研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20260081

己二酸副产混合二元酸高值化利用的反应精馏工艺模拟优化

孙昊[1]，安萍[1]，王玉鑫[1]，Jenny Rizkiana[2]，石磊[1]

（[1]沈阳化工大学特色资源化工与材料教育部重点实验室，辽宁 沈阳 110142；[2]万隆理工学院化学工程系，印度尼西亚 万隆 40132）

摘要： 采用“实验-模拟协同”路线高值化利用混合二元酸（dibasic acid，DBA），开发一种高效、低能耗的反应精馏新工艺，以解决传统DBA酯化工艺中存在的反应平衡限制严重、分离能耗高及设备腐蚀等问题，实现混合二元酸酯（dibasic acid ester，DBE）的绿色合成。通过实验测定DBA与甲醇在DA330树脂催化剂上的反应动力学方程，并基于Aspen Plus平台构建了集反应精馏与多塔分离于一体的全流程模型，系统优化了反应段数、进料位置、理论板数和回流比等关键操作参数。在优化条件下，反应精馏塔中DBA转化率超过99.9%，甲醇回收塔与产品精制塔可分别获得纯度≥99.9%的甲醇、丁二酸二甲酯（DMS）、戊二酸二甲酯（DMG）和己二酸二甲酯（DMA）产品，单位产品能耗为7375 kJ/kg DBE，远低于传统工艺水平。该工艺成功实现了DBA的高效转化与低能耗分离，为非均相催化酯化过程的工业放大与绿色生产提供了可靠的技术路径与数据支撑。

关键词： 混合二元酸；甲醇酯化；Aspen Plus 模拟；反应精馏；低能耗

中图分类号： TQ 074　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（2026）10-6011-14

Simulation and optimization of reaction distillation process for high-value utilization of by-product mixed dimeric acid from adipic acid

SUN Hao[1], AN Ping[1], WANG Yuxin[1], RIZKIANA Jenny[2], SHI Lei[1]

([1]*Key Laboratory on Resources Chemicals and Materials of Ministry of Education, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang* 110142, *Liaoning, China*; [2] *Department of Chemical Engineering, Bandung Institute of Technology, Bandung* 40132, *Indonesia*)

Abstract: This study adopted the “experimental simulation collaboration” route to high-value utilize mixed diacids (DBA) and developed an efficient and low-energy reactive distillation process to solve the problems of severe reaction equilibrium limitations, high separation energy consumption, and equipment corrosion in traditional DBA esterification processes, achieving green synthesis of dibasic acid ester (DBE). The reaction kinetics equation of mixed dicarboxylic acid and methanol on DA330 resin catalyst was experimentally determined, and a full process model integrating reactive distillation and multi tower separation was constructed based on Aspen Plus platform. The key operating parameters such as reaction stage number, feed position, theoretical plate number, and reflux ratio were systematically optimized. Under the optimized conditions, the DBA conversion rate in the reaction distillation column exceeds 99.9%, and the methanol recovery tower and product refining tower can respectively

收稿日期： 2026-01-18　　**修回日期：** 2026-04-04

通信作者： 安萍（1991—），女，博士，副教授，anping0903@163.com；石磊（1982—），男，博士，教授，shilei@syuct.edu.cn

第一作者： 孙昊（2000—），男，硕士研究生，1353174454@qq.com

基金项目： 新疆生产建设兵团“揭榜挂帅”项目（2023AA005）；2023年度“兴辽英才计划”领军人才项目（XLYC2202010）

引用本文： 孙昊, 安萍, 王玉鑫, Jenny Rizkiana, 石磊. 己二酸副产混合二元酸高值化利用的反应精馏工艺模拟优化[J]. 化工学报, 2026, 77(10): 6011-6024

Citation: SUN Hao, AN Ping, WANG Yuxin, RIZKIANA Jenny, SHI Lei. Simulation and optimization of reaction distillation process for high-value utilization of by-product mixed dimeric acid from adipic acid[J]. CIESC Journal, 2026, 77(10): 6011-6024

obtain methanol, dimethyl succinate(DMS), dimethyl glutarate(DMG) and dimethyl adipate(DMA) products with purity ≥99.9%. The energy consumption per unit product was 7375 kJ/kg DBE, which was much lower than the traditional process level. This process had successfully achieved efficient conversion and low-energy separation of DBA, providing a reliable technical path and data support for industrial scaling up and green production of heterogeneous catalytic esterification processes.

Keywords: mixed dicarboxylic acid; methanol esterification; Aspen Plus simulation; reactive distillation; low energy consumption

引 言

己二酸作为重要化工原料，其生产过程中会副产大量混合二元酸(dibasic acid,DBA)。混合二元酸酯(dibasic acid ester,DBE)是一类高性能绿色溶剂，广泛应用于涂料、油墨、胶粘剂及医药中间体合成等领域[1-3]。新能源汽车涂料、高端电子化学品等领域的扩张将进一步拉动其需求增长[4]。开发高效环保的DBE合成工艺，对推动DBA资源化利用及相关产业绿色升级具有重要意义。

传统间歇酯化工艺以DBA与甲醇为原料、浓硫酸为催化剂，存在受反应平衡限制、共沸物分离能耗高、设备腐蚀与废水排放严重等问题，严重制约行业可持续发展[5-7]。传统酯化工艺是典型高能耗过程[8]，集中于两方面，一是为打破可逆反应平衡[9]，需通过原料过量或多塔精馏移出生成水，导致分离系统负荷剧增[10]；二是需复杂精馏序列实现甲醇回收与产品纯化，单位产品蒸汽消耗高达2.8~3.2 t[11]。当含有杂质(如少量有机酸、水分)时，问题更加突出[12]。

针对DBE低能耗合成工艺，国内外研究者已从催化剂开发、反应器创新、流程集成等层面展开探索[13]。More等[14]以三氟酸为催化剂、亚砜胺为原料合成γ-亚砜亚氨基丙二酸二酯，开发了供体-受体(D-A)型环丙烷在温和条件下的区域选择性催化开环反应。非均相催化剂成为浓硫酸替代热点，可实现高收率与温和反应；反应精馏技术可耦合反应与分离，实时移出生成水以突破平衡限制；热泵精馏、隔壁塔等节能技术能降低分离能耗；新型非均相催化剂与脱水技术(如膜分离)可解决腐蚀与纯化难题，这些技术的系统整合是实现DBE超低能耗生产的关键[15-18]。

本研究提出“反应精馏耦合多塔精制”新工艺，以树脂为非均相催化剂，原料按特定质量比进入反应精馏塔。针对“超低能耗”目标仍存在关键技术短板，设定全流程贯通的系统优化方案，研究多聚焦单一操作单元，充分考虑DBA中不同组分的差异对酯化反应的影响，也结合全局能量集成技术开展全流程能耗优化，解决原料杂质干扰问题、协调能耗与产品纯度的矛盾，满足工业化生产要求。工艺选用非随机双液模型(NRTL)构建Aspen Plus全流程模拟模型，设计“反应精馏塔T1-甲醇回收塔T2-丁二酸二甲酯(DMS)精制塔T3-戊二酸二甲酯/己二酸二甲酯(DMG/DMA)精制塔T4”的耦合工艺；通过灵敏度分析与多目标优化，系统探究反应段数、进料位置、理论塔板数、回流比等关键参数，以及催化剂性能、能量集成方式对反应转化率、产品纯度与能耗的影响规律；最终量化评估新工艺的技术经济性与环境效益，为DBA高值化利用及DBE绿色高效生产的工业化放大提供理论依据与实践指导。

1 模型与方法

为统一评价全流程能耗水平，本研究对能耗计算边界与分摊方式定义如下。

(1)计算边界。全流程能耗涵盖反应精馏塔T1、甲醇回收塔T2、DMS精制塔T3、DMG/DMA精制塔T4的所有再沸器热负荷之和，不包括冷凝器负荷(冷凝器通常采用循环水冷却，不计入过程能耗)。T2塔是常压，其余塔是减压，再沸器热负荷基于Aspen Plus模拟结果直接读取。

(2)功能单位。单位产品能耗定义为“生产1 kg DBE所消耗的再沸器热量”，单位为kJ/kg DBE。其中DBE为T1塔釜出料中所有二元酸酯(DMS、DMG、DMA)的总质量。

(3)能耗分摊方式。各精馏塔(T2、T3、T4)的能耗全部分摊至最终DBE产品，不单独计算中间产物的能耗分摊，以反映全流程生产DBE的综合能耗水平。

(4)计算公式。$E_{total}=\frac{Q_{T1}+Q_{T2}+Q_{T3}+Q_{T4}}{m_{DBE}}$。式中,$E_{total}$为单位产品能耗,kJ/kg;$Q_{T1}\sim Q_{T4}$分别为各塔再沸器热负荷,kJ/h;$m_{DBE}$为DBE产品质量流量,kg/h。

