

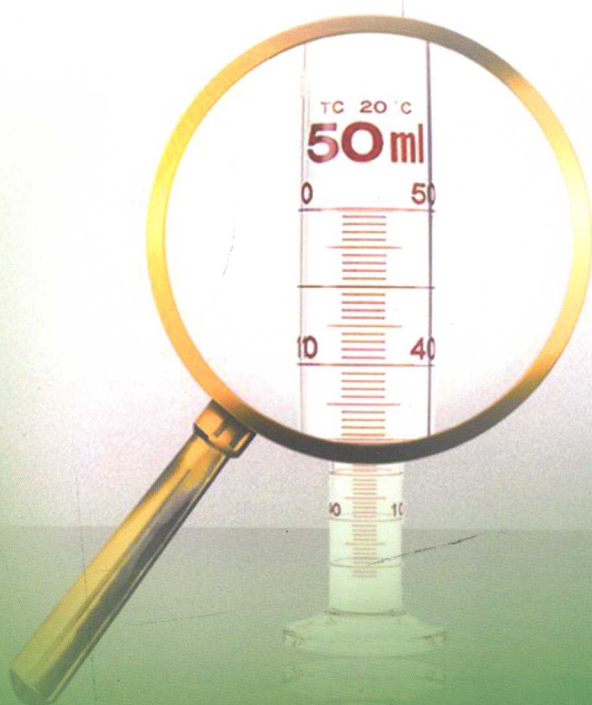
精细化学品生产技术专业（群）重点建设教材

国家骨干高职院校项目建设成果

浙江省精细化学品生产技术优势专业项目建设成果

典型精细化学品 优化与放大技术

张永昭 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

精细化学品生产技术专业(群)重点建设教材 国家骨干高职院校项目建设成果

国家骨干高职院校项目建设成果

浙江省精细化学品生产技术优势专业项目建设成果

典型精细化学品优化 与放大技术

主 编 张永昭

副主编 王 聪 刘松晖



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

典型精细化学品优化与放大技术 / 张永昭主编. —
杭州:浙江大学出版社,2015.3
ISBN 978-7-308-14268-7

I. ①典… II. ①张… III. ①精细化工—化工产品—
生产技术 IV. ①TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 303525 号

典型精细化学品优化与放大技术

张永昭 主编

责任编辑 石国华

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州星云光电图文制作有限公司

印 刷 富阳市育才印刷有限公司

开 本 710mm×1000mm 1/16

印 张 9.5

字 数 197 千

版 次 2015 年 3 月第 1 版 2015 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-14268-7

定 价 25.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部联系方式:0571-88925591;<http://zjdxcbbs.tmall.com>

内容提要

本书根据精细化学品生产技术专业的课程标准编写。全书选取了若干个典型的精细化学品作为载体。全书包括柠檬酸三丁酯的合成工艺条件优化、乳胶漆复配工艺优化、皮革手感剂复配工艺优化、反应器的设计与优化、反应器操作及有机合成工艺放大技术六部分,体现理论与实践的有机结合,强化学生实践能力的培养。本书可作为化工技术类相关专业(无机化工、有机化工、精细化工、高分子化工、石油加工、生物化工、制药化工、环保工程等)的高等职业教育教材。

丛书编委会

主 任 谢萍华 何 艺

成 员 (按姓氏笔画排序)

干雅平 马占青 朱海东

吴 健 吴 霜 张永昭

张惠燕 陈 郁 林忠华

俞卫阳 俞铁铭 饶君凤

徐明仙 童国通 童鲁海

总 序

2008年,杭州职业技术学院提出了“重构课堂、联通岗位、双师共育、校企联动”的教改思路,拉开了教学改革的序幕。2010年,学校成功申报为国家骨干高职院校建设单位,倡导课堂教学形态改革与创新,大力推行项目导向、任务驱动、教学做合一的教学模式改革与相应课程建设,与行业企业合作共同开发紧密结合生产实际的优质核心课程和校本教材、活页教材,取得了一定成效。精细化学品生产技术专业(群)是骨干校重点建设专业之一,也是浙江省优势专业建设项目之一。在近几年实施课程建设与教学改革的基础上,组织骨干教师和行业企业技术人员共同编写了与专业课程配套的校本教材,几经试用与修改,现正式编印出版,是学校国家骨干校建设项目和浙江省优势专业建设项目的教研成果之一。

