

二级管式反应连续制备 DBT 工艺的开发与研究

张宝忠*

(中石化(天津)石油化工有限公司,天津 300271)

摘要:利用二级管式反应器耦合渗透分离装置,以对苯二甲酸(PTA)和正丁醇为原料,在高温、高压条件下不使用催化剂实现对苯二甲酸二丁酯(DBT)的连续制备。考察了反应温度、压力、停留时间、醇酸摩尔比等对最终二级酯化产物收率的影响。结果表明,当反应温度为 360°C、反应压力为 16 MPa、反应停留时间为 25 min、醇酸摩尔比为 30:1 时,原料 PTA 一级酯化转化率达到 90.06%,目标产物 DBT 收率达到 66.14%;二级酯化原料转化率达到 99.03%,目标产物 DBT 收率达到 84.18%。

关键词:管式反应;连续;酯化;DBT

中图分类号:TQ414

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0192-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.035

Research and development on continuous preparation of DBT by two-stage tubular reaction

ZHANG Bao-zhong*

(Sinopec Tianjin Company, Tianjin 300271, China)

Abstract:The continuous preparation of dibutyl terephthalate (DBT) is realized by using a two-stage tubular reactor coupled with a permeation separation unit, using terephthalic acid (PTA) and n-butanol as raw materials, not using a catalyst under high temperature and high pressure conditions. The influences of reaction temperature, pressure, residence time and alkyl-acid ratio on the yield of the final secondary esterification product are investigated. Results show that the first-order esterification conversion rate of PTA reaches 90.06%, and the yield of DBT reaches 66.14% when reaction temperature is 360°C, reaction pressure is 16 MPa, reaction residence time is 25 min, and alkyl-acid ratio is 30:1. The conversion rate of secondary esterification raw materials reaches 99.03%, and the yield of DBT reaches 84.18%.

Key words:tubular reaction; successive; esterification; DBT

对苯二甲酸二丁酯(DBT)是一种重要的化工聚合物,主要应用于电缆料和其他 PVC 制品的制造中,也可作为增塑剂广泛应用于丁腈橡胶、硝酸纤维素和合成橡胶中;还可应用于涂料添加剂、精密仪器润滑剂等^[1-2]。传统合成 DBT 采用对苯二甲酸(PTA)与正丁醇在催化剂作用下进行非均相间歇釜式反应^[3]。然而釜式反应存在反应传质效率低、反应慢、反应时间长、需要催化剂、反应平衡后难继续正向进行反应、生成醚类副产物多等问题。因此,笔者设计开发了二级管式反应器与渗透分离工艺相结合的方式,通过高温、高压强化传质传热效果,可避免催化剂的使用,大幅缩短反应时间,减少副产物生成;同时通过对生成水的及时分离,打破可逆反应平衡,可实现反应持续正向进行^[4-6,11-12]。PTA 与正丁醇在高温、高压条件下首先进行一步酯化制得中间体单酸单酯。通过控制反应温度、压力、醇酸摩尔

比、停留时间和酯化级数等参数,探索了利用二级管式反应器连续制备 DBT 的可行性。

1 实验部分

1.1 实验原料及溶剂

对苯二甲酸(PTA),杭州迈科瑞科技有限公司生产;正丁醇,天津市光复科技发展有限公司生产;氢氧化钠,天津市光复科技发展有限公司生产;去离子水,天津石化研究院自制。

1.2 分析检测方法

液相色谱检测法:流动相为 V(乙腈):V(0.1%磷酸)=75:25;流速为 1.0 mL/min;色谱柱为 C18;柱温为 30°C;波长为 254 μm;进样量为 1 μL 母液。

