

反应精馏合成碳酸二甲酯过程优化及热集成研究

张建海, 秦 俏, 任 琪, 仇汝臣*
(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:利用 Aspen Plus 流程模拟软件, 采用 UNIQUAC-RK 热力学模型和文献中的酯交换动力学模型, 对碳酸丙烯酯和甲醇酯交换工艺进行模拟计算并对关键参数进行优化, 最终原料碳酸丙烯酯的转化率达到 98.56%, 产品碳酸二甲酯和丙二醇的质量分数分别为 99.7% 和 99%。为了降低工艺过程的能耗, 对流程进行了热集成, 集成后的工艺与原工艺相比, 能耗降低 43.57%。

关键词:反应精馏; 酯交换; 碳酸二甲酯; 热集成; 模拟优化

中图分类号: TQ223

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0226-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.048

Study on process optimization and thermal integration of dimethyl carbonate synthesis via reactive distillation

ZHANG Jian-hai, QIN Qiao, REN Qi, QIU Ru-chen*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The transesterification process is a widely used industrial production process for production of dimethyl carbonate (DMC) from propylene carbonate and methanol, which produces propylene glycol in parallel. The process is simulated and key parameters are optimized by means of Aspen Plus process simulation software, UNIQUAC-RK thermodynamic model and transesterification kinetic model in literature. Final conversion of propylene carbonate reaches 98.56% after optimization, the mass fractions of DMC and propylene glycol are 99.7% and 99%, respectively. In order to reduce the energy consumption of the process, the heat of the process is integrated, which results in a 43.57% reduction of energy consumption compared to the original process.

Key words: reactive distillation; transesterification; dimethyl carbonate; thermal integration; simulation optimization

碳酸二甲酯(DMC)是一种可生物降解的无毒绿色化学品^[1], 有着非常广泛的应用前景。由于 DMC 具有可生物降解的特性, 因此可以作为汽油添加剂来提高辛烷值, 从而替代对环境有害的甲基叔丁基醚(MTBE), 不会对地下水造成污染^[2]。另外, DMC 可以取代有毒的光气来作为甲基化试剂, 还可以作为锂离子电池电解质生产过程中的溶剂, 同时也可以作为聚碳酸酯生产的原料^[3]。目前, 较为环保的 DMC 合成工艺主要有甲醇与二氧化碳直接合成法、甲醇氧化羰基化法、尿素醇解法以及酯交换法^[4]。其中直接合成法由于热力学的限制, 需要研制高活性的催化剂, 工业化受到很大限制。甲醇氧化羰基化法与尿素醇解法只有在较为苛刻的条件下才能进行^[5], 而酯交换法所需条件较为温和, 并且联产应用价值很高的丙二醇产品。酯交换反应是一

个可逆反应, 在传统的化学工艺中, 反应平衡常数很低, 因此需要大量的反应循环物流和复杂的分离序列, 生产费用较高^[6]。反应精馏塔作为一种集反应与分离为一体的高效装置^[7], 能够将反应产物迅速从反应区移除, 从而促进可逆反应的进行, 提高反应转化率。

本文中以碳酸丙烯酯和甲醇为原料, 甲醇钠为催化剂, 采用催化反应精馏的方式进行酯交换反应, 生产碳酸二甲酯并联产丙二醇产品。最后对流程进行了热集成研究, 寻求一种节能方案来达到降低能耗的目的。为提高模拟的可靠性, 基于文献中的实验数据, 拟合了 UNIQUAC-RK 方程组分间的二元交互作用参数, 并采用文献中的酯交换动力学方程进行模拟计算, 力求为工业生产提供一定的理论指导。

收稿日期: 2019-09-06; 修回日期: 2020-05-05

作者简介: 张建海(1994-), 男, 硕士生; 仇汝臣(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为石油加工, 通讯联系人, 8978122@163.com。

