

# 利用甲醇与氯气增产碳酸二甲酯的研究

李柏春<sup>1,2</sup>, 曾 川<sup>1,2\*</sup>, 耿钰淞<sup>1,2</sup>, 张文林<sup>1,2</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130)

**摘要:** 目前生产碳酸二甲酯(DMC)的工艺大多采用非光气法清洁路线,而光气法路线因存在对环境不利等因素现已少有人研究。为了解决氯碱厂氯气产能过剩且难以利用的现状,提出了利用氯气与甲醇增产 DMC 新工艺思路。将 DMC 深度氯代生成氯代物,将生成的氯代物与甲醇进行反应精馏,同时考察了氯代液与甲醇反应生成 DMC 的条件。结果表明,氯代液密度为 1.539 8 g/mL 时,反应精馏塔顶采出液中 DMC 质量分数为 83.33%, DMC 单程增产 30.43%。

**关键词:** 碳酸二甲酯; 氯代反应; 反应精馏; 增产

中图分类号: TQ225.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0155-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.035

## Increasing production of dimethyl carbonate by means of methanol and chlorine

LI Bai-chun<sup>1,2</sup>, ZENG Chuan<sup>1,2\*</sup>, GENG Yu-song<sup>1,2</sup>, ZHANG Wen-lin<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** At present, most of dimethyl carbonate (DMC) production plants use clean non-phosgene route. Few people research the phosgene route because it is unfriendly to the environment. In order to solve the chlorine overcapacity problem in chlor-alkali plants, this paper proposes a new process idea to increase production of dimethyl carbonate by means of chlorine gas and methanol. DMC is deeply chlorinated to manufacture chlorinated hydrocarbons that experience reactive distillation with methanol together in experimental device. The conditions for production of DMC by reaction between chlorinated hydrocarbons and methanol are investigated. The experiment shows that the mass content of DMC in the produced fluid on the top of reactive distillation column can reach 83.33% and the one-pass production of DMC can increase 30.43% when the specific gravity of chlorinated hydrocarbons is around 1.539 8 g·mL<sup>-1</sup>.

**Key words:** dimethyl carbonate; chlorination of dimethyl carbonate; reactive distillation; increasing production

碳酸二甲酯(DMC)是重要的有机化工原料<sup>[1]</sup>, 常温下为略带香味的无色透明液体,与常见的有机溶剂互溶,具有较好的燃油掺合性和高含氧量(大约为 53%),是继甲基叔丁基醚之后提高汽油辛烷值的新型添加剂<sup>[2]</sup>。目前 DMC 的生产有光气法合成路线,该方法需要使用剧毒的光气来生成氯甲酸甲酯,许多发达国家已禁止<sup>[3]</sup>;此外还有非光气路线的甲醇羰基化氧化法、酯交换法和尿素醇解法、甲醇-CO<sub>2</sub>法、电化学合成法等多种清洁合成方法<sup>[4]</sup>。目前国内外具有代表性的 DMC 生产技术有:河北工业大学的气相氧化羰基化法<sup>[5]</sup>、意大利 ENI 公司的液相氧化羰基化法、日本宇部兴产公司的低压气相法、美国 Texaco 公司酯交换法<sup>[6]</sup>。

笔者利用反应精馏技术将氯气和 DMC 的不完

全氯代物与甲醇反应合成 DMC<sup>[7-8]</sup>,以达到稳定增产的目的。该方法有助于解决氯碱厂氯气产能过剩的问题,为合成 DMC 提供了一条新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

#### 1.1.1 DMC 氯代反应的反应机理

氯气与 DMC 发生自由基连锁反应,氯分子在紫外灯光照下吸收能量产生氯自由基,活泼的氯自由基取代 DMC 分子上的氢原子生成氯代物。该自由基链式反应经过引发、增长和终止 3 个阶段,DMC 的反应历程如图 1 所示。DMC 分子结构中对称的 2 个甲基中不同氢原子被取代,最终生成的氯代液由多种氯代物组成<sup>[9]</sup>。

收稿日期:2017-10-15;修回日期:2018-03-19

作者简介:李柏春(1963-),男,硕士,教授,研究方向为化工分离及反应精馏过程,ctslbc@163.com;曾川(1991-),男,在读研究生,研究方向为化工分离及反应精馏过程,通讯联系人,ctstzengchuan@163.com。

