

催化精馏合成甲酸环己酯-乙酸环己酯 联产过程模拟计算及优化

孙进超¹, 胡明圆¹, 许文友^{1,2}, 田 晖^{1,2*}

(1. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264000;
2. 山东省轻烃资源化综合利用协同创新中心, 山东 烟台 264000)

摘要: 根据甲酸环己酯和乙酸环己酯体系的特点, 提出了两者的联产流程, 并利用 Aspen Plus 软件对该过程进行了模拟计算。选择了甲酸环己酯和乙酸环己酯体系适宜的热力学计算方法和动力学模型, 控制甲酸环己酯和乙酸环己酯产品浓度不变, 考查了环己醇进料位置, 甲酸、乙酸混合液进料位置、进料摩尔比、酸酯分离塔进料位置、环己酯精制塔塔顶回流比对联产体系能耗的影响, 得出了适宜的联产操作条件, 在该条件下比较联产工艺和单产工艺的能耗, 节能效果明显。

关键词: 催化精馏; 甲酸环己酯; 乙酸环己酯; 联产; Aspen Plus

中图分类号: TQ225

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0215-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.049

Simulation on co-production of cyclohexyl formate and cyclohexyl acetate by catalytic distillation

SUN Jin-chao¹, HU Ming-yuan¹, XU Wen-you^{1,2}, TIAN Hui^{1,2*}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264000, China; 2. Shandong Provincial Collaborative Innovation Center for Comprehensive Utilization of Light Hydrocarbon, Yantai 264000, China)

Abstract: A co-production process for cyclohexyl formate and cyclohexyl acetate is proposed according to their characteristics, and is simulated by means of Aspen Plus software. The thermodynamic calculation method and kinetic models suitable for cyclohexyl formate and cyclohexyl acetate esterification system are selected. The influences of the feeding position of cyclohexanol, the feeding position of formic acid and acetic acid mixture, the molar ratio of feed materials, the feeding position at acid and ester separation tower, and the reflux ratio of cyclohexyl ester refining tower on the energy consumption of the co-production is investigated with the concentrations of cyclohexyl formate and cyclohexyl acetate products as invariables. The suitable operation conditions for the co-production process are obtained, under which the energy consumption of the co-production process exhibits obvious energy-saving effect, compared with the single-production process.

Key words: catalytic distillation; cyclohexyl formate; cyclohexyl acetate; co-production; Aspen Plus

催化精馏技术是化学工程的前沿技术之一, 将反应和精馏耦合在一个塔设备里进行。与传统的反应和分离单独进行的过程相比, 具有投资少、操作费用低、节能、收率高等优点^[1-5]。甲酸环己酯和乙酸环己酯都是应用非常广的脂肪酸酯, 同时又是脂肪酸环己酯的代表物, 研究甲酸环己酯和乙酸环己酯的合成过程对其他脂肪酸环己酯的合成具有指导意义。目前甲酸环己酯和乙酸环己酯传统生产方法都存在产品质量差、反应时间长、反应中环己醇易脱水生成环己烯、后续分离繁杂和收率低等问题^[6-7]。针对传统生产工艺存在的问题, 本文中采用催化反应精馏技术, 通过过程耦合联产甲酸环己酯和乙酸环己酯, 以达到降低能耗、提高产率、提高产品质量、缩短反应时间、减少后续复杂的分离过程等目的。其中甲酸和乙酸混合液可以是轻油液相氧化工艺粗蒸塔后的酸水中的甲酸乙酸混合物^[8], 本文中采用

甲酸、乙酸混合进料的反应精馏工艺, 一方面减少了轻油液相氧化法甲酸乙酸的分离工序, 从轻油液相氧化工艺中直接得到甲酸、乙酸的混合物, 大大降低生产成本, 减少甲酸、乙酸的浪费; 另一方面采用甲酸、乙酸与环己醇一步反应合成甲酸环己酯和乙酸环己酯的原理, 用固体酸作催化剂, 采用催化精馏的方式, 将反应与精馏结合, 工艺简单, 减少了生产装置, 节省了生产成本, 解决了原有甲酸环己酯以及乙酸环己酯工艺复杂、能耗高的问题。