1 热力学与动力学模型的建立

1.1 热力学模型的建立

在酯交换体系中主要包括甲醇(MEOH)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、丙二醇(PG)4种物质,其中甲醇和碳酸二甲酯共沸。由于本工艺存在高压塔,因此选择 UNIQAC-RK 热力学模型,即液相采用 UNIQAC 模型,气相采用 Redlich-Kwong 模型。为获取物质间的二元交互作用参数,利用文献中的实验数据对其进行了拟合。其中 DMC-PG 与 DMC-PC 气液相平衡数据来自于 Luo 等^[8]的研究, MEOH-DMC 气液相平衡数据来自于 Luo 等^[9]和 Shi 等^[10]的研究, PG-PC 气液相平衡数据来自于李德良等^[11]的研究。利用 UNIFAC 基团贡献法估算 MEOH-PC 体系的二元交互作用参数, PG-MEOH 的模型参数来自于 Aspen-Plus 数据库。参数计算结果见表 1。

表 1 各组分间二元交互作用参数结果

<i>i</i>	PG	DMC	DMC	MEOH	MEOH	PG
<i>j</i>	MEOH	PG	PC	PC	DMC	PC
a_{ij}	0	0	0	0	-2.12795	0
a_{ji}	0	0	0	0	2.87498	0
b_{ij}	143.444	-209.529	-133.521	49.94	683.422	-289.604
b_{ji}	-278.494	-9.02722	48.1956	-224.595	-1205.6	88.3316

1.2 动力学模型的建立

碳酸丙烯酯与甲醇的酯交换反应方程式如式

(1)所示,催化剂为甲醇钠。



动力学方程如式(2)~式(4)所示^[12]。

$$r_{\text{PC}} = k_+ C_{\text{PC}} C_{\text{MEOH}} - k_- C_{\text{DMC}} C_{\text{PC}} / C_{\text{MEOH}} \quad (2)$$

$$k_+ = 16\,551.8 \exp(-41\,373.5/RT) \quad (3)$$

$$k_- = 19\,254.75 \exp(-28\,285.5/RT) \quad (4)$$

式中, r_{PC} 为碳酸丙烯酯的正反应速率, mol/(L·min); C_i 为各组分的浓度, mol/L。

2 工艺流程描述

酯交换法生产 DMC 的工艺流程及物料衡算结果如图 1 所示,此工艺主要包括 5 个塔,分别为反应精馏塔(RD)、高压塔(HP)、常压塔(AP)、提馏塔(SD)和减压塔(VD)。首先,过量的甲醇和碳酸丙烯酯混合液与甲醇钠经预热器预热到 60℃后,与部分来自 AP 塔底的甲醇混合送入 RD 塔上部,SD 塔顶的甲醇冷凝液与 AP 塔底的另一部分甲醇混合后进入 RD 塔釜,在常压下进行反应精馏。RD 塔顶甲醇与 DMC 共沸物冷凝液进入操作压力为 900 kPa 的 HP 塔进行加压精馏,塔底采出质量分数为 99.7% 的 DMC 产品,塔顶高压共沸物进入 AP 塔进行常压精馏,塔顶采出常压共沸物返回 HP 塔,塔底采出质量分数为 99.9% 的甲醇,供混合配料和塔底甲醇进料使用。RD 塔釜采出液进入 SD 塔回收未反应的甲醇,SD 塔釜液进入操作压力为 20 kPa 的 VD 塔分离得到质量分数为 99% 的 PG 产品。

