

# 反应器/塔耦合体系制备醋酸丁酯的研究

徐小丰,周永红,安永涛,李璇,熊楷,严世强

(兰州大学化学化工学院,甘肃兰州730000)

**摘要:**采用反应器/塔耦合体系,以纯醋酸和正丁醇为原料制备醋酸丁酯,借助 Aspen Plus 对酯化反应进行建模、模拟和优化。优化后产品醋酸丁酯的摩尔分数接近 1.000,醋酸的转化率为 0.987。将优化后的体系用于不同摩尔分数醋酸的回收,并对能耗进行了比较。结果表明,反应器/塔耦合体系可用于制备高纯度醋酸丁酯,也可用于回收不同摩尔分数的醋酸。醋酸的转化率随醋酸摩尔分数的提高而增大,能耗随醋酸摩尔分数的提高而降低。确定的操作条件可为实际的生产过程提供依据。

**关键词:**反应器/塔耦合体系;醋酸丁酯;优化;醋酸回收

中图分类号:TQ028.31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)11-0082-03

## Study on coupled reactor/column system for preparation of *n*-butyl acetate

XU Xiao-feng, ZHOU Yong-hong, AN Yong-tao, LI Xuan, XIONG Kai, YAN Shi-qiang

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The *n*-butyl acetate is prepared with *n*-butanol and acetic acid as materials through coupled reactor/column system. The model for esterification is developed, simulated and optimized by software of Aspen Plus. The purity of *n*-butyl acetate is close to 1.000 and the conversion rate is 0.987 after optimization. The recovery of acetic acid of various concentration from water is performed. The results show that the coupled reactor/column system is an effective way to produce highly pure *n*-butyl acetate and to recover the acetic acids of various concentration. The conversion rate of acetic acid increases and energy cost decreases with the increase of concentration of acetic acid. This study can provide evidence for industrial processing.

**Key words:** coupled reactor/column system; *n*-butyl acetate; optimization; acetic acid recovery

醋酸丁酯作为苯类溶剂的良好替代品广泛应用于油漆、皮革等工业,市场需求量大,受到广泛的关注<sup>[1]</sup>。目前,关于醋酸丁酯的研究集中在反应精馏上<sup>[2-6]</sup>。反应精馏技术是反应和精馏耦合体系的典型实例。反应和精馏耦合由于反应和精馏的相互作用,可以增加产量、提高反应的选择性和减少溶剂的损失<sup>[7]</sup>。反应器/塔耦合体系作为反应和精馏耦合体系的另一个典型实例,因为使用了独立的反应器,与反应精馏相比,还具有反应热容易控制,催化剂方便更换的优点。而且反应器的持液量比较大,可以增加处理量,提高产量。另外,反应器/塔耦合体系可以使用现有的设备,减少设备费用<sup>[8]</sup>。因此,笔者研究了以纯醋酸与正丁醇为原料,采用反应器/塔耦合体系制备醋酸丁酯,并优化了条件。在此基础上,将优化后的体系用于不同摩尔分数醋酸的回收。

## 1 反应器/塔耦合体系制备醋酸丁酯的模型

### 1.1 热力学模型和动力学模型的选择

热力学模型对体系的物料衡算和能量衡算有很

大的影响,因为所有的单元操作模块及流股都通过性质计算产生结果。为了选择合适的热力学模型,首先利用 Aspen Plus 的物性分析模块研究了体系中存在的物系,按沸点从低到高的顺序列于表 1。

表 1 备醋酸丁酯体系中存在的物系

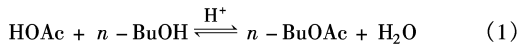
温度/ ℃	物系中各组分的摩尔分数			
	HOAc	<i>n</i> -BuOH	<i>n</i> -BuOAc	H <sub>2</sub> O
90.70		0.1028	0.1919	0.7053
91.19			0.2772	0.7228
92.63		0.2471		0.7529
99.21	0.1376			0.8624
100.02				1.0000
116.91		0.7806	0.2194	
117.13	0.6401	0.3599		
117.15	0.6984		0.3016	
117.49	0.7919	0.0989	0.1092	
117.68		1.0000		
118.01	1.0000			
126.01			1.0000	

收稿日期:2009-07-13

作者简介:徐小丰(1985-),女,硕士生;严世强(1957-),女,大学,副教授,硕士生导师,主要从事精细化工方面的研究,通讯联系人,xuxf2007@lzu.cn。

体系中存在6个二元共沸物和2个三元共沸物。既有均相共沸物,也有非均相共沸物,是复杂的非理想体系。因此,选择NRTL模型来计算各个物系,用强非理想状态来描述体系中液相的性质。

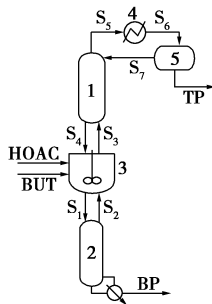
醋酸与正丁醇在酸性催化剂催化下生成醋酸丁酯和水的反应方程式见式(1):



