

# 己二酸二甲酯催化加氢产物精馏模拟计算

张峻炜, 李 行, 李焕新, 徐 丽, 刘国际\*

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以己二酸二甲酯催化加氢产物为分离对象, 设计了 3 塔连续精馏工艺, 并利用 Aspen Plus 软件对精馏过程进行了模拟计算。采用 DSTWU 模块进行简捷计算, RADFRAC 模块进行严格计算, 对回流比、理论塔板数、进料位置进行了优化。结果显示, 塔 B1、塔 B2、塔 B3 的理论塔板数分别为 17、28、11; 回流比分别为 0.47、0.94、1.73; 最佳进料位置分别在 10、18、7 块塔板。产品中甲醇、正丁醇、2-甲基环戊醇和 1,6-己二醇的质量分数分别为 99.9%、99.5%、95.0%、99.5%。

**关键词:**己二酸二甲酯; 1,6-己二醇; 精馏; Aspen Plus

中图分类号: TQ523.59

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0191-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.11.044

## Simulation of distillation process for products of catalytic hydrogenation of dimethyl adipate

ZHANG Jun-wei, LI Hang, LI Huan-xin, XU Li, LIU Guo-ji\*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to separate the products from catalytic hydrogenation of dimethyl adipate, a three-column continuous distillation process is designed and the related distillation process is simulated by Aspen Plus software. The DSTWU module is employed for simple calculation and the RADFRAC module for rigorously calculation. The effects of the reflux ratio, theoretical plate number and feeding locations are studied and optimized. The results show that the optimal parameters for B1 column, B2 column and B3 column are shown as follows: the theoretical plates are 17, 28 and 11, the reflux ratios are 0.47, 0.94 and 1.73, the optimal feeding locations are at the 10<sup>th</sup> plate, the 18<sup>th</sup> plate and the 7<sup>th</sup> plate, respectively. The mass fraction of methanol, *n*-butanol, 2-methylcyclopentanol and 1,6-hexanediol in the product are 99.9%, 99.5%, 95.0% and 99.5% respectively.

**Key words:** dimethyl adipate; 1,6-hexanediol; distillation; Aspen Plus

1,6-己二醇(HDO)是一种重要的化工原料中间体,主要用于生产高品质聚氨酯弹性树脂、聚碳酸酯、聚酯型增塑剂、紫外光固化涂料、医药中间体以及食品添加剂等诸多领域<sup>[1-2]</sup>。HDO 具有无腐蚀、环境友好等特点,其应用日益广泛,在有机合成领域具有重要的地位。

目前国际上较为成熟的 HDO 生产方法是己二酸二甲酯催化加氢法。近年来本实验室采用自制的催化剂,以正丁醇为溶剂,对己二酸二甲酯催化加氢制备 HDO 取得了重要的进展。在反应产物中含有甲醇、HDO、正丁醇和副产物 2-甲基环戊醇。目标产物 HDO 的纯度对其品质有重要的影响,副产物 2-甲基环戊醇具有较高的价值,正丁醇作为反应溶剂需要重复利用,因此研究产物中各种物质的分离具有重要的意义。诸多学者对己二酸二甲酯催化加氢产物的精馏分离进行了大量的研究,并取得了一系列的成果<sup>[3-7]</sup>,但之前的研究中未发现采用正丁醇作溶剂的报道,因此,对以正丁醇作溶剂的反应产物进行精馏分离研究具有重要的工业价值。

Aspen Plus 是具有强大模拟与优化功能的软

件,广泛应用于化工设计和工艺开发,对化工工艺设计和生产具有重要的指导作用。本文中针对己二酸二甲酯催化加氢产物精馏过程,采用 DSTWU 模块进行简捷计算,采用 RADFRAC 模块进行严格计算,确定较佳的工艺参数。

## 1 原料的来源和组成

待分离的混合物是以己二酸二甲酯为原料,正丁醇为溶剂,在自制的 Cu-Zn-Al 催化剂的作用下,利用固定床反应器在 245℃,反应压力 6 MPa,气体空速 4 800 h<sup>-1</sup> 条件下的反应产物。采用气相色谱(天美 GC7890)对产物进行分析。气相色谱条件为: FID 检测器,柱箱温度 180℃,检测器温度 220℃,气化室温度 220℃。反应产物组成见表 1。

表 1 反应产物组成

分子式	名称	质量分数/%
CH <sub>4</sub> O	甲醇	12
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	正丁醇	28
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1,6-己二醇	55
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	2-甲基环戊醇	5

收稿日期: 2017-05-03; 修回日期: 2017-08-25

作者简介: 张峻炜(1985-),男,博士生; 刘国际(1964-),男,博士,教授,研究方向为绿色化工技术,通讯联系人,0371-67781713, guojiliu@zhu.edu.cn。

## 2 精馏工艺流程设计

精馏工艺流程如图 1 所示,其中 B1 为甲醇塔, B2 为正丁醇塔, B3 为 1,6-己二醇(目标产品)塔,采用液体进料,进料温度为 20℃,压力为 101 kPa,原料进料量为 100 kmol/h。塔顶使用全凝器进行冷凝。