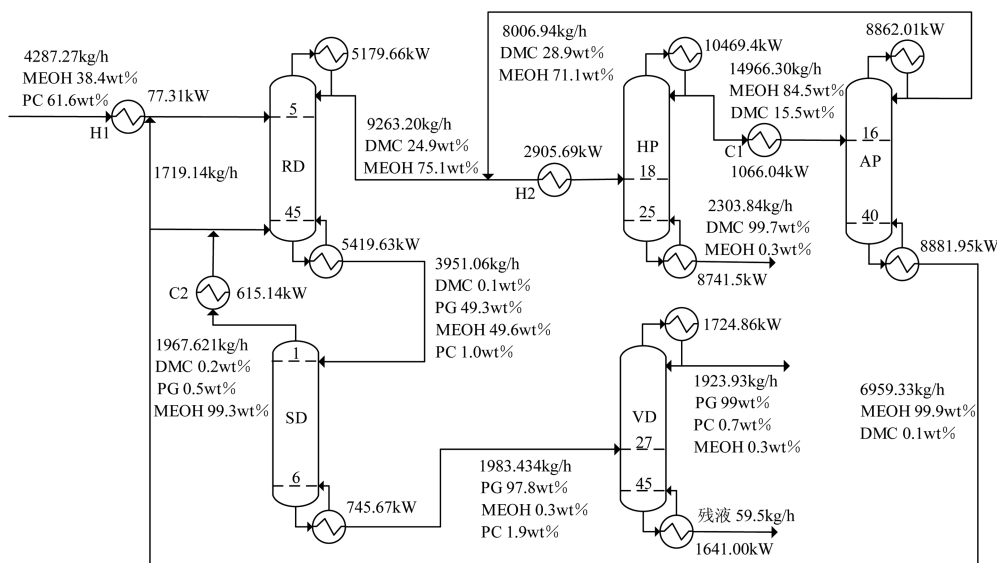


图 1 酯交换法生产 DMC 工艺流程

3 工艺参数优化

3.1 反应精馏塔参数优化

分别以 PC 转化率和热负荷为目标,对反应精

馏塔回流比与进料位置进行了优化。

由图 2 可以看出,PC 转化率随着回流比的增加而增加,当回流比增加到 1.19 时,PC 转化率几乎达到了 98.56%。继续增加回流比时,PC 转化率增加

缓慢,基本出现了稳定状态。由于反应精馏塔回流量较大,热负荷对回流比变化非常敏感,因此综合考虑,回流比定为 1.19。

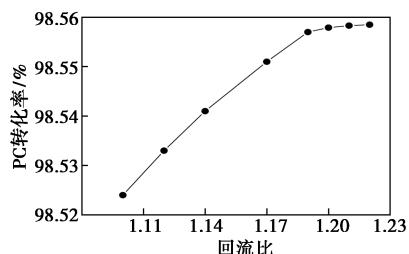


图 2 回流比对 PC 转化率的影响

补充甲醇由塔釜进入,分析了新鲜料液进料位置对热负荷的影响,当进料位置由第 3 块塔板变化到第 8 块塔板时,反应精馏塔能耗如图 3 所示,可以看出,进料位置为第 5 块塔板时,能耗最小,因此进料位置定为第 5 块塔板。

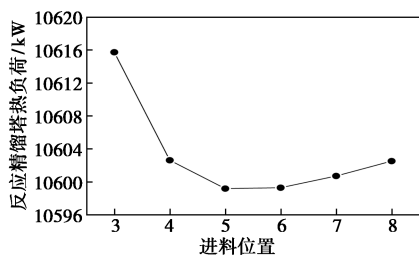


图 3 反应精馏塔进料位置对热负荷的影响

3.2 HP、AP 及 VD 塔进料位置优化

在产品纯度和产量不变的情况下,对 HP、AP 及 VD 塔的进料位置进行了优化。

当 HP 塔底 DMC 质量分数为 99.7%,流量为 2 303.84 kg/h 时,不同进料位置对热负荷的影响结果如图 4 所示。当进料位置为第 18 块塔板时,热负荷达到最小值,因此进料位置定为第 18 块塔板,此时的回流比为 2.07。

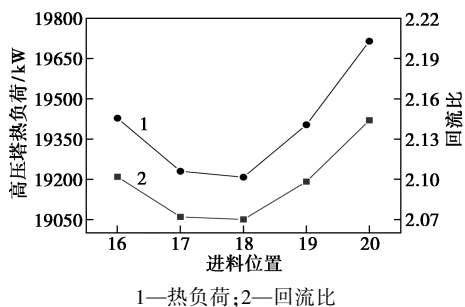


图 4 高压塔进料位置对热负荷的影响

运用同样的方法对 AP 及 VD 塔进行优化,结果如图 5、图 6 所示。AP 塔的进料位置定为第 16 块塔板,回流比为 3.45,VD 塔的进料位置定为第 27

