

醋酸丁酸纤维素连续沉析造粒工艺研究

阳洪*, 张仁旭, 谭春雷, 彭欢, 宋世杰
(四川北方硝化棉股份有限公司, 四川 泸州 646005)

摘要:以自主设计的乙酸丁酸纤维素(CAB)连续喷射沉析造粒装置完成了沉析造粒实验,并分析了沉析液、待沉析CAB浆料在各自管道中的流动类型,同时系统地研究了CAB连续沉析造粒工艺。连续沉析造粒实验结果表明,当沉析后乙酸质量分数小于10%、丁酸质量分数小于10%,沉析温度低于55℃时,沉析出来的CAB样品粒径均匀,且其中的残酸易于通过洗涤的方法去除。

关键词:乙酸丁酸纤维素;连续沉析造粒;流动类型;喷射
中图分类号:TQ352.6 **文献标志码:**A

文章编号:0253-4320(2015)05-0147-04

Continuous precipitation prilling process of cellulose acetate butyrate

YANG Hong*, ZHANG Ren-xu, TAN Chun-lei, PENG Huan, SONG Shi-jie

(Sichuan Nitrocell Co., Ltd., Luzhou 646005, China)

Abstract: The device is designed for the precipitation prilling process of cellulose acetate butyrate (CAB). The flow types of acid and slurry of CAB in their pipelines of precipitation process are analyzed. The continuous precipitation prilling process is systematically studied. The result show that the uniform CAB products are obtained by precipitation method under the following conditions: less than 10% of the concentrations of acetate acid and butyrate acid, respectively, 55℃ of precipitation temperature. At the same time, the residual acid can be easily wiped out by washing.

Key words: cellulose acetate butyrate (CAB); continuous precipitation prilling; flow type; spraying

醋酸丁酸纤维素 (cellulose acetate butyrate, CAB) 广泛用于铝、铜、银以及其他金属涂料、木器漆、皮革光亮剂、木材涂料、汽车/摩托车漆、塑料、热固性粉末涂料、印刷油墨、膜材料^[1-2]等。工业化生产方法是精制棉或木浆粕在催化剂存在下,与醋酸酐、丁酸酐进行酯化反应^[3-4]得到一种均相反应液,该反应液经过水解、中和、沉析造粒、硬化、液固分离、洗涤、干燥,最后得到具有一定的取代度及一定乙酰基含量、丁酰基含量的CAB产品。

乙酸纤维素^[5](CA)与CAB的性质具有一定的相似性,其生产工艺也具有一定的共性,相应地,CA的沉析造粒工艺对CAB沉析造粒工艺^[6-8]具有一定的借鉴意义。目前,国外对醋酸纤维素连续沉析造粒工艺及其设备进行了大量的研究并在生产上得到了应用^[9-14],国内的CA沉析造粒装置均从国外引进技术。而关于国内CAB连续沉析造粒工艺及其设备的报道几乎空白。据了解,国内CAB的沉析工艺为中和料浆加入到沉析釜,在搅拌开启的情况下慢慢加入乙酸水溶液的间歇沉析工艺,沉析出来的产品再经过煮洗的方式去除CAB中的残酸。其缺点是沉析出来的颗粒大小不均一,大颗粒的产品残酸难以去除,而颗粒过小的产品容易在固液分离及洗涤过程流失,影响产品的得率,同时沉析酸在进

行精馏回收^[15-17]时,残存的CAB容易黏附在再沸器上而影响换热器的换热效率,增加蒸汽消耗,导致工艺间歇操作时间长、能耗高、难以自动化控制。本文中模拟了CAB生产中的中和后的反应料浆组分,研究了CAB在乙酸溶液、丁酸溶液、乙酸丁酸混合液中物理形态特征,确定了连续沉析造粒工艺条件,并采用自制的连续喷射造粒装置进行了CAB连续沉析造粒,沉析出来的CAB样品外形规整,样品中的残酸也易于洗涤。

1 实验部分

1.1 主要试剂及设备

CAB381-0.5, 美国 Eastman 公司; 丁酸酐、丁酸, 工业级, 山东龙邦化工有限公司; 冰乙酸, 工业级, 扬子江乙酰化工有限公司; 乙酸酐, 工业级, 江苏丹化醋酐有限公司; 蒸馏水, 自制。