(5)转化率定义为参与反应的DBA总物质的量与进料DBA总物质的量之比,用以衡量酯化反应的进行程度;产品纯度则定义为各精制塔塔顶或塔釜采出物流中目标双酯的质量分数,%。

1.1 交互作用参数及体系共沸组成特性

选用NRTL模型对DBA和甲醇的酯化反应进行优化模拟。其中MEOH-WATER、AA-DMA、MEOH-DMA、WATER-DMA、DMA-SA、DMA-DMS、DMA-GA、DMA-DMG来自系统数据库,其余均由UNIFAC基团贡献法进行估算,如表1所示。

表1 DBA和甲醇酯化反应的二元交互作用参数

Table 1 Binary interaction parameters for the esterification reaction of DBA and methanol

i	j	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	TLOWER	TUPPER
MEOH	WATER	−2.6311	4.8683	838.5936	−1347.527	24.99	188.3
AA	MEOH	0	0	1414.0877	−735.3630	25	25
AA	WATER	0	0	−285.1506	1190.27179	25	25
AA	SA	0	0	−80.3618	133.4582	25	25
AA	DMS	0	0	−338.0266	938.0393	25	25
AA	GA	0	0	80.6151	−68.0083	25	25
AA	MMG	0	0	−221.1801	269.5077	25	25
MEOH	SA	0	0	−662.9990	1180.4477	25	25
MEOH	DMS	0	0	243.4751	54.4137	25	25
MEOH	GA	0	0	−708.7141	1322.3960	25	25
MEOH	MMG	0	0	770.8531	−509.1349	25	25
WATER	SA	0	0	837.2917	−343.6355	25	25
WATER	DMS	0	0	1516.4209	224.6295	25	25
WATER	GA	0	0	1010.5998	−319.1118	25	25
WATER	MMG	0	0	1401.9122	−152.7343	25	25
SA	DMS	0	0	−255.2920	898.7459	25	25
SA	GA	0	0	113.07851	−90.5142	25	25
SA	MMG	0	0	−14.5302	68.4854	25	25
DMS	GA	0	0	935.0266	−313.3644	25	25
DMS	MMG	0	0	506.4728	−239.0893	25	25
GA	MMG	0	0	−127.2318	149.0368	25	25
AA	DMG	0	0	−297.4892	886.0344	25	25
MEOH	DMG	0	0	262.3635	45.9622	25	25
WATER	DMG	0	0	1767.62	285.6608	25	25
SA	DMG	0	0	−168.3293	805.520407	25	25
DMS	DMG	0	0	120.480308	−104.67426	25	25
GA	DMG	0	0	−255.1850	864.9446	25	25
DMG	MMG	0	0	454.5697	−196.5468	25	25
AA	DMA	27.8791	−11.9869	−7578.61	3272.77	20	50
MEOH	DMA	−0.4293	−2.77797	514.739	944.831	80	130
WATER	DMA	15.009	−7.3089	−2270.5	1727.99	8.848	89.826
DMA	SA	0.4225	16.7749	−906.148	−40.812	20	55
DMA	DMS	1.90404	7.8453	−979.107	−2454.64	90.82	146.48
DMA	GA	−2.6401	−3.5428	1043.28	1112.09	21.7	42.1
DMA	DMG	0.6854	−0.6854	0	0	141.482	153.035
AA	MMS	0	0	−94.7958	131.6383	25	25

续表1

i	j	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	TLOWER	TUPPER
AA	MMA	0	0	−97.7753	151.2090	25	25
SA	MMS	0	0	−98.0839	157.6408	25	25
SA	MMA	0	0	147.0288	−9.2197	25	25
GA	MMS	0	0	−130.8019	175.3746	25	25
GA	MMA	0	0	−26.5826	97.6527	25	25
MMS	DMS	0	0	−65.0664	182.2305	25	25
MMS	MEOH	0	0	274.7795	−214.261	25	25
MMS	WATER	0	0	30.3365	1044.1502	25	25
MMS	MMG	0	0	115.2073	−96.9934	25	25
MMS	DMG	0	0	−5.1183	138.7863	25	25
MMS	MMA	0	0	132.5360	−93.5471	25	25
DMS	MMA	0	0	213.0868	−105.4950	25	25
MEOH	MMA	0	0	−163.9730	197.9710	25	25
WATER	MMA	0	0	1510.1404	181.3497	25	25
MMG	MMA	0	0	117.2755	−100.7428	25	25
MMG	DMA	0	0	−23.4255	149.0301	25	25
DMG	MMA	0	0	200.4666	−94.9935	25	25
MMA	DMA	0	0	−70.5790	180.7742	25	25
MMS	DMA	0	0	67.6590	94.6247	25	25

1.2 反应动力学的测定

1.2.1 气相色谱分析 DBA与甲醇按照m(DBA):m(甲醇) = 1:2的比例溶解。随后进行气相色谱分析,分离并测定DBA、单酯和双酯的含量,根据峰面积归一化法计算各物质的相对含量[19-20]。

1.2.2 酸值和酯化率的测定 通过DBA与甲醇按照m(DBA):m(甲醇) = 1:2的比例溶解。连续搅拌1 h后测定原料的酸值。称取2 g连续反应后的混合产物溶解于50 ml去离子水,用氢氧化钠标准溶液滴定至终点(酚酞指示剂显微红色),记录NaOH溶液消耗量,并计算混合产物的相对酸量。将混合体系静置1 d后再次测定酸值,计算静置前后酸值对应的转化率,二者差值即为扣除自酯化背景后的净催化反应转化率,本文定义为"相对酯化率"。其计算式为:$X_{\text{relative}} = X_{\text{catalyzed}} - X_{\text{background}}$。式中,$X_{\text{relative}}$为相对酯化率;$X_{\text{catalyzed}}$为加入催化剂后反应体系的实测转化率;$X_{\text{background}}$为未加催化剂条件下静置1 d的背景转化率。该背景反应源于二元酸自身的酸性催化作用,常温下无催化剂亦可反应,如图1所示,因此需扣除这一背景反应的影响,以准确反映DA330树脂催化剂对酯化反应的净催化贡献。

2 结果与讨论

本研究围绕"反应-分离-提纯"全流程展开,共涉及四座塔,以下逐塔呈现出关键参数优化结果与规律。

2.1 动力学测定结果

2.1.1 气相色谱图 从图1可知,保留时间为12.815 min时为丁二酸单甲酯,13.448 min时为戊二酸单甲酯,14.107 min时为己二酸单甲酯;表明DBA与甲醇在常温下混合不加催化剂的情况下就已经能够反应[21]。该背景反应源于二元酸自身的酸性催化作用。因此,在后续酸值滴定实验中,需扣除这一背景反应的影响,以准确反映DA330树脂催化剂对酯化反应的净催化贡献[22]。基于此,本文定义"相对酯化率"为加入催化剂后反应体系的转化率与未加催化剂背景转化率之差,即扣除自酯化背景后的净催化反应转化率。

2.1.2 酸值滴定结果 酸值滴定的本质是通过定量检测反应体系中剩余酸的含量,间接反映酯化反应的进行程度[23]——DBA与甲醇的酯化反应会消耗酸性基团,随着反应推进,体系酸值会逐渐下降,酸值的变化量与二元酸的转化量存在明确对应关系(表2~表6,图2)。

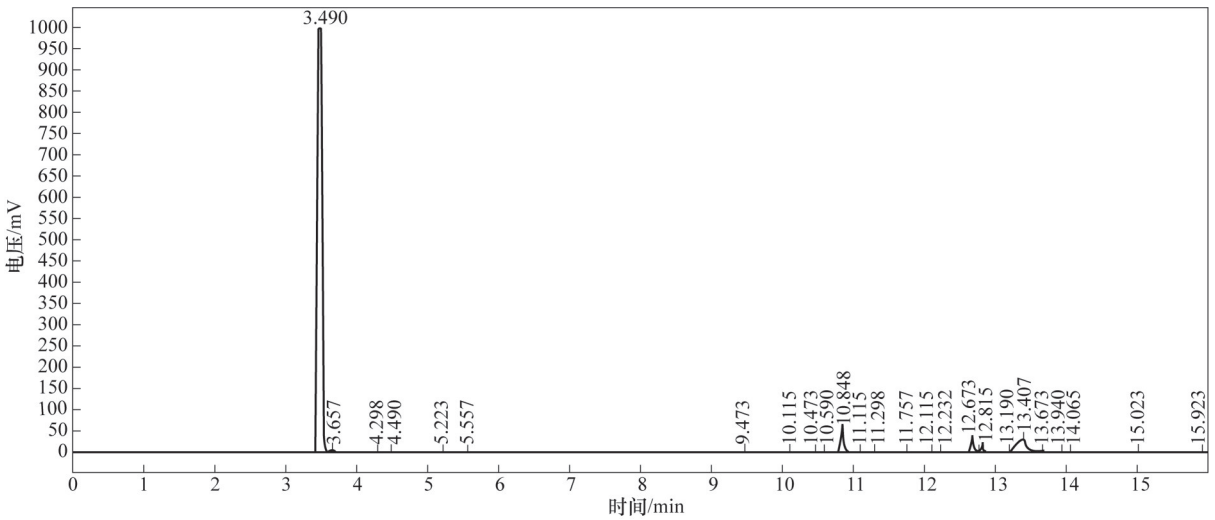

图1 混合3 h后色谱图

Fig.1 Chromatogram after 3 h of mixing

表2 混合原料静置1 d前后酯化反应的NaOH滴定体积、酸含量及酯化率

Table 2 The titration volume of NaOH, acid content, and esterification rate of the esterification reaction before and after the mixture was left to stand for 1 d