1.3 实验原理及工艺

对苯二甲酸(PTA)与正丁醇发生酯化反应制备对苯二甲酸二丁酯(DBT)的基本原理如图 1 所示。

收稿日期:2024-04-12;修回日期:2024-07-26

作者简介:张宝忠(1971-),男,博士,高级工程师,研究方向为精细化工,通讯联系人,zhangbaozhong.tjsh@sinopec.com。

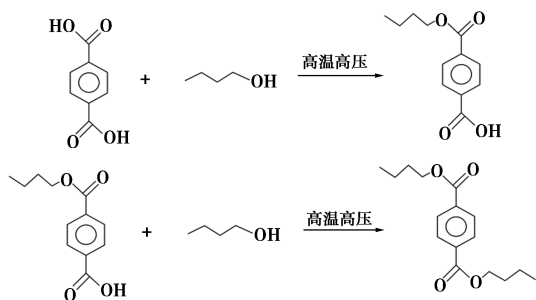


图1 PTA与正丁醇酯化制备DBT反应原理

PTA与正丁醇在高温、高压条件下首先进行一步酯化制得中间体单酸单酯。通过控制反应压力、温度、醇酸摩尔比和反应停留时间等参数,使中间体单酸单酯与正丁醇发生二次酯化,最终制得目标产物DBT。

1.4 实验设备及流程

1.4.1 管式反应器

管式反应器结构主要包括管道混合器、反应器2个主要部件^[7-9]。4组管道混合器、反应器的端面保持水平,管道混合器、反应器设有热媒流道,通过导热油作为热媒进行加热;管道内部设置扰流构件,通过强化传质传热,提高反应速率。

(1) 管道混合器

管道混合器比较重要的是混合器长度和内部扰流构件的结构。在设计新的管道混合器时,对该管道混合器长度 L 进行了理论核算。管道混合器的结构示意图如图2所示。

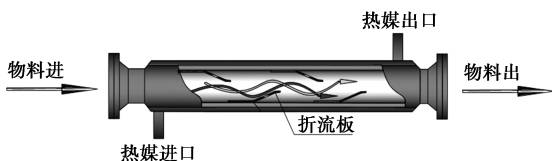


图2 管道混合器的结构示意图

在装置的处理量为 $5\text{ m}^3/\text{h}$ 情况下,设定管道混合器内径为 40 mm 。管道混合器长度 L 的核算结果为 0.5 m 。此外,管道混合器材质采用的是不锈钢316L,内部设置折流板对物料进行扰流,强化物料预混合并通过热媒对反应物料进行预热。

(2) 反应器

反应器是整套装置的关键,其三维结构示意图如图3所示。整套反应器系统由4组管道混合器和反应器组成^[10]。通过理论核算确定反应器长度 L 。

在装置的处理量为 $5\text{ m}^3/\text{h}$ 情况下,设定反应器内径为 40 mm 。反应器总长度 L 的核算结果为

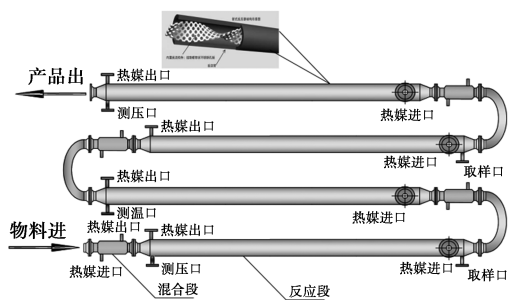


图3 反应器的三维结构示意图

8.6 m ,每个单独的反应器长度为 2.1 m 。反应器材质采用的是不锈钢316L,管内预置厚度为 0.8 mm 、宽度为 39 mm 沿长度方向扭转螺带状不锈钢孔板,孔径为 1 mm ,扭转螺带状不锈钢孔板贯穿反应管,孔板开孔率为 52% 。进一步强化物料混合并通过热媒对反应物料进行加热,促进酯化反应进行。

1.4.2 二级管式反应制备DBT实验平台

建立了一套完整的二级管式反应器耦合渗透分离装置制备DBT的实验平台,为探索利用管式反应制备DBT的可行性提供了良好的实验条件。二级管式反应耦合渗透分离装置制备DBT的工艺流程图如图4所示。

