总体积 67.32m³/d,操作周期为 6 小时,一天操作 4 次。考虑雾沫夹带因素,选用公称容积 4.5m³ 真空耙式干燥机两台,装料系数为 60%,换热 13.2m³,(热媒为 0.6Mpa 蒸汽)。

型号 规格	K-5 0	K-10 0	K-20 0	K-30 0	K-50 0	K-100 0	K-150 0	K-200 0	K-300 0	K-500 0	K-6300
公称 容积	50	100	200	300	500	1000	1500	2000	3000	5000	6300
L 计算 容积	71	128	247	369	588	1250	1720	2160	3380	5224	6735
L 换热 面积	0.34	0.66	1.26	1.75	2.64	4.54	5.34	7.02	8.61	13	16.4
M ² 参考 重量	463	530	700	984	1213	1909	2441	2693	4090	5186	5844

表 2-2 K 系列搪瓷反应釜参数表

第3章 主要设备的计算

3.1 分馏塔的计算

己知条件

塔顶温度:82℃

塔底温度: 100℃

进料温度: 41℃

馏出液中, 乙醇的平均收率: 99.6%

釜残液中,原甲酸三乙酯的最终组成大于80%

干燥除盐后液体总重量: 1469.25

进料组成见表 3-1。

表 3-1 除盐后含酯混合液组成

组分	质量分率%	摩尔质量 Mig/mol
原甲酸三乙酯	10	148.2
乙醇	90	46.07

3.1.1 物料衡算

分馏塔的目的是首先对除盐后的含酯约 10%的混合液进行初步精馏,主要目的是除去其中少量的轻馏分和大部分无水乙醇,使再沸器中酯含量大于 80%,再通过精馏操作得的精制的原甲酸三乙酯,因此分馏塔主要产品是无水乙醇,所以此塔的物料衡算应取无水乙醇的量进行计算,轻组分的量可以忽略不计。根据参考资料,对于分馏操作采用间歇式精馏操作。由于物料处理量大,使用 2 座分馏塔进行处理。

已知: 进料的 \overline{M} =49.48kg/kmol, M_{fi} =148.2kg/kmol, $M_{\text{Z} \vec{p}}$ =46.07kg/kmol 单座 塔的进料流量 F=Ws=352Kg/h,乙醇的质量分率 Wt=90%,原甲酸三乙酯的质量分率 Wt=10%,轻馏分的质量分率忽略不计。摩尔分率单位:%

进料的摩尔流量

$$F = \frac{W_s}{\overline{M}} = \frac{1469.25}{49.48} = 29.69 kmol/h$$

乙醇的摩尔分率

$$X_F = \frac{0.9_{46.07}}{0.9_{46.07} + 0.1_{148.2}} = 0.967$$

根据物料衡算方程

$$F \cdot X_F = D \cdot X_{Dm} + W \cdot X_{DM}$$

计算出: D=27.97kmol/h; W=1.72kmol/h

进料温度 t_F =441℃,塔顶温度为 t_D =82℃,塔釜温度为 t_W =100℃

F=D+W

全塔平均温度:
$$t = \sqrt{t_D t_W} = \sqrt{82 \times 100} = 90.55$$
 °C

根据安托因公式计算出在 t=90.55℃时原甲酸三乙酯和乙醇的饱和蒸汽压,原甲酸三乙酯的安托因常数为 A=4.84152, B=1821.195, C=-42.668。

式中 P —— 饱和蒸汽压, kbar (1bar=105Pa);

T —— 物系温度, K。

代入数据得,原甲酸三乙酯的饱和蒸汽压 $P_B=15.48$ kpa。

乙醇的安托因常数为 A=18.9119, B=3803.98, C=-41.68

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \tag{3-2}$$

式中 P —— 饱和蒸汽压, mmHg (1mmHg=133.32pa);

T — 物系温度, K。

代入数据得,乙醇的饱和蒸汽压 P_A =161.42kpa。

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{161.42}{15.48} = 10.43$$

最小回流比 R min 和确定适宜回流比 R (恒回流比)

$$y_F = \frac{\alpha x_F}{1 + (\alpha - 1)x_F} = \frac{10.43 \times 0.967}{1 + (10.43 - 1) \times 0.967} = 0.997$$

$$R_{min} = \frac{x_D - y_F}{y_F - x_F} = \frac{999 - 997}{997 - 967} = 0.067$$

以上为理想换算的回流比,据现场材料取回流比 R=2

$$V=(R+1)D=(2+1)\times 27.97=83.91$$
kmol/h

表 3-2 物料衡算表

物料	流量 (kmol/h)	组成
 进料 F	29.69	0.967
塔顶产品 D	27.97	0.999
塔底残液 W	1.72	0.446

3.1.2 理论板数的计算

由芬斯克 (Fenske) 方程求 N_{min} [9], 即:

$$N_{\min} = \frac{\lg \left[\left(\frac{X_{I}}{X_{h}} \right)_{D} \left(\frac{X_{h}}{X_{I}} \right)_{W} \right]}{\lg \alpha_{M}} - 1 = \frac{\lg \left[\left(\frac{0.999}{0.001} \right) \left(\frac{0.554}{0.446} \right) \right]}{\lg 10.436} - 1 = 2.038$$

式中下标 1 表示轻组分, h 表示重组分

$$\overline{\text{mi}} \, \frac{R - R_{\text{min}}}{R + 1} = \frac{2 - 0.067}{2 + 1} = 0.644 \, 3$$

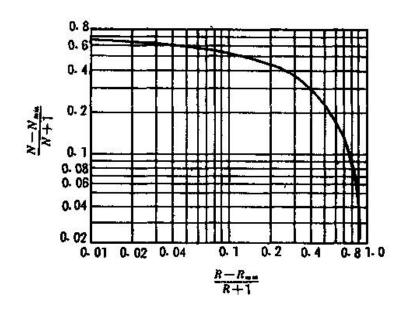


图 3-1 吉利兰图

查吉利兰图得: $\frac{N-N_{\text{min}}}{N+2}=0.18$

解得: N=2.93 (不包括再沸器)

3.1.3 分馏塔设计计算

3.1.3.1 分馏塔设计的主要依据和条件

表 3-3 原甲酸三乙酯在不同温度下的密度

温度/℃	40	82	100
密度/(g/c)	0.8600	0.8150	0.7930

	表 3-4 乙醇	在不同温度下的密度	Ē
温度/℃	40	82	100
密度/(g/c)	0.7734	0.00007	0.0001
	表 3-5 原甲酸三	乙酯在不同温度下的	
温度/℃	40	82	100
黏度/(mPa • s)	0.68	0.38	0.31
	表 3-6 乙醇	在不同温度下的黏度	芝

