

# 碳酸二甲酯-甲醇变压精馏工艺及热耦合研究

高海见\*, 严诚磊, 阎 笠

(中石化宁波工程有限公司工艺系统室, 浙江 宁波 315103)

**摘要:**基于 Aspen Plus 软件, 对不同文献中碳酸二甲酯-甲醇体系的二元交互参数进行了整理、对比及分析, 结合文献中的实验数据, 筛选出较为合理、准确的二元交互参数。对不同压力下碳酸二甲酯-甲醇体系的共沸情况进行了热力学分析, 验证了变压精馏分离该共沸体系的热力学可行性, 搭建了碳酸二甲酯-甲醇变压精馏工艺, 并进行了高压塔及低压塔的参数优化分析。

**关键词:**碳酸二甲酯; 共沸精馏; 变压精馏; 热耦合

**中图分类号:** TQ211; TE08

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)S2-0365-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.073

## Study on dimethyl carbonate-methanol pressure-swing distillation process and thermal coupling

GAO Hai-jian\*, YAN Cheng-lei, YAN Li

(Process System Division, Sinopec Ningbo Engineering Co., Ltd., Ningbo 315103, China)

**Abstract:** Based on Aspen Plus software, binary interaction parameters of dimethyl carbonate-methanol system in different public literatures are sorted out, compared and analyzed. More reasonable and accurate binary interaction parameters are screened by combining with experimental data in literatures. Subsequently, thermodynamic analysis is performed on the azeotrope situation of dimethyl carbonate-methanol system under different pressures, which verifies the thermodynamic feasibility using pressure swing distillation to separate this azeotrope system. The pressure swing distillation process for dimethyl carbonate-methanol is established, and the parameter optimization analysis is carried out for high pressure column and low pressure column.

**Key words:** dimethyl carbonate; azeotropic distillation; pressure swing distillation; thermal coupling

碳酸二甲酯(DMC)是一种环保性能优异、用途十分广泛的化工产品,分子结构中含有羰基、甲基和甲氧基等官能团,具有多种反应性能,可作为汽油添加剂来替代甲基叔丁基醚(MTBE),也可以用于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。

在 DMC 生产过程中往往伴随有甲醇副产物,提纯工艺中均涉及 DMC-甲醇分离过程。由于在常压下甲醇与 DMC 会形成二元共沸物,采用常规精馏工艺无法将其进行分离,因此通常采用变压精馏、萃取精馏和冷冻结晶等分离工艺。其中,萃取精馏工艺需额外引入萃取剂,增加了工艺的复杂性;而冷冻结晶工艺也在连续生产过程中较为复杂;变压精馏工

艺具有工艺流程短、设备投资少、操作方便、易控等特点,已广泛应用于 DMC 工业生产中。但是,针对甲醇与 DMC 共沸体系的热力学气液平衡研究相对较少,不同的文献中其热力学参数也不尽相同,尤其在高压条件下的实验数据缺失,因此得到的模型在外推至高压条件使用时会产生较大的偏差。

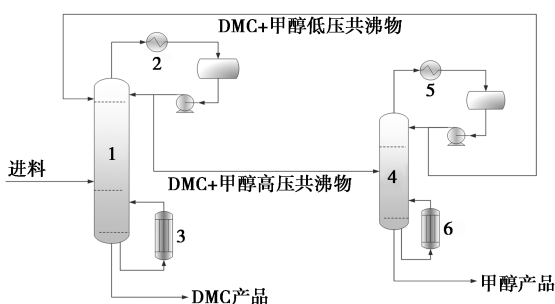
因此,本文以甲醇与 DMC 共沸体系为研究对象,针对不同文献中的热力学参数进行整理、对比及分析,筛选出较为合理、准确的热力学参数,并进行甲醇与 DMC 变压精馏工艺研究。为进一步实现节能降耗,对工艺的换热系统进行了对比优化分析,提出一套数据准确、工艺稳定、过程节能的甲醇与 DMC 变压精馏工艺,为工业生产提供一定的科学指导。

收稿日期:2022-04-08;修回日期:2022-07-05

作者简介:高海见(1980-),男,硕士,高级工程师,主要从事化工设计,通讯联系人,gaohj.snec@sinopec.com。

## 1 流程简述

在 DMC-甲醇变压精馏工艺中, DMC 与甲醇混合物首先进入高压塔, 在高压塔中进行精馏分离, 塔底得到 DMC 产品, 塔顶得到 DMC-甲醇高压共沸物并送去低压精馏塔。在低压精馏塔中, 通过精馏分离, 塔底得到甲醇产品, 塔顶则为 DMC-甲醇的低压共沸物并返回至高压共沸塔进行循环。工艺流程如图 1 所示。



1—高压塔(T-101); 2—冷凝器(E-101); 3—再沸器(E-102);  
4—低压塔(T-102); 5—冷凝器(E-103); 6—再沸器(E-104)

图 1 甲醇-DMC 变压精馏工艺流程图

## 2 热力学分析

### 2.1 热力学数据整理

李春山等<sup>[1]</sup>基于常压气液平衡数据<sup>[2]</sup>和高压共沸数据<sup>[3]</sup>, 采用 UNIQUAC 模型对甲醇-DMC 二元交互作用参数进行了回归。刘立新等<sup>[4]</sup>也采用了该热力学数据。其参数值如表 1 所示。