从图4中可以看出,首先将配比好的对苯二甲酸和正丁醇研磨至乳浊液作为酯化原料备用。将酯化原料液通过进料泵(1&2)交替往复泵入到一定温度和压力的一级管式反应器中进行一级酯化反应,一级反应混合物经冷凝器冷凝收集于中间产物储液罐中。其次,将反应混合物泵入到反渗透膜第一级入口处,依次增压将其连续泵入三级反渗透膜,控制渗透压力在 $2\sim 3\text{ MPa}$ 之间,整个反渗透时间为 50 min 。

通过反渗透系统将DBT和中间产物单酸单酯等大分子进行截留除水,得到一级产物浓缩液^[13-15]。待除水一段时间后,通过减压阀进行减压,将经过三级浓缩的一级产物浓缩液泵入二级管式反应器中进行二次酯化。而经过三级反渗透膜组件的渗透液(水和少量正丁醇)进行汇合,泵入渗透汽化装置的入口处,经过负压抽真空进行渗透汽化,分离得到正丁醇和水^[16-18]。最后,将分离得到的正丁醇泵入经过三级浓缩的一级产物浓缩液中,进行正丁醇原料的补加,共同进入二级管式反应器中进行二级酯化反应^[19-20]。二级酯化产物经冷凝器冷凝收集在产品罐中,最终得到高收率的DBT产物。

