

# 反应精馏中乙酸甲酯与乙二醇酯交换的模拟

白玉璞,蔡旺锋\*,张旭斌  
(天津大学化工学院,天津 300350)

**摘要:**采用拟均相模型拟合了乙酸甲酯与乙二醇酯交换反应的动力学方程。运用 Aspen Plus 软件对乙酸甲酯与乙二醇在反应精馏中的酯交换反应进行了模拟研究。考虑到能耗问题,该流程采用了差压热耦合技术。重点讨论了进料方式、理论板数和回流比对乙酸甲酯转化率的影响。以年总费用为目标函数,对该流程进行了经济优化。对该流程和传统的双塔流程进行了比较,结果表明,该流程可以节省过程能耗 66.09% 和年总费用 60.61%。

**关键词:**乙酸甲酯;酯交换反应;流程模拟;年总费用;热耦合

**中图分类号:**TQ028.31

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)11-0193-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.045

## Simulation for transesterification of methyl acetate with ethylene glycol in reactive distillation process

BAI Yu-pu, CAI Wang-feng\*, ZHANG Xu-bin

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** The reaction kinetics and process in reactive distillation of the transesterification of methyl acetate with ethylene glycol are described and simulated by pseudohomogeneous model and Aspen Plus, respectively. In consideration of energy consumption, a differential pressure thermally coupled technology is adopted in the process. The influences of design parameters on the conversion of methyl acetate are studied, such as feed mode, the number of theoretical stages and reflux ratio. These parameters are further optimized to minimize the total annual cost. The result shows that, comparing with traditional two columns process, the energy consumption and the annual total cost of the process can be reduced by 66.09% and 60.61%, respectively.

**Key words:** methyl acetate; transesterification; process simulation; total annual cost; thermal coupling

聚乙烯醇(PVA)的生产过程中会产生大量的副产物乙酸甲酯,大约每生成 1 t PVA 的同时会有 1.5 ~ 1.7 t 的乙酸甲酯生成<sup>[1]</sup>。由于工业应用较低,乙酸甲酯应该被转化成其他有价值的化学品。例如乙酸甲酯的水解产物乙酸和甲醇,但该反应涉及到较高的能耗<sup>[2]</sup>。相比之下,乙酸甲酯与乙二醇的酯交换反应更具有吸引力。该反应不仅能耗较低,此外,反应产物甲醇可作为 PVA 合成过程中的原材料,而乙二醇二乙酸酯(EGD)可被用作有机溶剂。

反应精馏可以在 1 个装置中同时实现反应和分离 2 个过程,具有转化率高、选择性好、反应时间短以及能耗低等特点<sup>[3-4]</sup>。由于其显著的优势,反应精馏已被广泛应用到醚化、酯化、酯交换、烷基化、水解、氧化脱氢等工业过程中<sup>[5]</sup>。

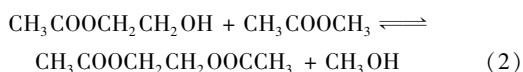
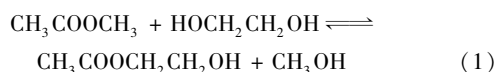
本文中采用平衡级模型来模拟该反应精馏过程,该过程包括 1 个反应精馏塔、1 个高压塔和 1 个

常压塔。该流程既能得到高纯度的产品乙二醇二乙酸酯和甲醇,又由于采用了差压热耦合技术,能够节省能耗。讨论了进料方式、理论板数和回流比对乙酸甲酯转化率的影响。并用年总费用(total annual cost, TAC)作目标函数,对流程进行了经济优化。

## 1 动力学和相平衡

### 1.1 反应动力学

乙酸甲酯与乙二醇的酯交换反应可用以下反应方程式表示:



选用离子交换树脂(DA330)作催化剂,采用拟均相(PH)模型拟合动力学方程,动力学数据由实验测得。表 1 为该反应的动力学方程。

收稿日期:2016-03-27

作者简介:白玉璞(1988-),男,硕士生;蔡旺锋(1974-),男,博士,副教授,研究方向为传质和分离工程,通讯联系人,022-27890041, wfcai@tju.edu.cn。

表1 酯交换反应动力学方程

$k_1$	
正反应	$k_{+1} = 4.197 \times 10^8 \exp(-69869/RT)$
逆反应	$k_{-1} = 8.259 \times 10^8 \exp(-68484/RT)$
$k_2$	
正反应	$k_{+2} = 1.33 \times 10^5 \exp(-53042/RT)$
逆反应	$k_{-2} = 3.059 \times 10^5 \exp(-49901/RT)$

## 1.2 相平衡

乙酸甲酯与乙二醇的酯交换反应有中间产物乙二醇一乙酸酯(EGM)生成,该体系为液相高度非理想性体系。本研究选用 NRTL 模型对液相活度系数进行修正。表2为该体系共沸物的组成与温度。