温度/℃	40	82	100
黏度/(mPa • s)	0.85	0.44	0.35

3.1.3.2 塔顶气液两相体积流量和密度

采用间歇式精馏塔底进料,故全塔只有精馏段,设恒摩尔流成立。由塔顶各组分的摩尔分率及分子量可求出塔顶物料平均分子量:

$$\overline{M} = M_1 \cdot X_D + M_2 \cdot (1 - X_D) = 46.07 \times 0.999 + 148.2 \times 0.001 = 46.17 \text{kg/kmol}$$

由回流比 R=L/D 得塔顶下降液体摩尔流量为: L=RD=2×27.97=55.94Kmol/h 质量流量为 55.94×46.17=2582.75kg/h

塔顶上升气体摩尔流量为: V=L+D=55.94+27.97=83.91Kmol/h

质量流量: 83.91×46.17=3874.12kg/h

a1=0.999,a2=0.001

$$\frac{1}{\rho_{11}} = \frac{a_1}{\rho_1} + \frac{a_2}{\rho_2} = \frac{0.999}{0.7734} + \frac{0.001}{0.8150} = 1.2929 \text{cm}^3 / \text{g}$$

所以 $\rho_{L1} = 773 kg / m^3$

$$\rho_{V1} = \frac{p\overline{M}}{RT} = \frac{101.325 \times 46.17}{8.314 \times (273.15 + 82)} = 1.584 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu_{\rm L} = \mu_{\rm 1} x_{\rm D} + \mu_{\rm 1} (1 - x_{\rm D}) = 0.44 \times 0.999 + 0.38 \times (1 - 0.999) = 0.4399 mPa \cdot s$$

表 3-7 塔顶部数据结果

符号	$\frac{\overline{M}}{\text{kg/kmol}}$	$\frac{\rho_{V}}{kg/m^{3}}$	$\frac{\rho_L}{kg/m^3}$	$\frac{\mu_L}{mPa \cdot s}$
数值	46.17	1.584	773.4	0.4399

则塔顶气体体积流量为:
$$V_S = \frac{V}{\rho_{V1}} = \frac{3874.12/3600}{1.584} = 0.68m^3/s$$

塔顶液体体积流量为:
$$L_s = \frac{L}{\rho_L} = \frac{2582.75/_{3600}}{773.4} = 9.28 \times 10^{-4} m^3/s$$

3.1.3.3 塔底气液相密度确定

由塔底各组分的摩尔分率及分子量可求出塔底物料平均分子量:

$$\overline{M} = M_1 \cdot x_F + M_2 \cdot (1 - x_F) = 46.07 \times 0.446 + 148.2 \times (1 - 0.446) = 102.65$$

 $a_1=0.446$; $a_2=0.554$

$$\frac{1}{\rho_{L2}} = \frac{a_1}{\rho_1} + \frac{a_2}{\rho_2} = \frac{0.442}{0.7734} + \frac{0.558}{0.7930} = 1.2753cm^3 / g$$

所以 $\rho_{12} = 748.1 \text{kg/m}^3$

$$\rho_{V2} = \frac{\overline{pM}}{RT} = \frac{101.325 \times 102.65}{8.314 \times (273.15 + 100)} = 3.353 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu_L = \mu_1 x_W + \mu_2 (1 - x_W) = 0.35 \times 0.446 + 0.31 \times (1 - 0.446) = 0.318 mPa \cdot s$$

表 3-8 塔底部数据结果

符号	$\frac{\overline{M}}{\text{kg/kmol}}$	$\frac{\rho_{\text{V}}}{kg/m^3}$	$\frac{\rho_{\rm L}}{{\rm kg}/{\rm m}^3}$	$\frac{\mu_L}{mPa \cdot s}$
数值	102.65	3.353	784.1	0.318

则塔底气体体积流量为:
$$V_{s2} = \frac{v}{\rho_{V2}} = \frac{3874.12/_{3600}}{3.353} = 0.305 m^3/s$$

塔底液体体积流量为:
$$L_{s2} = \frac{L}{\rho_{V2}} = \frac{2582.75/_{3600}}{784.1} = 9.15 \times 10^{-4} m^3/s$$

3.1.4 填料的选择

填料是填料塔的核心构件,它提供了气液两相接触传质与传热的表面,与塔内件一起决定了填料塔的性质。目前,填料的开发与应用仍是沿着散装填料与规整填料两个方面进行[10]。

本设计选用规整填料,规整填料是一种在塔内按均匀集合图形排布、整齐堆砌的填料,规定了气液流路,改善了沟流和壁流现象,压降可以很小,同时还可以提供更大的比表面积,在同等溶剂中可以达到更高的传质、传热效果。与散装填料相比,料结构均匀、规则、有对称性,当与散装填料有相同比表面积时,填料空隙率更大,具

有更大的通量,单位分离能力大。

表 3-9 所选填料的规整参数

型号	比表面积 m²/m³	理论板数 1/m	空隙率%	压力降 MPa/m
BX	250	2	95	1.97×10^{-4}

3.1.5 分馏塔工艺尺寸计算

3.1.5.1 塔顶塔径的计算

由气速关联式

$$\lg\left[\frac{u_f^2}{g} \cdot \frac{a}{\varepsilon^2} \cdot (\frac{\rho_G}{\rho_I}) \cdot \mu_L^{0.2}\right] = A - 1.75 \left(\frac{L}{G}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\rho_G}{\rho_I}\right)^{\frac{1}{8}}$$
(3-3)

式中 $\frac{a}{\varepsilon^2}$ ——干填料因子;

μ₁ ——液体粘度, mPa·s;

A——金属丝网规整填料为 0.30;

L、G--液体、气体质量流速;

 ρ_{G} 、 ρ_{I} ——气体、液体密度;

g——重力加速度。

塔 顶: ρ_G =1.584kg/ m^3 , ρ_L =773.4kg/ m^3 , ϵ =0.95 , a=250 m^2/m^3 , μ_L =0.4399 mPa·s , L=448.86kg/h,, G=673.30kg/h, A=0.30

代入式中求解得: $u_f = 2.84 \text{m/s}$

空塔气速: u=0.5, u_f=0.5×2.84=1.42m/s

体积流量:
$$Vs = \frac{V \times \overline{M}}{3600 \rho_v} = 0.68$$

圆整后: D=800mm, 空塔气速 u=1.42m/s

3.1.5.2 塔底塔径计算

塔底: ρ_G =3.353kg/m³, ρ_L =784.1kg/m³, ϵ =0.95 $a=250\,m^2/m^3$, μ_L =0.328 mPa·s, L=448.86kg/h, G=673.30kg/h, A=0.30

代入式中求解得 $\mathbf{u}_{\mathrm{f}}=1.85\mathrm{m/s}$

空塔气速 u=0.5, u_f=0.5×1.85=0.925m/s

体积流量:
$$Vs = \frac{V \times \overline{M}}{3600 \rho_V} = 0.40 \text{m}^3/\text{s}$$