齿轮泵 NYPO.78 型, 泊头市龙源泵业有限公司; 磁力泵 MP-20RZ(M)型, 上海宜菱泵业有限公司; 捏合机 NH-20 型, 如皋市坤宏捏合机械有限公司; 沉析喷嘴, 自制。

1.2 CAB 沉析后沉析酸成分及其最佳沉析温度实验

将 CAB381-0.5 分别加入乙酸水溶液、丁酸水溶液中, 研究 CAB 完全为固体形态的乙酸及丁酸最

高浓度;为了降低回收乙酸、丁酸的成本,应使沉析后的稀酸中的酸浓度尽可能高,本文中模拟 CAB 生产过程中中和后 CAB 料浆组分,将 CAB381-0.5 分别加入到含有乙酸、丁酸的稀酸水溶液中,选择不同的乙酸浓度、丁酸浓度、温度建立 $L_9(3^4)$ 正交试验,确定 CAB 沉析后沉析酸的最佳乙酸浓度、丁酸浓度及沉析温度。

1.3 CAB 连续沉析造粒机理

CAB 溶于乙酸、丁酸,不溶于浓度较低的稀酸水溶液,CAB 沉析造粒的目的是将溶解在乙酸、丁酸中的 CAB 分离出来,使 CAB 转变为不会黏结的固体颗粒。沉析造粒过程中,随着 CAB 中的残酸含量降低,CAB 逐渐从乙酸、丁酸、CAB 的均相体系逐渐转化为黏稠的 CAB 及稀酸溶液两相,此时的 CAB 容易聚集成一团,而随着 CAB 残酸含量的降低,CAB 转变成一种白色固体。沉析造粒产生的稀酸溶液通过回收装置回收其中的乙酸、丁酸。从减少稀酸乙酸、丁酸回收成本考虑,希望稀酸中的酸含量越高越好。

为此,笔者设计了一种连续沉析造粒设备,使 CAB、乙酸、丁酸溶液从(如图 1 所示)喷嘴喷出,同时在喷嘴和外管间夹套中通入稀酸溶液,利用稀酸溶液带走喷出的 CAB 浆料,在输送过程中,CAB 中的残酸逐渐浸出,残酸含量逐渐降低,然后在进入带搅拌的硬化设备,在硬化设备中,CAB 处于悬浮状态,CAB 逐渐由易黏结的黏稠液体变成固体。

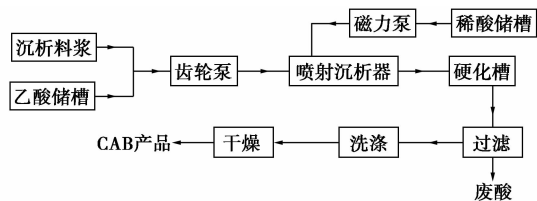


图 1 CAB 连续沉析工艺流程图

1.4 实验工艺流程

按确定的沉析后的沉析酸中的乙酸、丁酸浓度及生产中的 CAB 中和料浆中的乙酸浓度、丁酸浓度,进行相关的物料衡算,确定沉析过程中加入的稀酸的乙酸、丁酸浓度,按图 1 工艺流程进行沉析实验。

2 结果与讨论

2.1 乙酸溶液中乙酸浓度对 CAB381-0.5 形态的影响

通过 $L_9(3^4)$ 正交实验表明,CAB381-0.5 在乙酸质量分数小于 30% 的乙酸溶液中完全为固态,而 CAB381-0.5 在乙酸质量分数大于 40% 的乙酸溶液中,CAB 变软且容易黏结在一起,如果用单一的乙酸溶液作为沉析液,沉析液中的乙酸浓度可以达到 30%。而在 40~60℃ 时,温度对 CAB 的形态影响不大。而温度大于 60℃ 时,CAB 又比较容易黏结。

2.2 丁酸溶液中丁酸浓度对 CAB381-0.5 形态的影响

通过 $L_9(3^4)$ 正交实验表明,CAB381-0.5 在丁酸质量分数小于 10% 的丁酸溶液中完全为固态,而 CAB381-0.5 在丁酸质量分数大于 15% 的丁酸溶液中,CAB 变软且易黏结,如果用单一的丁酸溶液作为沉析液,沉析液中的丁酸质量分数可以达到 10%~15%。同样,在 40~60℃ 时,温度对 CAB 的形态影响不大。而温度大于 60℃,CAB 也比较容易黏结。