静置时间	初始NaOH/ml	终点NaOH/ml	消耗NaOH/ml	己二酸含量/(g/g)	酯化率/%
混合后	31.3	42.4	11.1	1.0856	—
静置1 d	9.3	19.6	10.3	1.0572	2.61

表3 反应温度为60℃时不同反应时间下酯化反应的NaOH滴定体积、酸含量及酯化率

Table 3 The titration volume of NaOH, acid content and esterification rate of the esterification reaction at different reaction time under a reaction temperature of 60℃

反应时间/min	初始NaOH/ml	终点NaOH/ml	消耗NaOH/ml	酸含量/(g/g)	酯化率/%	相对酯化率/%
5	0.1	9.8	9.7	1.0006	7.83	4.27
10	9.7	19.2	9.5	0.9751	10.18	6.62
15	19.2	28.5	9.3	0.9499	12.50	8.94
20	28.6	38.3	9.7	0.9226	15.02	11.46
25	38.3	47.1	8.8	0.9033	16.80	13.24
30	0.9	9.3	8.4	0.8708	19.78	16.22

注:二元酸质量为142.31 g,酯化催化剂(DA330)为7.12 g。

表4 反应温度为65℃时不同反应时间下酯化反应的NaOH滴定体积、酸含量及酯化率

Table 4 The titration volume of NaOH, acid content and esterification rate of the esterification reaction at different reaction time under a reaction temperature of 65℃

反应时间/min	初始NaOH/ml	终点NaOH/ml	消耗NaOH/ml	酸含量/(g/g)	酯化率/%	相对酯化率/%
5	19.6	29.1	9.5	0.9849	9.28	6.67
10	29.3	38.7	9.4	0.9601	11.56	8.95
15	38.8	48.5	9.7	0.9226	15.02	12.40
20	4.3	13.0	8.7	0.8842	18.55	15.93
25	13.1	21.4	8.3	0.8562	21.13	18.52
30	21.4	29.4	8.0	0.8294	23.60	20.99

注:二元酸质量为140.02 g,酯化催化剂(DA330)为7.02 g。

表5 反应温度为70℃时不同反应时间下酯化反应的NaOH滴定体积、酸含量及酯化率

Table 5 The titration volume of NaOH, acid content and esterification rate of the esterification reaction at different reaction time under a reaction temperature of 70℃

反应时间/min	初始NaOH/ml	终点NaOH/ml	消耗NaOH/ml	酸含量/(g/g)	酯化率/%	相对酯化率/%
5	29.4	39.0	9.6	0.9854	9.23	6.62
10	38.8	48.0	9.2	0.9538	12.14	9.53
15	4.9	13.8	8.9	0.9181	15.43	12.82
20	13.1	21.5	8.4	0.8665	20.18	17.57
25	21.1	29.2	8.1	0.8314	23.41	20.80
30	28.8	36.6	7.8	0.8006	26.25	23.64

注：二元酸质量为147.98 g，酯化催化剂（DA330）为6.99 g。

表6 反应温度为75℃时不同反应时间下酯化反应的NaOH滴定体积、酸含量及酯化率

Table 6 The titration volume of NaOH, acid content and esterification rate of the esterification reaction at different reaction time under a reaction temperature of 75℃

反应时间/min	初始NaOH/ml	终点NaOH/ml	消耗NaOH/ml	酸含量/(g/g)	酯化率/%	相对酯化率/%
5	0.7	9.5	8.8	0.9644	7.87	6.66
10	9.5	17.6	8.1	0.9278	11.37	10.15
15	17.6	25.5	7.9	0.8959	14.41	13.20
20	25.5	32.9	7.4	0.8392	19.83	18.62
25	32.9	39.8	6.9	0.7944	24.12	22.90
30	39.8	46.6	6.8	0.7598	27.41	26.20

注：二元酸质量为253.11 g，酯化催化剂（DA330）为12.66 g。

根据斜率即可得到活化能E_a = 43290 J/mol，由截距可得到指前因子$A = 3.81\times10^4\ \mathrm{min^{-1}}$。

2.2 DBE合成的反应精馏流程描述与建模

原料二元酸（DMS、DMA、DMG的摩尔比为2∶3∶5）和甲醇以1∶2的质量比混合后进入反应精馏塔T1，经过反应后，T1塔釜采出大量DBE，进入DMS精制塔T3在塔顶分离出DMS（99.9%），塔釜馏出物进入DMG/DMA精制塔T4在塔顶分离出产品DMG（99.9%），塔釜分离出产品DMA（99.9%）。

T1塔顶采出甲醇-水二元混合物，将二元混合物进入甲醇精制塔T2中，则T2塔顶获得甲醇产品（99.9%），甲醇返回进料继续混合进入反应精馏塔（图3）。表7为在DBE合成工艺模拟流程图中的各操作单元简称及其设置条件。初定反应精馏塔T1的理论塔板数为50块，混合原料进料位置在反应段上方，回流比为1（减压）。本文反应段数指T1塔中装填催化剂的连续理论板层数。在总理论板数固定为50的条件下，反应段位于塔内第1板至第4板，具体位置随进料位置优化结果调整。

2.3 二元酸近100%转化的反应精馏塔T1的设计优化

本研究在Aspen Plus中采用软件内置Power Law（幂律）动力学模型。对于该反应体系，n=0且$\sum\alpha_i = 1$。当液体持液单位指定为cum时，指前因子k_0的单位为$\mathrm{s^{-1}}$。k_0的单位与反应速率常数一致。将反应速率常数k的单位从$\mathrm{min^{-1}}$转换为$\mathrm{s^{-1}}$，得到的动力学方程为

$$-r_A = 2.286\times10^6\exp\left(\frac{-43290}{RT}\right)C_A \tag{1}$$

在反应精馏塔T1的设计与优化中，综合酯化反应动力学特性、塔内传质效率及工业装置实操性，将反应段塔板持液量设定为0.5 $\mathrm{m^3}$。从持液量-转

表7 模拟流程中各操作单元简称及其设置

Table 7 Abbreviations and settings of each operation unit in the simulation process

操作单元	Aspen流程图中的名称	Aspen模型	描述与设定
反应精馏塔	T1	RadFrac	反应与精馏分离同时进行，减压、全凝器、釜式再沸器
混合器	MIX	Mixer	流股混合
精馏塔	T2、T3、T4	RadFrac	平衡级模型，全凝器、釜式再沸器