表 1 甲醇-DMC 二元交互作用参数 1

| <i>i</i> | <i>j</i> | $a_{ij}$ | $a_{ji}$ | $b_{ij}$ | $b_{ji}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 甲醇       | DMC      | -0.2236  | 2.2954   | 221.043  | -1534.97 |

张建海等<sup>[5]</sup>基于实验数据, 采用 UNIQUAC 模型回归后得到热力学数据, 如表 2 所示。

表 2 甲醇-DMC 二元交互作用参数 2

| <i>i</i> | <i>j</i> | $a_{ij}$ | $a_{ji}$ | $b_{ij}$ | $b_{ji}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 甲醇       | DMC      | -2.12795 | 2.87498  | 683.422  | -1205.6  |

Yu 等<sup>[6]</sup>针对两套不同的 DMC 工艺, 基于 UNIQUAC 模型, 分别采用两种不同的二元交互参数, 如表 3、表 4 所示。

表 3 甲醇-DMC 二元交互作用参数 3

| <i>i</i> | <i>j</i> | $a_{ij}$   | $a_{ji}$ | $b_{ij}$ | $b_{ji}$ |
|----------|----------|------------|----------|----------|----------|
| 甲醇       | DMC      | -0.0808483 | 1.54706  | 37.4626  | -838.022 |

表 4 甲醇-DMC 二元交互作用参数 4

| <i>i</i> | <i>j</i> | $a_{ij}$ | $a_{ji}$ | $b_{ij}$ | $b_{ji}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 甲醇       | DMC      | 0        | 0        | -18.065  | -263.58  |

Hu 等<sup>[7]</sup>基于 UNIQUAC 模型得到的二元交互参数如表 5 所示。

表 5 甲醇-DMC 二元交互作用参数 5

| <i>i</i> | <i>j</i> | $a_{ij}$ | $a_{ji}$ | $b_{ij}$ | $b_{ji}$ | $C_{ij}$ | $C_{ji}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 甲醇       | DMC      | 2.297    | -9.482   | 539.1    | -409.9   | -0.729   | 1.774    |

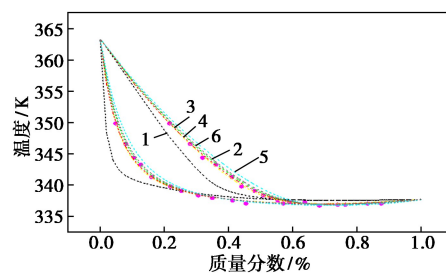
Gu 等<sup>[8]</sup>基于 UNIQUAC 模型得到的二元交互参数如表 6 所示。

表 6 甲醇-DMC 二元交互作用参数 6

| <i>i</i> | <i>j</i> | $a_{ij}$ | $a_{ji}$ | $b_{ij}$ | $b_{ji}$ | $C_{ij}$ | $C_{ji}$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 甲醇       | DMC      | -2.06    | 2.66     | 642.56   | -1104.80 | 0.00     | 0.00     |