2.3 乙酸丁酸混合酸中乙酸、丁酸浓度对 CAB 形态的影响

根据单因素实验结果及 CAB 生产过程中的物料衡算,以沉析酸中的乙酸浓度、丁酸浓度、沉析温度为单因素,每因素均设 3 水平,以 $L_9(3^4)$ 正交试

(上接第 146 页)

- [5] Corella J, Toledo J M, Padilla R. Olivine or dolomite as inn-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better? [J]. Energy Fuels, 2004, 18(3): 713-720.
- [6] Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification gasification process [J]. Fuel, 2003, (7): 835-842.
- [7] 朱清时,郭庆祥,阎立峰,等. 生物质洁净能源 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [8] Li X T, Grace J R, Lim C J, et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, (2): 171-193.
- [9] Kentaro Umeki, Kouichi Yamamoto, Tomoakin Namioka, et al. High

temperature steam-only gasification of woody biomass [J]. Applied Energy, 2010, 87: 791-798.

- [10] 孙俊威, 阎维平, 赵文娟. 气固鼓泡流化床非稳态升温过程的实验研究 [J]. 华北电力大学学报, 2011, 32(2): 56-60.
- [11] 吴创之, 马隆隆. 生物质能现代化利用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [12] 张强, 蒋恩臣, 李柏松, 等. 松木锯屑 CO_2 -水蒸气气化制取富氢气体工艺条件的试验研究 [J]. 太阳能学报, 2011, 32(10): 1494-1499.
- [13] 刘嘉鹏, 朱治平, 蒋海波, 等. 循环流化床富氧气化实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 297-302.
- [14] 刘宝亮, 蒋剑春, 岳金方, 等. 冷态鼓泡流化床木屑流化速度的研究 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(3): 49-52. ■

验因素水平设计正交试验(如表1)。结果表明,稀酸溶液中乙酸的浓度和丁酸浓度对CAB形态影响比较大,当沉析酸中丁酸质量分数为12%,在实验范围内,无论乙酸浓度为多少,CAB381-0.5变成柔软状态,且比较容易黏结,而沉析液中乙酸质量分数为12%,但丁酸浓度较低时,CAB318-0.5能保持为固体状态,另外,如果沉析温度为60℃时,几组3个实验样品均出现柔软状态。由此可以初步得出结论,要得到较高乙酸、丁酸浓度的沉析酸,沉析温度必须小于60℃时,同时丁酸质量分数必须小于12%。由于实际生产中沉析酸中的乙酸浓度小于丁酸浓度,故乙酸的浓度对CAB的沉析硬化影响可以不考虑。又经过进一步的验证试验及考虑工艺的操作弹性,确定沉析酸中的丁酸质量分数为10%,沉析温度小于55℃。

表1 CAB381-0.5沉析条件正交试验结果

实验项目	温度/℃	乙酸质量分数/%	丁酸质量分数/%	CAB形态
1	40		5	固态
2	40	10	10	固态
3	40	12	12	柔软、黏结
4	50	5	10	固态
5	50	10	12	固态
6	50	12	5	固态
7	60	5	12	柔软,黏结
8	60	10	5	微软,不黏结
9	60	12	10	柔软,黏结

2.4 喷射孔径对CAB浆料流变类型及沉析过程的影响

沉析喷嘴如图2所示。对要沉析的CAB料浆来说,通常其温度为50~70℃,60℃时其黏度约为 $\mu = 1\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,喷浆管内流速 $u_1 = 1\ \text{m/s}$,流量 $Q = 2\ \text{L/min}$ 。对喷射孔的孔径来说,需要满足:沉析

出来的CAB颗粒直径为1~2 mm,粒径过小,固液分离过程中容易流失且加工困难;粒径过大,CAB中的残酸不容易渗透出来,造成洗涤困难;故确定喷射孔径为 $d_2 = 1.5\ \text{mm}$ 。