圆整后: D=800mm, 空塔气速 u=0.925m/s

3.1.5.3 选取整塔塔径

塔顶和塔底塔径圆整后 D=800mm 为分馏的塔径。

3.1.6 填料层高度的计算

表 3-10 所选的规整参数

型号	比表面积 m²/m³	理论板数 1/m	空隙率%	压力降 MPa/m
BX	250	2	95	3.0×10^{-4}

根据所选的填料的参数,选取 1m 填料高度等于 2 块理论板,压力降为 1.97×10^{-4} MPa/m,即 HETP=1/2=0.5m, $\Delta p/Z$ = 3.0×10^{-4} MPa/m=300Pa/m。则填料层高度为: $Z=N_T \times HETP=3 \times 0.5=1.5m$; $Z`=1.5Z=1.5 \times 1.5=2.25m$

总压降 $\triangle p = (\triangle p / Z') \times Z' = 3.0 \times 10^{-4} \times 2.25 = 6.75 \times 10^{-4}$ MPa=675Pa

3.1.7 分馏塔的热量衡算

3.1.7.1 加热介质和冷却剂的选择

(1) 加热介质的选择

常用的加热剂有饱和水蒸汽和烟道气。饱和水蒸汽是一种应用最广的加热剂。由于饱和水蒸汽冷凝时的传热膜系数很高,可以通过改变蒸汽的压力准确地控制加热温度。燃料燃烧所排放的烟道气温度可达 100~1000℃,适用于高温加热。缺点是烟道气的比热容及传热膜系数很低,加热温度控制困难。本设计选用 0.6 MPa(温度为 160℃)的低压蒸汽作为加热介质,水蒸汽易获得、清洁、不易腐蚀加热管,不但成本会相应降低,塔结构也不复杂。

(2) 冷却剂的选择

常用的冷却剂是水和空气,应因地制宜加以选用。受当地气温限制,冷却水一般为10~35℃。如需冷却到较低温度,则需要采用低温介质,如冷冻盐水、氟利昂等。

本设计建厂地区为甘肃省庆阳县,厂区最高温度 37.3 $^{\circ}$ 0,最低温-21.3 $^{\circ}$ 0。故选用 32 $^{\circ}$ 0的冷却水,选升温 10 $^{\circ}$ 0,即冷却水的出口温度为 42 $^{\circ}$ 0。

根据资料所提供的数据, $t_n=82$ ℃, $t_w=100$ ℃

3.1.7.2 冷凝器的热负荷

冷凝器的热负荷:

$$Q_{C} = V(I_{VD} - I_{LD}) \tag{3-4}$$

其中 Ivp ——塔顶上升蒸汽的焓

ILD ——塔顶馏出液的焓

(1)对于全凝器作热量衡算(忽略热量损失)

因塔顶馏出液几乎为纯乙醇, 故其焓可近似纯乙醇进行计算, 则全凝器的热负荷 为(塔顶温度为82℃下,乙醇的汽化热为600kJ/kg)

$$Q = 3874.12 \times 600 = 2.32 \times 10^6 kJ/hr$$

$$t_D$$
=82℃下,水的比热容为 C_{PC} =4.195kJ/(kg℃)
$$W_C = \frac{Q_C}{C_{PC}(t_2 - t_1)} = \frac{2.32 \times 10^6}{4.195 \times (42 - 32)} = 5.54 \times 10^4 kg/h$$

(2) 再沸器的热负荷和加热蒸汽消耗量

在 t_w=100℃下, 乙醇的汽化热为 700kJ/kg, 水的汽化热为 2091kJ/kg

选用 0.6MPa (600kpa, 160℃) 低压蒸汽为加热介质

再沸器的热负荷为:

$$Q_{\rm B} = V(I_{\rm VW} - I_{\rm LW}) \tag{3-5}$$

因起始的釜残液为乙醇,故其焓可按纯乙醇进行计算,即

$$Q_B = 3874.12 \times 700 = 2.71 \times 10^6 kJ/h$$

 $W_h = \frac{Q_B}{r} = \frac{2.71 \times 10^6}{1850} = 1465 kg/h$

3.2 精馏塔的计算

己知条件

进料温度: 81℃

塔顶温度:99℃

塔釜温度: 124℃

进料浓度(含酯质量分数):80%

塔顶浓度(含酯质量分数): 1.8%

塔釜浓度(含酯质量分数):94%

进料流量: 352Kg/h

己知的物性相关数据:

表 3-11 原甲酸三乙酯在不同温度下的密度

温度/℃	40	81	99	124	
密度/(g/cm ³)	0.8600	0.81682	0.7930	0.7600	
	表 3-12 乙醇	醇在不同温度 [*]	下的密度		
温度/℃	40	82	100	125	
密度/(g/cm ³)	0.7734	0.07×10 ⁻³	0.10×10 ⁻³	0.44×10 ⁻³	
表 3-13 原甲酸三乙酯在不同温度下的黏度					
温度/℃	40	82	100	125	
黏度/mPa•s	0.68	0.38	0.31	0. 28	
表 3-14 乙醇在不同温度下的黏度					
温度/℃	40	82	100	125	
黏度/ mPa•s	0.85	0.44	0.35	0. 26	

3. 2. 1 填料尺寸选择

填料的外径要与塔的内径相配合,以使填料床层空隙均匀,以保证气一液两相流体能均匀分布,良好密切接触。这是填料塔实现大通量,低阻力的高效率分离的必要条件之一。对规整填料单体外径应比塔内径小 2mm~ 10mm: 盘高为 40~200mm, 视塔径选定。对于散堆填料:

拉西环: $D/d_p \ge 20 \sim 30$

鲍尔环: $D/d_p \ge 10 \sim 15$

矩 鞍: D/d_p>15

阶梯环、环矩鞍: $D/d_p \ge 8 \sim 10$

一般来说,填料尺寸大,成本低,通量大,效率低。工业上使用 50mm 以上的大尺寸填料带来的成本的降低相通量提高,往往不能补偿分离效率的降低。故大型塔中最常用的公称尺寸为 50mm 的填料;最大可达 75mm。反之,用较小尺寸填料时,则效

率的提高弥补不了通量降低和造价增高的缺点,因此 25mm 以下的填料很少使用。

	填料公称尺寸 mm
D ≤ 300	20-25
$300 \le D \le 900$	25-38
D>300	50(75)

表 3-15 填料尺寸

综合以上填料选择的要求,考虑各种因素,现将选择的填料性能列表如下:

 型号
 比表面积 m²/m³
 理论板数 1/m
 空隙率%
 压力降 MPa/m

 BX
 250
 2.5
 95
 1.97×10⁻⁴

表 3-16 规整填料性能参数表

3.2.2 塔的物料衡算

3.2.2.1 料液及塔顶、塔底产品的摩尔分数

原甲酸三乙酯的相对分子质量: 148.2g/mo1, 乙醇的相对分子质量: 46.07g/mo1

$$x_{F} = \frac{0.2 / 46.07}{0.8 / 148.2 + 0.2 / 46.07} = 0.446$$

$$x_{W} = \frac{0.06 / 46.07}{0.06 / 46.07 + 0.94 / 148.2} = 0.170$$

$$x_{D} = \frac{0.982 / 46.07}{0.018 / 148.2 + 0.982 / 46.07} = 0.994$$

乙醇平均摩尔质量: $M_F = 0.554 \times 148.2 + 0.446 \times 46.07 = 102.68 \text{kg/kmol}$

