

## 信息技术应用

以环己烷为夹带剂反应精馏合成  
丙酸丙酯的模拟研究

戴昕, 虞昊, 索潇萌, 李睿, 叶青\*

(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 使用工程软件 Aspen Plus 对以环己烷为夹带剂的反应共沸精馏合成丙酸丙酯的过程进行模拟, 并优化了工艺流程。结果表明, 当反应精馏塔的操作条件为精馏段 6 块板, 反应段和提馏段都为 7 块板时, 塔釜产品丙酸丙酯的摩尔质量分数高达 99.41%。

**关键词:** 反应精馏; 丙酸丙酯; 环己烷; Aspen Plus

**中图分类号:** TQ028.31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)02-0156-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.040

Simulation study on synthesis of *N*-propyl propionate in reactive distillation with cyclonexane as entrainer

DAI Xin, YU Hao, SUO Xiao-meng, LI Rui, YE Qing\*

(Institute of Petrochemical Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Synthesis of *n*-propyl propionate (PROPRO) in reactive distillation with cyclohexane (CYH) as entrainer is simulated and optimized by Aspen Plus. The results show that the molar fraction of PROPRO in the bottom of reactive distillation is 99.41% when the rectifying section has six stages, and the reaction section and stripping section both have seven stages.

**Key words:** reaction distillation; *n*-propyl propionate; reaction kinetics; cyclonexane; Aspen Plus

丙酸丙酯是一种重要的精细化学品, 作为一种选择性溶剂被广泛应用到涂料、印刷油墨、香料、清洗剂、食品工业调料等领域。正丙醇和丙酸酯化反应合成丙酸丙酯, 同时生成副产物水。由于此反应是可逆平衡反应, 与常规过程相比<sup>[1]</sup>, 采用反应精馏操作更加能够改善该反应<sup>[2]</sup>。

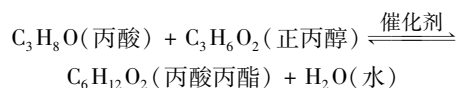
反应精馏是将化学反应和精馏分离集于一个单元内的操作<sup>[3-4]</sup>, 这种反应过程结构的改善降低了设备和工厂规模, 增加了能源利用率和过程安全性, 提高了产品利用率, 降低了中心投资, 反应精馏技术的发展在国内外引起了广泛的关注<sup>[5-7]</sup>。在反应精馏塔内, 反应生成的产品被连续分离, 未反应的反应物循环到塔内继续反应。该过程能够打破化学平衡限制, 提高选择性、转化率并较好地分离接近沸点的二元或三元多组分混合物<sup>[8-10]</sup>。

对于可逆反应, 采用反应精馏后, 可通过不断地从反应区域移走产品, 从而加快正反应速率, 使化学平衡沿着生成产物的方向进行。加入夹带剂后, 夹带剂与水形成低沸点非均相共沸物, 从塔顶馏出, 破坏了原先水/丙酸丙酯共沸体系, 使得反应物能够完全反应, 同时提高分离段的分离效果。而国内关于

加入夹带剂的反应精馏的文章很少见, 因此本文中采用 Aspen Plus 模拟使用夹带剂的反应精馏工艺, 以正丙醇和丙酸为原料, 选择强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst 15<sup>TM</sup> 为催化剂, 以环己烷为夹带剂进行反应精馏制备丙酸丙酯。

## 1 模拟模型的建立

正丙醇和丙酸合成丙酸丙酯是一个可逆反应, 其化学反应式如下:



此反应为二级可逆反应, 采用拟均相反应模型对流程进行模拟, 反应动力学方程式为:

$$r_i = m_{\text{cat, dry}} v_i c_{\text{act}} \{ k_i(T) a_{\text{PROAC}} a_{\text{PROOH}} - [k_1(T)/K_{\text{eq}}(T)] a_{\text{PROPRO}} a_{\text{Water}} \} \quad (i = 1, \dots, n_c) \quad (1)$$

$$k_1(T) = 7.381 \times 10^7 \exp[(-5.9630 \times 10^4)/RT] \quad (2)$$

$$K_{\text{eq}}(T) = 6.263 \exp[(4.519 \times 10^3)/RT] \quad (3)$$

## 2 原理分析

丙酸和正丙醇的酯化反应形成如表 1 所示的共沸体系。加入环己烷后水和环己烷形成最低共沸

物,温度为 52.15℃。在不加环己烷时,水、丙醇和丙酸丙酯形成非均相共沸物,达到共沸点时会按一定组成从塔顶蒸出,使得塔釜丙酸丙酯的含量减少,酯化反应向逆反应方向进行,影响了丙醇的转化,导致反应精馏塔塔釜会残留一部分丙酸无法和丙醇进行反应,得不到高摩尔分数的丙酸丙酯。如果将环己烷作为夹带剂加入反应精馏塔,环己烷会打破原有的共沸组成,水和环己烷会形成最低共沸物从塔顶蒸出,这样丙醇就会留在反应段继续和丙酸进行反应,使酯化反应向着正方向进行,破坏了原有的化学平衡。

表 1 常压下组分的共沸数据

类型	摩尔分数				$T_b/^\circ\text{C}$
	$X_{\text{丙醇}}$	$X_{\text{水}}$	$X_{\text{丙酸丙酯}}$	$X_{\text{丙酸}}$	
非均相的	0.350	0.520	0.130	—	86.2
	—	0.650	0.350	—	90.0
均相的	—	0.950	—	0.050	99.9
	0.431	0.569	—	—	87.6

### 3 以环己烷为夹带剂的反应精馏模拟流程

根据 Duarte<sup>[2]</sup>研究的反应动力学数据,建立动力学模型,将其应用到反应精馏合成丙酸丙酯的模拟中。在正丙醇和丙酸进料流量分别为 50 kmol/h,进料温度为 90℃,反应精馏塔操作压力为 0.101 3 MPa 的条件下,分析了含夹带剂和不含夹带剂对反应精馏的影响,不同夹带剂对塔釜加热量的影响,各段塔板数等因素对产物摩尔分数的影响。

正丙醇和丙酸反应精馏合成丙酸丙酯的工艺流程如图 1 所示,Ⅰ为精馏段、Ⅱ为反应段、Ⅲ为提馏段。Luyben 等<sup>[11]</sup>研究的反应精馏的设计与控制曾提到将重组分从反应段上部进料,轻组分从反应段下部进料,可以使反应充分反应。因此,本文中丙酸从反应段上部进料,丙醇从反应段下部进料,环己烷从分层器进入。反应物在反应段充分接触并反应。水与环己烷形成最低恒沸点为 52.2℃的均相共沸物,该均相共沸物从塔顶蒸出,经冷凝后,于分层器中分层,水相被采出,油相回流至反应段继续反应,产物丙酸丙酯从塔底采出。

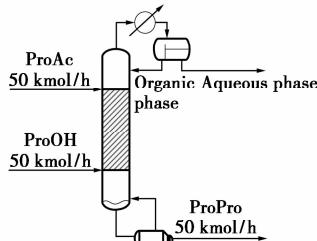


图 1 反应精馏(RD)合成丙酸丙酯(PRORO)流程

## 4 结果与讨论

### 4.1 不同夹带剂下塔釜的加热量

在正丙醇和丙酸进料流量分别为 50 kmol/h,进料温度为 90℃,反应精馏塔操作压力为 0.101 3 MPa,精馏段塔板数为 5 块,反应段塔板数为 10 块,提馏段塔板数为 5 块,塔釜丙酸丙酯的摩尔分数同为 0.993 的条件下,考察了不同夹带剂对塔釜加热量的影响,结果表 2 所示。