考虑到使用硫酸作催化剂会腐蚀设备,也给分离带来困难,选用固体催化剂Amberlyst-15来催化酯化反应。采用Steinigeweg研究的Amberlyst-15催化醋酸与正丁醇酯化反应的动力学方程<sup>[9]</sup>。

### 1.2 模拟流程的建立

由表1可知,产物与反应物的沸点顺序关系:水 < 正丁醇 < 醋酸 < 醋酸丁酯。根据Yi等<sup>[10]</sup>研究一系列的反应,与制备醋酸丁酯符合的是体系M3,流程由精馏塔、反应器和提馏塔组成。但Yi等研究的是理想物系,结构相对简单。醋酸丁酯体系存在非均相共沸物,添加1个倾析器,流程如图1所示。



1—精馏塔(RC);2—提馏塔(SC);3—全混流反应器(CSTR);  
4—换热器(HE);5—倾析器(DE)

图1 反应器/塔耦合体系制备醋酸丁酯的流程

整个流程由全混流反应器、精馏塔和提馏塔(2个塔都采用RadFrac模型)、换热器和倾析器组成。从反应器出来的气相,不断将反应产物移出体系,促进正反应的进行。醋酸丁酯作为产品从提馏塔塔底采出。精馏塔塔顶蒸汽进入换热器冷凝后,在倾析器分层后有机相回流,体系产生的水排出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应器/塔耦合体系制备醋酸丁酯模型优化

醋酸和正丁醇采用25℃常压进料,进料摩尔比

(上接第81页)

(3)过热蒸汽的过热度增加,除尘器阻力减小,但过热度过大则能耗剧增,只要除尘器阻力不是很大,可以适当降低蒸汽过热度;蒸汽压力越大、背

选择 $n(\text{HOAc}):n(n\text{-BuOH})=1:1$ <sup>[11]</sup>。为了实现分层又不浪费能量换热器和倾析器温度都设定为80℃<sup>[2]</sup>。在此条件下,对反应器/塔耦合体系进行优化<sup>[12]</sup>,优化后的参数及结果如表2所示。

表2 优化后的参数和结果

RC塔板数	CSTR温度/℃	SC塔板数	RC的回流比	BP中n-BuOAc摩尔分数	TP中H <sub>2</sub> O摩尔分数	HOAc的转化率
35	104	11	0.610	1.000	0.974	0.987

优化体系中精馏塔和提馏塔温度和组成分布见图2(精馏塔和提馏塔塔板编号自上而下)。

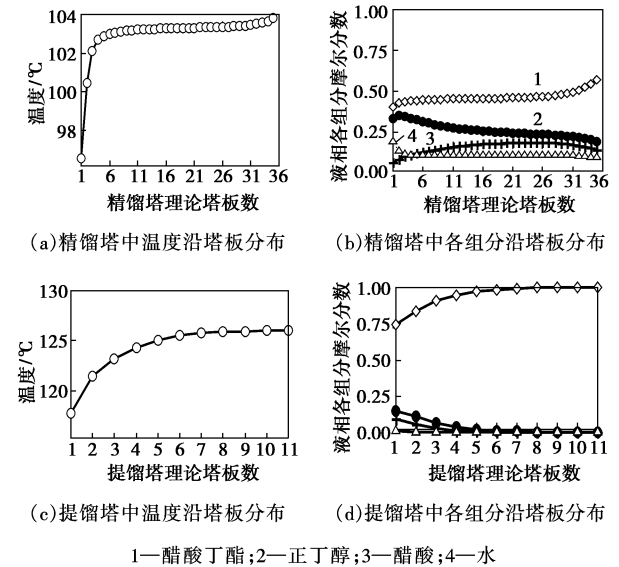


图2 优化体系中精馏塔和提馏塔的温度组成图

反应器/塔耦合体系制备醋酸丁酯与理想物系精馏比较,相同的是在提馏塔中随塔板数增大,重组分浓度越来越大,轻组分浓度越来越小。与理想物系的精馏不同,精馏塔中重组分的组成变化不大。这是因为重组分醋酸丁酯形成低沸点的共沸物作为轻组分被蒸出,冷凝后在倾析器中分层,又回流到精馏塔中,而在理想物系的精馏过程中回流液主要是轻组分。精馏塔和提馏塔的温度分布与理想物系的精馏过程变化趋势一致。

### 2.2 反应器/塔耦合体系用于回收醋酸的研究

采用醋酸与正丁醇反应生成醋酸丁酯的方法来回收工业废水中的醋酸,既不浪费资源,又可以减少

压越低,要求的蒸汽初温度越高,但背压的影响相对较小,适当降低背压可提高粉碎效果,降低除尘器阻力。

(4)过热蒸汽袋除尘技术的研究对热动系统中高温、高湿尾气的达标处理具有重大意义。■

对环境的污染。对不同摩尔分数的醋酸与正丁醇的酯化反应进行了研究,结果列入表 3。

表 3 回收不同摩尔分数醋酸的结果

HOAc 的 摩尔分数	BP 中 <i>n</i> -BuOAc 摩尔分数	TP 中 H <sub>2</sub> O 摩尔分数	HOAc 的 转化率
0.100	1.000	0.980	0.926
0.200	1.000	0.978	0.953
0.300	1.000	0.976	0.964
0.400	1.000	0.975	0.971
0.500	1.000	0.975	0.976
0.600	1.000	0.974	0.979
0.700	1.000	0.974	0.982
0.800	1.000	0.974	0.984
0.900	1.000	0.974	0.985