3.2.2.2 物料衡算

原料一天分3批进行精馏,除去进料和卸料的时间,每次进料的时间为6h。所以

F = 352/102.68 = 3.43 kmol/h

总物料衡算: F=D+W=3.43kmol/h

酯组分的物料衡算: 3.43×0.446=W×0.170+D×0.994

联立以上二式得: D=1.23kmo1/h, W=2.20kmo1/h

进料温度 t_r =81℃,塔顶温度为 t_p =99℃,塔釜温度为 t_w =124℃

全塔平均温度: $t = \sqrt{t_D t_W} = \sqrt{99 \times 124} = 110.80$ °C

根据安托因公式计算出在 t=110.80℃时原甲酸三乙酯和乙醇的饱和蒸汽压,原甲酸三乙酯的安托因常数为 A=3.78541, B=1790.182, C=-58.414。

$$\lg P = A - \frac{B}{T + C} \tag{3-6}$$

式中 P —— 饱和蒸汽压, kbar (1bar=105Pa);

T — 物系温度, K。

代入数据得,原甲酸三乙酯的饱和蒸汽压 P_B =2.047kpa。

乙醇的安托因常数为 A=15.14164, B=3580.364, C=-57.614。

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \tag{3-7}$$

式中 P — 饱和蒸汽压, mmHg (1mmHg=133.32pa);

T — 物系温度, K。

代入数据得,乙醇的饱和蒸汽压 P_A =8.628kpa。

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{8.628}{2.047} = 4.215$$

最小回流比 Rmin 和确定适宜回流比 R (恒回流比)

$$y_F = \frac{\alpha x_F}{1 + (\alpha - 1)x_F} = \frac{4.215 \times 0.446}{1 + (4.215 - 1) \times 0.446} = 0.772$$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_F}{y_F - x_F} = \frac{994 - 772}{772 - 446} = 0.68$$

以上为理想换算的回流比,据现场材料取回流比 R=2

$$V= (R+1) D= (2+1) \times 1.23=3.69 \text{kmol/h}$$

表 3-17 物料衡算表

物料	流量 (kmol/h)	组成
进料F	3.43	0.446
塔顶产品 D	1.23	0.994
塔底残液 W	2. 20	0.170

3.2.3 理论板数的计算

由芬斯克 (Fenske) 方程求 N_{min}, 即:

$$N_{\text{min}} = \frac{\lg \left[\left(\frac{X_{I}}{X_{h}} \right)_{D} \left(\frac{X_{h}}{X_{I}} \right)_{W} \right]}{\lg \alpha_{m}} - 1 = \frac{\lg \left[\left(\frac{0.994}{0.006} \right) \left(\frac{0.830}{0.170} \right) \right]}{\lg 4.215} - 1 = 3.654$$

式中下标 1 表示轻组分, h 表示重组分

$$\overrightarrow{\text{III}} \frac{R - R_{\text{min}}}{R + 1} = \frac{2 - 0.68}{2 + 1} = 0.44$$

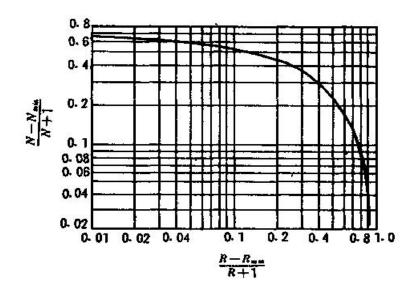


图 3-2 求理论塔板数的吉利兰图

查吉利兰图得:
$$\frac{N-N_{\text{min}}}{N+2}=0.29$$

解得: N=5.96 (不包括再沸器)

3.2.4 精馏塔主要尺寸的设计计算

3.2.4.1 精馏塔设计的主要依据和条件

己知的物性相关数据:

表 3-18 原甲酸三乙酯在不同温度下的密度

温度/℃	40	81	99	124
密度/(g/cm ³)	0.8600	0.81628	0.79172	0.7587

表 3-19 乙醇在不同温度下的密度

温度/℃	40	81	99	124
密度/(g/cm³)	0.7734	0.07×10 ⁻³	0.10×10^{-3}	0.44×10 ⁻³

表 3-20 原甲酸三乙酯在不同温度下的黏度

温度/℃	40	81	99	124	
黏度/mPa•s	0.68	0.3839	0.3139	0.2812	
	表 3-21 乙醇在不同温度下的黏度				
温度/℃	40	82	99	124	
型型 MPa•s	0.85	0.445	0.355	0.2636	

3.2.4.2 塔顶气液两相体积流量和密度

采用间歇式精馏塔底进料,故全塔只有精馏段,设恒摩尔流成立。由塔顶各组分的摩尔分率及分子量可求出塔顶物料平均分子量:

$$M=M_1\times X_D+M_2\times (1-X_D)=46.07\times 0.994+148.2\times 0.006=46.68$$
kg/kmol

由回流比 R=L/D 得塔顶下降液体摩尔流量为:

质量流量为:2.74×46.38=127.08kg/h

塔顶上升气体摩尔流量为: V=L+D=2.74+1.37=4.11kmo1/h

质量流量为:4.11×46.38=190.62kg/h

$$a_1 = 0.994, a_2 = 0.006$$

$$\frac{1}{\rho_{L1}} = \frac{a_1}{\rho_1} + \frac{a_2}{\rho_2} = \frac{0.994}{0.7734} + \frac{0.006}{0.79172} = 1.2928 \text{cm}^3/g$$

所以

$$\rho_{v1} \frac{pM}{RT} = \frac{101.325 \times 46.68}{8.314 \times (273.15 + 99)} = 1.529 kg/m^3$$

表 3-22 塔顶部数据结果表

符号	$\frac{\overline{\mathrm{M}}}{\mathrm{kg}/\mathrm{kmol}}$	$\frac{\rho_{V}}{kg/m^3}$	$\frac{\rho_{\scriptscriptstyle L}}{kg/m^3}$	$\frac{\mu_{\text{L}}}{\text{mPa} \cdot \text{s}}$
数值	46.38	1.529	773.5	0.355

则塔顶气体体积流量为:

$$V_s = \frac{V}{\rho_{V1}} = \frac{190.62/3600}{1.529} = 0.0347$$

塔顶液体体积流量为:

$$Ls = \frac{L}{\rho_L} = \frac{127.08/3600}{773.5} = 4.56 \times 10^{-5} \,\mathrm{m}^3/\mathrm{s}$$