1 模型建立

1.1 工艺流程介绍

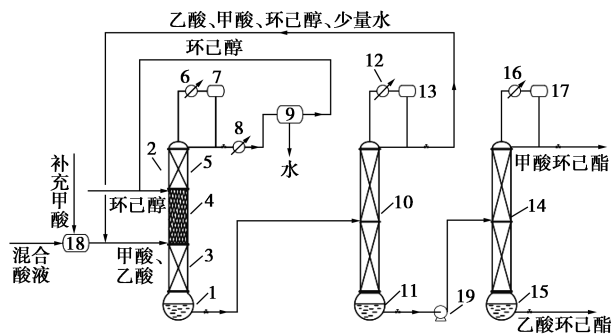
通过三塔联产过程耦合生产甲酸环己酯和乙酸环己酯流程如图 1 所示, 本流程可得到高纯度的甲酸环己酯、乙酸环己酯产品, 相对于单独生产过程, 可节省设备投资、降低能耗。所用的甲酸乙酸混合

收稿日期: 2018-09-01; 修回日期: 2019-01-03

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2017QB006); 山东省高等学校科技计划(J16LC22); 烟台市科技发展计划(2018XSCC038)

作者简介: 孙进超(1992-), 男, 硕士生; 田晖(1983-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为化工过程模拟, 通讯联系人, tianhui@ytu.edu.cn。

液可以是轻油液相氧化工艺粗蒸塔后的酸水中的甲酸乙酸混合物,可大大降低生产成本。



1—催化精馏塔塔釜加热器;2—催化精馏塔;3—催化精馏塔提馏段;4—催化精馏塔反应段;5—催化精馏塔精馏段;6—催化精馏塔塔顶冷凝器;7—催化精馏塔塔顶回流罐;8—换热器;9—液液分相器;10—酸酯分离塔;11—酸酯分离塔塔釜加热器;12—酸酯分离塔塔顶冷凝器;13—酸酯分离塔塔顶回流罐;14—环己酯精制塔;15—环己酯精制塔塔釜加热器;16—环己酯精制塔塔顶冷凝器;17—环己酯精制塔塔顶回流罐

图 1 催化精馏合成甲酸环己酯-乙酸环己酯联产流程

该流程主要包括催化精馏塔、酸酯分离塔、环己酯精制塔。三塔均采用 Aspen Plus 内置的 Radfrac 模块进行模拟计算,该模块采用的是平衡级分离计算模型。催化精馏塔包括 26 块理论板,其中精馏段 6 块,反应段 12 块,提馏段 8 块,环己醇进料位置为第 6 块板,甲酸、乙酸混合液进料位置为第 18 块板。催化精馏塔内生成的水从催化精馏塔塔顶采出的同时带走部分环己醇,塔顶产品经冷凝分层后水相全部采出,有机相与环己醇混合循环回催化精馏塔,塔釜生成的甲酸环己酯、乙酸环己酯产品以及未反应完全的甲酸、乙酸进入到酸酯分离塔,酸酯分离塔包括 19 块理论板,进料位置为第 9 块理论板,酸酯分离塔塔顶采出的甲酸、乙酸、水以及少量环己醇的混合物返回催化精馏塔与甲酸、乙酸混合物混合进料,塔釜采出的甲酸环己酯、乙酸环己酯产品进入环己酯精制塔,环己酯精制塔包括 45 块理论板,进料板位置为第 20 块理论板,塔顶采出甲酸环己酯的质量分数为 99.0%,塔釜采出乙酸环己酯的质量分数为 99.2%。为防止甲酸分解催化精馏塔和酸酯分离塔压力均保持在 10 kPa,环己酯精制塔为常压塔。

1.2 热力学方程的选择

甲酸环己酯和乙酸环己酯体系主要组分为水、甲酸、乙酸、环己醇、甲酸环己酯、乙酸环己酯,均为高度非理想体系,可用于非理想体系的物性方程主要有 NRTL、UNIQUAC、WILSON、UNIFIC 等。模拟

结果表明,体系选用 WILSON 方程时,计算误差较小,计算得到各体系共沸组成及温度如表 1、表 2 所示。

表 1 甲酸环己酯、乙酸环己酯体系各组分沸点计算值与文献[9]比较 $^{\circ}\text{C}$

	文献值		计算值		
	文献值	计算值	文献值	计算值	
H_2O	100	100.02	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	162.5	162.22
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	118.1	118.01	CH_2O_2	100.56	100.55
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	161	160.84	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	173.5~174.5	174.38