教材是学生学习的工具,也是教师教学的主要载体。好的教材能够提纲挈领,举一反三,授人以渔。而工学结合的项目化教材则要求更高,不仅要有广深的理论,更要有鲜活的案例、科学的课题设计以及可行的教学方法与手段。编写者在编写的过程中以自身教学实践为基础,吸取了相关教材的经验并结合时代特征而有所创新,使教材内容与经济社会发展需求的动态相一致。

本套教材在内容取舍上摈弃求全、求系统的传统,在结构序化上,首先明确学习目标,随之是任务描述、任务实施步骤,再是结合任务需要进行知识拓展,体现了知识、技能、素质有机融合的设计思路。

本套教材涉及精细化学品生产技术、生物制药技术、环境监测与治理技术3个专业共9门课程,由浙江大学出版社出版发行。在此,对参与本套教材的编审人员及提供帮助的企业表示衷心的感谢。

限于专业类型、课程性质、教学条件以及编者的经验与能力,难免存在不妥之处,敬请专家、同仁提出宝贵意见。

谢萍华

2014年12月

前 言

随着教育部 2006 年 11 月《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》文件的颁布,一场高职教育教学改革在全国全面而深入地展开,以能力本位、素质教育、工学结合人才培养模式的创新为背景,以国家示范性高等职业院校为骨干的院校正在将学科课程体系改革为以工作过程系统化的开发方法重构课程体系正如火如荼地进行;一些高职院校正在进行以“突出能力目标、职业活动导向、学生主体、项目载体、任务驱动、素质基础、融教学做一体化”为特点的项目化课程教学改革试点,正改变着“以学科为导向、知识为目标、教师为主体、应试为基础、逻辑为载体、理论和实践分离”的传统课堂教学模式。

针对精细化工专业高等职业教育培养技术应用性人才的教育特点,本书力求避免繁琐的数学描述,着重基本概念、基本理论和技术应用的阐述,强调工程观念,突出研究方法,提高学生分析和解决问题的能力。除了对学生进行初步工艺计算能力训练之外,更增加了各种常见反应器的日常运行和操作内容,强化实践技能培养,使学生走上岗位后能更快地适应实际操作和技术应用工作。本书在各章节中还设置了查阅资料等环节,开拓知识面的研究性练习,使学生思路开阔,学以致用。

本教材由杭州职业技术学院张永昭主编。项目一、项目二、由张永昭编写;项目四由俞铁铭编写;项目三由吕路平编写;项目五刘松晖编写;项目六由王聪编写。编写过程中得到了浙江大学出版社及各编者所在单位的大力支持,再次表示衷心感谢。

本书在编写体例、内容编排等方面做了新的尝试。由于编者学术水平、实践经验欠缺,特别是项目化课程教学改革的经验缺乏,加之时间仓促,教材中难免存在不妥之处,恳请广大教师和读者提出批评和建议。

编 者

2014 年 8 月

目 录

项目一 柠檬酸三丁酯的合成工艺优化技术	(1)
任务一 柠檬酸三丁酯的合成	(2)
任务二 柠檬酸三丁酯合成工艺优化方案设计	(7)
任务三 合成柠檬酸三丁酯体系分析方法	(14)
任务四 实验数据处理及评价	(20)
项目二 乳胶漆复配工艺优化技术	(24)
任务一 涂料制备	(25)
任务二 乳胶漆配方设计与优化	(34)
任务三 乳胶漆指标分析方法	(47)
项目三 皮革手感剂复配工艺优化技术	(58)
任务一 皮革手感剂的制备	(59)
任务二 皮革手感剂复配工艺优化	(63)
项目四 反应器设计与优化技术	(69)
任务一 间歇操作釜式反应器设计与优化	(70)
任务二 固定床反应器设计与优化	(76)
任务三 流化床反应器设计与优化	(84)
任务四 气液反应器设计与优化	(91)
项目五 反应器操作	(101)
任务一 间歇釜式反应器操作与控制	(102)
任务二 固定床反应器的操作与控制	(109)
任务三 流化床反应器的操作与控制	(114)
任务四 鼓泡塔反应器的操作与控制	(122)
项目六 有机合成反应放大技术	(132)
任务一 反应器的放大效应及消除	(133)
任务二 化工过程放大技术	(138)
参考文献	(144)

项目一 柠檬酸三丁酯的合成工艺优化技术



教学目标

专业能力目标

通过本部分内容的学习和工作任务的训练,能利用图书馆、数据库等资源进行文献、资料查阅,完成柠檬酸三丁酯合成工艺条件的优化方案设计并将方案付诸实施,能正确收集和处理实验数据。