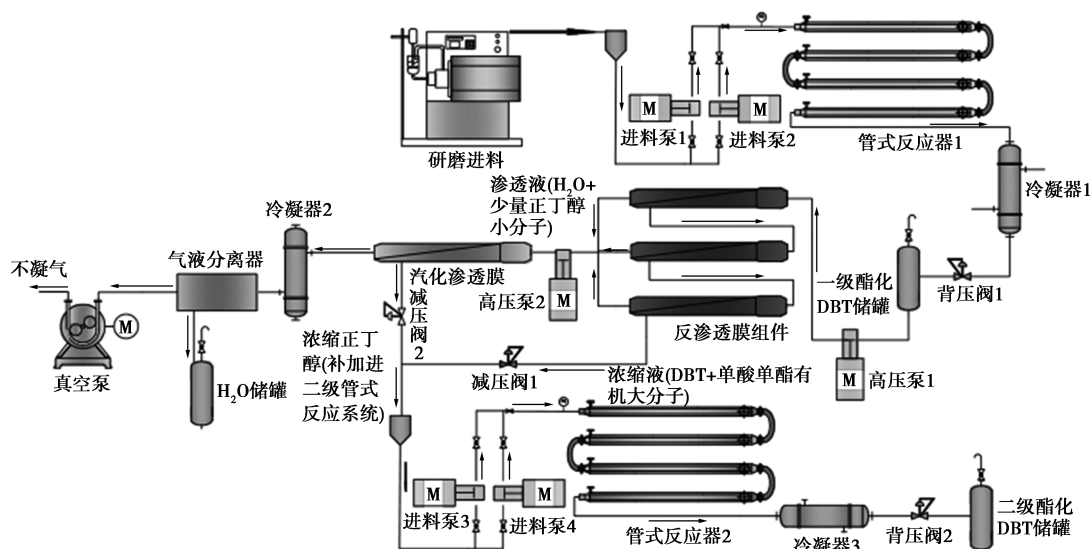


图 4 二级管式反应耦合渗透分离装置制备 DBT 的工艺流程

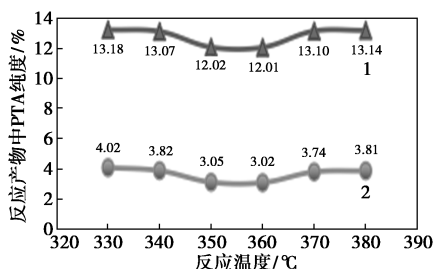
2 结果与讨论

2.1 反应温度对酯化效果的影响

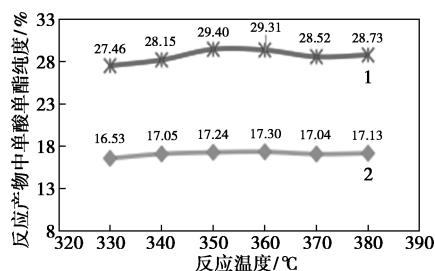
在整个实验过程中,首先考察了温度对酯化效果的影响。在小试实验时发现当预设反应器温度低于 320℃ 时,有未反应的原料 PTA 直接进入产品接收罐。为了防止未反应的 PTA 原料颗粒堵塞管式反应器,将反应温度提升到 330℃ 以上未再出现 PTA 原料颗粒。因此,为了确保实验设备安全稳定运行,整个实验过程在 330~380℃ 设定温度梯度进行了相关探索试验。一级和二级管式反应器在其他相同实验条件下设置温度相同,反应原料及反应产物纯度通过液相色谱仪进行测定。

在 330~380℃ 温度区间范围内,原料 PTA、中间产物单酸单酯和目标产物 DBT 纯度随温度的变化曲线如图 5 所示。

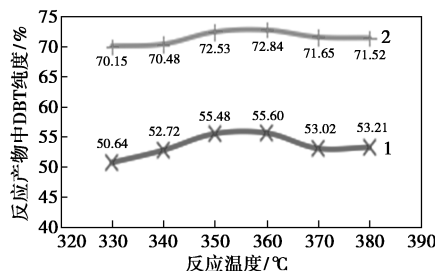
从图 5 中可以看出,在反应压力为 13 MPa、进料醇酸摩尔比为 20:1,反应停留时间为 20 min 条件下,一级和二级酯化产物中 PTA 纯度均呈现先减小后增大的趋势;在一级和二级管式反应器温度均



(a) 反应温度对产物中 PTA 纯度的影响



(b) 反应温度对产物中单酸单酯纯度的影响



(c) 反应温度对产物中 DBT 纯度的影响

1——一级酯化;2——二级酯化

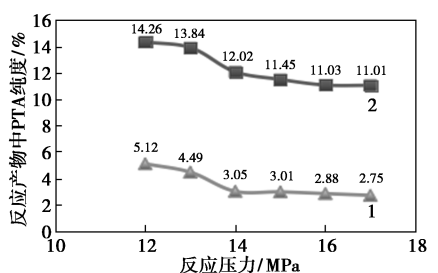
图 5 反应温度对反应原料及产物纯度的影响

设定为 360℃ 左右时,二级酯化产物中 PTA 纯度最低为 3.02%,通过计算此时 PTA 的转化率最高达到 96.98%。一级酯化产物中单酸单酯的纯度在 27.46%~29.40% 之间变化;通过二级酯化后,二级酯化产物中单酸单酯的纯度降低至 16.53%~17.30% 之间。未反应的正丁醇与单酸单酯进一步酯化,导致二级酯化产物中单酸单酯纯度降低。随着反应温度的升高,一级和二级酯化产物中目标产物 DBT 纯度均呈现先增大后减小的趋势。在 360℃ 左右时二级酯化产物中 DBT 纯度达到最大值

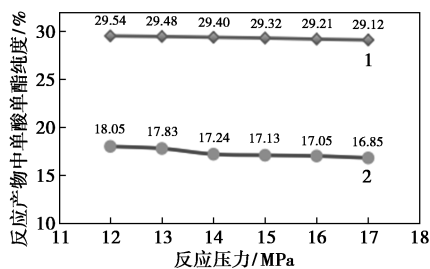
72.84%。出现反应产物中原料 PTA 纯度呈现先减小后增大和目标产物 DBT 纯度先增大后减小的相反趋势,原因是因为酯化过程是放热反应,过高的温度会导致反应逆向进行。因此,为了尽可能获得 DBT 的较大收率,最终选择 360℃ 左右操作温度进行后面的探索试验。