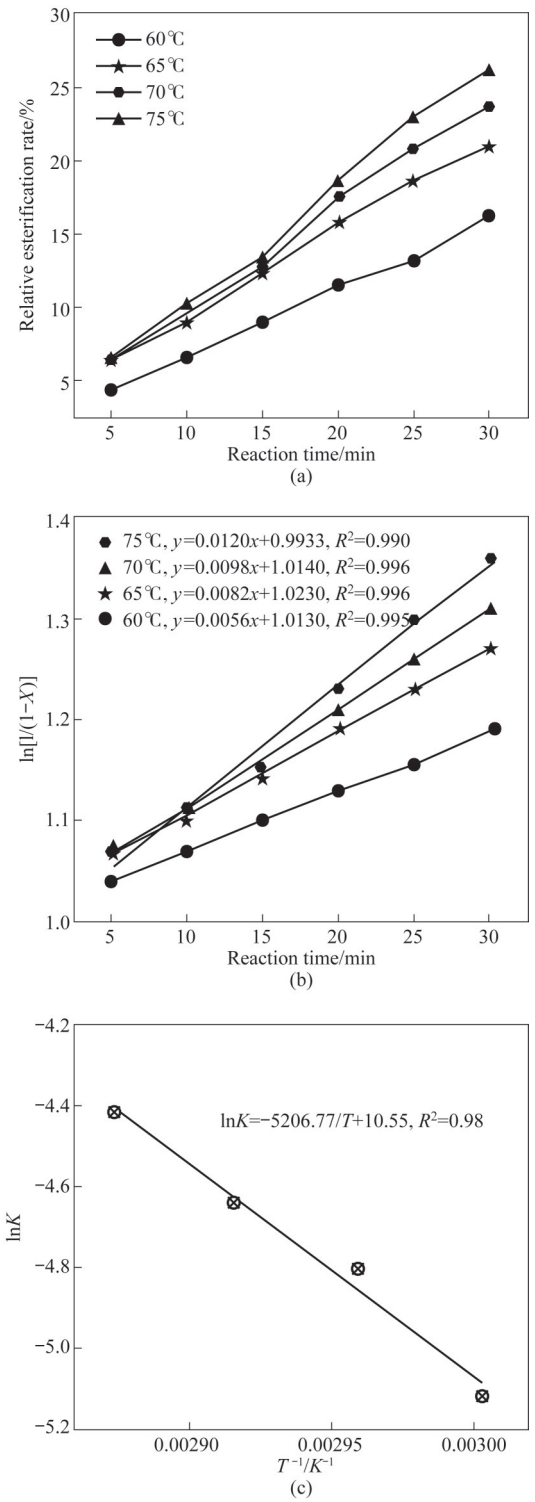

图2 不同反应温度下的相对酯化率和动力学拟合曲线

Fig.2 Relative esterification rates and kinetic fitting curves at different reaction temperatures

化率关联规律来看：本研究测定的持液量与DBA转化率定量数据显示，持液量从0.1 m^3提升至0.5 m^3时，DBA转化率从93.13%快速升至99.923%，增幅达6.793%，而当持液量超过0.5 m^3后，转化率提升速率显著放缓（如0.5 m^3至1.0 m^3，转化率仅从99.923%升至99.989%，增幅不足0.07%），说明0.5 m^3为实现DBA高转化率的临界持液量，此时已能推动酯化反应接近热力学平衡，继续提升持液量无显著的转化率增益。设定T1塔操作压力为0.5 bar（1 bar=10^5 Pa），减压操作可显著降低塔釜温度，避免因高温引发DBE产物分解或聚合副反应，同时有助于减轻塔釜热负荷。与常压操作相比，减压条件下塔釜温度降低约30~40℃，不仅提升了反应体系的热稳定性，还有效抑制了高温下催化剂失活与副产物生成。综合考虑反应选择性、设备腐蚀控制与能耗优化，0.5 bar为本工艺适宜的操作压力。

2.3.1 *反应段的影响* 每个反应段对应一块理论塔板，反应段数1~4分别对应理论塔板数1~4块。如图4所示，随反应段数由1增至4，DBA转化率自95.33%升至97.50%后趋于平缓，能耗由4639 kJ/kg DBE降至4494 kJ/kg DBE。反应段数增加初期，能耗显著降低。塔顶DBE质量分数微增，甲醇与水质量分数基本维持不变，显示反应-精馏耦合系统在阶段3后已达热力学平衡。这一变化规律与酯交换反应精馏体系的研究结论一致，反应段数的合理增加可延长液相停留时间，推动酯化平衡正向移动，而当反应段数达到3~4段时，反应-精馏耦合系统已达热力学平衡，继续增段对转化率的提升作用微乎其微，能耗也趋于稳定[24]。继续增加段数对转化率提升幅度<0.01%。综合转化率≥97.5%、能耗最低（4494 kJ/kg DBE），优选反应段应确定为3段。

2.3.2 *进料位置的影响* 在T1理论塔板数为50，反应段塔板数为3时，考察进料位置对塔顶组成以及DBA的转化率及能耗的影响（图5）。随着进料位置由第2板下移至第6板，DBA转化率从99.998%骤降至97.455%，能耗先由5133 kJ/kg DBE降至4242 kJ/kg DBE后微幅回升至4497 kJ/kg DBE，而塔顶DBE质量分数持续降低，甲醇质量分数同步上升，水质量分数较为恒定，表明过低的进料位置已使反应段温度梯度失衡，酯化平衡逆向移动。这与郑明石等[25]的研究一致，过低的进料位置破坏塔内温度梯度，使分离/反应推动力下降，能耗反而回升。当进料口过于靠近塔釜时，高沸DBA在提馏段停留时间缩短，反应区平均温度下降，导致转化率显著损失。综合能耗最低（4242 kJ/kg DBE）与转化率仍维持>99.9%的双重指标，优选进料位置应确定为第3块理论板。

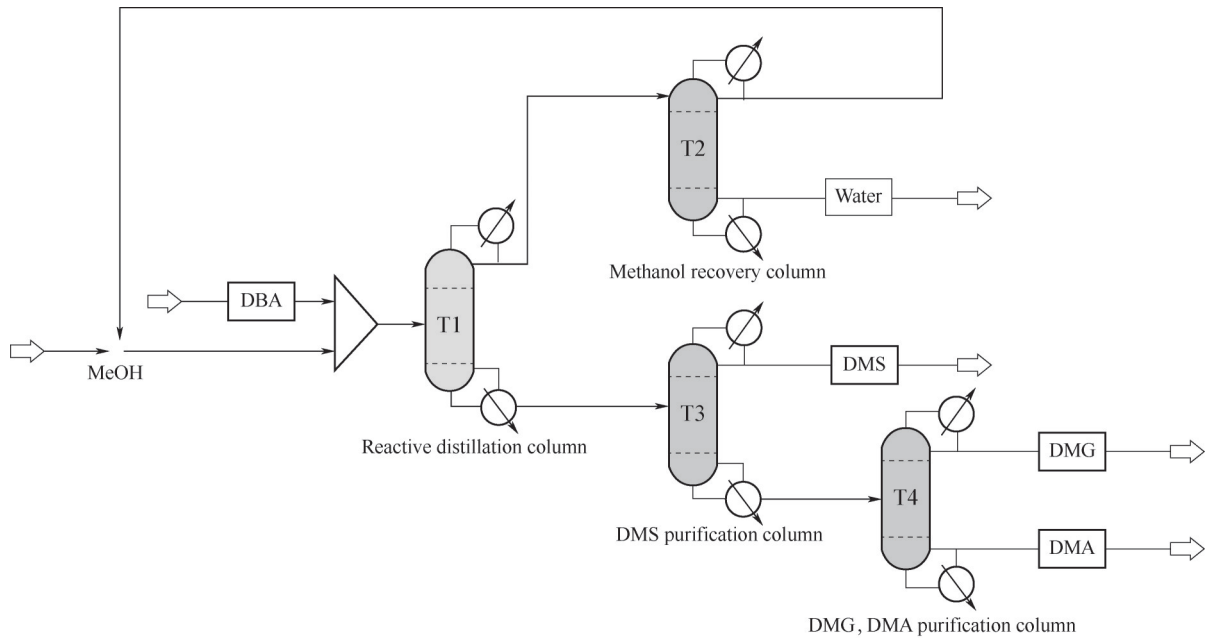

图3 DBE合成工艺的流程示意图

Fig.3 Schematic diagram of the synthesis process of DBE

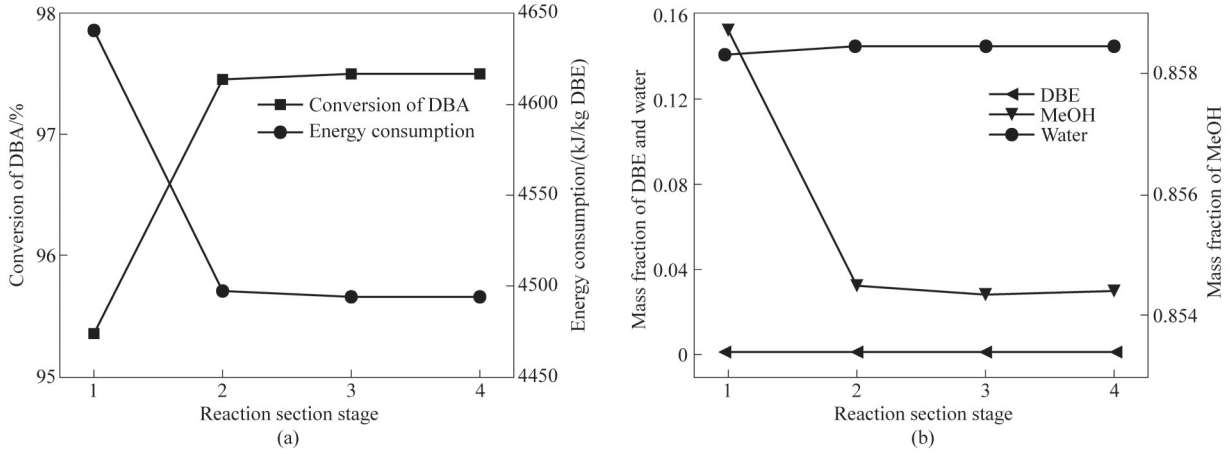

图4 不同反应段下T1塔的DBA转化率和能耗以及DBE、甲醇和水的质量分数

Fig.4 The conversion rate of DBA and energy consumption of T1 tower at different reaction stages, as well as the mass fractions of DBE, methanol and water