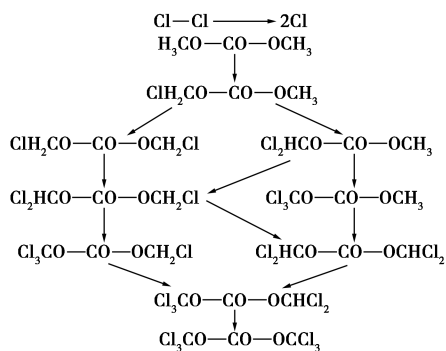


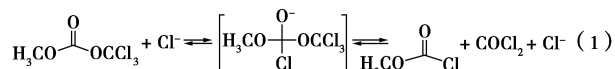
图 1 DMC 的自由基氯代过程

### 1.1.2 氯代物与甲醇的反应机理

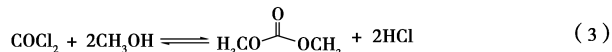
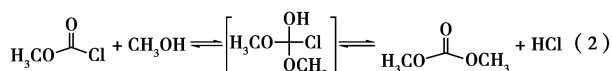
甲醇是一种弱亲核试剂,氯代物由 DMC 氯化得到,可提供羰基基团。文献[10]中报道,氯代产物分解为光气或双光气等,再与甲醇发生亲核反应。具体反应机理尚未明确指出。Lucia Pasquato 等<sup>[11]</sup>研究了固体光气在强亲核试剂氯离子作用下反应生成双光气和光气,双光气又在氧离子作用下分解生成光气。

以氯代物 1,1,1-三氯甲基碳酸甲酯为例,推测发生的反应机理如下:

1,1,1-三氯甲基碳酸甲酯与强亲核试剂氯离子作用生成了光气和氯甲酸甲酯:



氯甲酸甲酯、光气分别与弱亲核试剂甲醇反应进而得到 2 分子的 DMC:



## 1.2 实验原料

碳酸二甲酯,分析纯,天津科密欧试剂厂生产;氯气,纯度≥98%,天津氯碱厂生产;甲醇,分析纯,天津科密欧试剂厂生产;浓硫酸,分析纯,天津化学试剂厂生产;氢氧化钠,分析纯,天津化学试剂厂生产。

## 1.3 实验仪器

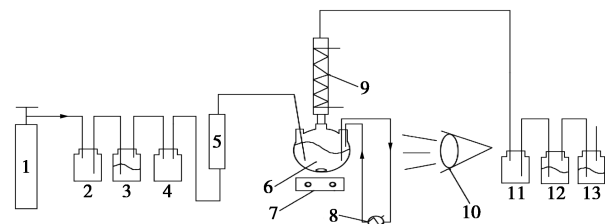
分析天平,天津天马衡基仪器有限公司生产;TN2340 型紫外辐照仪,台湾泰纳仪器厂生产;300 W 高压汞灯,上海灯具厂生产;玻璃填料塔,内径 40 mm,长度 1 500 mm,内有玻璃弹簧填料;玻璃三口烧瓶;79 型集热式加热套,北京中兴伟业实验仪器厂生产;DC-2008 低温恒温槽,北京中兴伟业实验仪器厂生产;SP-3420 型气相色谱仪,北京分析仪器厂生产;FID 检测器,2000 型色谱工作站,KB-5

毛细管(30 m×0.53 mm×3.00 μm),色谱条件:载气为氮气,柱温 150℃,气化室温度为 220℃,检测室温度为 240℃;NICOLET NEXUS-470 型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力仪器公司生产,DTGS 检测器,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,波长 4 000~600 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32;HP6890-MS 型气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技有限公司生产,非极性 OV-101 毛细管柱长 30 m,气化室温度为 200℃,氢火焰离子监测仪温度为 230℃,载气为高纯氮,流速为 30 mL/min,柱基温度为 60℃,程序升温 10℃/min 升至 150℃,保持 8~9 min。

## 1.4 实验装置及实验方法

### 1.4.1 氯代液的合成

氯代反应试验装置如图 2 所示。将装有 200 g DMC 的烧瓶置于恒温水浴锅内,向烧瓶中通入氯气,待氯气充满气路后,用高压汞灯照射烧瓶,调节光强,同时将烧瓶升温至定值,反应开始进行。当反应液成茶色并且不退去时,停止反应。冷却至室温(20℃)并将反应液称重,用差量法计算反应体系增重,并取样进行气相色谱分析。