2.2 反应压力对酯化效果的影响

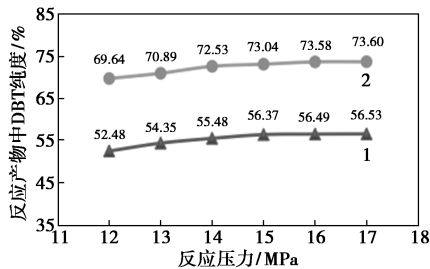
设定一、二级管式反应器温度均为 360℃,在进料醇酸摩尔比为 20:1、反应停留时间为 20 min 的条件下,考察反应压力对酯化效果的影响,结果如图 6 所示。



(a) 反应压力对产物中 PTA 纯度的影响



(b) 反应压力对产物中单酸单酯纯度的影响



(c) 反应压力对产物中 DBT 纯度的影响

1—一级酯化;2—二级酯化

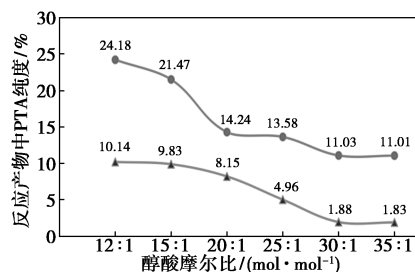
图 6 不同反应压力对反应原料及产物纯度的影响分析

从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出,随着反应压力的升高,一级和二级酯化产物中 PTA 纯度和单酸单酯纯度均呈现逐渐减小的趋势。在反应压力为 17 MPa 时,原料 PTA 的二级转化率最高为 97.25%。说明随着反应压力的提升,酯化反应向正向进行的更加充分,PTA 的转化率也得到相应提

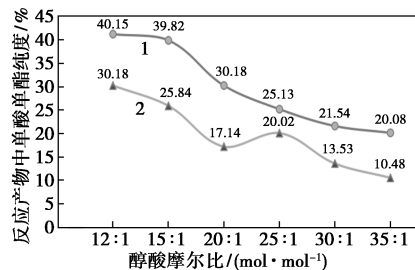
高,但通过趋势线分割可以看出减小趋势是逐渐放缓的。从图 (c) 中也可以看出,一、二级目标产物 DBT 纯度随着反应压力的升高逐渐提高;但增长趋势逐渐放缓,在 15~17 MPa 压力范围内目标产物 DBT 纯度差别较小。综合考虑能耗及整个实验装置耐压极限,最终确定反应压力为 16 MPa。

2.3 醇酸摩尔比对酯化效果的影响

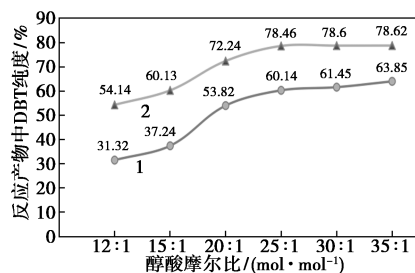
原料 PTA、中间产物单酸单酯和目标产物 DBT 纯度随醇酸摩尔比的变化曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在试验过程中,当醇酸摩尔比为 11:1 时,配置得到的原料液已基本呈现浓稠状,在通过进料泵向管式反应器进料的过程中,过高的 PTA 质量分数使得进料较为困难。



(a) 醇酸摩尔比对产物中 PTA 纯度的影响



(b) 醇酸摩尔比对产物中单酸单酯纯度的影响



(c) 醇酸摩尔比对产物中 DBT 纯度的影响

1—一级酯化;2—二级酯化

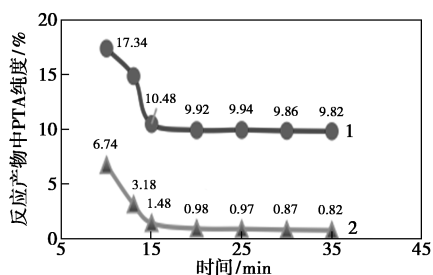
图 7 醇酸摩尔比对反应原料及产物纯度的影响

为防止原料液过于黏稠引发反应不充分,导致 PTA 堵塞管式反应器,选择醇酸摩尔比 12:1 为下线。通过图 7(a) 和图 7(b) 中可以看出,随着醇酸摩尔比的增大,反应产物中 PTA 的纯度和单酸单酯纯度均呈现逐渐减小趋势。说明较小的醇酸摩尔比