2.3.3 *理论塔板数的影响* 反应精馏塔理论塔板数是影响反应转化率的重要参数，合理的理论塔板数不仅能提高反应转化率，还能降低能耗及设备投资成本[26]。拟定精馏塔第3块板进料，塔顶回流比为1，考察理论板数对DBA转化率、塔顶组成以及精馏塔能耗的影响。如图6所示，随着理论塔板数的增加，塔顶DBA和甲醇含量在逐渐降低，DBE含量在逐渐增加，这是因为增加理论塔板数可以增强精馏塔的传质分离效果，使塔顶的DBE含量逐渐降低。理论板数为5和10时，DBA转化率分别为99.941%和99.9997%，DBE的质量分数分别为0.217%和0.138%，甲醇的质量分数分别为84.686%和84.735%，水的质量分数分别为15.097%和15.127%，T1塔能耗分别约为4246和4242 kJ/kg DBE。T1理论塔板数大于10时，DBA转化率和各组分质量分数没有进一步增加，这可能是由于精馏塔内总持液量已经达到限定值，造成塔顶馏出物中DBE和水含量不再增加。当理论塔板数小于10时，T1塔能耗随理论塔板数的增加逐渐降低，当理论塔板数大于10时，能耗基本保持不变。综合考虑产品纯度以及能耗的因素，T1理论塔板数优选为10。

2.3.4 *回流比的影响* 如图7所示，当理论塔板数为10、第3块板进料时，随着回流比从0.5增加至2.0，DBA质量分数仅由99.998%微降至99.993%，

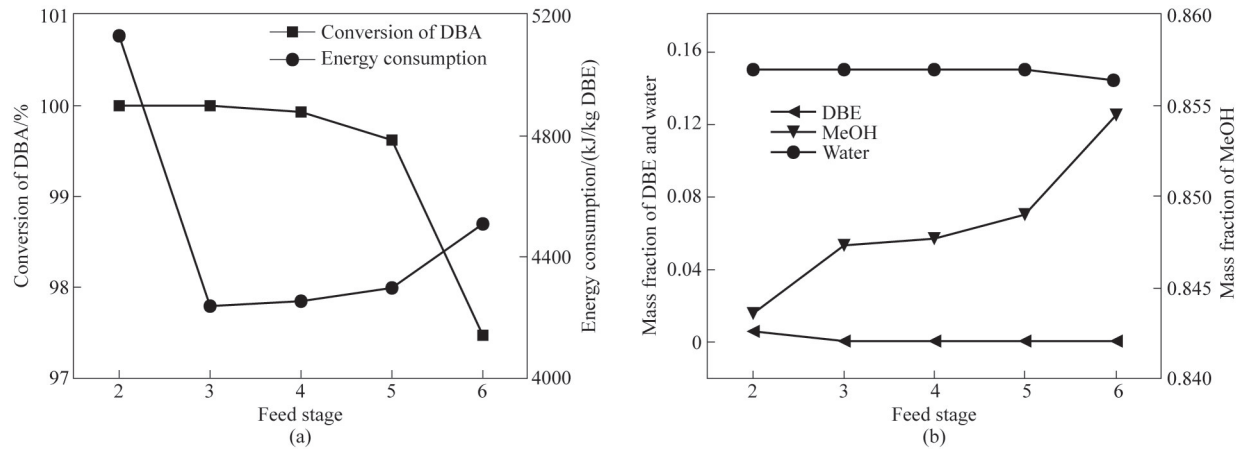

图5 不同进料位置下T1塔的DBA转化率和能耗以及DBE、甲醇和水的质量分数

Fig.5 The conversion rate and energy consumption of DBA in T1 tower at different feed positions, as well as the mass fractions of DBE, methanol and water

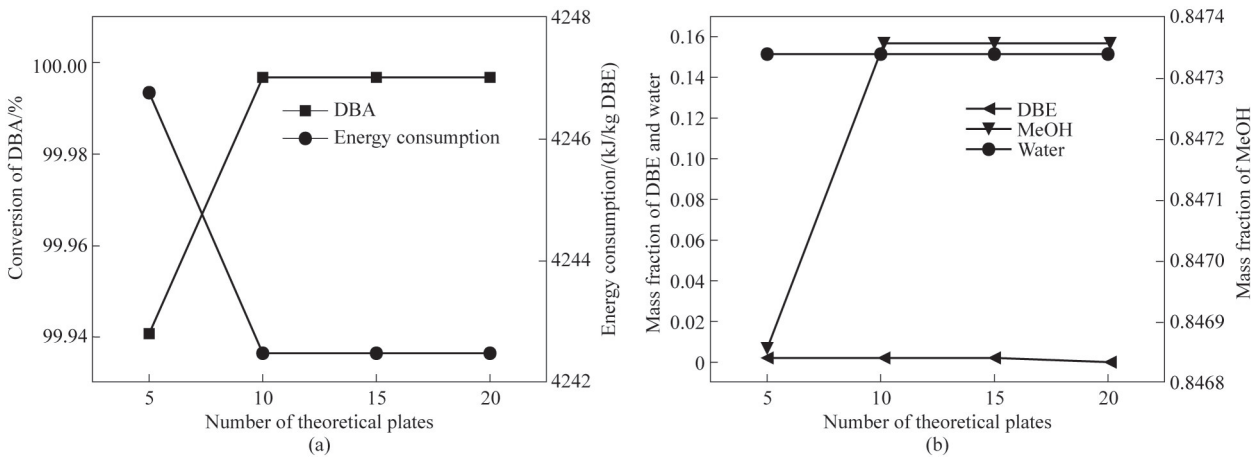

图6 不同理论板数下的DBA转化率和能耗以及DBE、甲醇和水的质量分数

Fig.6 The conversion rate and energy consumption of DBA under different theoretical plate numbers, as well as the mass fractions of DBE, methanol and water

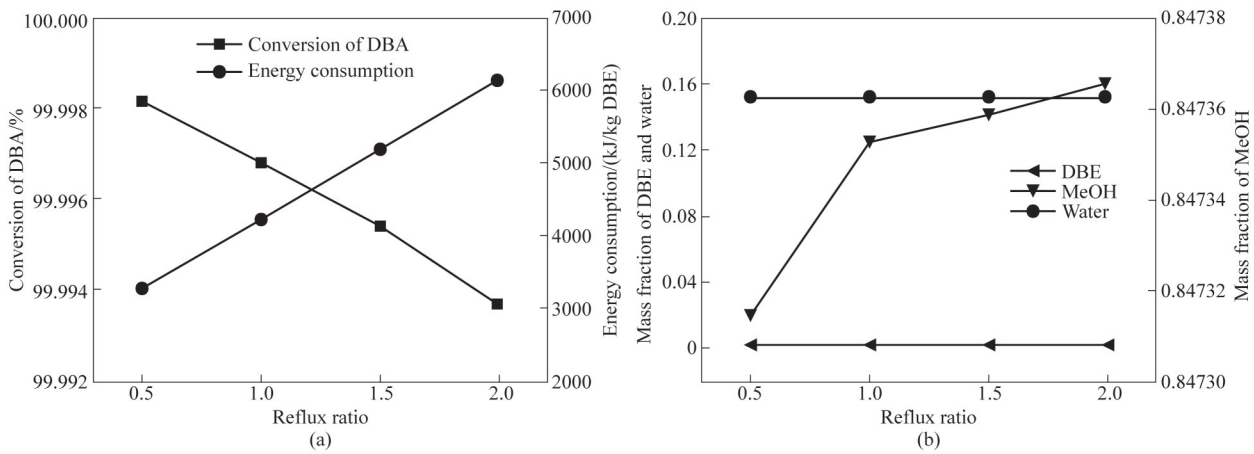

图7 不同回流比下的DBA转化率和能耗以及DBE、甲醇和水的质量分数

Fig.7 The conversion rates and energy consumption of DBA under different reflux ratios, as well as the mass fractions of DBE, methanol and water

DBE质量分数则由0.142%降至0.138%，甲醇、水的质量分数变化幅度亦不足0.01%。当回流比>1.0后，分离增益曲线趋于平坦，而能耗呈线性攀升。这与Rapah[27]的研究发现一致。从热力学角度分

析，DBA与DBE相对挥发度α<1.15，属难分离体系，增大回流比对重组分纯度提升极其有限。此外，回流比升高使塔顶水浓度下降0.001%，对酯化平衡的拉动不足以抵消能耗86%的增幅，能耗翻倍。最优回流比可锁定为0.5，实现DBE高产率与低能耗。