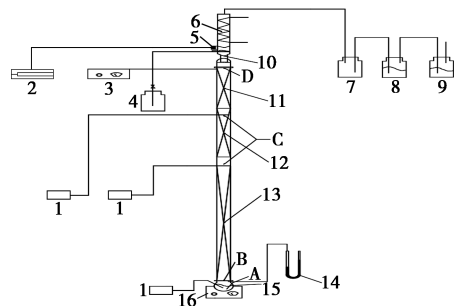


1—氯气钢瓶;2—缓冲瓶;3—浓硫酸;4—缓冲瓶;5—转子流量计;6—三口烧瓶;7—磁力搅拌器;8—热交换器;9—冷凝器;10—高压汞灯;11—缓冲瓶;12—蒸馏水;13—饱和氢氧化钠溶液

图 2 氯代过程实验装置流程图

### 1.4.2 反应精馏实验

反应精馏合成塔如图 3 所示。在塔釜烧瓶中按



1—蠕动泵;2—回流比控制器;3—全塔伴热调压器;4—产品收集器;5—电磁铁;6—塔顶冷凝器;7—缓冲罐;8—蒸馏水;9—饱和氢氧化钠;10—液体分布器;11,12—精馏段;13—反应段;14—压差计;15—塔釜;16—加热煲;A、B、C、D 4 个测温点

图 3 反应精馏实验装置

不同的摩尔比加入甲醇和合成的氯代液,将塔釜升温至塔内形成二元共沸物,在塔顶温度稳定时计时,全回流 0.5 h 后调节回流比,以一定的摩尔比分别在塔上部加入氯代液,在塔釜加入甲醇,使二者逆向接触反应。持续加料 1 h,塔顶连续取样分析。

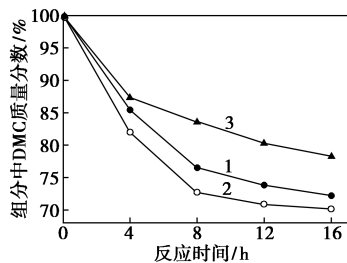
## 2 结果与讨论

### 2.1 氯代过程操作条件的选择

反应精馏的原料准备过程中,DMC 的氯代方法主要参考固体光气的制备方法,固体光气的制备方法主要有 DMC 本体法<sup>[12]</sup>和四氯化碳溶剂法<sup>[13]</sup>。对于四氯化碳溶剂法,由于是以四氯化碳为溶剂,违背绿色化学中对环境保护的原则,在国内外使用受到很大的限制<sup>[14]</sup>。因此,实验采用 DMC 本体光氯化法,以紫外光为引发剂,该方法反应时间较长,体系中不引入新的杂质,有利于流程的连续化操作。

#### 2.1.1 温度对氯代深度的影响

在紫外灯辐照强度为  $1\ 325\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,通氯流量为  $135\ \text{mL}/\text{min}$  的条件下,反应体系温度分别在  $30\sim 35$ 、 $40\sim 45$ 、 $50\sim 55^\circ\text{C}$  时,反应器中 DMC 的质量分数的变化情况如图 4 所示。



1— $30\sim 35^\circ\text{C}$ ; 2— $40\sim 45^\circ\text{C}$ ; 3— $50\sim 55^\circ\text{C}$

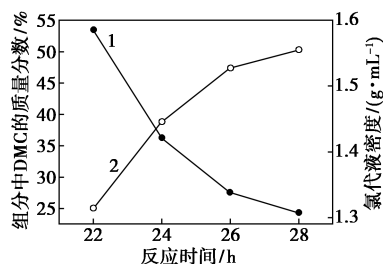
图 4 反应初期温度对于 DMC 转化率的影响

由图 4 可以看出,当反应温度在  $40\sim 45^\circ\text{C}$  之间变化时,DMC 的平均转化率最高;在  $50\sim 55^\circ\text{C}$  变化时,反应相同的时间 DMC 的平均转化率最低;在  $30\sim 35^\circ\text{C}$  变化时,16 h 时转化率趋近于稳定,但其 DMC 的转化率小于温度在  $40\sim 45^\circ\text{C}$  时 DMC 的转化率。所以在温度为  $40\sim 45^\circ\text{C}$  变化时,氯代反应效果较好。