3.2.4.3 塔底气液相密度确定

由塔底各组分的摩尔分率及分子量可求出塔底物料平均分子量:

$$\overline{M} = M_1 \cdot x_w + M_2 \cdot (1 - x_w) = 46.07 \times 0.145 + 148.2 \times (1 - 0.145) = 133.39 \text{kg/kmol}$$

a1=0.170 a2=0.830

$$\frac{1}{\rho_{11}} = \frac{a_1}{\rho_1} + \frac{a_2}{\rho_2} = \frac{0.170}{0.7734} + \frac{0.830}{0.7587} = 1.3138 cm^3/g$$

所以 $\rho_{L2} = 761.2 kg/m^3$

由塔底气相中各组分的摩尔分率及分子量就可以求得塔底气相中物料平均分子

量: 133.39kg/kmol

符号

数值

$$\rho_{V2} = \frac{p\overline{M}}{RT} = \frac{101.325 \times 133.39}{8.314 \times (273.15 + 124)} = 4.35 \text{kg/m}^3$$

$$\mu_L = \mu_1 X_W + \mu_2 (1 - X_W) = 0.2632 \times 0.170 + 0.2812 \times (1 - 0.170) = 0.278 mPa \cdot s$$

 $\frac{\overline{M}}{kg/kmol} \qquad \frac{\rho_{^{V}}}{kg/m^{^{3}}} \qquad \frac{\rho_{^{L}}}{kg/m^{^{3}}} \qquad \frac{\mu_{^{L}}}{mPa \cdot s}$

761.2

0.278

表 3-23 塔底部数据结果

则塔底气体体积流量为:

133.39

$$V_{S2} = \frac{V}{\rho_{V2}} = \frac{190.62/_{3600}}{4.35} = 0.012m^3/s$$

4.35

塔底液体体积流量为:

$$L_{S2} = \frac{L}{\rho_{L2}} = \frac{127.08/_{3600}}{761.2} = 4.641 \times 10^{-5} m^3/s$$

3.2.5 填料的选择

3.2.5.1 塔填料的选择

塔填料按其自身结构和使用方式可分成散堆填料和规整填料两大类。每一大类塔填料又细分为不同结构特性的几个系列。在每一系列中,基于减小压力降,增加比表面积,增大流体扰动和改善表面润湿性能的要求,又构成了各身的发展序列。

具体来说,选择填料时必须综合考虑:生产能力(或通量)、效率、压力降、操作 弹性以及耐腐蚀性能,货源和价格等。 选塔填料时,首先应根据工艺物料的腐蚀性和操作温度,确定填料用材。一般可选塑料、金属和陶瓷等。

常用于制作填料的塑料有:聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯及其增强塑料。其中聚丙烯使用最为普遍,一者耐腐蚀性好,可耐一般无机酸、碱和有机溶剂,二者质轻,易于注塑成型,价格低。纯聚丙烯可长期在 100℃以下使用,玻璃纤维增强的聚丙烯可在 120℃以下长期使用。但应注意,在 0 ℃以下时具有冷脆性宜慎用,此时可选用耐低温性能好的聚乙烯塑料填料。

塑料填料多用于操作温度较低的吸收、解吸、洗涤、除尘等过程,以便于装卸和 重复使用,能节省设备的投资和操作费用。

值得注意的是:塑料填料表面有憎水特性,这使之不易被水(水溶液)所润湿,因此,在使用初期有效润湿比表面积小,传质效果较差。改善的办法是:一种是进行表面处理,以改善表面对工艺流体的润湿性能;另一种是自然时效,经过10~15 天操作可使填料的分离效率达到正常值。此外,使用、检修时严防塑料填料超温、蠕变甚至熔融及致于起火燃烧等现象发生。

金属材质主要是:碳钢、铝及合金、0Crl3、1Crl3等低合金钢及1Crl8Ni9Ti(不锈钢)等。金属填料大多是薄金属片冲压制成,空隙率高.通量大,流体阻力小,特别适用于真空解吸或蒸馏。在某些场合下,金属填料塔较板式塔更为优越。从而目前已有许多以金属填料塔取代板式塔,同时收到高产、优质、低能耗的经济效益。

瓷质填料历史最悠久,具有很好的耐腐蚀性,应用面最广。一般能耐除氢氟酸(HF)以外常见的各种无机酸、有机酸以及各种有机溶剂的腐蚀。对强碱性介质可选用耐碱配方制的耐碱瓷质填料。瓷填料耐温性能亦好、价廉,因此它仍为优先考虑选用的填料材质。其缺点是质脆、易被碎。

填料是填料塔的核心构件,它提供了气液两相接触传质与传热的表面,与塔内件一起决定了填料塔的性质。目前,填料的开发与应用仍是沿着散装填料与规整填料两个方面进行。

本设计选用规整填料,它是一种在塔内按均匀集合图形排布、整齐堆砌的填料,规定了气液流路,改善了沟流和壁流的现象,压降可以很小,同时还可以提供更大的比表面积,在同等溶剂中可以达到更高的传质、传热效果。与散装填料相比,料结构均匀、规则、有对称性,当与散装填料有相同比表面积时,填料空隙率更大,具有更

大的通量,单位分离能力大。

型号

BX

比表面 m²/m³ 理论板数 1/m 空隙率% 压力降 MPa/m

95

 1.97×10^{-4}

表 3-24 所选填料的规整参数

根据实际生产工艺的技术要求,该工序采用的是间歇精馏方式。由于填料塔和板式塔相比,不仅结构简单,而且具有生产能力大(通量大)、分离效率高、持液量小、操作弹性大、压强降低等特点。通过填料材质的选择,可以处理腐蚀性的物料。尤其对于压强降较低的真空精馏操作,填料塔更显示出其优越性。因此,该工序的精馏塔形式为采用填料塔。

3.2.6 精馏塔工艺尺寸计算

3.2.6.1 塔顶塔径的计算

由气速关联式

$$\lg\left[\frac{u_{f}^{2}}{g} \cdot \frac{a}{\varepsilon^{2}} \cdot \left(\frac{\rho_{G}}{\rho_{L}}\right) \cdot \mu_{L}^{0.2}\right] = A - 1.75 \left(\frac{L}{G}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\rho_{G}}{\rho_{L}}\right)^{\frac{1}{8}}$$
(3-8)

式中 $\frac{a}{s^2}$ ——干填料因子;

 μ_L ——液体年度, mPa·s;

250

A——金属丝网规整填料为 0.30;

L、G--液体、气体质量流速:

 $\rho_{\rm G}$ 、 $\rho_{\rm I}$ ——气体、液体密度;

g---重力加速度。

塔顶: ρ_G =1.525kg/ m^3 , ρ_L =773.5kg/ m^3 , ϵ =0.95 , a=250 m^2/m^3 , μ_L =0.3498 mPa · s , L=28.75kg/h, G=43.13kg/h, A=0.30