表 2 甲酸环己酯与乙酸环己酯体系各组分共沸组成(质量分数)与文献[9]比较 %

共沸物	文献值		计算值	
	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	74.32	25.68	73.94	26.06

2 结果讨论与分析

为了对催化精馏合成甲酸环己酯-乙酸环己酯联产过程的能耗进行优化,规定联产过程中甲酸环己酯、乙酸环己酯产品质量分数分别为 99.4%、99.8%。保证体系处理量不变,催化精馏合成甲酸环己酯-乙酸环己酯联产体系操作变量如表 3 所示,以下模型计算结果均在表 3 所列基本操作变量下得到。考察甲酸乙酸混合液进料位置、环己醇进料位置、反应精馏塔塔顶回流比、酸酯分离塔塔顶回流比、环己酯精制塔塔顶回流比等因素对体系能耗的影响,其中体系能耗为反应精馏塔、酸酯分离塔、环己酯精制塔的能耗总和。

表 3 甲酸环己酯-乙酸环己酯联产过程基本操作变量

甲酸进料量/ $(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	65	甲酸单程转化率 ^{[11] / %}	45
乙酸进料量/ $(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	80	反应精馏塔塔顶回流比	2
环己醇进料量/ $(\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1})$	100	酸酯分离塔塔顶回流比	3
乙酸单程转化率 ^{[10] / %}	80	环己酯精制塔塔顶回流比	6

2.1 甲酸乙酸混合液进料位置对能耗影响

当甲酸、乙酸混合液进料位置由第 16 块板变化到 20 块板时,能耗如图 2 所示。由图 2 可知,当甲

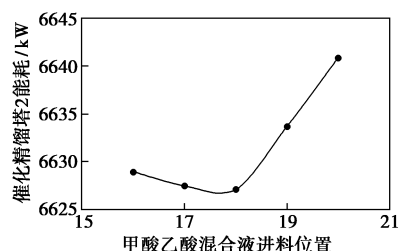


图 2 甲酸乙酸混合液进料位置对能耗的影响

酸、乙酸混合液在第 18 块板进料时,能耗达到最小值。因此,混合液最佳进料位置为第 18 块理论板。

2.2 环己醇进料位置对能耗影响

当环己醇进料位置由第 5 块板变化到 9 块板时,催化精馏塔能耗如图 3 所示。由图 3 可知,当环己醇在第 6 块板进料时,催化精馏塔 2 能耗达到最小值。因此,环己醇最佳进料位置为第 6 块理论板。

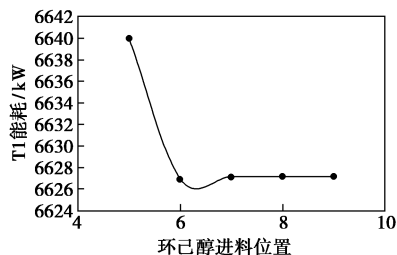


图 3 环己醇进料位置对催化精馏塔能耗的影响

2.3 环己醇-乙酸对能耗影响

图 4 所示为保证甲酸、乙酸进料量不变的前提下,体系能耗随环己醇进料摩尔比的变化关系图。由图 4 可以看到,随着环己醇进料量的增加,体系能耗呈增加趋势。

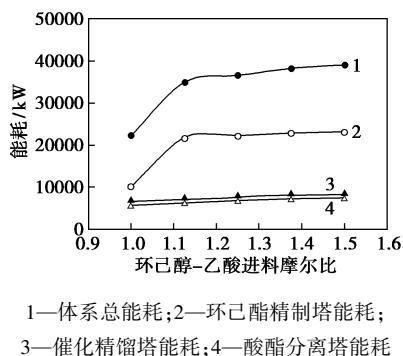


图 4 环己醇进料量对体系能耗的影响

2.4 酸酯分离塔进料位置对能耗的影响

当酸酯分离塔进料位置从第 7 块理论板到 14 块理论板变化时,酸酯分离塔总能耗的变化如图 5 所示,当进料位置在第 12 块板时,酸酯分离塔总能耗最少。这是因为适宜的进料位置一般应在与塔内