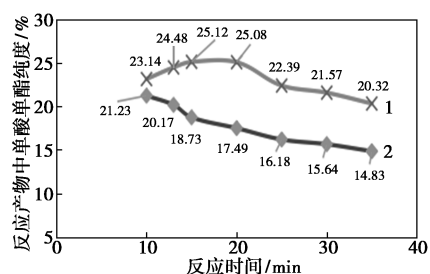
导致原料中正丁醇摩尔分数相对较少,从而使原料 PTA 和单酸单酯无法进一步酯化,最终导致一级和二级酯化产物中原料 PTA 和单酸单酯的纯度相对较高。从图 7(c)中可以看出,当醇酸摩尔比达到 25:1 及以上时,二级酯化产物中 DBT 的纯度增长趋势逐渐平稳,最终二级酯化产物中 DBT 的纯度在 78.46%~78.62% 之间。综合考虑反应负荷及能耗成本,选择醇酸摩尔比 30:1 作为后续试验的关键浓度参数。

2.4 反应停留时间对酯化效果的影响

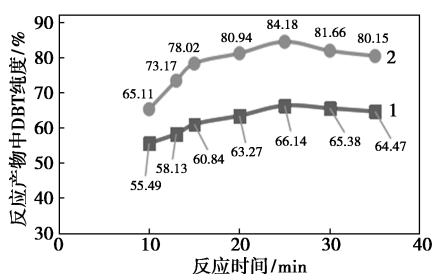
在反应压力为 16 MPa、反应温度为 360℃、进料醇酸摩尔比 25:1 的条件下,探究了反应停留时间在 10、13、15、20、25、30 min 时一、二级酯化反应情况,结果如图 8 所示。



(a) 反应停留时间对产物中 PTA 纯度的影响



(b) 反应停留时间对产物中单酸单酯纯度的影响



(c) 反应停留时间对产物中单酸单酯纯度的影响

1—一级酯化;2—二级酯化

图 8 反应停留时间对反应原料及产物纯度的影响

从图 8(a)中可以看出,当反应停留时间小于 15 min 时,一、二级酯化产物中原料 PTA 的纯度较高,说明较短的停留时间容易造成原料未充分反应,直接进入产品收集罐中。而随着反应停留时间的增

长,一、二级酯化产物中 PTA 纯度均呈现减小趋势,说明适当增加反应停留时间有利于提高原料 PTA 的转化率,反应停留时间为 35 min 时,PTA 转化率最大达到 99.18%。从图 8(b)中可以看出,在反应停留时间 10~30 min 之间,一级酯化产物中单酸单酯纯度呈现先增大后减小的趋势,说明当反应停留时间小于 20 min 时,由 PTA 生成单酸单酯的速率要大于单酸单酯生成 DBT 的速率,从而导致单酸单酯质量分数的增加;而当反应停留时间大于 20 min 时,由 PTA 生成单酸单酯的速率要小于单酸单酯生成 DBT 的速率,从而导致单酸单酯含量的减少。从图 8(c)中可以看出,一、二级酯化产物中 DBT 的纯度随反应时间的增加均呈现先增大后减小的趋势,在反应停留时间为 25 min 左右时二级酯化产物中 DBT 纯度达到最大值 84.18%。原因是随着反应停留时间的增大,发生生成正丁醚等副反应,最终导致 DBT 的纯度随着反应时间的增加,呈现先增后降的趋势。因此,为了获得目标产物 DBT 的最大收率且避免正丁醚等副反应的产生,最终确定反应停留时间为 25 min。