知识目标

- (1)了解柠檬酸三丁酯的产品特点及其在精细化工中的应用;
- (2)了解增塑剂精细化工产品的发展趋势;
- (3)掌握柠檬酸三丁酯的合成方法、合成原理;
- (4)掌握柠檬酸三丁酯合成工艺优化方案的设计方法;
- (5)掌握柠檬酸三丁酯的分析方法及评价方法;
- (6)了解反应时间、催化体系、醇酸比等因素对反应的影响;
- (7)掌握柠檬酸三丁酯实验数据的处理方法。

方法能力目标

- (1)具有信息检索能力;
- (2)具有信息加工和数据处理能力;
- (3)具有自我学习和自我提高能力;
- (4)具有发现问题、分析问题和解决问题的能力;
- (5)具有一定的实验优化设计能力。

社会能力目标

- (1)具有团队精神和与人合作能力;
- (2)具有与人交流沟通能力;
- (3)具有较强的表达能力。



工作任务

在查阅文献的基础上,完成柠檬酸三丁酯合成工艺条件的优化方案设计并将

方案付诸实施。

任务一 柠檬酸三丁酯的合成



工作任务

在查阅文献的基础上,了解柠檬酸三丁酯和相关原料的特点、性质及用途,掌握合成柠檬酸三丁酯的反应原理等。



任务分析

通过任务实施,完成如下几个工作内容,为后续任务的实施奠定基础:

(1)通过资料查阅,了解柠檬酸三丁酯及相关原料的特点、物理化学性质等。

(2)通过资料查阅,了解增塑剂精细化学品的应用及发展趋势,理解柠檬酸三丁酯作为绿色增塑剂的优势。

(3)通过资料查阅,与其他同学交流,掌握合成柠檬酸三丁酯的合成工艺及反应原理等,并完成任务实施部分中的相关内容。



技术理论

柠檬酸酯系列增塑剂是一种绿色环保的新型增塑剂,成为传统增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的绿色替代品,受到了广泛关注。它无毒、耐光、耐热、稳定性好、经久耐用,是一种无毒无味、绿色环保的塑料增塑剂,可用于食品包装、医疗器具、儿童玩具以及个人卫生品等方面。主要品种有柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯(TBC)和乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)等。TBC和ATBC对各类纤维素都有极好的相容性,与乙烯基树脂及某些天然树脂有很好的溶解能力,可作为乙酸乙烯酯及其他各种纤维素的溶剂型增塑剂。另外,由于对油类的溶解度很低,可以在耐油酯的配方中使用。柠檬酸类增塑剂作为一种新型的无毒绿色增塑剂,一经工业化就受到了塑料产业的欢迎,很多国家已将其列入可用于食品包装的增塑剂,加上人们现在对无毒增塑剂的重视,所以未来对这类增塑剂的需求将会有增无减。