代入式中求解得 u_f =2.95m/s

空塔气速: u=0.5 u_f =0.5×2.88=1.475m/s

体积流量:
$$V_S = \frac{V \times \overline{M}}{3600 \rho_V} = 0.0349 m^3/s$$
; $D = \sqrt{\frac{4V_S}{\pi u}} = \sqrt{\frac{4 \times 0.0349}{3.14 \times 1.475}} = 0.174 m$

圆整后: D=200mm, 空塔气速 u=1.44m/s

3. 2. 6. 2 塔底塔径计算

塔底: ρ_G =4.083kg/m³ , ρ_L =761.9kg/m³ , ϵ =0.95 , a=250 m²/m³ , μ_L =0.277 mPa·s ,

L=28.75 kg/h, G=43.13 kg/h, A=0.30

代入式中求解得: $u_f = 1.64 \text{m/s}$

空塔气速:u=0.5, u_f=0.5×1.64=0.825m/s

体积流量:
$$V_S = \frac{V \times \overline{M}}{3600 \rho_V} = 0.049 m^3/s$$
, $D = \sqrt{\frac{4V_S}{\pi u}} = \sqrt{\frac{4 \times 0.049}{3.14 \times 0.825}} = 0.27 m$

圆整后: D=300mm, 空塔气速 u=0.825m/s

3.2.6.3 选取整塔塔径

塔顶和塔底塔径圆整后 D=400mm 为精馏的塔径。

3.2.6.4 填料层高度的计算

表 3-25 所选的规整的参数

型号	比表面 m²/m³	理论板数 1/m	空隙率%	压力降 MPa/m
BX	250	2	95	3.0×10^{-4}

根据所选的填料的参数,选取 1m 填料高度等于 2 块理论板,压力降为 3.0×10^{-4} MPa/m,即 HETP=1/2=0.5m, $\Delta p/Z=3.0\times10^{-4}=9.0$ MPa/m=9000Pa/m=9000Pa/m=9000Pa/m=9000Pa/m=9000Pa/m=9000Pa/m=9000Pa/m=9000Pa/

则填料层高度为: Z=N_T×HETP=6×0.5=3m

$$Z=1.2Z=3\times1.2=3.6m$$

总压降: $\Delta p = (\Delta p/Z') \times Z' = 3.0 \times 10^{-4} \times 3.6 = 1.08 \times 10^{-3} \text{ MPa} = 1080 \text{Pa}$

3.2.7 精馏塔的热量衡算

3.2.7.1 加热介质和冷却剂的选择

(1) 加热介质的选择

常用的加热剂有饱和水蒸汽和烟道气。饱和水蒸汽是一种应用最广的加热剂。由于饱和水蒸汽冷凝时的传热膜系数很高,可以通过改变蒸汽的压力准确地控制加热温度。燃料燃烧所排放的烟道气温度可达 100~1000℃,适用于高温加热。缺点是烟道气的比热容及传热膜系数很低,加热温度控制困难。本设计选用 0.6MPa(温度为 160℃)的低压蒸汽作为加热介质,水蒸汽易获得、清洁、不易腐蚀加热管,不但成本会相应降低,塔结构也不复杂。

(2) 冷却剂的选择

常用的冷却剂是水和空气,应因地制宜加以选用。受当地气温限制,冷却水一般为10~35℃。如需冷却到较低温度,则需要采用低温介质,如冷冻盐水、氟利昂等。

本设计建厂地区为甘肃庆阳县,厂区最高温度 37.3 $^{\circ}$ 、最低温度为 $^{-21.3}$ $^{\circ}$ 。故 选用 32 $^{\circ}$ 的冷却水,选升温 $^{\circ}$ 10 $^{\circ}$ 、即冷却水的出口温度为 $^{\circ}$ 42 $^{\circ}$ 。

根据资料所提供的数据: t_D =100℃, t_W =125℃

冷凝器的热负荷

其中 Ivp——塔顶上升蒸汽的焓

ILD——塔顶馏出液的焓

对于全凝器作热量衡算(忽略热量损失)

因塔顶馏出液几乎为纯乙醇,故其焓可近似按纯乙醇进行计算,则全凝器的热负荷为(塔顶温度为100℃下,乙醇的汽化热为700kJ/kg)

$$Q_C = 190.62 \times 700 = 1.334 \times 10^5 \text{kJ/h}$$

 t_D =100℃下,水的比热容为 C_{pc} =4.220kJ/(kg℃)

$$W_C = \frac{Q_C}{C_{pc} \times (t_2 - t_1)} = \frac{1.334 \times 10^5}{4.220 \times (42 - 32)} = 3162kg/h$$

3.2.7.2 再沸器的热负荷和加热蒸汽消耗量

在 t_w = 125℃下, 乙醇的汽化热为 700kJ/kg, 原甲酸三乙酯的汽化热为 641. 8kJ/mol, 即 4330kJ/kg, 水的汽化热为 2091kJ/kg

选用 0.6MPa (600kpa, 160℃) 低压蒸汽为加热介质

$$y_{w} = \frac{\alpha x_{w}}{1 + (\alpha - 1)x_{w}} = \frac{4.23 \times 0.145}{1 + (4.23 - 1) \times 0.145} = 0.4177$$

 $\overline{M} = M_1 \cdot y_w + M_2 \cdot (1 - y_w) = 46.07 \times 0.464 + 148.2 \times (1 - 0.464) = 101.10 kg / kmol$ 则气相中醇的质量分数为:

$$W = \frac{0.4177 \times 46.07}{105.54} = 0.19$$

再沸器的热负荷为: QB=V(Ivw-ILW)=190.62×(0.19×790+0.81×4330)=6.97×105kJ/h

3.3 泵的计算和选型

3.3.1 基础数据

输送介质:粗品原酯(组成:80%原甲酸三乙酯,20%乙醇)

操作温度: 60 ℃

分馏塔液面压力: 0.58 MPa

精馏塔液面压力: 0.35 MPa

流量:

$$\frac{352 \times 10^3}{2 \times 809} \times 6 = 1.31 m^3 / h$$

入口液面至泵中心距离: 1.4 m

出口液面至泵中心距离: 1.8 m

吸入管管长: 20 m(管径φ89 mm×3.5 mm; 闸阀 2 个; 止回阀 1 个; 三通 1 个; 90°弯头2个)

排出管管长: 50 m(管径 ϕ 76mm×3.0 mm; 闸阀 2 个; 止回阀 1 个; 出口变径一个; 三通1个;90°弯头4个)

 物 性				
初 注	乙 醇	原甲酸三乙酯	粗品原酯	
\mathbf{M}_{i}	46	148.2	140.8	
ω_{i}	20%	80%	-	
\mathbf{X}_{i}	44.6%	55.4%	-	
蒸汽压/MPa	0.875	0.00777	0.395	
$\rho/(kg/m^3)$	746	860	809	
μ/Pa·s	2.8×10^{-4}	5.15×10 ⁻⁴	4.10×10^{-4}	