3 结论

以对苯二甲酸和正丁醇为原料,利用二级管式反应耦合渗透分离系统,通过强化传质传热,在不使用催化剂的条件下制备出对苯二甲酸二丁酯,主要得出以下结论。

(1)一、二级管式反应最佳工艺条件:反应温度为 360℃、反应压力为 16 MPa、反应停留时间为 25 min、醇酸摩尔比为 30:1。原料 PTA 在该工艺条件下,一级酯化转化率达到 90.06%,目标产物 DBT 收率达到 66.14%;二次酯化原料转化率可达到 99.03%,目标产物收率达到 84.18%。

(2)开发了用于制备 DBT 的二级管式反应耦合渗透分离系统,相对于传统釜式反应制备 DBT 工艺流程,避免了催化剂的使用,大幅缩短反应时间,整个过程高效连续,同时也可有效避免传统釜式工艺中产生正丁醚等副反应。

参考文献

- [1] 李海燕,刘仕伟,于世涛.双酸型离子液体催化废 PET 醇解制备对苯二甲酸二丁酯研究[J].大连理工大学学报,2018,(4): 342-347.
- [2] 王一青,周建平.利用对苯二甲酸二甲酯的钴锰残渣制备对苯二甲酸二丁酯[J].化工物资,1992,(3):36-38.

(下转第 202 页)

- method[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48(12): 5506-5522.
- [6] Li S, Li D, Wang Y, *et al.* Startup and stable operation of advanced continuous flow reactor and the changes of microbial communities in aerobic granular sludge[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125434.
- [7] Zhang L, Wang Y, Hao S, *et al.* Anammox-synchronous zero-valent iron oxidation promoting synergistic nitrogen and phosphorus removal from wastewater [J]. *Bioresour Technol*, 2022, 347: 126365.
- [8] 楚广, 童应, 罗翔文, 等. 用化学沉淀法去除黑臭水体中氨氮工艺研究[J]. *湖南有色金属*, 2017, 33(5): 54-57, 70.
- [9] Zhu L, Dong D, Hua X, *et al.* Ammonia nitrogen removal from acetylene purification wastewater from a PVC plant by struvite precipitation[J]. *Water Sci Technol*, 2016, 74(2): 508-515.
- [10] 陈媛媛, 王宁, 李玉成, 等. 电化学法处理蚀刻液中高氨氮废水研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2023, 45(1): 171-179.
- [11] 侯鹏飞, 陈晓飞, 祁浩杰, 等. 电化学氧化工艺处理高氨氮制药废水[J]. *净水技术*, 2023, 42(1): 115-121.
- [12] 王亮. 电化学氧化法应用于燃煤电厂高盐氨氮废水处理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [13] Zhenxing Y, Wenyu X, Fangfang Y, *et al.* Application of Pd-Sn modified Ru-Ir electrode for treating high chlorine ammonia-nitrogen wastewater[J]. *Environmental technology*, 2022, 45(6): 1040-1051.
- [14] Lei X, Maekawa T. Electrochemical treatment of anaerobic digestion effluent using a Ti/Pt-IrO₂ electrode[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98(18): 3521-3525.
- [15] 许春蕾. RuO₂-SnO₂-Sb/SnO₂-Sb/Ti 阳极制备及其电催化氧化氨氮与有机物协同机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [16] 宋晶金. NiCu/BDD 电极的制备及其定向催化氧化去除水体中氨氮的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [17] 洪小帆, 王兵, 熊鹰. BDD 电极电化学氧化处理高 COD、高氨氮火炸药废水的最佳工艺参数[J]. *西南科技大学学报*, 2023, 38(1): 15-21, 60.
- [18] 吴渴, 朱米家, 杨逸, 等. 电催化阳极材料在难降解有机废水处理中的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2022, 39(9): 1-6.
- [19] 林学聪. 氨氮在无氯离子体系中的电化学反应特性及机理研究[D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- [20] Herron, A J, Ferrin, *et al.* Electrocatalytic oxidation of ammonia on transition-metal surfaces: A first-principles study[J]. *The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials and Interfaces*, 2015, 119(26): 14692-14701.
- [21] Chen J, Shi H, Lu J. Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO₂-IrO₂-TiO₂/Ti electrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37(10): 1137-1144.
- [22] Wang J, Hu H, Zhang H, *et al.* Regulating the catalytically active sites in low-cost and earth-abundant 3d transition-metal-based electrode materials for high-performance zinc-air batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(8): 6483-6503.
- [23] 王家宏, 王思, 童新豪. 电催化氧化去除水中低浓度氨氮的研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2017, 35(5): 34-38.
- [24] 朱静. 电化学氧化法去除水中氨氮的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [25] 陈后兴, 赖兰萍, 王明, 等. 电化学法处理钨冶炼氨氮废水研究[J]. *中国钨业*, 2021, 36(4): 71-78.
- [26] Guiju L, Yaning C, Zhen Z, *et al.* Removal of ammonia nitrogen from water by mesoporous carbon electrode-based membrane capacitance deionization[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 28(7): 7945-7954. ■