表2 酯交换反应体系共沸物数据

	乙酸甲酯/ 甲醇	乙酸甲酯/甲醇 (0.65 MPa)	乙二醇/ EGD	乙二醇/ EGM
质量分数	0.805/0.195	0.6967/0.3033	0.24/0.76	0.25/0.75
温度/°C	54	113.8	179.5	184.8
节点类型	不稳定节点	不稳定节点	鞍点	鞍点
共沸物相型	均相	均相	均相	均相

## 2 过程模拟

### 2.1 过程设计

图1为该反应精馏过程的流程图。该过程包括1个反应塔(RD)、1个高压塔(C<sub>1</sub>)和1个常压塔(C<sub>2</sub>)。反应物乙二醇和乙酸甲酯分别从反应塔反应段的上部和下部进料。经反应精馏操作,塔顶得

轻组分乙酸甲酯与甲醇的混合物,塔底得重组分乙二醇、乙二醇一乙酸酯和乙二醇二乙酸酯。高压塔与常压塔之间采用差压热耦合技术(常压塔再沸器的热量由高压塔冷凝器提供),乙酸甲酯由高压塔底部采出后返回反应塔中,甲醇则由常压塔底部采出后用于其他用途<sup>[6-7]</sup>。该工艺流程的进料条件为乙酸甲酯 30 kmol/h, 30°C;乙二醇 15 kmol/h, 30°C。同时,假设反应段的停留时间为 5 min。并对各个塔做如下规定:①反应塔操作压力 0.1 MPa,塔底乙二醇二乙酸酯摩尔分数 99.5% 以上;②高压塔操作压力 0.65 MPa;③常压塔操作压力 0.1 MPa,塔底甲醇摩尔分数 99.9% 以上。

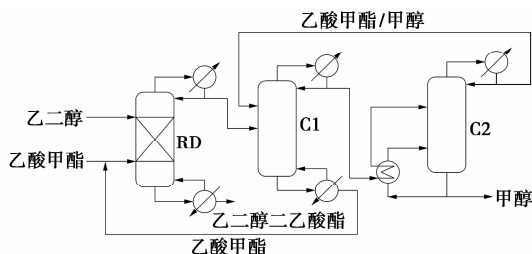


图1 酯交换反应精馏流程(三塔流程)

### 2.2 参数影响

#### 2.2.1 反应塔进料方式

反应精馏通常有2种进料方式,一种是混合进料(所有反应物混合成1股物料后进料),另一种是分开进料(反应物各自进料到不同的塔板)。在其他操作参数不变的情况下,表3给出了不同进料方式之间的比较。由表3可得,当反应物混合进料时,乙酸甲酯的转化率和产物乙二醇二乙酸酯的浓度都

swing azeotropic distillation system[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(8), 2681-2695.

- [7] Yu Baoru, Wang Qiaoyi, Xu Chunjian. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. part 2: pressure swing distillation with full heat integration[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(3): 1293-1310.
- [8] 辛燕平, 赵明, 夏铭, 等. 热集成变压精馏分离吡啶-水的工艺模拟与优化[J]. 化学工程, 2014, (5): 1-5.
- [9] 李英栋, 赵雅静, 李凭力. 差压精馏法分离甲醇与乙酸甲酯[J]. 能源化工, 2015, (3): 19-22.
- [10] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1968, 14(1): 135-144.
- [11] 孔鹏, 高瑞昶. 变压精馏分离甲醇-丙酮的工艺模拟及优化[J]. 化工进展, 2013, (11): 2583-2587.
- [12] 韩祯, 李宏达, 高鑫, 等. 乙酸异丙酯-异丙醇物系的热集成变压精馏分离模拟[J]. 石油化工, 2015, (6): 663-668. ■

(上接第192页)

### 参考文献

- [1] 李伟. 甲醇-乙酸乙酯混合溶媒的分离回收研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [2] 曹君, 贺来宾, 杨卫胜. 萃取精馏法分离甲醇/乙酸乙酯/乙酸甲酯共沸物的研究[J]. 计算机与应用化学, 2014, (7): 812-816.
- [3] 唐建可, 马春蕾. 萃取精馏分离甲醇-乙酸乙酯的模拟研究[J]. 山西化工, 2015, (2): 25-27.
- [4] 叶秀丝, 白鹏, 黄碧慧, 等. 双塔串联分离甲醇和乙酸乙酯的工艺方法: CN, 101367725 [P]. 2009-02-18.
- [5] 杨金杯, 余美琼, 郑志功, 等. 热集成变压精馏分离乙酸乙酯与乙醇工艺及模拟[J]. 山东大学学报: 工学版, 2013, (1): 109-114, 122.
- [6] Luyben W L. Design and control of a fully heat-integrated pressure-