一、柠檬酸三丁酯的性能及用途

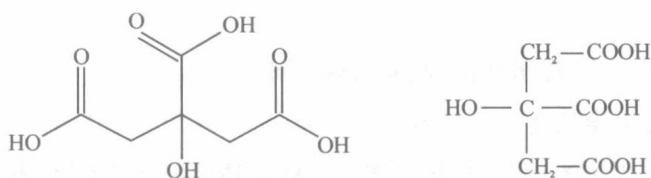
柠檬酸三丁酯(TBC)因具有相容性好、增塑效率高、无毒、不易挥发、耐候性

强、耐迁移等特点而广受关注,成为首选替代邻苯二甲酸酯类的绿色环保产品。它在寒冷地区使用仍保有好的挠曲性,又耐光、耐水、耐热、熔封时热稳定性好而不变色,安全经久耐用,适用于食品、医药物品包装、血浆袋及一次性注射输液管等。TBC 对 PVC、PP、纤维素树脂都可增塑,其相容性好;TBC 与其他无毒增塑剂共用可提高制品硬度,尤其对软的纤维醚更为适用;TBC 具无毒及抗菌作用,不滋生细菌,还具有阻燃性,所以它在乙烯基树脂中用量甚大;而薄膜、饮料管、食品瓶密封圈、医疗器械、医院内围墙、家庭、饭店宾馆及公共场所等壁板、天花板等更需要此种灭菌阻燃增塑剂;交通工具含国防航空器、战船、战车的车厢内塑料制品也须用此增塑剂;柠檬酸三丁酯作为硝化纤维溶剂,可改善硝化纤维的抗紫外线能力,也是多种香料的优良溶剂。柠檬酸三正丁酯与聚乳酸及其酯类具有生物学相容性,生态学安全、无毒,酯为可降解的热塑性塑料。它具备良好的机械性、光透明性、加工性能好。医学上为矫形外科植入手术缝合线、骨钉、药物包装及药品释放剂,如胰岛素聚乳酸双层缓释片、庆那霉素聚乳酸圆柱体、促生长激素释放激素的块状植入剂、激素炔诺酮的空心聚乳酸纤维剂等。TBC 在玩具塑料中用量也非常大;具改善硝化纤维抗紫外能力,是多种香料的溶剂;可增强洗涤剂的去污能力;作化妆品的添加剂、乳化剂,对受伤皮肤可起治疗及营养作用,又可阻止紫外线对皮肤角质层的水分挥发,保护皮肤具滋润性及生理弹性;作润滑油及极压抗磨剂、聚氧乙烯树脂的平滑剂;烟丝中加 TBC 后可使香烟燃烧时生成的 HCN 毒气被 TBC 吸收,从而减少对吸烟者的毒害,TBC 可使烟卷保持韧性而不被折断;作含蛋白质类液体的泡沫去除剂、鞋袜去臭剂、纸张加香助剂、橡胶工业加工防焦剂。其应用非常广阔,国外对其进行了广泛的性质研究。柠檬酸三正丁酯与酸酐在催化剂下合成乙酰柠檬酸三丁酯,其挥发性低于柠檬酸三正丁酯,使用性能更优越,是用途更广的无毒无味“绿色”塑料增塑剂。它可作聚偏氯乙烯稳定剂、薄膜与金属粘合的改良剂,长时间浸泡于水中仍具有极高的粘合力。

二、柠檬酸三丁酯的合成原料

(一) 柠檬酸

1. 分子式



2. 柠檬酸的物理性质

CAS 编号.:77-92-9

分子式: $C_6H_8O_7$

分子量:192.14

外观与性状:白色结晶粉末,无臭

熔点:153℃

沸点:(175℃分解)

相对密度(水=1):1.6650

闪点:100℃

引燃温度:1010℃(粉末)

爆炸上限(V/V):8.0%(65℃)

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

3. 柠檬酸的化学性质

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℃ 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。

(二) 正丁醇

1. 分子式



2. 正丁醇物理性质

分子式: $C_4H_{10}O$; $CH_3(CH_2)_3OH$

分子量:74.12

熔点: -88.9℃

CAS 编号:71-36-3

沸点:117.25℃

相对密度:0.8098

溶解性:微溶于水,溶于乙醇、醚等多数有机溶剂

稳定性:稳定

外观与性状:无色透明液体,具有特殊气味

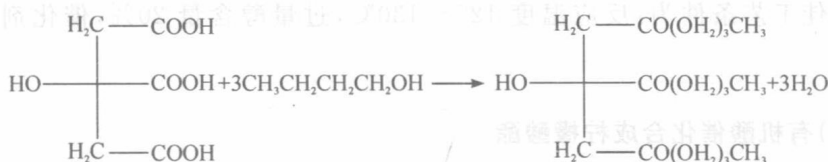
3. 正丁醇的化学性质

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

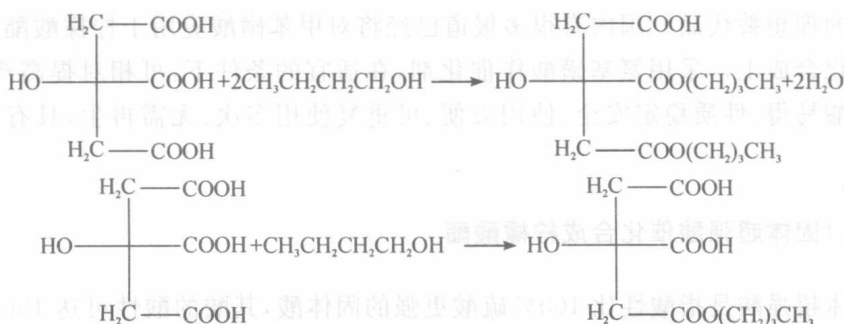
原料;还是油脂、药物(如抗生素、激素和维生素)和香料的萃取剂,醇酸树脂涂料的添加剂等,又可用作有机染料和印刷油墨的溶剂、脱蜡剂。