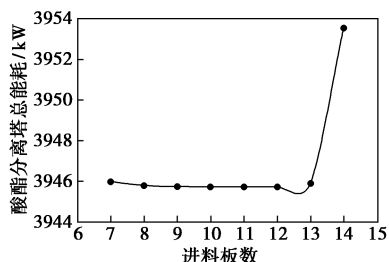
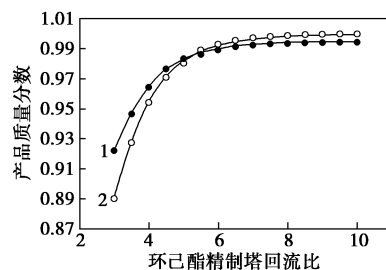


图 5 酸酯分离塔进料位置对体系能耗的影响

液相或气相组成相同或相近的塔板上,当进料位置在 7~11 块板时,能耗变化不大,当进料位置在 13~14 块板时,会导致塔釜轻组分偏高,需要增大热负荷以增大再沸比,使更多的轻组分蒸出。

2.5 环己酯精制塔塔顶回流比对产品质量分数及能耗的影响

改变环己酯精制塔塔顶回流比,对产品质量分数和体系能耗的影响如图 6、图 7 所示,随着回流比的增大,甲酸环己酯、乙酸环己酯的产品质量分数不断增大,当回流比增大到 6 以后,甲酸环己酯和乙酸环己酯产品质量分数随回流比变化较小。从图 7 可以看出,环己醇精制塔的能耗随回流比的增大而显著增大。因此,综合考虑以上因素,环己酯精制塔塔顶合适的回流比为 6。



1—甲酸环己酯;2—乙酸环己酯

图 6 环己酯精制塔回流比对产品质量分数的影响

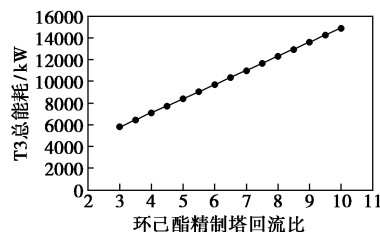


图 7 环己酯精制塔回流比对体系能耗的影响

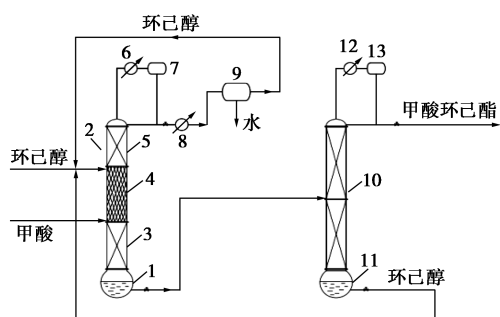
2.6 能耗分析

2.6.1 单产流程介绍

催化精馏合成甲酸环己酯和乙酸环己酯单产操作流程和工艺参数的确定主要参考联产流程。图 8 和图 9 分别为甲酸环己酯、乙酸环己酯的单产流程。甲酸环己酯单产采用的是两塔流程,包括催化精馏塔和醇酯分离塔,催化精馏塔和醇酯分离塔均采用 Aspen Plus 内置的 Radfrac 模块。

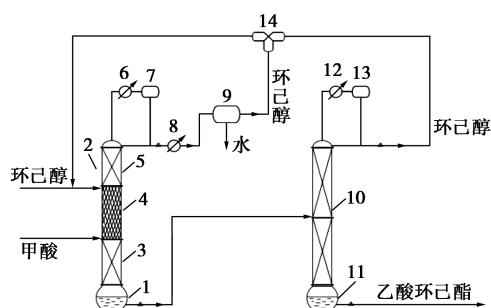
2.6.2 单产流程与联产流程比较

保证联产和单产过程中产品组成及摩尔流量保持不变,改变甲酸环己酯乙酸环己酯的质量分数,对联产过程和单产过程的系统能耗进行比较,如表 4 所示,从表 4 可以看出联产过程可节省能耗 10.12%。



1—催化精馏塔塔釜加热器;2—催化精馏塔;3—催化精馏塔提馏段;4—催化精馏塔反应段;5—催化精馏塔精馏段;6—催化精馏塔塔顶冷凝器;7—催化精馏塔塔顶回流罐;8—换热器;9—液液分相器;10—醇酯分离塔;11—醇酯分离塔塔釜加热器;12—醇酯分离塔塔顶冷凝器;13—醇酯分离塔塔顶回流罐