表 3-26 输送条件(60 ℃)下的物性数据

3.3.2 确定流量与扬程

流量(考虑1.2倍的安全系数)[11]

$$V=1.31\times1.2=1.572$$
m³/h

以泵中心线为基准, 在分馏塔液面与精馏塔 液面之间列伯努利方程式为

$$H = Z_2 - Z_1 + \frac{u_b^2 - u_a^2}{2g} + \frac{P_2 - P_1}{\rho g} + \frac{\sum h_f}{g}$$
 (3-9)

式中
$$\sum h_f = \sum h_{f,a} + \sum h_{f,b}$$

(1) 吸入管路上的能量损失
$$\sum_{f,a} H_{f,a}$$

$$\sum_{f,a} h_{f,a} = h_{f,a} + h_{f,a}' = (\lambda_a \frac{l_a + \sum_{e,a} l_{e,a}}{d_a} + \xi_e) \frac{u_a^2}{2}$$
(3-10)

式中 $d_a = 89-2 \times 3.5 = 82$ mm, $l_a = 20$ m

$$u_a = \frac{V}{A} = \frac{4 \times 1.31}{3600 \times 3.14 \times 0.082^2} = 0.0689 \text{m/s}$$

$$u_a = \frac{V}{A} = \frac{4 \times 1.31}{3600 \times 3.14 \times 0.082^2} = 0.0689 \text{m/s}$$

$$Re = \frac{d_a u_a \rho}{\mu} = \frac{0.082 \times 0.0689 \times 809}{4.10 \times 10^{-4}} = 11148.02 \times 4000$$
 为湍流

查《化工原理》上册第 49 页表 1-2, 取管壁的绝对粗糙度 ϵ =0.25mm,则

 $\frac{\varepsilon}{d_a} = \frac{0.25}{82} = 0.003$,由图 1-27 查得 λ =0.028。查第 58 页图 1-29 得:

三通 5.3 m; 闸阀全开: 0.53 m; 止回阀全开: 6.1 m; 90° 弯头: 2.7 m;

故
$$\sum l_{e, a} = 0.53 \times 2 + 6.1 + 5.3 + 2.7 \times 2 = 17.86$$

进口阻力系数 ζ_c = 0.5

吸入管路上的能量损失 \ ha

$$\sum h_{f,a} = (0.028 \times \frac{20 + 17.86}{0.082} + 0.5) \times \frac{0.074^2}{2} = 0.04 J / kg$$

(2) 排出管路上的能量损失 $\sum h_{f,t}$

$$\sum h_{f,b} = (\lambda_b \frac{l_b + \sum l_{e,b}}{d_b} + \zeta_e) \frac{u_b^2}{2}$$
 (3-11)

式中 $d_b = 76-2 \times 3 = 70 \text{ mm} = 0.07 \text{ m}$, $l_b = 50 \text{ m}$

查《化工原理》上册第58页图1-29查出管件、阀门的当量长度分别为

三 通: ζ =4.8 m; 闸阀 1/2 开: ζ =14.5 m; 止回阀全开: ζ =5.3 m; 90°弯头: ζ =2.2m

故
$$\sum l_b = 4.8 + 5.3 + 14.5 \times 2 + 2.2 \times 4 = 47.9 m$$

出口阻力系数ζ =1

$$\begin{split} u_b &= \frac{V}{A} = \frac{4 \times 1.31}{3600 \times 3.14 \times 0.07^2} = 0.0946 \text{m/s} \\ \text{Re} &= \frac{d_{\theta} u_b \rho}{\mu} = \frac{0.07 \times 0.0946 \times 809}{4.10 \times 10^{-4}} = 13066.34 \rangle 4000 \, 为湍流 \end{split}$$

仍取管壁的绝对粗糙度ε=0.25mm, 则 $\frac{\varepsilon}{d_b}$ = 0.00357

再查《化工原理》上册第 54 页图 1-27 得λ=0.029

$$\sum h_{f,b} = (0.029 \times \frac{50 + 47.9}{0.07} + 1) \times \frac{0106^2}{2} = 0.184 J / kg$$

3.3.3 管路系统的能量损失

$$\sum h_f = \sum h_{f,a} + \sum h_{f,b} = 0.04 + 0.184 = 0.224 J/kg$$

$$H = Z_2 - Z_1 + \frac{u_b^2 - u_a^2}{2g} + \frac{P_2 - P_1}{\rho g} + \frac{\sum h_f}{g}$$

$$= (1.8 - 1.4) + \frac{0.0946^2 - 0.0774^2}{2 \times 9.8} + \frac{(0.58 - 0.35) \times 10^6}{809 \times 9.8} + \frac{0.224}{9.8}$$

$$= 29.43 m$$

再查《化工原理》上册第 355 页附录 20,选择 25FMG-41 离心泵。

第4章 安全与环境保护

4.1 安全防护

4.1.1 健康危害

侵入方式: 吸入、食入

健康危害:口服可产生呼吸困难及软弱,对皮肤无刺激性。

4.1.2 急救措施

皮肤接触: 立即脱去污染的衣着,用大量流动清水冲洗至少15分钟。就医。

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; 用水漱口, 给饮牛奶或蛋清。就医。

4.1.3 燃爆特征与消防

危险特性: 遇明火、高热易燃。与氧化剂能发生强烈反应。遇水分解放出易燃气体。若遇高热,容器内压增大,有开裂和爆炸的危险。

灭火方法: 耐醇泡沫、二氧化碳、干粉、砂土。用水灭火无效。

4.1.4 泄漏应急处理

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好防毒面具,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。用沙土或其它不燃性吸附剂混合吸收,然后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。

4.1.5 储运注意事项

储存于阴凉、通风仓间内。远离火种、热源。仓温不宜超过 30℃。防止阳光直射。保持容器密封。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。罐储时要有防火防爆技术措施。禁止使用易产生火花的机械设备和工具。充装要控制流速,注意防止静电积聚。搬运时要轻装轻卸,防止包装及容器损坏。

4.1.6 防护措施

工程控制: 生产过程密闭,加强通风。提供安全淋浴和洗眼设备。

呼吸系统防护:一般不需要特殊防护,但建议特殊情况下,佩戴自吸过滤式防毒面具(半面罩)。

眼睛防护:一般不需要特殊防护,高浓度接触时可戴化学安全防护眼镜。

身体防护: 穿防静电工作服。

手防护: 戴橡胶耐油手套。

其他防护:工作现场禁止吸烟、进食和饮水。工作完毕,淋浴更衣。单独存放被毒物污染的衣服,洗后备用。保持良好的卫生习惯。

4.2 环境保护

4.2.1 环境影响

该物质对环境有严重危害,对空气、水环境及水源可造成污染,对鱼类的哺乳动物应给于特别注意,可被生物和微生物氧化降解。

4.2.2 废弃处置

处置前应参阅国家和地方有关法规。用控制焚烧法处置。

4.2.3 废物处理方法

产品在装备有加力燃烧室和洗刷设备的化学焚烧炉内燃烧处理,特别在点燃的时候要注意,因为此物质是高度易燃性物质,将剩余的和不可回收的溶液交给有许可证的公司处理。受污染的容器和包装按未用产品处置。