在喷射孔内:

$$u^2 = Q/S = Q/[(\pi/4)nD^2] = 10.6\ \text{m/s}(n = 4)$$

得到:

$$Re = 16.695 \leq 2000$$

故浆料在喷射孔内仍然是层流流动。CAB在沉析过程中,黏度逐渐变高,物料形态也逐渐由液态变为固态,故料浆在喷射及沉析过程中,能够保证沉析出来的CAB保持相应的形态。

2.5 稀酸在喷射腔道内的流动类型及其对沉析效果的影响

浆料经喷射孔进入沉析腔道后,与磁力泵输送来的稀酸混合,经计算,该流体在腔道内的 $Re = 66\ 284 \geq 4\ 000$,故稀酸溶液在CAB沉析腔道内是完全湍流状态,稀酸容易与CAB浆料发生传质过程,即CAB中的乙酸、丁酸及稀酸中的水容易通过浓差扩散实现相应物质交换。

2.6 沉析酸在输送管道的流动类型及其对硬化的影响

如图1,CAB通过喷射到稀酸中逐渐沉析出来,但此时的CAB还是一种容易黏结的液体,只是它与稀酸溶液不互溶。在输送过程中,要保证沉析酸处于湍流状态,才能保证输送CAB的同时,实现CAB中的乙酸、丁酸扩散到沉析酸溶液中,同时保证CAB不发生黏结现象。经计算,图1中的沉析酸输送管道中流体的雷诺数 $Re = 30\ 297 \geq 4\ 000$ 。

故沉析酸在输送管道中处于完全湍流状态,可顺利实现CAB中的乙酸、丁酸浓差扩散到沉析酸溶液,同时沉析酸中水又扩散到CAB中,从而使得CAB中的吸附酸逐渐减少,进而实现CAB的完全固化并有利于后续的残酸去除。

2.7 连续沉析造粒工艺条件的确定

按图1工艺流程、图2的沉析喷嘴进行连续沉析实验,硬化方式采用沉析出来的CAB在沉析酸中搅拌40 min。喷嘴进料、稀酸进料的酸溶液参照生产工艺模拟,分析沉析出料的酸溶液成分^[18]。实验结果表明,连续沉析工艺需要控制的是沉析出料中丁酸的含量,当酸溶液中丁酸质量分数大于13%时,沉析出来的颗粒在停止搅拌后易黏结,而酸溶液中丁酸浓度小于10.5%时,硬化后的CAB为固态颗粒状态。而酸溶液中丁酸浓度为11.8%时,硬化后

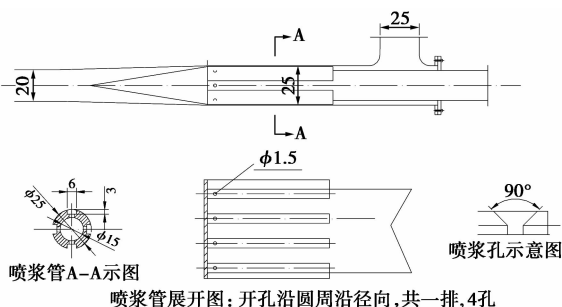


图2 沉析喷嘴示意图

的 CAB 颗粒柔软不黏结。因此,实际生产中将沉析出来的稀酸中的丁酸质量分数控制在 $(10.5 \pm 0.3)\%$ 、乙酸质量分数控制在 30% 内可以达到沉析硬化的要求。

2.8 连续沉析出来的 CAB 中残酸的洗涤效果

洗涤工艺条件见表 2,连续沉析出来的 CAB 中的残酸的洗涤效果见表 3。由表 3 可以看出,按表 2 的洗涤工艺,洗涤 4 次后可去除连续沉析出来的 CAB 中的残酸,并使得 CAB 中的残酸质量分数小于 0.06% (以乙酸计),因此可以在工业化时可采用连续洗涤工艺去除 CAB 中的残酸。

表 2 CAB 洗涤工艺条件

CAB: 水(质量比)	洗涤温度/°C	洗涤时间/min
10	85~90	20

表 3 连续沉析的 CAB381-0.5 洗涤效果表 %

项目	洗涤次数			
	1 次	2 次	3 次	4 次
CAB 中残酸质量分数(以乙酸计)	1.89	0.36	0.16	0.056

3 结论

利用自制的沉析造粒装置进行沉析造粒实验,从沉析液、待沉析 CAB 浆料在各自管道中的流动类型的角度对沉析造粒工艺进行了系统研究,通过对实验结果分析,可得如下结论。