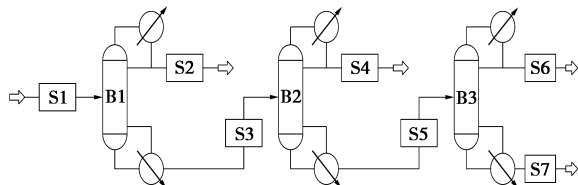


图 1 三塔精馏工艺流程

## 3 基于 DSTWU 模块的工艺参数简捷计算

由于未见到有关该混合物精馏系统工艺参数的报道,因此需要先进行简捷计算,为严格计算提供最小回流比、理论塔板数等初值。DSTWU 模块<sup>[8-9]</sup>可以用于精馏塔的简捷计算,根据物料组成、进料温度、分离要求计算最小理论塔板数、最小回流比等,可为严格计算提供合适的初值。

### 3.1 物性方法的选择

使用 Aspen Plus 进行模拟计算,物性集的选择是准确计算的基础。由于待分离体系属于极性非理想溶液,气相中无缔合现象,因此物性计算采用 NRTL 方程<sup>[10-11]</sup>。根据组分沸点的差异,拟定 3 个塔的轻、重关键组分及轻组分的质量回收率,结果列于表 2。

表 2 拟定各塔轻、重关键组分及轻组分质量回收率

塔	轻关键组分	轻关键组分质量回收率/%	重关键组分
B1	甲醇	99.5	正丁醇
B2	正丁醇	99.5	2-甲基环戊醇
B3	2-甲基环戊醇	99.5	1,6-己二醇

### 3.2 理论塔板数对回流比的影响

根据进料状态和目标产品回收率计算得到理论塔板数和回流比。如图 2(a) 所示,为塔 B1 理论塔板数与回流比的关系,随着理论板数的增加,回流比逐渐减小,当理论板数大于 17,回流比几乎不变,因此选择塔板数为 17,进而确定进料塔板和  $D/F$ 。采用相同的方法确定塔 B2 和 B3 的相关参数。简捷计算结果列于表 3。

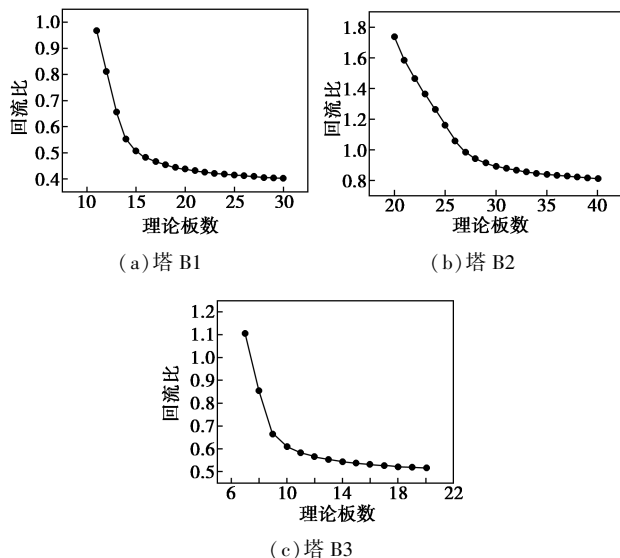


图 2 各塔理论塔板数对回流比的影响

表 3 简捷计算结果

塔	回流比	塔板数	进料塔板	$D/F$
B1	0.47	17	10	0.2943
B2	0.94	28	18	0.4219
B3	0.58	11	7	0.1005

## 4 基于 RADFRAC 模块的工艺参数严格计算

DSTWU 模块计算精度不高<sup>[12]</sup>,因此需要进行严格计算,从而对参数进行优化。RADFRAC 模块<sup>[13]</sup>常用于精馏塔严格计算,该模块适用于多种物系的模拟计算。以简捷设计模块所得结果作为严格计算模块的初始值进行计算,模拟结果与简捷计算有较大差异(如表 4)。2-甲基环戊醇在采用简捷设计模块计算得到的质量分数是 0.950,而采用严格计算模块计算结果为 0.731,因此需要对参数进行优化。

表 4 塔 B3 塔顶产品简捷计算和严格计算比较

	简捷计算	严格计算
质量流量( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	387.172	476.577
甲醇质量分数	痕量	痕量
正丁醇质量分数	0.041	0.034
2-甲基环戊醇质量分数	0.950	0.731
1,6-己二醇质量分数	0.009	0.235

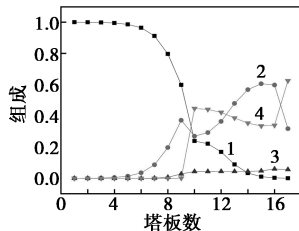
通过 Design Specs 来规定各塔的操作要求,可通过调节回流比以及塔顶产品与进料的流量比( $D/F$ )来控制产品的质量。设定塔 B3 中 2-甲基环戊