块塔板,回流比为 3.177。

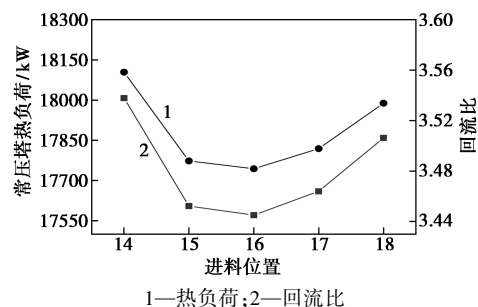


图 5 常压塔进料位置对热负荷的影响

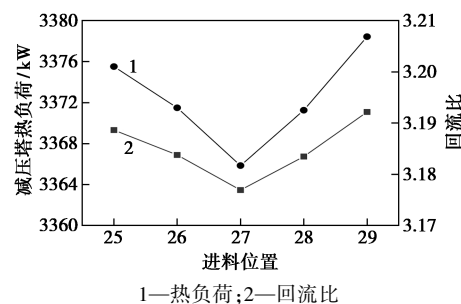


图 6 减压塔进料位置对热负荷的影响

3.3 提馏塔塔板数优化

为尽可能回收进料中未反应的甲醇,在规定塔顶采出率为 0.498 的情况下,分析不同塔板数对塔顶采出物 PG 含量的影响。分析结果如图 7 所示,可以看出,当塔板数为 6 时,PG 含量几乎达到最低,塔板数继续增加时,分离效果几乎不变,因此塔板数定为 6 块。

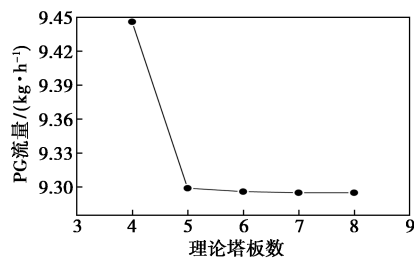


图 7 提馏塔理论板数对 PG 流量的影响

4 工艺热集成优化

热集成后的工艺流程如图 8 所示。HP 塔顶蒸汽温度为 132.4℃,VD 塔顶蒸汽温度为 132.9℃,均高于 RD 与 AP 塔釜温度,且温差较大,因此 HP 塔与 VD 塔顶蒸汽冷凝潜热可为 RD 与 AP 塔釜供热。AP 塔釜完全由 HP 塔顶部分蒸汽供热,RD 塔釜部分热量由 VP 塔顶蒸汽与 HP 塔顶剩余蒸汽提供,另一部分热量由公用工程提供。原料预热器热量由 HP 塔顶馏出液提供。