(1) CAB381-0.5 在乙酸质量分数大于 40% 的乙酸溶液中柔软且易黏结,而在乙酸质量分数小于 30% 的乙酸溶液中呈固态颗粒; CAB381-0.5 在丁酸质量分数大于 15% 的丁酸溶液中柔软且易黏结,而在丁酸质量分数小于 10% 的丁酸溶液中呈固态颗粒; CAB381-0.5 在乙酸、丁酸的混合酸溶液中,当丁酸质量分数小于 10%、乙酸质量分数小于 10% 时,呈固体颗粒,可以在该乙酸、丁酸混酸组分且沉析温度小于 55°C 下进行 CAB381-0.5 的沉析造粒。

(2) 利用连续喷射沉析造粒工艺可生产出粒径均匀的 CAB 产品,该产品在 85~90°C 下,每次洗涤时间为 20 min,洗涤 4 次后,CAB 中的残酸(以乙酸计)质量分数小于 0.06%,可采用连续洗涤工艺去

除该 CAB 中的残酸,满足产品质量要求。

参考文献

- [1] Quintero R I, Galotto M J, Rodriguez F. Preparation and characterization of cellulose butyrate/organoclay Nanocomposites Produced by Extrusion [J]. Packaging Technology and Science, 2004, 27 (6): 495-507.
- [2] Tohru Tatsushima, Nobuo Ogata, Koji Nakane, *et al.* Structure and physical properties of cellulose acetate butyrate/poly(butylene succinate) blend [J]. Applied Polymer Science, 2005, 96(2): 400-406.
- [3] bogan R T, Kuo C M, brewer R J. Encyclopedia of chemical technology [M]. New york: John Wiley Sons, 1978: 118-143.
- [4] Jean, Robin, Roland, *et al.* Process for the continuous production of cellulose esters: US, 5648529 [P]. 1958-10-30.
- [5] Henry, Dreyfus. Production of cellulose esters: US, 2355712 [P]. 1944-08-15.
- [6] Loring W Blanchard. Preparation of high viscosity mixed fatty acid esters of cellulose: US, 2304792 [P]. 1942-12-15.
- [7] Fletcher, Charles L, Amos W. Precipitation of a cellulose ester having a high propionyl or butyryl content from its reaction mixture: US, 2339631 [P]. 1944-01-18.
- [8] Frank M volerg, Collins, Collins. Power precipitation of a cellulose acetate: US, 2891946 [P]. 1959-06-23.
- [9] George T, Detwiler, Chester Pa. Method and means for precipitating cellulose acetate: US, 2622273 [P]. 1948-07-03.
- [10] Carl J, Malm, Crane. Precipitation of hydrolyzed cellulose acetates: US, 2772267 [P]. 1952-10-24.
- [11] Clifford I, Haney. Precipitation of organic derivatives of cellulose materials: US, 2239782 [P]. 1941-04-29.
- [12] Giuseppe, Garette, Clemente. Apparatus for the precipitation of cellulose esters: US, 3493992 [P]. 1970-02-10.
- [13] Giuseppe, Garette, Clemente. Method of precipitating and forming granules from cellulose esters: US, 3414640 [P]. 1968-12-03.
- [14] 刘继泉, 宋磊. 醋酸丁酸纤维素生产中淡酸的处理 [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2009, 30(3): 238-240.
- [15] 施荣伟, 张绍军, 石建明, 等. 醋酸丁酸纤维素淡酸分离装置的技术改造 [J]. 现代化工, 2006, 26(10): 62-63.
- [16] Gale F, Nadeau, Fisher. Process of separating and recovering aliphatic acids: US, 2165293 [P]. 1939-07-11.
- [17] Stephen C, Jones, Denis G. Process for the recovery of an organic acid from the manufacture of a cellulose ester: US, 5648529 [P]. 1997-07-15.
- [18] ASTM D 817—1996. Standard test methods of testing cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate [S]. ■