醇的质量分数为 0.950,回收率为 0.950,调节  $D/F$  的变化范围为 0.010~1.000,回流比变化范围为 0.01~10.00。模拟结果显示, $D/F$  为 0.096,回流比为 1.73。通过 RADFRAC 模块进行计算,最终得到

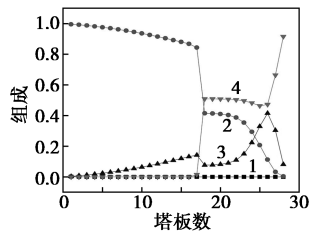
3塔连续精馏工艺参数见表5,各塔内气相组成分布见图3。得到甲醇、正丁醇、2-甲基环戊醇和1,6-己二醇的质量分数分别为99.9%、99.5%、95.0%和99.5%。

表5 3塔连续精馏工艺参数

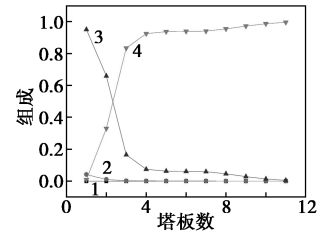
参数	进料	塔 B1		塔 B2		塔 B3	
		$N=17$ 塔顶	$R=0.47$ 塔釜	$N=28$ 塔顶	$R=0.94$ 塔釜	$N=11$ 塔顶	$R=1.73$ 塔釜
温度/°C	20	64.5	141.9	110.7	216.1	126.8	233.8
热负荷/kW		-422.67	1086.89	-705.67	921.09	-125.52	168.29
甲醇/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	946.68	942.97	3.71	3.71	痕量	痕量	痕量
正丁醇/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	2208.92	0.068	2208.85	2192.93	15.93	15.93	<0.01
2-甲基环戊醇/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	394.45	痕量	394.45	7.28	387.17	367.81	19.36
1,6-己二醇/( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	4338.96	痕量	4338.96	痕量	4338.96	3.43	4335.52



(a)塔 B1



(b)塔 B2



(c)塔 B3

1—甲醇;2—正丁醇;3—2-甲基环戊醇;4—1,6-己二醇

图3 各塔气相组成分布

## 5 结语

利用 Aspen Plus 软件对己二酸二甲酯催化加氢制备 1,6-己二醇产物精馏分离工艺进行了模拟计算。通过 DSTWU 模块简捷计算、RADFRAC 模块严格计算,并通过 Design Specs 来规定塔的操作要求,采用 RADFRAC 模块进行设计计算,得到了满足分离要求的工艺参数,可为精馏塔设计和精馏操作提供参考。

## 参考文献

- [1] Silva A M, Morales M A, Baggio-Saitovitch E M, et al. Selective hydrogenation of dimethyl adipate on titania-supported RuSn catalysts [J]. Applied Catalysis A General, 2009, 353(1): 101-106.
- [2] Jiang H B, Jiang H J, Su K, et al. A Ru-Sn-Co/AlO(OH) as a highly efficient catalyst for hydrogenation of dimethyl adipate to 1,6-hexanediol in aqueous phase [J]. Applied Catalysis A General, 2012, 447/448(24): 164-170.
- [3] 石鸣彦,程光剑,翟国栋,等.1,6-己二醇精馏分离研究[J].精细化工中间体,2012,42(3):55-57.
- [4] 井伊宏文,伊藤智行,河村嘉树,等.高纯度的1,6-己二醇及其

制造方法:CN,102186798A[P].2011-09-14.

- [5] R·平科斯.制备1,6-己二醇的方法:CN,102666456A[P].2012-09-12.
- [6] 姜浩.1,6-己二醇精馏系统工艺模拟与研究[D].天津:天津大学,2011.
- [7] 王保明,李玉江,王东辉,等.一种生产1,6-己二醇并联产ε-己内酯的工艺系统:CN,202246478U[P].2012-05-30.
- [8] Jasdeep Kaur, Vikas Kumar Sangal. Reducing energy requirements for ETBE synthesis using reactive dividing wall distillation column [J]. Energy, 2017, 126: 671-676.
- [9] Gutiérrez-Antonio C, Gómez-Castro F I, Hernández S, et al. Simultaneous energy integration and intensification of the hydrotreating process to produce biojet fuel from jatropha curcas [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2016, 110: 134-145.
- [10] 刘乔, 高瑞昶. 完全热集成变压精馏分离乙酸乙酯和甲醇的模拟[J]. 现代化工, 2016, 36(11): 188-192.
- [11] 储伟伟, 马宏燊, 柏子龙. 环戊基甲醚反应精馏模拟与优化[J]. 现代化工, 2017, 37(2): 173-178.
- [12] 孙兰义. 化工流程模拟实训[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 88-89.
- [13] Taqvi S A, Tufa L D, Muhadzir S. Optimization and dynamics of distillation column using Aspen Plus [J]. Procedia Engineering, 2016, 148: 978-984. ■