氯代反应初期,由于形成的  $\text{Cl}-\text{C}$  键所放出的能量大于断裂  $\text{Cl}-\text{Cl}$  键所吸收的能量,体系内的温度上升,因此,反应温度不宜过高。但是随着氯代过程的加深,DMC 分子取代上去的氯原子空间位阻变大,使反应变得缓慢,需要提高反应体系温度促进反应进行<sup>[15]</sup>。

氯代液所含有有机氯化物受热不稳定<sup>[7]</sup>,经过考

察,反应进行 16 h 后升温到  $80\sim 85^\circ\text{C}$  为适宜温度区间。反应后期,氯代液密度与 DMC 质量分数的对应关系如图 5 所示。由图 5 可以看出,反应在 28 h 时,氯代液密度和 DMC 质量分数变化缓慢,可停止反应。



1—组分中 DMC 的质量分数; 2—氯代液密度

图 5 反应后期氯代液密度与 DMC 质量分数的对应关系

从反应机理推测,当氯代物中主要以三氯取代物和六氯取代物为主时最容易与甲醇发生亲核反应,而六氯取代物生成难度大,所以要尽量提高三氯取代物的含量<sup>[14]</sup>。由红外光谱及气相色谱分析可知,28 h 时氯代液密度约为  $1.555\ 0\ \text{g}/\text{mL}$ ,其中三氯取代物质量分数很难再提高。为了提高氯代液中三氯取代物的质量分数并减少能耗,反应时间控制在 27 h 左右。

#### 2.1.2 光照强度对氯代反应速率的影响

氯分子从紫外照射中吸收  $238\ \text{nm}$  波长处的能量受激发后变成氯自由基,所以溶有氯气的 DMC 溶液经紫外光照射会由浅绿色变为无色,以此来判断反应结束。高压汞灯作为模拟光源引发氯代反应。当氯气以一定流量稳定通入,温度维持在  $40\sim 45^\circ\text{C}$  时,通过调节高压汞灯光照强度,记录开灯后反应器内颜色变化所需时间,如表 1 所示。

表 1 不同光照强度下氯代液的引发时间

实验序号	因素	
	光照强度/ $(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	变色时间/s
1	750	—
2	925	180
3	1125	10
4	1325	5
5	1900	4

由表 1 可以看出,引发时间随着光照强度的加强而变短,但是当光照强度过强时,效果增加不明显,同时高压汞灯放热造成反应器内温度浮动加剧,抑制反应进行。最终确定光强  $1\ 325\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$  为该

实验的引发条件。

### 2.1.3 通氯速率对氯代反应速率的影响

实际操作发现,当氯气通入速率过快时,在紫外线照射下氯自由基发生链式反应放出大量的热,存在爆炸危险;当通氯速率过慢时,反应又过于缓慢,反应耗时过长。最终确定反应在光照强度为  $1\ 325\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,反应温度维持  $40\sim 45^\circ\text{C}$  的条件下,氯气的流量为  $135\ \text{mL}/\text{min}$ 。

综合以上反应条件,经过 27 h 反应得到反应精馏实验所需氯代液,200 g DMC 增重 88.09 g,密度为  $1.539\ 8\ \text{g}/\text{mL}$ 。

## 2.2 反应精馏实验

固体光气与甲醇反应生成的 DMC 的产率随时间的变化复杂<sup>[13]</sup>,推测产物 DMC 的积累不利于氯代液与甲醇的亲核反应,应及时将生成的 DMC 分离出去。使氯代液与甲醇的亲核反应在反应精馏塔中进行,可将生成的 DMC 分离出反应体系,有利于提高 DMC 的产量。

### 2.2.1 塔顶的进料位置的影响

全塔氯代液有 2 个进料口, *a* 位于距离塔顶 250 mm 处, *b* 位于距离塔顶 500 mm 处,不同的进料位置对产物的影响如表 2 所示。塔釜甲醇加料位置不变。

表 2 不同加料口塔顶采出液中各物质组成

加料口位置	组分中 DMC 质量分数/%	组分中甲醇质量分数/%	其他杂质质量分数/%
<i>a</i>	83.4227	13.1355	3.4418
<i>b</i>	81.3255	17.5572	1.1173

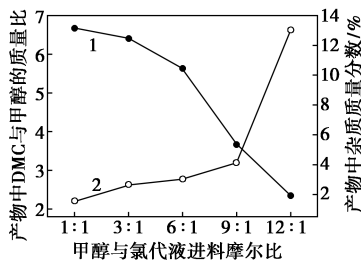
由表 2 以看出,当氯代液进料位置相对于塔釜距离大时,反应段反应区域变大,反应物接触时间长,转化率高,塔顶甲醇质量分数减少,DMC 质量分数增加。所以甲醇从塔釜进料,氯代液从加料口 *a* 加入的效果好。