表3 不同进料方式之间的比较

进料方式	进料位置		EGD 摩尔分数	乙酸甲酯转化率
	乙二醇	乙酸甲酯		
分开进料	13	37	0.999	0.3748
混合进料	18	18	0.675	0.3043
	22	22	0.681	0.3059
	26	26	0.685	0.3068
	30	30	0.676	0.3046

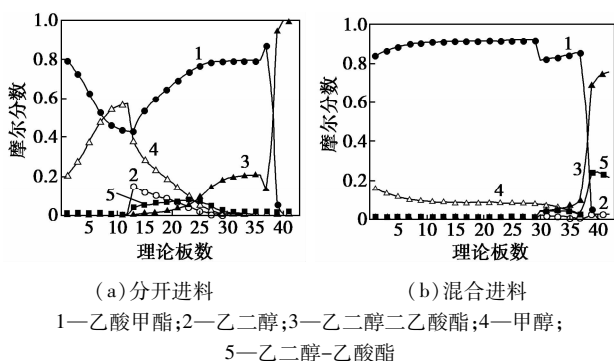


图2 反应塔中各组分的液相组成

比分开进料时低。因此,对该反应精馏过程来说,分开进料更有效。图2(a)为分开进料时反应塔中各组分的液相组成,图2(b)为混合进料时反应塔中各组分的液相组成。相比较得出,混合进料时反应塔中乙二醇的浓度较低,不利于反应的正向进行,因此,此进料方式不宜选用。

### 2.2.2 反应塔理论板数

图3~图5为反应塔各段板数对乙酸甲酯转化率的影响。由图3可得,乙酸甲酯的转化率随着反

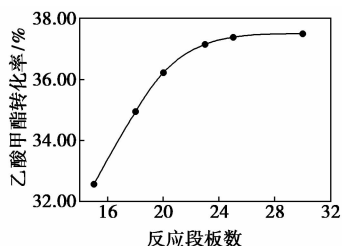


图3 反应段板数对乙酸甲酯转化率的影响

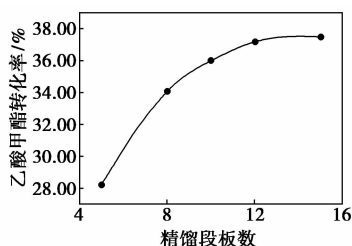


图4 精馏段板数对乙酸甲酯转化率的影响

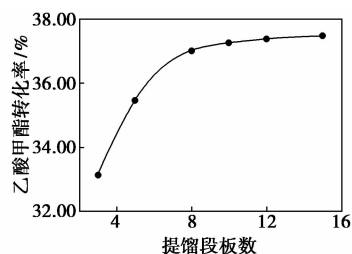


图5 提馏段板数对乙酸甲酯转化率的影响

应段板数的增加而增加。其原因是反应段板数的增加延长了反应物的停留时间。当反应段板数增加到25时,乙酸甲酯的转化率不再有显著的增加。因此,反应段板数初选为25。

图4中,随着精馏段板数的增加,乙酸甲酯的转化率相应增加。其原因是增加的精馏段板数减少了反应段中甲醇的浓度,有利于提高乙酸甲酯的转化率。当精馏段板数增加到12时,变化不再明显。因此,精馏段板数选为12。

图5中,提馏段亦有相同的趋势。其原因是增加的提馏段板数减少了反应段中乙二醇二乙酸酯的浓度,使反应向正方向进行。当提馏段板数超过8时,乙酸甲酯的转化率不再有显著的提高。因此,提馏段板数选为8。

### 2.2.3 反应塔回流比

图6为反应塔回流比对乙酸甲酯转化率的影响。随着回流比的增加,乙酸甲酯的转化率反而减小。其原因可能是回流比增大的同时使反应段甲醇的浓度相应增大,导致逆反应速率大于正反应速率。考虑到乙酸甲酯应保持较高的转化率,回流比选为1.25。

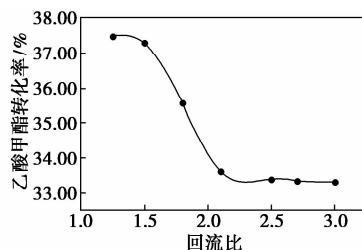


图6 反应塔回流比对乙酸甲酯转化率的影响

### 2.2.4 高压塔理论板数

图7为高压塔在其操作压力下理论板数与回流比之间的关系。随着回流比的增加,理论板数不断减少。当回流比超过2.3后,理论板数减少的速度变缓。因此,高压塔的理论板数初选为25。