三、柠檬酸三丁酯的合成原理

(一)主反应



(二)副反应



四、柠檬酸三丁酯的合成方法

柠檬酸酯类产品是符合环保要求的无毒增塑剂,目前市场上最常见的是 TBC 和 ATBC, TBC 作为一种新型的增塑剂,在国外的研究已有多年历史,国外对其性质有着广泛的研究并早已进行了工业化生产,在许多领域已被广泛应用。我国对增塑剂的研究和生产较国外起步晚、品种少,对乙酰柠檬酸三丁酯的生产研究也处于起步阶段,目前尚无大工业化的报道。ATBC 等柠檬酸酯产品在国外已是大众化化工产品,而在国内市场还是非常有限。我国在 20 世纪 90 年代初期开始研究开发柠檬酸酯,主要研究单位是南京金陵石化研究院。2002 年该院的千吨级生产装置成功生产出产品,投入批量生产;2005 年底,江苏雷蒙化工科技有限公司经过 10 年时间的攻关,实现了工业化生产。近年来,关于 TBC、ATBC 的合成方法有许多报道,其重点是筛选用于合成 TBC 酯化反应的高效催化剂的研究。ATBC 通常采用浓硫酸作催化剂,由 TBC 与酯酸或酯酸酐反应而得。除此之外,还可采用固体杂多酸、无水乙醇钠、吡啶等作催化剂。目前主要研究集中在寻找新的固体催化

剂和开发新的催化工艺,清洁生产工艺已成了国内大公司企业研究的技术热点,其中寻找的突破重点是酯化催化剂。

(一) 浓硫酸催化合成柠檬酸酯

TBC 传统的生产工艺是以浓硫酸为催化剂,具有催化活性高、价格低廉、反应温度低等优点,但是存在副反应多、产品色泽深、后处理工艺复杂、设备腐蚀严重以及废酸污染环境等弊端。郑根武^[3]等以浓硫酸作催化剂,柠檬酸与正丁醇酯化反应,其最佳工艺条件为:反应温度 125~130℃,过量醇含量 20%,催化剂加入量 0.3%。

(二) 有机酸催化合成柠檬酸酯

对甲苯磺酸是一种最为常见的固体有机酸,由于其酸性较强,不易引起副反应、用量少、对设备腐蚀性小,而且易于保存、运输和使用,是浓硫酸及其他无机酸催化剂的理想替代品。国内有很多报道已经将对甲苯磺酸应用于柠檬酸酯类增塑剂的催化合成上。采用氨基磺酸作催化剂,在适宜的条件下,可相对提高产率,且氨基磺酸易得、性质稳定安全、使用方便、可重复使用多次、无需再生,具有工业应用价值。

(三) 固体超强酸催化合成柠檬酸酯

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,其主要特点如下:①催化效率高,用量少;②热稳定性好,可重复使用多次;③对设备无腐蚀,不污染环境,回收利用方便。

(四) 路易斯酸催化合成柠檬酸酯

路易斯酸在合成 TBC 反应中具有反应温度低、酯化率较高、反应时间短、易回收可重复多次使用、价廉等特点。常用的路易斯酸催化剂有三氯化钛、活性炭负载的 SnCl_4 等。



任务实施

1. 问题思考

- (1) 柠檬酸三丁酯成为研究热点的缘由是什么?
- (2) 柠檬酸三丁酯的合成实验装置各个部件的作用是什么?

2. 主导任务

根据基础知识的储备,完成下边的表格:

正丁醇部分

分子式		主官能团	
资料查阅(正丁醇主要工业来源)			

其他关于正丁醇的有机合成反应

柠檬酸部分

分子式		主官能团	
资料查阅(柠檬酸主要工业来源)			

其他关于柠檬酸的有机合成反应

柠檬酸三丁酯部分

分子式		主官能团	
柠檬酸三丁酯的反应机理分析			

任务二 柠檬酸三丁酯合成工艺优化方案设计



工作任务

在查阅文献的基础上,完成柠檬酸三丁酯合成工艺条件的优化方案设计。

任务分析

通过任务实施,完成如下几个工作内容:

- (1)通过资料查阅,确定合成柠檬酸三丁酯的主要影响因素。
- (2)在团队成员讨论和阅读文献的基础上,确定影响因素的水平。
- (3)通过团队成员讨论,利用试验设计方法制订柠檬酸三丁酯合成工艺的优化方案。

