

醋酸仲丁酯水解反应的催化精馏过程模拟与优化

李柏春*, 韩雪萍

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:首次提出醋酸仲丁酯水解制备仲丁醇的催化精馏新工艺。采用化工模拟软件 Aspen Plus 对醋酸仲丁酯水解的催化精馏工艺进行模拟计算,并考察了理论板数等条件对醋酸仲丁酯转化率以及产品质量分数的影响,得到反应流程的优化结果,精馏段、反应段、提馏段理论板数分别为 14、21、2,进料水酯摩尔比为 6:1。醋酸仲丁酯的转化率达到 96.87%,塔顶仲丁醇质量分数为 71.85%,精制后得到质量分数为 99.00% 的仲丁醇产品,醋酸和水的含量均达到工业标准。

关键词:醋酸仲丁酯;催化精馏;仲丁醇;过程模拟

中图分类号:TQ031.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0193-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.047

Process simulation and optimization of catalytic distillation for hydrolysis of sec-butyl acetate

LI Bai-chun*, HAN Xue-ping

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A new catalytic distillation process for the production of sec-butyl alcohol through hydrolysis of sec-butyl acetate is proposed for the first time. The Aspen Plus software is used to simulate the catalytic distillation process of sec-butyl acetate hydrolysis. The influences of conditions such as the number of theoretical plates on the conversion rate of sec-butyl acetate and the mass purity of product are investigated. The optimization results for reaction process are obtained as follows: the numbers of theoretical plates in the distillation, reaction and stripping sections are 14, 21 and 2 respectively; the molar ratio of water to sec-butyl acetate in feedstock is 6:1. Under the optimal conditions, the conversion of sec-butyl acetate reaches 96.87%, the mass fraction of sec-butyl alcohol from the top of column reaches 71.85%. The mass fraction of sec-butyl alcohol product reaches 99.00% after further fabrication. The contents of acetic acid and water in the product both meet the industrial standard.

Key words: sec-butyl acetate; catalytic distillation; sec-butyl alcohol; process simulation

仲丁醇(SBA)是重要的有机化工原料,用途广泛^[1]。仲丁醇具有良好的溶解性能,具有高辛烷值和高能量,可与甲醇共溶作为提高汽油辛烷值的组分^[2];仲丁醇还用于生产脱漆剂、香料等;大约 90% 的仲丁醇用于甲乙酮的合成。甲乙酮(MEK)是一种优良的化工原料,具有广阔的发展前景^[3-5],因而对原材料仲丁醇的需求量也日渐增大。目前仲丁醇的合成方法分为间接水合法和直接水合法等^[6-10],但是大都存在腐蚀设备或者反应条件苛刻等不足。

工业醋酸仲丁酯(SBAC)是由炼油装置副产 C₄ 组分中的正丁烯与醋酸反应生成,廉价易得。本文中首次提出采用催化精馏技术,以醋酸仲丁酯为原材料,经水解反应制备仲丁醇的新方法。催化精馏水解工艺条件温和,过程简单,原料廉价,是具有研究意义的工艺路线^[11-12]。

本文中在 Aspen Plus 软件中对醋酸仲丁酯的水解过程进行模拟计算^[13]。依据物系选取合适模拟流程,分别考察理论板数、进料位置和水酯摩尔比等因素对水解效果的影响,并得到较优的模拟条件,为

后续催化精馏实验提供初始数据。

1 模拟流程的建立

催化精馏塔内是醋酸仲丁酯-仲丁醇-醋酸-水四元混合物系,物系的共沸情况如表 1 所示。

表 1 SBAC(1)-SBA(2)-H₂O(3) 的共沸数据

物系	温度/°C	组成质量分数/%
(1)-(2)-(3)	86.0	32:45:23
(1)-(3)	87.45	80.5:19.5
(2)-(3)	88.5	72:28
(1)-(2)	99.6	13.7:86.3