### 2.2.2 进料摩尔比的影响

塔釜、塔顶分别按甲醇与氯代液不同摩尔比连续加料,塔顶加料口为 *a*,全塔回流操作,塔内稳定后,塔顶温度为  $57^\circ\text{C}$ ,塔底温度为  $72^\circ\text{C}$ ,采样分析塔顶采出液中组成变化情况,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,当甲醇与氯代液摩尔比在 1:1 左右时,塔顶采出液中 DMC 质量分数最高,但塔釜内的氯代物得不到充分反应,造成原材料浪费;当甲醇与氯代液摩尔比超过 6:1 时,采出液 DMC 质量分数明显下降,甲醇、杂质质量分数上升,故甲醇与

氯代液摩尔比为 3:1 左右为佳。

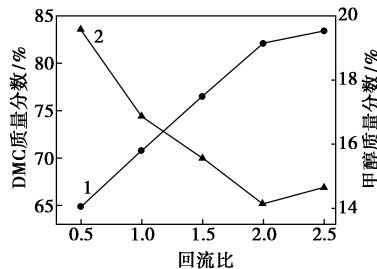


1—产物中 DMC 与甲醇的质量比;2—产物中杂质质量分数

图 6 甲醇与氯代液进料摩尔比对塔顶采出组成的影响

### 2.2.3 回流比对过程的影响

在甲醇进料量为  $3\ \text{mL}/\text{min}$ ,氯代物的进料量为  $2\ \text{mL}/\text{min}$ ,保持甲醇与氯代物的摩尔比为 3:1,回流比对塔顶组分的影响如图 7 所示。



1—DMC 质量分数;2—甲醇质量分数

图 7 回流比对塔顶组分的影响

由图 7 可以看出,回流比越大,产品纯度越高,当回流比为 2.5 时,塔顶 DMC 收率增加的不多且甲醇质量分数上升,为了减少能耗,选取回流比为 2。

### 2.2.4 塔顶采出液表征分析

(1)通过 GC-MS 分析反应精馏后采出液发现,出现 DMC 对应质谱峰,确定塔顶重新生成 DMC,且 DMC 的质量分数达到 83.337%。

(2)通过 GC 分析产物中对应 DMC 的出峰保留时间发现,与 DMC 的标准样品的出峰保留时间吻合。

## 3 结论

(1)对于 DMC 的氯代过程,反应条件为光照强度为  $1\ 325\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ,反应初期温度维持在  $40\sim 45^\circ\text{C}$ ,16 h 后温度维持在  $80\sim 85^\circ\text{C}$ ,氯气流量为  $135\ \text{mL}/\text{min}$ ,反应进行 27 h 停止氯代实验。此时氯代液中三氯取代物质量分数较高,易达到增产效果。

(2)采用反应精馏的方法分离出产物 DMC,

(下转第 160 页)

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛的合成

按一定的比例将拟薄水铝石、正磷酸、硅溶胶、环己胺(CHA)、HF、KCl 依次加入去离子水中,剧烈搅拌 3 h 直至混合均匀,将上述液体转移至晶化釜中,固定晶化温度为 200℃,得到的晶化液经抽滤、洗涤、110℃干燥过夜后,得到 SAPO-17 分子筛原粉。初始原料摩尔比为  $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5 : 1.1\text{CHA} : 50\text{H}_2\text{O} : 0.1\text{SiO}_2 : X\text{HF} : Y\text{KCl}$ ,固定铝源物质的量为 0.015 mol,晶化时间为  $T\text{h}$ ,合成的样品记为  $S(X-Y-T)$ 。

### 1.2 样品的表征

X 射线衍射(XRD)分析采用德国 BRUKER-AXS 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,操作条件:石墨单色器,  $\text{Cu K}\alpha$  射线,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ ,扫描范围为  $5\sim 40^\circ$ ;扫描电镜(SEM)为德国 Carl Zeiss 公司的 EVO/MA15;红外光谱(FT-IR)分析采用北京瑞利分析仪器公司 WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片法);利用  $\text{NH}_3$ -TPD 装置测试 SAPO-17 分子筛的酸强度,色谱工作站为 HW-2000,高纯氮气为载气,流速为 30 mL/min。