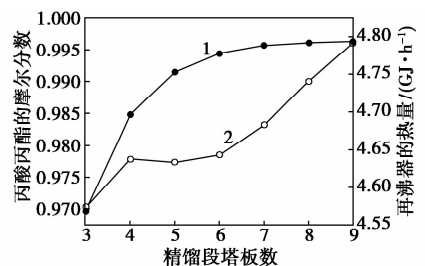
表 2 不同夹带剂下塔釜的加热量

夹带剂	精馏段塔板数	反应段塔板数	提馏段塔板数	塔釜加热量/( $\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$ )	塔釜丙酸丙酯摩尔分数
环己烷	5	10	5	6.724	0.993
苯	5	10	5	6.934	0.993
甲苯	5	10	5	7.034	0.993
二氯乙烷	5	10	5	6.809	0.993

从表 1 可以看出,在相同的反应条件下使用环己烷为夹带剂时,塔釜的加热量最少,因此选取环己烷为最佳夹带剂。

### 4.2 精馏段塔板数对产物摩尔分数和再沸器热量的影响

在正丙醇和丙酸进料流量分别为 50 kmol/h,进料温度为 90℃,反应精馏塔操作压力为 0.101 3 MPa,反应段塔板数为 10 块,提馏段塔板数为 10 块的条件下,研究了精馏段塔板数对产物摩尔分数和再沸器热量(QR)的影响,结果如图 2 所示。



1—对丙酸丙酯的摩尔分数的影响;2—对再沸器热量的影响

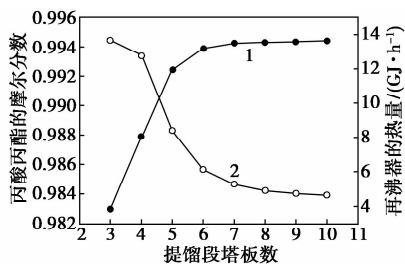
图 2 精馏段塔板数( $N_1$ )对产物摩尔分数和再沸器热量的影响

从图 2 中可以看出,产品中丙酸丙酯的摩尔分数随精馏段塔板数的增加而增加,这主要是因为精馏段塔板数增加,分离丙酸的效率提升,使得产品中丙酸含量降低。再沸器的热量随着精馏段塔板数的增加而上升。从经济角度出发,当精馏段塔板数为 6 时,再沸器的热量较低,产品丙酸丙酯的摩尔分数能达到 0.993 以上,因此选择 6 块精馏段塔板。

### 4.3 提馏段塔板数对产物摩尔分数和再沸器热量的影响

提馏段主要是从反应段分离出来的产物丙酸丙

酯与丙醇蒸气,气液两相分离使塔釜得到较高摩尔分数的丙酸丙酯。在正丙醇和丙酸进料流量分别为 50 kmol/h, 进料温度为 90℃, 反应精馏塔操作压力为 0.101 3 MPa, 精馏段塔板数为 6 块, 反应塔板数为 10 块的条件, 研究了提馏段塔板数对产品摩尔分数和再沸器热量的影响, 结果如图 3 所示。



1—对丙酸丙酯摩尔分数的影响;2—对再沸器热量的影响

图3 提馏段塔板数( $N_s$ )对产物摩尔分数和再沸器热量的影响

从图3可以看出,产品丙酸丙酯的摩尔分数随提馏段塔板数的增加而增加,这主要是因为增加反应段塔板数相当于延长反应时间,使得原料充分反应,从而提高丙酸的转化率。再沸器的热量随着提馏段塔板数的增加而下降。当提馏段塔板数为7时,产品丙酸丙酯的摩尔分数能达到0.993以上,而再沸器的热量也处于较低状态,因此选择7块提馏段塔板。