由表 1 可知醋酸仲丁酯、仲丁醇和水在塔内形成最低共沸点的共沸物,塔内未反应完全的醋酸仲丁酯以共沸物形式进入塔顶,不利于后续分离。

表 2 列出物系内的相互溶解度情况。

表 2 20°C 时溶解度数据

溶解体系	(1)在(2)中	(2)在(1)中
H ₂ O(1)-SBA(2)	44.1%	12.5%
SBAC(1)-H ₂ O(2)	0.62%	1.65%

由表 2 中数据可以看出水与醋酸仲丁酯基本不互溶,水层中溶解有少量的仲丁醇以及微量的醋酸仲丁酯,由于水是反应物,因此塔顶分层后选择水相全回流。图 1 是仲丁醇和水的 Y-X 图,水与仲丁醇形成低沸点共沸物,并且共沸组成很容易达到,1 个理论级就可以实现质量分数大幅度的增加,醇相回流不会产生明显影响,反而增加塔顶、塔釜的能耗,因此选择醇相不回流。

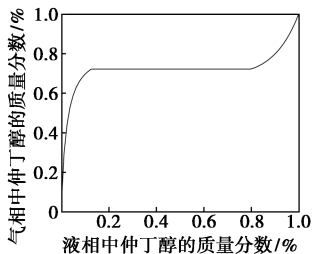


图 1 仲丁醇-水的气液平衡相图

根据以上分析,建立如图 2 所示的模拟流程。水(H₂O)和醋酸仲丁酯(C₆)2 股进料,塔顶馏出物(OV)经外置冷凝器(H1)冷凝后在分相器(D1)分层,水相(CYCLE)由精馏塔塔顶全部回流,醇相(OV-PRO)采出为塔顶产品,塔釜得到产品(BOT-PRO)。

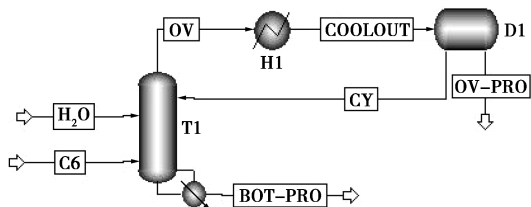


图 2 醋酸仲丁酯水解的催化精馏工艺流程

2 模拟结果与讨论

2.1 初步模拟结果

预设水酯摩尔比为 10:1,全塔理论板数 11(包括塔顶冷凝器和塔釜再沸器),第 5 块板到第 9 块板之间为反应段,去离子水和醋酸仲丁酯分别在反应段顶部与底部进料,初步模拟结果如表 3 所示。

表 3 初步模拟结果

	BOT-PRO 质量分数	OV-PRO 质量分数
SBAC	2.3×10^{-3}	47.35
SBA	3.5×10^{-3}	40.74
HAC	17.89	0.15
H ₂ O	82.11	11.76

表 4 中列出工业仲丁醇的技术指标,降低塔顶产品中醋酸质量分数是塔顶优化的主要衡量标准,

同时为了使塔釜醋酸后续分离简单节能,应增大塔釜醋酸质量分数,降低仲丁醇的质量分数。

表 4 工业用仲丁醇的技术指标

项目	仲丁醇质量分数	水质量分数	酸度(醋酸)质量分数
质量指标	≥99	≤0.5	≤0.002

2.2 精馏段理论板数的影响

在其他条件相同的前提下,考察精馏段板数对塔顶产品中醋酸质量分数的影响,结果如图 3 所示。

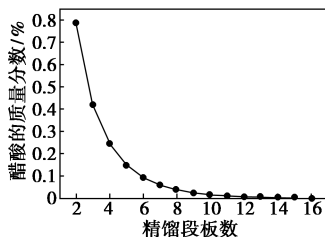


图 3 精馏段板数对塔顶醋酸质量分数的影响

由图 3 中可以看出,随着精馏段板数的增加,塔顶产品中醋酸质量分数降低。当精馏段理论板数达到 14 块时,塔顶产品中醋酸质量分数低于 0.002%,达到工业要求。因此精馏段理论板数确定为 14 块。