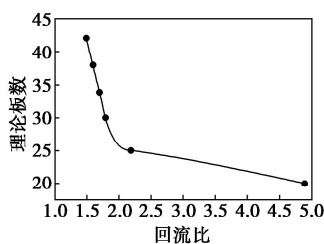


图7 高压塔理论板数与回流比之间的关系

### 2.3 经济优化

为了优化精馏过程设计,常以“全年总费用”(全年总费用=能耗成本+资金成本/投资回收期)为目标函数,对精馏塔的设计参数进行探索使得全年总费用最小,从而得到参数的最优值<sup>[8-9]</sup>。假设投资回收期为3年,经过多次迭代计算,表4中列出了该反应精馏过程的最优参数。

表4 三塔流程与双塔流程的参数比较

参数	三塔流程			双塔流程	
	反应塔	高压塔	常压塔	反应塔	常压塔
理论板数	40	34	28	72	30
进料位置	13/37	19	14	22/64	15
回流比	1.21	1.61	1.03	1.00	2.30
塔径/m	1.221	0.796	0.711	2.516	2.804
塔高/m	27.816	23.424	19.032	51.24	20.496
冷凝器负荷/kW	1574.71	—	825.829	4576.71	3582.37
再沸器负荷/kW	1878.3	1438.52	—	5324.23	4739.61
资金成本/ $10^5$ 美元	6.289	4.413	3.184	17.363	11.663
过程能耗/ ( $10^5$ 美元· $a^{-1}$ )	2.795	2.151	0.112	7.892	7.025
年总费用/ ( $10^5$ 美元· $a^{-1}$ )		9.687		24.592	

### 3 与传统流程的比较

图8为传统的酯交换反应流程(双塔流程),该流程由1个反应塔(RD)和1个常压塔(C)组成。

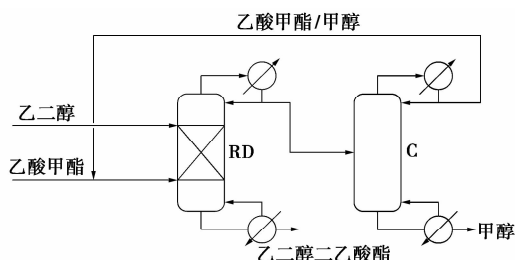


图8 传统的酯交换反应精馏流程(双塔流程)

传统的双塔流程能耗相对较大,而新流程(三塔流程)由于采用了差压热耦合,增加了设备投资。在产品规格相同的条件下,三塔流程与双塔流程的能耗、主要设备参数和操作参数如表4所示。由表4可得,新流程在分离要求和产量不变的条件下可使过程的能耗减少66.09%,年总费用降低60.61%。

### 4 结论

(1)相对于混合进料而言,乙酸甲酯与乙二醇采用分开进料方式更有效。

(2)以TAC为目标函数得到该流程的最优操作参数:反应塔理论板数为40,乙二醇进料位置为第13块板,乙酸甲酯为第37块板,回流比为1.21;高压塔理论板数为34,进料位置为第19块板,回流比为1.61;常压塔理论板数为28,进料位置为第14块板,回流比为1.03。

(3)在最优操作条件下,产品乙二醇二乙酸酯和甲醇的摩尔分数均能达到设计要求。

(4)该流程采用了差压热耦合技术,可节约能耗66.09%,减少年总费用60.61%。

### 参考文献

- [1] Ehteshami M, Rahimi N, Eftekhari A A, *et al.* Kinetic study of catalytic hydrolysis reaction of methyl acetate to acetic and methanol [J]. Iran J Sci Technol B, 2006, 30(5): 595-606.
- [2] Lanlan Shen, Lei Wang, Hui Wan, *et al.* Transesterification of methyl acetate with *n*-propanol: reaction kinetics and simulation in reactive distillation process [J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(10): 3827-3833.
- [3] 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.
- [4] He Jie, Xu Baoyun, Zhang Weijiang, *et al.* Experimental study and process simulation of *n*-butyl acetate produced by transesterification in a catalytic distillation column [J]. Chem Eng Process, 2010, 49(1): 132-137.
- [5] 高晓荣, 常宏宏, 魏文珑, 等. 催化精馏技术及其应用进展 [J]. 现代化工, 2008, 28(s1): 136-140.
- [6] Wang San-Jang, David S H Wong, Yu Shuh-Woei. Design and control of transesterification reactive distillation with thermal coupling [J]. Comput Chem Eng, 2008, 32(12): 3030-3037.
- [7] 张吕鸿, 刘建宾, 高鑫, 等. 差压热耦合精馏分离甲基环戊烷/苯过程的动态性能研究 [J]. 现代化工, 2012, 32(11): 97-102.
- [8] Luyben W L. Distillation design and control using aspen simulation [M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [9] 任超, 彭璇. 基于TAC方法分析离子液体萃取催化乙酸甲酯和丁醇转酯反应 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2014, 41(4): 38-42. ■