第5章 厂址选择

5.1 对区域位置的要求

- (1) 要尽量接近原材料、燃料的产地及产品销售地区;
- (2) 要远离重要的铁路枢纽站、大型桥梁、大型储油库、重要军事工程、飞机场等战略目标:
 - (3) 要避开高压输电线路,不压城市地下管线;
 - (4) 应位于城镇、江河、港区、水源地等的下游;
 - (5) 应位于城镇的下风向;
 - (6) 满足当地规划要求;
 - (7) 在文物地区或风景保护区时,应有当地主管部门同意文件。

5.2 对厂址面积的要求

对厂址面积应满足生产区、三废处理场及其他设施的用地要求和环境条件,并考虑留有适当的发展用地。

5.3 对地形的要求

- (1) 能满足生产工艺流程和运输布置的要求,并有适当的发展余地:
- (2) 不受洪水、海潮等自然灾害的影响和大型水库溃坝的威胁;
- (3) 厂址外形尽可能简单, 地形坡度不要太大, 以减少土石方工程量:
- (4) 不占或少占耕地和林地,少拆迁民房或其他建(构)筑物。

5.4 对工程地质、水文地质条件的要求

- (1) 岩土的地基容许承载力应能满足工程要求,不低于 100kPa:
- (2) 尽量避免因工程地质、水文地质问题造成基础工程复杂化;
- (3) 应在地震烈度 9 度以下地区选厂;
- (4) 避免在三级以上湿陷性黄土地区、一级膨胀土地区、岩溶、流沙等工程地质 恶劣地区以及滑坡、泥石流等直接危害地区选厂。

第6章 经济核算

6.1 经济效益

经济效益就是该活动场所产出的有用成果(使用价值或价值)与为取得该成果所消耗的劳动(即投入的生产要素的价值)之比。或者简单一点说,经济效益就是产出与投入之比,或所得与所费之比。

6.2 收益评估

循环水

合计

每吨产品消 总计 单价 名称 规格 单位 耗量(吨) (元) (元) 氢氧化钠 HC2300 吨 0.9 2500 2250 无水乙醇 GB6233 吨 1.65 6500 10725 氯仿 吨 GB4113 1.15 2200 2530 蒸汽 0.6MPa(a) 吨 4 200 800

1100

1

1100

16685

表 6-1 每吨原料消耗指标及成本

通过调查市场调查,每吨纯度99%以上原甲酸三乙酯的价格为25000元。

吨

(1) 年总销售收入 2.5×1600=4000 万元

0.8MPa(g)

- (2) 总成本 1.66685×1600=2669.6 万元
- (3) 总共需要工人 15 个,每个工人成本为 3000 元/月,人工成本每年为 54 万元
- (4) 年收益 4000-2669.6-54=1276.4 万元

建设一套新装置为2000万元,厂房建设为1000万元左右

投资回收率: 1276.4/3000=0.425

投资回收周期: 1/0.425=2.35 年

第7章 总结

通过本次毕业设计,我对化工工艺设计有了更深的了解,这是一次综合性的锻炼,让我将大学四年的只是串联起来。同时还让我树立起具有符合国情和生产实际的正确的设计思想和观点;树立起严谨、负责、实事求是、刻苦钻研、勇于探索并具有创新意识的作风。

本次设计为年产 1600 吨原甲酸三乙酯工艺设计,介绍了原甲酸三乙酯的理化性质,并进行工艺方案的确定。然后进行了物料衡算、热量衡算及主体设备的工艺计算,之后在安全与环保、厂址选择方面做了叙述,并进行了简单的经济核算。

通过本次设计,初步掌握了化工工艺设计的基本步骤和方法,同时对化工安全与环保、经济核算方面有了更深的了解。当然,在本次设计中也遇到了不少问题,但是经过老师的悉心指导和查阅大量资料,将这些问题——解决。通过这次毕业设计,我相信会对我以后的工作和生活带来很大的帮助。

参考文献

- [1] 尹国华, 张海燕, 刘旭, 等. 原甲酸三乙酯的合成与应用[J]. 山东化工, 2015, 44(11):86-89.
- [2] 苏 瑾, 刘凤华. 原甲酸三乙酯的合成[J]. 黑龙江医药科学, 2005, 28(2):24-25.
 - [3] 徐晓波. 原甲酸三乙酯的合成工艺[J]. 化工生产与技术, 1994(1):8-10.
- [4] 邓泽军, 邹志芹, 段绍亮, 等. 原甲酸三甲(乙) 酯在药物合成中的应用[J]. 合成化学, 2011, 19(1):1-6.
- [5] 赖雅平, 刘汝锋, 郭仕衡, 等. 原甲酸三乙酯脱水法合成尼伯金乙酯[J]. 食品科技, 2008(7): 154-156.
- [6] 李和平,孙建军,王晓君,等.医药中间体原甲酸三乙酯的生产工艺[J].精细石油化工进展,2001,2(4):40-42.
- [7] 雷洪. 氢氰酸法合成高品质原甲酸三甲酯[J]. 精细化工中体, 2008, 25(1):94 —97.
- [8] 袁志文, 郭翠红, 武立军, 等. 原甲酸三乙酯合成工艺优化[J]. 山东化工, 2016, 45(18):26, 34.
 - [9] 汤善甫, 朱思明主编. 化工设备基础[M], 第二版. 华东理工大学出版社, 2004.
 - [10] 夏清, 贾绍义主编. 化工原理(下册)[M], 第二版. 天津大学出版社, 2012.
 - [11] 夏清, 贾绍义主编. 化工原理(上册)[M], 第二版. 天津大学出版社, 2012.

致谢

经过两个多月的不懈努力,我的毕业设计终于完成了,在这两个多月里我经历了 不同寻常的考验。

在本次设计过程中,我得到了武娜老师的悉心指导,武老师的不断教诲让我终身受用,同时武老师专业知识的精通也让我钦佩不已,对于我遇到的各种问题给予详细的解答并提出宝贵的意见,在此我谨向武老师表示衷心的感谢!此外,我还得到了很多同学的鼓励和帮助,听取他们的宝贵意见和建议,并参考这些意见和建议对我的设计进行多次修改和完善,再次表示感谢!

借此设计完成之际,谨向四年来付出大量心血培养关心和帮助我不断成长我的老师致以深深的谢意!

通过这次设计,我学到了许多,锻炼了自己各方面的能力,增强了自信心,为以后工作打下了坚实的基础。

最后感谢各位老师对本次设计的精心评阅和指正。