图 8 甲酸环己酯单产流程



1—反应精馏塔塔釜加热器;2—反应精馏塔;3—反应精馏塔提馏段;4—反应精馏塔反应段;5—反应精馏塔精馏段;6—反应精馏塔塔顶冷凝器;7—反应精馏塔塔顶回流罐;8—换热器;9—液液分相器;10—酸酯分离塔;11—酸酯分离塔塔釜加热器;12—酸酯分离塔塔顶冷凝器;13—酸酯分离塔塔顶回流罐;14—混合器

图 9 乙酸环己酯单产流程

表 4 单产能耗和联产能耗比较

产品质量分数/%	甲酸环己酯	0.990
	乙酸环己酯	0.992
单产能耗/kW	甲酸环己酯催化精馏塔	3668.355
	甲酸环己酯醇酯分离塔	12568.33
	冷凝器	-37.0695
	乙酸环己酯催化精馏塔	3015.211
	乙酸环己酯醇酯分离塔	3219.439
	冷凝器	-79.2076
	总能耗	22587.62
联产能耗/kW	T1	6626.917
	T2	3945.728
	T3	9693.485
	Heat	-35.4319
	总能耗	20301.56
节能/%		10.12

3 结论

根据甲酸环己酯和乙酸环己酯体系的特点,提

出了两者的联产流程,并利用 Aspen Plus 软件的 Radfrac 模块对催化精馏合成甲酸环己酯-乙酸环己酯联产工艺进行了模拟计算。选择体系适宜的热力学方法 WILSON 活度系数模型,选择适合甲酸环己酯和乙酸环己酯体系的动力学模型。控制甲酸环己酯和乙酸环己酯的产品质量分数不变,考察甲酸乙酸混合液进料位置、环己醇进料位置、酸酯分离塔进料位置、环己醇与乙酸进料摩尔比对体系能耗的影响,考察环己酯精制塔塔顶回流比对产品质量分数及体系能耗的影响。得出了适宜的联产操作条件为:甲酸乙酸混合液最佳进料位置为第 18 块板,环己醇最佳进料位置为第 6 块板,酸酯分离塔最佳进料位置为第 12 块板,环己酯精制塔塔顶最佳回流比为 6。模拟结果表明,相同产量,保证甲酸环己酯产品质量分数为 99.0%、乙酸环己酯产品质量分数 99.2%时,联产工艺比单产工艺节能 10% 以上。另外,联产工艺还可以节省设备投资,降低生产成本。所用到的甲酸乙酸混合液可以是轻油液相氧化工艺粗蒸塔后的酸水中的甲酸乙酸混合物,可大大降低生产成本。

参考文献

- [1] 许锡恩,李家玲,刘铁涌.催化精馏进展[J].石油化工,1989,18(9):642-649.
- [2] 马敬环,刘家祺,李俊台.反应精馏技术的进展[J].化学反应工程与工艺,2003,19(1):1-8.
- [3] Lai I-Kuan, Liu Yuan-chun, Yu Cheng-Ching, et al. Production of high-purity ethal acetate using reactive distillation; Experimental and start-up procedure [J]. Chem Eng Process, 2008, 47(9/10): 1831-1843.
- [4] Kumar R, Mahajani S M. Esterification of lactic acid with n-butanol by reactive distillation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(21): 6873-6882.
- [5] Jan Harmsen G. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification a full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation [J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, 46(9): 774-780.
- [6] 俞善信,丁亮中.我国乙酸环己酯合成研究的进展[J].应用化工,2001,30(4):1-3.
- [7] 陈才元,冯黎,龚楚儒,等.无水氯化钙催化合成甲酸环己酯[J].湖北师范学院学报:自然科学版,2000,20(1):64-66.
- [8] 抚顺市化工三厂.轻油液相氧化制乙酸[J].辽宁化工,1976,(6):13-17.
- [9] 程能林.溶剂手册[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [10] 董森,彭胜,郭学华.阳离子交换树脂催化合成乙酸环己酯[J].日用化学工业,2012,42(4):285-287.
- [11] 王振松,汤吉海,陈幸福,等.带侧反应器的反应与精馏耦合生产甲酸环己酯的过程研究[C].中国化工学会会议论文集,2015.■