2.3 反应段理论板数的影响

在其他条件相同的前提下,考察反应段板数的影响,结果如图 4、图 5 所示。

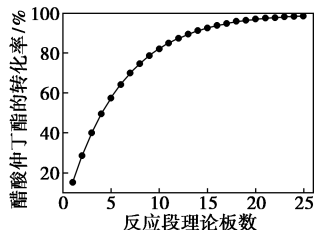


图 4 反应段板数对 SBAC 转化率的影响

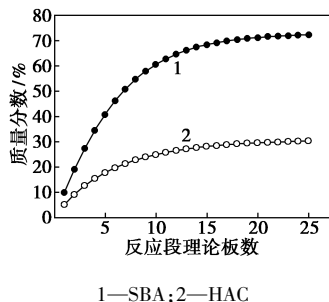


图 5 反应段板数对产品组成的影响

从图中可以看出,随着反应段理论板数的增加,醋酸仲丁酯的转化率增加,塔顶仲丁醇质量分数上升,塔釜醋酸质量分数上升。当反应段理论板数达到 21 块时,醋酸仲丁酯的转化率、仲丁醇以及醋酸的质量分数增长率均低于 0.5%。继续增加反应段

理论板数,对于产品质量分数增加的效果不明显,增加设备费用,因此确定反应段板数为 21。

2.4 提馏段理论板数的影响

在其他条件相同的前提下,得到塔釜仲丁醇质量分数随提馏段理论板数增加的变化,如图 6 所示。

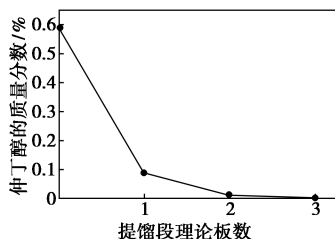


图 6 提馏段板数对塔釜仲丁醇质量分数的影响

从图 6 中可以看出,随着提馏段理论板数的增加,塔釜仲丁醇质量分数降低。当提馏段理论板数为 2 块时,仲丁醇质量分数降至 0.01%。之后随着提馏段理论板数的增加,仲丁醇质量分数基本不再变化,综合考虑提馏段理论板数确定为 2。

2.5 水进料位置的影响

在其他条件相同的前提下,考察水的进料位置对塔顶醋酸质量分数的影响,结果如图 7 所示。

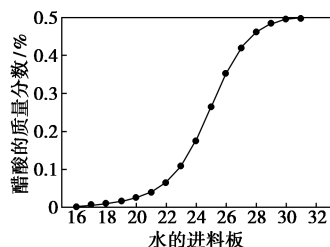


图 7 水进料位置对塔顶醋酸质量分数的影响

从图 7 可以看出,水进料位置从反应段顶部下移的过程中,塔顶醋酸的质量分数上升。这是因为随着水进料位置的下移,不能有效将生成的醋酸萃取下来,醋酸进入塔顶。当水从反应段顶部进料时,塔顶醋酸的质量分数满足低于 0.002%。综合以上水从反应段顶部(即第 15 块理论板处)进料最佳。

2.6 醋酸仲丁酯进料位置的影响

在其他条件相同的前提下,考察醋酸仲丁酯的进料位置的影响,结果如图 8、图 9 所示。

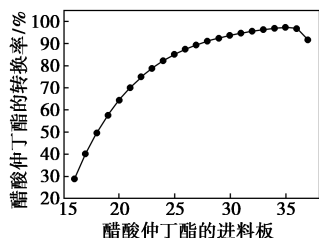
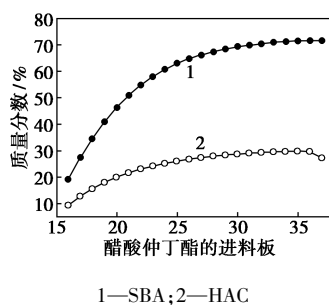