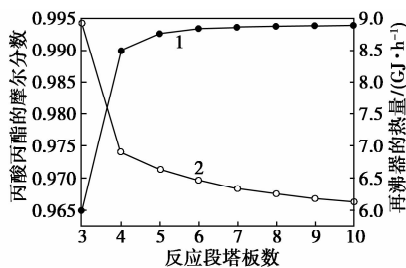
#### 4.4 反应段塔板数对产物摩尔分数和再沸器热量的影响

反应段下端进料丙醇,丙醇沸点较低,挥发度大,在提馏段的温度下形成上升蒸气持续不断通过反应段,从上端加入的丙酸由于沸点较高,挥发度较小,仍然以液态的形式从上至下流经反应段,反应段中填充催化剂填料,丙醇与丙酸在此充分接触进行反应,反应体系中环己烷的存在可以加速反应正向移动,促进丙酸丙酯的生成,反应生成的丙酸丙酯沸点较高,分离出反应段进入提馏段。

在正丙醇和丙酸进料流量分别为 50 kmol/h, 进料温度为 90℃, 反应精馏塔操作压力为 0.101 3 MPa, 精馏段塔板数为 6 块, 提馏段塔板数为 7 块的条件, 研究了反应段塔板数对产品摩尔分数和再沸器热量的影响, 结果如图 4 所示。

由图4可以看出,产品丙酸丙酯的摩尔分数随塔板数的增加而增加,增加趋势在3~5块板之间比较大。当塔板数超过5块之后,其增加趋势变小,其中在8~10块时,产品丙酸丙酯的摩尔分数基本不变。再沸器的热量随着提馏段塔板数的增加而下降。综合产品摩尔分数和经济考虑,当反应段塔板数为7块时,产品中丙酸丙酯的摩尔分数在0.993

以上,再沸器的热量也比较低。



1—对丙酸丙酯摩尔分数的影响;2—对再沸器热量的影响

图4 反应段塔板数( $N_r$ )对产物摩尔分数和再沸器热量的影响

## 5 结论

使用工程软件 Aspen Plus 模拟了以环己烷为夹带剂,丙酸和正丙醇酯化合成丙酸丙酯流程。通过工程软件 Aspen Plus 模拟流程可以得到流程的最佳操作条件。在正丙醇和丙酸进料流量分别为 50 kmol/h, 进料温度为 90℃, 反应精馏塔操作压力为 0.101 3 MPa 的条件下,以环己烷为夹带剂反应精馏合成丙酸丙酯的最佳操作条件为:精馏段为 6 块塔板,反应段为 7 块塔板,提馏段为 7 块塔板,塔釜产品的含量最高。此时,分层器中水摩尔分数为 99.4%;塔釜出料中,丙酸丙酯的摩尔分数为 99.4%。

## 参考文献

- [1] Bessling B, Schembecker G, Simmrock K H. Design of processes with reactive distillation line diagrams [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(8): 3032-3042.
- [2] Duarte C. Esterification of propionic acid with *n*-propanol catalytic and non-catalytic kinetic study [J]. Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 2006, 27: 273-286.
- [3] 安振国, 张晓杰, 任万忠. 反应精馏技术的研究进展 [J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(1): 14-19.
- [4] Stankiewicz A. Reactive separations for process intensification: An industrial perspective [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2003, 42(3): 137-144.
- [5] 徐红, 秦继伟, 李旭峰, 等. 反应精馏制备醋酸异辛酯新工艺的模拟研究 [J]. 现代化工, 2013, 33(12): 126-129.
- [6] 盛奎龙, 李国红, 杜兰英. 催化反应精馏制备乙酸乙酯 [J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(1): 26-28.
- [7] 陈镭, 张培. 反应精馏法合成醋酸丁酯的模拟研究 [J]. 广东化工, 2014, 41(17): 22-23.
- [8] 马敬环, 刘家祺. 反应精馏技术的进展 [J]. 化学反应工程与工艺, 2003, 19(1): 1-8.
- [9] Keil, Frerich. Modeling of process intensification [M]. USA: John Wiley & Sons, 2007.
- [10] Sundmacher, Kai, Achim Kienle. Reactive distillation: Status and future directions [M]. USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [11] Luyben W L, Yu C C. Reactive distillation design and control [M]. USA: John Wiley & Sons, 2009. ■