(上接第 196 页)

- [3] 吴俊华, 齐彦伟, 张志全. 用对苯二甲酸残渣合成混合对苯二甲酸二丁酯的研究[J]. *石油技术与应用*, 2007, (5): 402-405.
- [4] 张静漪, 张晶晶. 管式反应器发展应用现状研究[J]. *中文科技期刊数据库(引文版)工程技术*, 2023, (9): 0033-0036.
- [5] 王芳, 初广文, 陈建峰. 不同扰流内构件强化管式反应器传质性能的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2012, (6): 1-5.
- [6] 胡生泳. 管式反应器热稳定性的探讨[J]. *广东化工*, 2005, (2): 32-33.
- [7] 浦江, 姚刚. 超高压管式反应器内部腐蚀原因[J]. *腐蚀与防护*, 2014, (3): 294-296.
- [8] 盖旭东. 管式反应器的最优温度分布和最佳换热方式[J]. *北京石油化工学院学报*, 1994, (2): 37-42.
- [9] 马小明, 王培. 超高压管式反应器极限载荷的试验与有限元分析[J]. *机械制造*, 2020, (5): 81-85.
- [10] 胡满江. 超高压管式反应器安全性检测研究[J]. *化工设计通讯*, 2022, (8): 53-55.
- [11] 胡传智, 吴红丹, 周志辉. 基于 CFD 的渗透汽化膜分离技术研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, (3): 208-216.
- [12] 徐一鸣, 别清峰, 王艳. 有机聚合物渗透汽化膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, (3): 140-147.
- [13] 徐睿, 孙雪飞, 丁晓斌. 渗透汽化膜分离技术回收废水中有机溶媒的应用探析[J]. *山东化工*, 2023, (10): 244-246.
- [14] 安宝内. 高分子渗透汽化膜分离技术的应用[J]. *化工管理*, 2023, (26): 152-154.
- [15] 张琪, 王泽众, 蔡卫滨. 用于醇脱水的渗透汽化有机膜的改性研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, (4): 184-195.
- [16] 周志辉, 赵尧, 吴红丹. 优先透过有机物渗透汽化膜研究进展[J]. *精细化工*, 2022, (8): 1575-1583.
- [17] 王志, 吴浩文, 王纪孝. 热处理前溶剂活化对芳香聚酰胺反渗透膜结构的影响机制[J]. *天津大学学报*, 2023, (6): 553-563.
- [18] 周志军, 陈欢林, 刘茉娥. 用聚电解质渗透汽化膜进行乙醇脱水[J]. *高等学校化学学报*, 2001, (7): 1213-1215.
- [19] 俞清. 釜式反应器和降膜反应器在酯化反应中的比较应用研究[J]. *石油和化工设备*, 2024, (1): 16-18.
- [20] 王乐, 胡亚博. 渗透汽化-酯化反应耦合生产乙酸乙酯过程模拟与分析[J]. *高校化学工程学报*, 2023, (2): 249-256. ■