在该优化条件下，DBA转化率提升至99.99%以上，能耗降至4242 kJ/kg DBE，降幅约8.6%，塔顶DBE损失显著降低，反应–精馏耦合效果显著增强。

2.4 甲醇回收塔T2的模拟以及优化

以甲醇回收塔T2的初始操作参数为基准开展单参数优化，优化前初值为：理论塔板数15块，第8块理论板进料，回流比0.95，常压操作，全凝器+釜式再沸器模式。以下分别考察理论塔板数、进料位置、回流比单因素变化对T2塔甲醇纯度、能耗的影响。

如图8所示，随理论塔板数由15增至21，塔顶甲醇纯度由96.06%升至99.89%，能耗由2432 kJ/kg DBE降至2254 kJ/kg DBE；继续加板至24，纯度仅微增0.01%，能耗几乎不变，说明21板已覆盖甲醇–水关键传质段，继续加板对分离的贡献减弱。固定21板，进料位置由第8板上移至第16板，甲醇纯度由99.48%升至99.90%，能耗由2271 kJ/kg DBE降至最低2254 kJ/kg DBE；再继续下移，纯度反而回落至98.90%，能耗回升至2296 kJ/kg DBE。在21层板、第16板进料条件下，回流比由0.95提高至1.10，甲醇纯度由99.85%升至99.92%，但能耗由2165 kJ/kg DBE线性增至2328 kJ/kg DBE，增幅7.5%，而纯度提升仅0.07%，表明回流比>1.0后分离收益曲线趋于平坦，能耗也线性攀升。采用常规精馏即可实现99.9%纯度甲醇回收，无须引入特殊精馏技术。优化后采用理论塔板数21块、进料位置第16板、回流比1.0，甲醇纯度提高至99.90%，能耗降至2219 kJ/kg DBE，降幅约8.8%。优化后甲醇纯度满足回用要求，显著提升了溶剂回收效率。

2.5 DMS精制塔T3的模拟以及优化

以DMS精制塔T3的初始操作参数为基准开展单参数优化，优化前初值为：理论塔板数50块，第8块理论板进料，回流比8.6，减压操作，全凝器+釜式再沸器模式。以下分别考察理论塔板数、进料位置、回流比单因素变化对T3塔DMS纯度、能耗的影响。

如图9所示，当理论板数由50增至70，DMS质

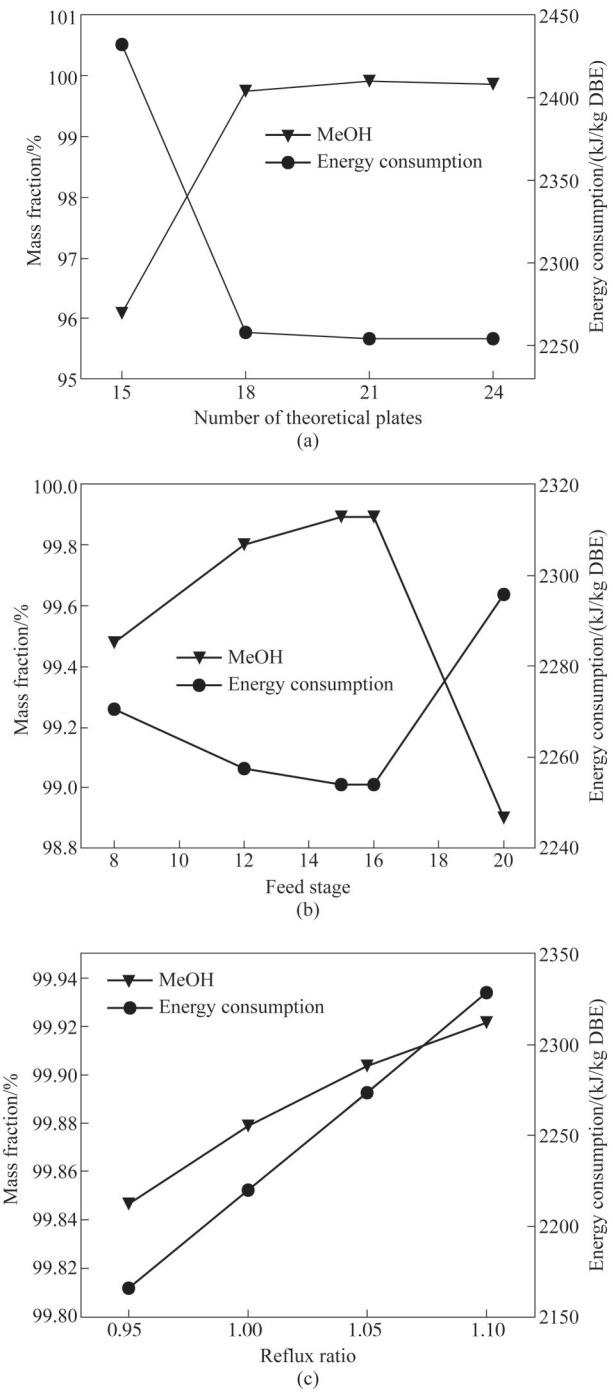

图8 不同理论塔板数、进料位置和回流比下T2塔甲醇的纯度和能耗

Fig.8 The purity and energy consumption of methanol in T2 tower under different feed positions, theoretical plate numbers, and reflux ratios

量分数从99.69%升至99.92%，能耗由2598 kJ/kg DBE仅微增0.02%。在达到60板后，分离效力已逼近热力学极限，继续加板对纯度提升不足0.02%。固定60层板，进料位置由第8板下移至第20板，DMS纯度由92.80%升至99.90%，能耗先微

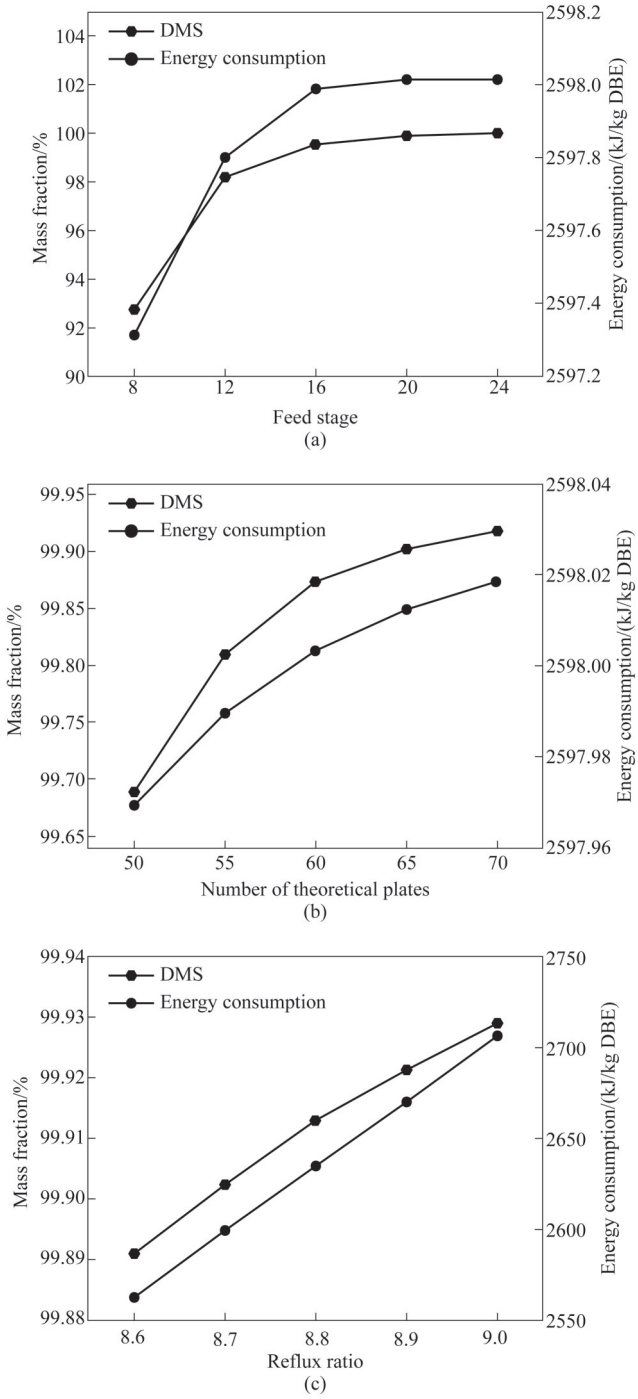

图9 不同进料位置、理论塔板数和回流比下，T3塔中DMS的质量分数和能耗

Fig.9 The mass fraction and energy consumption of DMS in T3 tower under different feed positions, theoretical plate numbers and reflux ratios