技术理论

试验设计方法始于 20 世纪 20 年代,至今已有 90 多年的历史。任何一门工程学科的发展过程中都需要进行大量的实验工作,实验对工程学科的发展起到了巨大的推动作用。通过实验可以为工程实际提供设计与运行参数。将实验得到的数据进行合理的处理与分析,可以总结出事物发展的必然规律,并确定规律中的一些参数值。通过实验还可以找到影响实验结果的因素及各因素的相互关系,便在实践中把握主要因素。

试验设计就是利用数学原理科学地安排实验的过程,其目的在于:

- (1)使实验得到的结论可靠、合理;
- (2)能够使实验进行所需的人力、物力、财力最小;
- (3)能够快速、准确地找到实验结果。

在试验设计与数据处理过程中,涉及下列基本概念:

因素:对实验结果有影响的条件称为因素。因素根据能否人为控制可分为可控因素与不可控因素。例如:在现有的自来水处理行业中,水的温度是一个不可控因素。因素还可分为定性因素与定量因素,如考虑几种不同的含磷肥料在不同的施加量下对某种农作物产量的影响,可选取的因素有含磷肥料的种类、肥料的施加量,在此,含磷肥料的种类是一个定性因素,其所处的状态只可以定性描述;而肥料的施加量是一个定量因素,其所处的状态可以定量描述。

因素的水平:因素所处的状态称为因素的水平,如在上例中,考虑 A、B、C 三种不同的含磷肥料在 10kg/亩、20kg/亩、30kg/亩施加量下对农作物产量的影响,定性因素含磷肥料有三个不同的水平,第一个水平为 A 种含磷肥料,第二个水平为 B 种含磷肥料,第三个水平为 C 种含磷肥料,定量因素也有三个不同的水平,第一个水平为 10kg/亩,第二个水平为 20kg/亩,第三个水平为 30kg/亩。

试验指标:判断实验结果好坏的标准称为试验指标。如在上例中,农作物的产量是一个试验指标;又如在空调试验中考虑不同的温度对人体舒适程度的影响,舒适程度是一个试验指标;在大气污染控制中,排放气体中某种污染物的含量是个实验指标。根据实验指标的数量又可将实验分为单指标实验与多指标实验。如果在大气污染控制实验中,控制的污染物种类有三个,则这三种污染物的含量都是控制指标,该实验为一个三指标实验。

一、多因素逐项试验设计

在实际工作与生活中,人们经常面临的是繁杂的事物,影响事物变化的条件也会错综复杂。多因素试验设计就是针对多个因素的试验体系提出来的。根据每次变化的试验因素数量,多因素试验设计进一步分为多因素逐项试验设计与多因素组合试验设计两种。多因素组合试验设计方法较多,如析因试验设计、正交试验设计等。多因素逐项试验设计具体表述为:在多因素试验中,先将多因素的其他因素设定于特定水平上,然后就某一因素进行不同水平的条件试验,并找出该因素的最优水平;这样,再依次找出其他每个因素的最优水平。各因素最优水平组合在一起就是最优试验条件。多因素逐项试验设计一般采用直观分析来获取最佳试验条件。多因素逐项试验设计的特点是:

(1)试验工作量小、方法简便。如三因素三水平的试验设计,实际试验只需7~9次即可完成,试验次数少。试验因素与水平较多,这种优势越明显。试验方法简便,可直接分析判断试验条件优劣及下一步的试验方向。

(2)试验可靠性差。由于起始试验条件的随意性,往往出现起始试验条件不同,最终试验结果也不同的情况。这种最优条件的不确定性使得这种设计方法的可靠性降低。

(3)无法获取试验交互作用,即无法揭示出因素之间的交互作用。采用直观分析的数据分析方法也无法去评价交互作用的影响。该试验设计适宜于预先试验,用于确定大体试验范围与条件;或在没有交互作用的情况下用于条件优化试验设计。这个方法在工程和科学试验中常被人们所采用,但应注意了解其特点并正确地加以利用。

二、多因素逐项试验设计过程

某试验的目的是寻找好的工艺使化学反应后的得率最高。影响因素有温度 A: $T(^{\circ}\text{C})$ 、时间 B: $t(\text{min})$ 、催化剂用量 C: $c(\%)$ 。每个因素选取三个水平值(见表1-1),用多因素逐项试验设计寻找最佳工艺条件。

表 1-1 三因素三水平的多因素试验设计

因素	A: $T(^{\circ}\text{C})$	B: $t(\text{min})$	C: $c(\%)$
水平 1	800	90	5
水平 2	850	120	6
水平 3	900	150	7

这是一个三因素三水平的多因素试验。根据多次单因素法的步骤,分步进行