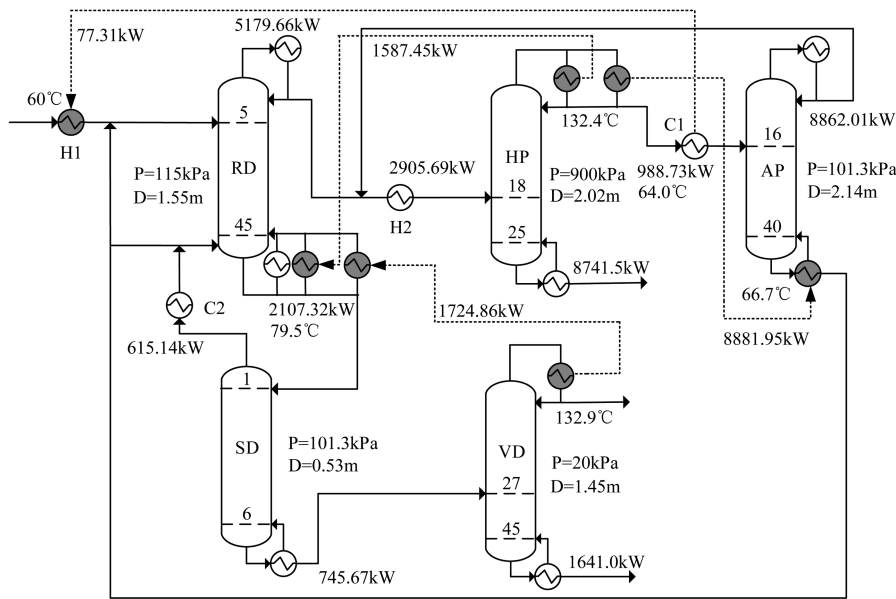


图8 热集成工艺流程

原始流程总热负荷为 56 329.86 kW,热集成后总热负荷为 31 786.72 kW,节能 43.57%,具有较大的经济效益。

5 结论

(1) 基于碳酸丙烯酯与甲醇酯交换生产碳酸二甲酯联产丙二醇工艺,利用 Aspen Plus 流程模拟软件对其进行建模计算。

(2) 针对流程中碳酸二甲酯、甲醇、碳酸丙烯酯、乙二醇 4 种物质,利用文献中的气液相平衡数据对 UNIQUAC-RK 方程中的二元交互作用参数进行了拟合,提高模拟计算的准确性。

(3) 对流程中的关键参数进行了优化,高压塔压力为 900 kPa,减压塔压力为 20 kPa,反应精馏塔压力为 115 kPa,其他为常压操作。优化结果为:反应精馏塔为 45 理论板,反应段为 40 块塔板,回流比为 1.19,进料位置分别为第 5 块塔板和塔釜;高压塔为 25 块理论板,回流比为 2.07,进料位置为第 18 块塔板;常压塔为 40 块理论板,回流比为 3.45,进料位置为第 16 块塔板;提馏塔为 6 块理论板,塔顶进料;减压塔为 45 块理论板,回流比为 3.177,第 27 块板进料。

(4) 为合理利用能量,降低能耗,对全流程进行了热集成,共节约能量 24 543.14 kW,与原流程相比节能 43.57%。

参考文献

[1] Souza L F S, Ferreira P R R, De Medeiros J L, *et al.* Production of DMC from CO₂ via indirect route: Technical-economical-environ-

mental assessment and analysis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 2(1): 62-69.

[2] Bilde M, Møgelberg T E, Sehested J, *et al.* Atmospheric chemistry of dimethyl carbonate: Reaction with OH radicals, UV spectra of CH₃OC(O)OCH₂ and CH₃OC(O)OCH₂O₂ radicals, reactions of CH₃OC(O)OCH₂O₂ with NO and NO₂, and fate of CH₃OC(O)OCH₂O radicals [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101(19): 3514-3525.

[3] Yu B Y, Chen M K, Chien I L. Assessment on CO₂ utilization through rigorous simulation: Converting CO₂ to dimethyl carbonate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(2): 639-652.

[4] 黎汉生,钟顺和.二氧化碳和甲醇合成碳酸二甲酯研究进展 [J]. 化学进展, 2002, 14(5): 368-373.

[5] 周丽,李忠,谢克昌.二氧化碳合成碳酸二甲酯的研究进展 [J]. 工业催化, 2003, 11(4): 44-48.

[6] Holtbruegge J, Leimbrink M, Lutze P, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate and propylene glycol by transesterification of propylene carbonate with methanol: Catalyst screening, chemical equilibrium and reaction kinetics [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 104: 347-360.

[7] Harmsen G J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(9): 774-780.

[8] Luo H P, Zhou J H, Xiao W D, *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing dimethyl carbonate under atmospheric pressure [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46(4): 842-845.

[9] Luo H P, Xiao W D, Zhu K H. Isobaric vapor-liquid equilibria of alkyl carbonates with alcohols [J]. Fluid Phase Equilibria, 2000, 175(1/2): 91-105.

[10] Shi Yunhai, Liu Honglai, Wang Kun, *et al.* Measurements of isothermal vapor-liquid equilibrium of binary methanol/dimethyl carbonate system under pressure [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 234(1/2): 1-10.

[11] 李德良,易碧红,张冰剑,等.碳酸丙烯酯与 1,2-丙二醇二元体系 UNIQUAC 模型参数的估算与实验修正 [J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(2): 207-211.

[12] 张少钢,骆有寿.碳酸二甲酯合成反应的工艺条件及动力学研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 1991, 7(1): 10-19. ■