升后持平；第20板处纯度达99.90%且往后不再有明显变化。进一步在60层板、第20板进料条件下考察回流比：由8.6升至9.0，DMS纯度由99.89%增至99.93%，但能耗由2562 kJ/kg DBE陡升至2706 kJ/kg DBE，增幅5.6%，而纯度提升仅0.04%。综合纯度≥99.90%、能耗最低，优选操作参数定为：理论塔板数为60块，进料位置为第20块板，回流比为9。

2.6 DMG、DMA产品精制塔T4的模拟以及优化

以DMG/DMA精制塔T4的初始操作参数为基准开展单参数优化，优化前初值为：理论塔板数30块，第5块理论板进料，回流比2.5，减压操作，全凝器+釜式再沸器模式。以下分别考察理论塔板数、进料位置、回流比单因素变化对T4塔DMG、DMA纯度、能耗的影响。

如图10所示，随着理论塔板数从30块增加至50块，DMG与DMA的产品纯度均显著提升，分别从94.88%与92.76%升至99.9%以上；同时，分离能耗从2672 kJ/kg DBE逐步下降至2653 kJ/kg DBE后趋于稳定。进料位置由第5板逐渐移至第20板，DMG与DMA的质量分数分别由98.05%与97.28%升至99.9%，进料位置≥10板后增幅趋于稳定。当进料位置为15板时，进料组成与塔内气相组成最接近，传质不可逆损失最小，优选进料位置应设定为第15块理论板。回流比由2.5提升至4.0，能耗由1833 kJ/kg DBE骤升至2618 kJ/kg DBE，增幅43%，而DMG与DMA质量分数仅由99.82%与99.79%微升至99.93%与99.94%，分离收益趋于极限。优选回流比宜定为4.0，实现高纯双酯收率且能耗最低。

2.7 DBA酯化-分离工艺对比

通过对比近年来类似DBA酯化-分离工艺，从催化剂类型、转化率、产品纯度及能耗等关键指标，全面评估本研究所提出的反应精馏耦合工艺技术优势（表8）。相比之下，本研究采用DA330树脂催化剂构建反应精馏-多塔精制耦合流程，经条件优化后可实现DBA转化率超过99.9%，DMS、DMG和DMA各产品纯度均不低于99.9%，单位产品综合能耗为7375 kJ/kg DBE，显著优于其他文献工艺水平。因此，该工艺在反应效率、产品纯度及能耗控制方面均展现出明显优势，具备良好的工业放大与绿色生产潜力。

3 结 论

本研究围绕DBA与甲醇酯化合成DBE的全过程，系统构建了反应-精馏耦合模型，基于Aspen Plus平台开展了全过程模拟与多参数优化，重点考

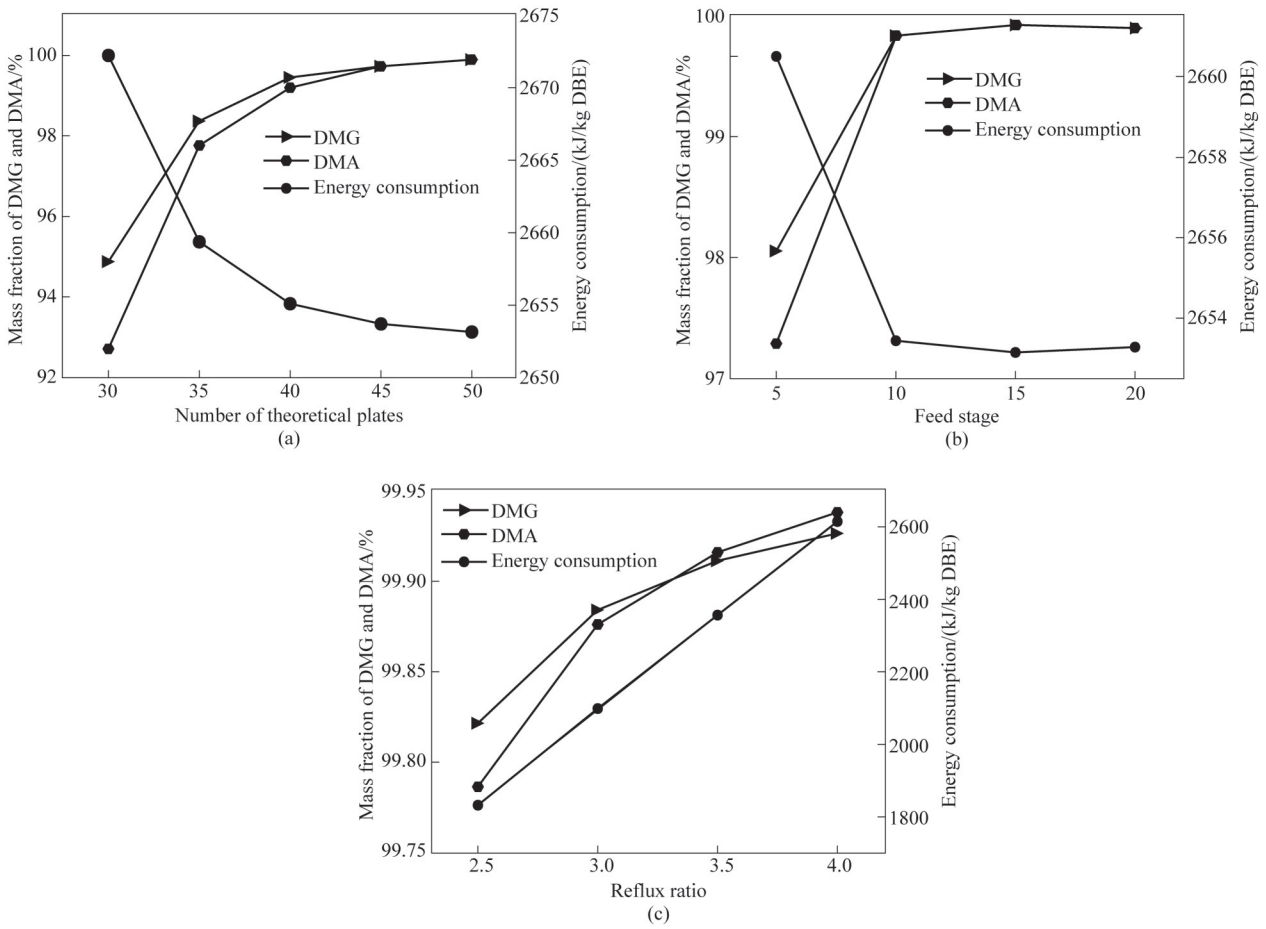

图10 不同理论塔板数、进料位置和回流比下T4塔中DMG和DMA的质量分数和能耗

Fig.10 The mass fractions and energy consumption of DMG and DMA in T4 tower under different theoretical plate numbers, feed positions, and reflux ratios

表8 国内外DBA酯化-分离工艺对比

Table 8 Comparison of DBA esterification-separation process at home and abroad

文献	原料	催化剂/方式	转化率/%	产品纯度/%	关键特征
[28]	工业DBA	Amberlyst-15间歇釜	87	DBE混酯98.5	常压回流,带水剂甲苯
[29]	DBA三酸	HPW/SiO_2固定床	92	混酯99.0	多组分动力学,无能量集成
[30]	纯戊二酸	Amberlyst-35填充床	95	DMG 99.2	单一酸,无共沸脱水
[24]	理论DBA	反应精馏(RD)	97	混酯98.8	预分馏-RD,无热泵
本研究	工业DBA	DA330-RD	99.9	双酯均≥99.9	单位产品能耗7375 kJ/kg DBE

察了反应段、进料位置、理论塔板数及回流比等关键操作参数对转化率、能耗与产品纯度的影响规律。结论如下。

(1)在反应精馏塔T1中,优选反应段为3段,进料位置设于第3块理论板,理论塔板数为10块,回流比为0.5,可在保证DBA转化率>99.9%的前提下,实现最低能耗。

(2)对于甲醇回收塔T2,优化结果为理论板数21块,进料位置第16板,回流比1.0,塔顶可获纯度达99.9%的甲醇产品,表现出良好的分离效率。

(3)在精馏塔T3中,理论塔板数优选为60块,进料位置设于第20板,回流比控制在9.0。

(4)在精馏塔T4中,理论塔板数优选为50块,进料位置设于第15板,回流比控制在4.0。

综上所述,本研究所提出的反应-精馏耦合新工艺,在实现DBA高转化率的同时,显著降低了过程能耗,具备良好的工业化应用前景。该研究为非均相催化酯化与反应精馏集成提供了可行的技术路径,也为DBA的高值化利用与绿色溶剂的高效制备提供了理论依据与数据支撑。

参考文献

[1] Fu L Y, Chen R, Li H X, et al. Enhanced thermal aging resistance of binary mixed natural ester insulating oil by APTES surface-modified SiC nanoparticles[J]. Renewable Energy, 2025, **246**: 122922.