采用甲醇制烯烃(MTO)反应评价催化剂的催

化性能。反应器为微型固定床式反应器,内装 1 g 40~60 目分子筛,反应温度为 450℃,常压,反应原料为质量分数 100%的甲醇,空速为  $1\text{h}^{-1}$ ,氮气流速为 30 mL/min。利用 GC900A 气相色谱仪测定反应产物组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SAPO-17 分子筛的合成

#### 2.1.1 不同 HF 添加量的影响

不同氢氟酸物质的量所合成 SAPO-17 分子筛的 XRD 图如图 1 所示。不加 HF 时,晶化时间从 24 h 延长至 144 h,只出现 SAPO-17 的部分特征峰,故不添加 HF,短时间内无法成功合成 SAPO-17 分子筛。当  $X = 0.7 \sim 1.0$  时,样品在  $2\theta = 7.68, 9.82, 19.62, 20.49, 21.39^\circ$  都具有 SAPO-17 分子筛的特征衍射峰,表明成功合成出纯净的 SAPO-17 分子筛<sup>[10]</sup>。说明 HF 在 SAPO-17 晶体生长过程中起着至关重要的作用,能够促进 SAPO-17 晶体的生长。研究表明,加入 HF 后,溶液中的水解过程  $\text{CHAH}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CHA} + \text{H}_2\text{O}$  趋于更加稳定的  $\text{CHAH}^+ + \text{F}^- \longrightarrow \text{CHA} + \text{HF}$ ,此过程弥补了模板剂离子的电荷补偿<sup>[15]</sup>,减少分子筛晶体的缺陷,有利于形成高质量的分子筛。HF 不仅能与磷酸和拟薄水铝石发生作用,促进铝源的溶解,还可与硅溶胶形成  $\text{SiF}_6^{2-}$  螯合

(上接第 158 页)

促进反应向正向进行,可以简化设备减少能耗。最终全塔共得到 DMC 260.8 g,塔单程反应中增产 DMC 质量分数为 30.43%。

(3)通过反应精馏实验可知,利用甲醇和氯气可以达到增产 DMC 目的,有望解决氯碱厂氯气产能过剩的问题。

### 参考文献

- [1] 李薇,卜晓光,吴凯涛.碳酸二甲酯(DMC)及其下游产品的生产应用分析[J].中国建材科技,2016,2:175-177.
- [2] 姜瑞霞.甲醇气相氧化羰基化催化合成碳酸二甲酯的研究[D].天津:河北工业大学,2000.
- [3] 樊亚鹏,刘波.碳酸二甲酯合成研究新进展[J].化学与黏合,2008,30(2):42-47.
- [4] 王延吉,赵新强.有机碳酸酯及异氰酸酯的洁净催化合成研究进展[J].河北工业大学学报,2004,33(2):148-153.
- [5] 许劲松,刘晓勤,姚虎卿.合成碳酸二甲酯的现状与展望[J].南京工业大学学报(自然科学版),2004(02):106-110.
- [6] 刘玲娜,张强,李晓辉.碳酸二甲酯生产技术进展[J].化工中间

体,2012,07:14-18.

- [7] 张跃.有机氯化物的反应精馏合成研究[D].南京:南京工业大学,2002:34-46.
- [8] 姚日生,尤亚华,邓胜松,等.有机氯化反应分离耦合技术及其应用[J].化工进展,2003,6(2):634-637.
- [9] 刘天才.二(三氯甲基)碳酸酯合成及应用[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2002:19.
- [10] 王永苗.绿色化工产品固体光气的合成及应用[D].太原:太原理工大学,2007,6(12):53-58;45.
- [11] Lucia Pasquato, Giorgio Modena. Conversion of bis(trichloromethyl) carbonate to phosgene and reactivity of triphosgene, diphosgene, and phosgene with methanol[J].J Org Chem, 2000,65(24):8224-8228.
- [12] 姚日升,柴多里,韩笑钊.碳酸二甲酯本体化反应合成固体光气[J].湖南化工,1999,29(5):20-21.
- [13] 刘天麟,蒋益民,王中文.制备三聚光气的一种简便方法[J].化学试剂,1994,16(6):381-381.
- [14] 赵美法.固体光气的生产、应用及发展前景[J].中国氯碱,2004,(2):14-17.
- [15] 赵世彩.固体光气的制备与应用[N].中国化工,1998-8:36-37. ■