使用反应器/塔耦合体系,以不同摩尔分数的醋酸为原料制备的醋酸丁酯都可以达到很高的摩尔分数(将近 1.000);排出水的摩尔分数也都大于 0.970;醋酸的转化率随着浓度的增大而升高,但都在 0.920 以上,说明反应器/塔耦合体系可以很好地处理不同摩尔分数的醋酸的回收问题。这可能与采用独立的反应器有关,使用独立的反应器,持液量大,酯化反应可达到较高的转化率。

为了进一步对反应器/塔耦合体系回收醋酸进行研究,对处理不同摩尔分数醋酸所需的能量也做了考察,结果如图 3 所示。

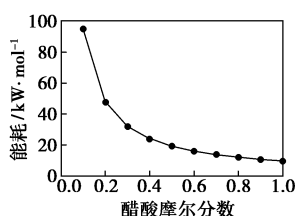


图 3 能耗与醋酸摩尔分数的关系

由能耗随醋酸摩尔分数变化曲线可以看出,随着醋酸摩尔分数的降低,能耗逐渐增加,这与 Arpornwichanop 研究的反应精馏体系回收醋酸<sup>[13]</sup>结论一致。当醋酸摩尔分数在 0.900 ~ 1.000 时,能耗变化不大。醋酸摩尔分数越低,能耗增加就越快。醋酸摩尔分数为 0.100 时的能耗(95.1 kW/mol)几乎是摩尔分数为 0.200 时能耗(47.7 kW/mol)的 2 倍。这是因为随着醋酸摩尔分数的降低,需要更多的能量用来分离体系中的水。

### 3 结语

首先研究了制备醋酸丁酯体系中的物系,选择了热力学模型 NRTL,并用 Aspen Plus 建立了以醋酸

和正丁醇为原料制备醋酸丁酯的模型。在对建立的模型进行模拟和优化的基础上,将反应器/塔耦合体系用于回收不同摩尔分数的醋酸。结果表明,反应器/塔耦合体系不仅可用制备高纯度醋酸丁酯,而且可用于工业废水中醋酸的回收,代价是能耗的增加。这为实际的生产过程提供了依据。

### 参考文献

- [1] Smejkal Q, Soos M. Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASOEN PLUS and HYSYS software[J]. Chemical Engineering and Processing, 2002, 41(5): 413 - 418.
- [2] Arpornwichanop A, Koomsup K, Assabumrungrat S, et al. Production of *n*-butyl acetate from dilute acetic acid and *n*-butanol using different reactive distillation systems: Economic analysis[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40(1): 21 - 28.
- [3] Brehelin M, Forner F, Rouzineau D, et al. Production of *n*-Butyl acetate by reactive distillation: Experimental and theoretical study[J]. Institution of Chemical Engineers, 2007, 85(A1): 109 - 117.
- [4] Luyben W L, Pszalgowski K M, Schaefer M R, et al. Design and control of conventional and reactive distillation process for the production of butyl acetate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(25): 8014 - 8025.
- [5] Wang S-J, Wong D S H, Lee E-K. Control of a reactive distillation column in the kinetic regime for the synthesis of *n*-butyl acetate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(21): 5182 - 5194.
- [6] Hanika J, Kolena J, Smejkal Q. Butyl acetate via reactive distillation: Modeling and experiment[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(21): 5205 - 5209.
- [7] Malone M F, Doherty M F. Reactive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(11): 3953 - 3957.
- [8] Yi C K, Luyben W. Design and control of coupled reactor/column systems. Part 1: A binary coupled reactor/rectifier system[J]. Computers & chemical engineering, 1996, 21(1): 25 - 46.
- [9] Steinigeweg S, Gmehling J. *n*-Butyl acetate synthesis via reactive distillation: Thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation studies[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(22): 5483 - 5490.
- [10] Yi C K, Luyben W. Design and control of coupled reactor/column systems. Part 2. A more complex coupled reactor/column systems[J]. Computers & Chemical Engineering, 1996, 21(1): 47 - 67.
- [11] 邱挺, 黄智贤, 吴燕翔, 等. 催化精馏合成乙酸丁酯的工艺研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(6): 545 - 550.
- [12] Chiang S-F, Kuo C-L, Yu C-C, et al. Design alternatives for the amyl acetate process: Coupled reactor/column reactive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(13): 3233 - 3246.
- [13] Arpornwichanop A, Koomsup K, Assabumrungrat S. Hybrid reactive distillation systems for *n*-butyl acetate production from dilute acetic acid[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(6): 796 - 803. ■