[2] Glasgow B J, Abduragimov A R. Thermotropic phase transitions of binary mixtures of wax and cholesteryl esters relevant to tears[J]. Biochemistry and Biophysics Reports, 2025, **43**: 102126.

[3] Zhi C L, Tang Y, Wan J R, et al. Determination and correlation of ternary isobaric vapour-liquid equilibrium data of (dimethyl succinate + dimethyl glutarate + dimethyl adipate) at 2, 5 and 8 kPa[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2020, **143**: 106047.

[4] Cheremisina O V, Balandinsky D A, Gorbacheva A A, et al. Physicochemical features of action of ethoxylated esters of phosphoric acid with different degree of ethoxylation in conditions of froth flotation of apatite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, **708**: 135974.

[5] Panteli E, Voutsas E. Solubilities of cinnamic acid esters in binary mixtures of ionic liquids and organic solvents[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, **295**(2): 208-214.

[6] Kalyakin S N, Kuz'min V I, Mulagaleeva M A. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-*n*-octylamine[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, **273**: 45-49.

[7] 杨铃, 郑成, 李镇明. 微波协同离子液体催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 化工学报, 2019, **70** (S2): 287-293.
Yang L, Zheng C, Li Z M. Microwave assisted synthesis of tributyl citrate by ionic liquids[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(S2): 287-293.

[8] 文兆伦, 李沛睿, 张忠林, 等. 基于自热再生的隔壁塔深冷空分工艺设计及优化[J]. 化工学报, 2023, **74** (7): 2988-2998.
Wen Z L, Li P R, Zhang Z L, et al. Design and optimization of cryogenic air separation process with dividing wall column based on self-heat regeneration[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(7): 2988-2998.

[9] Adepoju T F, Ibeh M A, Babatunde E O, et al. Datasets on process transesterification of binary blend of oil for fatty acid ethyl ester (FAEE) synthesized *via* the ethanolysis of heterogeneous doped catalyst[J]. Data in Brief, 2020, **31**: 105905.

[10] Chen H L, Zhang L, Huang Y L, et al. Isobaric vapor-liquid equilibrium of three binary systems containing dimethyl succinate, dimethyl glutarate and dimethyl adipate at 2, 5.2 and 8.3 kPa[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, **133**: 100-110.

[11] 冯依玲, 陈太杰, 黄荣谊, 等. 环己醇和甲基环己基碳酸酯二元混合体系中分子间相互作用的理论研究[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2016, **22** (2): 96-99.
Feng Y L, Chen T J, Huang R Y, et al. Studies on the interactions of the mixture of cyclohexanol and cyclohexyl methyl carbonate[J]. Journal of Anqing Teachers College (Natural Science Edition), 2016, **22**(2): 96-99.

[12] 赵秀琴, 黄荣谊. 乙酸乙酯/四氯化碳二元混合体系的体积性质[J]. 化学工程, 2011, **39** (11): 44-48.
Zhao X Q, Huang R Y. Volumetric properties of binary mixture of ethyl acetate and carbon tetrachloride[J]. Chemical Engineering, 2011, **39**(11): 44-48.

[13] 林明穗, 黄雅丽, 崔国星, 等. 直链醇与酯类混合热力学性质及分子的相互作用[J]. 三明学院学报, 2018, **35** (2): 25-29.
Lin M S, Huang Y L, Cui G X, et al. Thermodynamic properties and molecular interactions of mixture for 1-alcohol and esters[J]. Journal of Sanming University, 2018, **35**(2): 25-29.

[14] More S G, Suryavanshi G. Lewis acid triggered *N*-alkylation of sulfoximines through nucleophilic ring-opening of donor-acceptor cyclopropanes: synthesis of γ-sulfoximino malonic diesters[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2022, **20**(12): 2518-2529.

[15] 董宝田, 冯庆霞, 宫斌. 高效液相色谱法测定聚碳酸酯副产物氯化钠中双酚A和苯酚[J]. 化学分析计量, 2021, **30** (7): 56-59.
Dong B T, Feng Q X, Gong B. Determination of bisphenol A and phenol in by-product sodium chloride of synthesis of polycarbonate by high performance liquid chromatography[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, **30**(7): 56-59.

[16] Shi L, Wang S J, Huang K, et al. Intensifying reactive dividing-wall distillation processes *via* vapor recompression heat pump[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, **78**: 8-19.

[17] Zhang Z, Xu Y, Zhao C, et al. Process intensification of dividing wall reactive extractive distillation with heat pump integration for energy saving and decarbonization: a benzene/*n*-propanol/water case study[J]. Separation and Purification Technology, 2025: 134728.

[18] 钱诗卉, 邓一, 姜佳文, 等. 基于异丁烯提纯反应精馏的热泵流程模拟及分析[J]. 石油炼制与化工, 2020, **51**(5): 100-104.
Qian S H, Deng Y, Jiang J W, et al. Simulation and analysis of heat pump process for purification reaction distillation of isobutylene[J]. Petroleum Refining and Chemical Industry, 2020, **51**(5): 100-104.

[19] Zenkevich I, Fakhretdinova L. Chromatographic and chromatospectral characteristic of dicarboxylic acid monoesters[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2016, **71**(12): 1204-1214.

[20] 季姗姗, 邵建群, 石晨, 等. 催化合成乙酸正丁酯实验条件的优化研究[J]. 首都医科大学学报, 2016, **37**(3): 405-407.
Ji S S, Shao J Q, Shi C, et al. Optimization study on experimental conditions for the catalytic synthesis of *n*-butyl acetate[J]. Journal of Capital Medical University, 2016, **37**(3): 405-407.

[21] 田丹, 霍稳周, 李花伊, 等. 丁二酸与甲醇单酯化的研究[J]. 当代化工, 2013, **42** (6): 750-752,809.
Tian D, Huo W Z, Li H Y, et al. Study on monoesterification reaction between butanedioic acid and methanol[J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, **42**(6): 750-752, 809.

[22] 张大省. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成基本原理(Ⅰ): 对苯二甲酸乙二醇酯的合成[J]. 合成纤维工业, 2023, **46**(1): 43-48.
Zhang D S. The basic principle of the synthesis of polyethylene terephthalate(Ⅰ): The synthesis of terephthalic acid ethylene glycol ester[J]. Synthetic Fiber Industry, 2023, **46**(1): 43-48.

[23] 刘国际, 王艳军, 鲁丰乐, 等. 固载磷钨酸催化合成混合二元酸二甲酯的研究[J]. 河南化工, 2005(7): 15-16,33.
Liu G J, Wang Y J, Lu F L, et al. Study on synthesis of mixed dibasic acid dimethyl esters catalyzed by solid supported phosphotungstic acid[J]. Henan Chemical Industry, 2005(7): 15-16,33.

[24] Troyano Ferré C, Cabello R, Risco A, et al. Energy and capital cost reduction in ester transesterification using an optimized

reactive distillation system with prefractionation[J]. ACS Omega, 2025, **10**(44): 53100-53112.

[25] 郑明石, 宋泽, 李群生, 等. 耦合变压精馏分离甲醇-丙酸甲酯共沸体系的工艺模拟和优化[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, **46** (3): 28-34.
Zheng M S, Song Z, Li Q S, et al. Process simulation and optimization of the separation of a methanol-methyl propionate azeotropic system by coupled pressure swing distillation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2019, **46**(3): 28-34.

[26] 叶贞成, 倪泽雨, 程辉. 一种改进的分隔壁精馏塔简捷计算方法[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2021, **47** (1): 26-34.
Ye Z C, Ni Z Y, Cheng H. An improved shortcut design method for dividing wall column[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, **47**(1): 26-34.

[27] Rapah K B A. Separation of water-acetone mixture using suitable entrainer (simulation) [D]. Malaysia: Universiti Teknologi PETRONAS, 2010.

[28] 吴书侠, 朱建华. 树脂催化合成混合二元酸二甲酯[J]. 合成技术及应用, 2004(4): 14-16.
Wu S X, Zhu J H. Synthesis of mixed dibasic acid esters by using resin catalyst[J]. Synthetic Technology and Application, 2004(4): 14-16.

[29] 张丹阳, 贾长英, 张晓娟. 混合二元酸与甲醇酯化反应动力学研究[J]. 杭州化工, 2010, **40**(1): 22-25.
Zhang D Y, Jia C Y, Zhang X J. Kinetics of esterification of mixed dibasic acids with methanol[J]. Hangzhou Chemical Industry, 2010, **40**(1): 22-25.

[30] Tsai Y T, Lin H M, Lee M J. Kinetics of heterogeneous esterification of glutaric acid with methanol over Amberlyst 35[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, **42** (2): 271-277.