图 8 醋酸仲丁酯进料位置对转化率的影响



1—SBA;2—HAC

图 9 醋酸仲丁酯进料位置对产品
质量分数的影响

从图 8、图 9 可以看出,醋酸仲丁酯进料位置由反应段顶部下移过程中,醋酸仲丁酯的转化率升高,塔顶产品仲丁醇、塔釜醋酸质量分数都有所上升。但是当醋酸仲丁酯由塔釜进料时,塔顶仲丁醇质量分数有微小下降,塔釜醋酸质量分数明显下降,醋酸仲丁酯转化率明显下降。这是因为当醋酸仲丁酯的进料位置在反应段逐渐下移时,与上方进料的水逆流接触逐渐加强,醋酸仲丁酯的转化率逐渐增大,塔顶、塔釜产品质量分数上升。当醋酸仲丁酯由塔釜进料时,大量醋酸仲丁酯未参与反应就直接从塔釜采出,使得醋酸仲丁酯转化率下降,塔顶仲丁醇的质量分数因而有所下降,塔釜醋酸质量分数因为大量醋酸仲丁酯的进料而明显下降。综合以上醋酸仲丁酯在反应段的底部,即第 35 块理论板处进料最佳。

2.7 进料水酯摩尔比的影响

在其他条件相同的前提下,考察进料水酯摩尔比对醋酸仲丁酯转化率的影响,如图 10 所示。

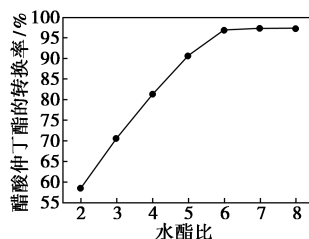


图 10 水酯摩尔比对醋酸仲丁酯转化率的影响

由图 10 可以看出,随着进料水酯摩尔比的增大,醋酸仲丁酯的转化率一直在上升,当水酯摩尔比达到 6:1 时,醋酸仲丁酯的转化率达到 96.87%,继续增加水酯摩尔比,转化率的增加速度缓慢,同时导致精馏塔能耗增大。综合考虑产品质量分数、转化率以及能耗问题,选择进料水酯摩尔比为 6:1,此时醋酸仲丁酯转化率达到 96.87%,塔顶仲丁醇质量分数为 71.85%,塔釜醋酸质量分数为 46.53%。

2.8 模拟工艺优化条件

通过以上模拟优化得到最佳反应条件为全塔理

论板数为 37 块,包括塔顶冷凝器和塔釜再沸器。其中精馏段 14 块,反应段 21 块,提馏段 2 块,水从反应段顶部进料,醋酸仲丁酯从反应段底部进料,水酯摩尔比为 6:1,得到的模拟结果如表 5 所示。醋酸仲丁酯转化率达到 96.87%。

表 5 优化结果

	BOT-PRO 质量分数	OV-PRO 质量分数
SBAC	0.91	2.65
SBA	0.39	71.85
HAC	46.53	1.5×10^{-3}
H ₂ O	52.17	25.50

2.9 塔内温度分布

催化精馏塔内温度分布一定程度上反映了塔内反应情况。图 11 是催化精馏塔内温度分布图(不包括外置冷凝器)。由图中可以看出,塔内温度从塔顶向塔釜整体呈现上升趋势。塔顶(第 2 块理论板)温度最低,这是因为塔顶处有冷凝后水相回流,使得温度有较大幅度降低。第 3 块板处冷凝液遇到上升蒸气,温度上升。之后由第 3 块板到第 14 块板是精馏段,主要实现塔顶重组分醋酸的脱除,从而满足仲丁醇的工业要求。第 15 块塔板处温度升高,并且到第 35 块塔板之间温度都比较平稳,这一段是塔内反应段。第 35 块理论板为醋酸仲丁酯常温进料板,温度有所降低。第 35 块板之后温度持续上升,在塔釜达到最高温度,这是因为提馏段的提浓作用,越接近塔釜高沸点的醋酸含量越高,温度越高并在塔釜达到最高温度。

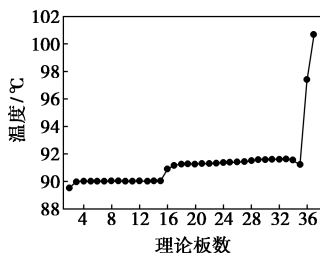


图 11 催化精馏塔内温度分布图

在优化结果的基础上,借鉴烟台大学季慧关于仲丁醇与水分离新工艺的研究,建立萃取双塔模型,以乙二醇为萃取剂,溶剂比(质量比)为 6.5,全塔理论级数为 25,仲丁醇与水的混合物由塔釜进料,萃取剂由第 6 块理论板进料,回流比为 1.1,最终得到质量分数为 99%的仲丁醇,醋酸、水含量均达到工业标准。

3 小结

(1)精馏段理论板数越多,塔顶重组分醋酸质量分数越低,为保证仲丁醇产品中醋酸的质量分数达到工业标准,精馏段理论板数为 14,此时塔顶醋酸质量分数低于 0.002%。

(2)反应段理论板数越多,醋酸仲丁酯转化率越高,塔顶塔釜产品质量分数越高,通过比较各个组分质量分数的增长率,确定反应段理论板数为 21,此时醋酸仲丁酯转化率较高,产品质量分数较高,设备费用较低。

(3)提馏段理论板数越多,塔釜产品中轻组分的质量分数越小。当提馏段理论板数达到 2 块时,塔釜基本不含仲丁醇和醋酸仲丁酯。

(4)水、醋酸仲丁酯分别从反应段的顶部和底部进料,水相由精馏塔塔顶全回流,反应效果最佳。当进料水酯摩尔比为 6:1 时,醋酸仲丁醇转化率达到 96.87%,塔顶仲丁醇质量分数达到 71.85%,塔釜醋酸质量分数达到 46.53%。经过精制后得到质量分数为 99.00%的仲丁醇。

参考文献

- [1] 吴承明,任伟峰,周佳,等.仲丁醇合成工艺研究进展[J].化学工程师,2016,30(7):61-65.
- [2] 傅兵,邱小勇,李启玉.一种仲丁醇汽油:CN,103409179A[P].2013-07-18.
- [3] 曹建洛.甲乙酮生产现状及市场需求分析[J].现代化工,2005,25(6):62-65.
- [4] 高会元.国内外甲乙酮生产工艺技术进展[J].化工进展,2001,20(11):31-34.
- [5] 姜广申,胡云峰,蔡俊,等.仲丁醇脱氢制甲乙酮的 Cu-ZnO 催化剂[J].化工进展,2013,32(2):352-358.
- [6] 郭玉峰,张献军.催化水合正丁烯制仲丁醇的生产方法[J].石化技术与应用,1999,17(2):114-117.
- [7] 李明辉.碳四烃的综合利用[J].石油化工,2003,32(9):808-814.
- [8] 李彬,康利娟.正丁烯水合制仲丁醇工艺分析[J].化工中间体,2011,8(3):58-60.
- [9] Tian Y Y, Qiao Y Y, Gai X K. Production process for preparing sec-butyl alcohol by mixed C4 reaction distillation method: CN, 101481296A[P].2008-01-11.
- [10] 范晓燕.酯交换法制备仲丁醇的催化精馏实验研究及过程模拟[D].天津:河北工业大学,2015.
- [11] 李玲.乙酸仲丁酯萃取-共沸精馏回收废水中乙酸过程基础研究[D].福州:福州大学,2014.
- [12] 季慧.仲丁醇-水分离新方法的研究[D].烟台:烟台大学,2012.
- [13] 沈燕艺,黄智贤,邱挺.酯交换合成仲丁醇过程的动态模拟[J].计算机与应用化学,2014,31(7):881-885. ■