### 2.2 热力学数据分析

针对以上 6 组不同的二元交互参数, 本文基于 Aspen Plus 软件对常压气液相平衡数据及加压下的共沸组成数据进行了分析, 结果如图 2 所示。



1—实验数据; 2—模拟数据 1; 3—模拟数据 2; 4—模拟数据 3;  
5—模拟数据 4; 6—模拟数据 5; 7—模拟数据 6

图 2 不同二元交互参数及实验数据图

从图 2 中可以看出, 模拟数据 1 及模拟数据 5 与实验数据偏差较大, 而模拟数据 2~4 的偏差均较小。

同时, 考虑到加压精馏过程, 基于高压下甲醇-DMC 的共沸点数据, 将不同的模拟数据与其进行对比, 结果如表 7 所示。

可看出, 只有模拟数据 4 的计算结果与实验数据较为接近。因此本文选择表 4 中的二元交互参数作为甲醇-DMC 变压精馏工艺设计的热力学参数。

表 7 高压下甲醇-DMC 的共沸点实验及模拟数据

| 压力/<br>MPa | 实验数据           |                  | 模拟数据 1         |                  | 模拟数据 2         |                  | 模拟数据 3         |                  | 模拟数据 4         |                  | 模拟数据 5         |                  | 模拟数据 6         |                  |
|------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
|            | 共沸<br>温度/<br>K | 共沸点<br>组成-<br>甲醇 | 共沸<br>温度/<br>K | 共沸点<br>组成-<br>甲醇 | 共沸<br>温度/<br>K | 共沸点<br>组成-<br>甲醇 | 共沸<br>温度/<br>K | 共沸点<br>组成-<br>甲醇 | 共沸<br>温度/<br>K | 共沸点<br>组成-<br>甲醇 | 共沸<br>温度/<br>K | 共沸点<br>组成-<br>甲醇 | 共沸<br>温度/<br>K | 共沸点<br>组成-<br>甲醇 |
| 0.1013     | 337.15         | 0.7000           | 337.55         | 0.7340           | 336.93         | 0.7091           | 336.99         | 0.6972           | 336.94         | 0.7044           | 336.78         | 0.7227           | 336.90         | 0.7140           |
| 0.2026     | 355.15         | 0.7340           | 356.32         | 0.7977           | 355.73         | 0.7494           | 356.12         | 0.7983           | 355.86         | 0.7494           | 355.57         | 0.7587           | 358.22         | 0.7621           |
| 0.4052     | 377.15         | 0.7930           | 377.63         | 0.9038           | 377.19         | 0.8089           | 377.64         | 0.9531           | 377.30         | 0.8035           | 377.04         | 0.8116           | 377.20         | 0.8149           |
| 0.6078     | 391.15         | 0.8250           | 391.44         | 0.9998           | 391.15         | 0.8554           | 无共沸            |                  | 401.76         | 0.8407           | 391.02         | 0.8524           | 391.16         | 0.8597           |
| 0.8104     | 402.15         | 0.8520           | 无共沸            |                  | 401.76         | 0.8952           | 无共沸            |                  | 403.15         | 0.8741           | 401.65         | 0.8868           | 401.76         | 0.8972           |
| 1.0130     | 411.15         | 0.8760           | 无共沸            |                  | 410.39         | 0.9305           | 无共沸            |                  | 410.36         | 0.8949           | 410.32         | 0.9170           | 410.39         | 0.9301           |
| 1.5190     | 428.15         | 0.9300           | 无共沸            |                  | 无共沸            |                  | 无共沸            |                  | 426.99         | 0.9447           | 427.01         | 0.9801           | 427.02         | 0.9995           |

### 3 变压精馏工艺流程模拟

#### 3.1 分离压力的选择

在变压精馏设计工艺中,高压塔与低压塔操作压力的选择非常重要。当高压塔与低压塔的操作压力相差较小时,共沸物组成沸点相差较小,不易进行分离。当操作压力相差较大时,虽然有利于共沸物的分离,但是会提高高压塔的温度及能耗。因此,需对分离压力进行选择。从表 7 中可以看出,随着操作压力由 0.1013 MPa 上升至 1.519 MPa 时,模拟数据 4 的共沸组成从甲醇 70.44% (质量分数,后同)增加到了 94.47%。考虑到设计参数,本文取高压塔设计压力为 1.2 MPa,低压塔为 0.101 MPa。

#### 3.2 工艺流程模拟

在设计过程中,本文以某碳酸酯类项目中 DMC-甲醇的混合物为分离原料,操作温度、压力及流量如表 8 所示,组成如表 9 所示。

表 8 进料操作条件

| 操作条件 | 温度/°C | 压力/MPa | 进料流量/(kg·h <sup>-1</sup> ) |
|------|-------|--------|----------------------------|
| 数值   | 40.0  | 1.5    | 1000                       |

表 9 原料组成

| 组成   | 甲醇     | 水      |
|------|--------|--------|
| 质量分数 | 0.6620 | 0.3380 |

### 4 模拟结果与优化

#### 4.1 高压塔的优化

##### 4.1.1 塔板数的优化

以高压塔塔板数为变量、精馏塔再沸器负荷及

塔底 DMC 纯度为目标进行优化分析,结果如图 3 所示。

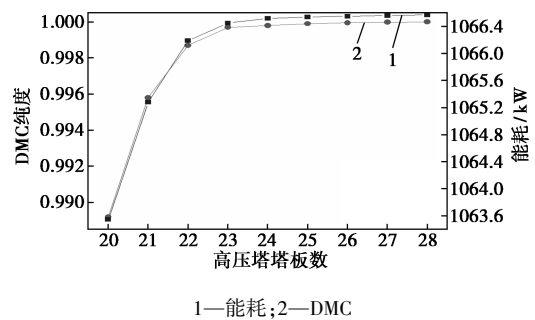


图 3 高压塔塔板数优化

从图 3 可以看出,随着塔板的增加,塔底 DMC 的纯度不断上升并趋于稳定,因此取最佳塔板数为 28 块。

##### 4.1.2 进料位置的优化

以原料进料位置及 DMC-甲醇低压共沸物进料位置为变量、精馏塔再沸器负荷及塔底 DMC 纯度为目标进行优化分析,结果如图 4、图 5 所示。

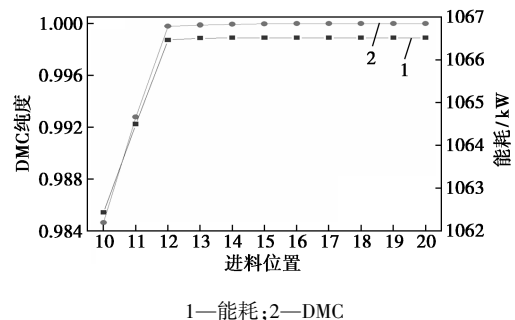


图 4 高压塔原料进料位置优化

从图 4 和图 5 可以看出,高压塔原料进料及循环共沸物进料最佳位置为第 18 块及第 10 块塔板。

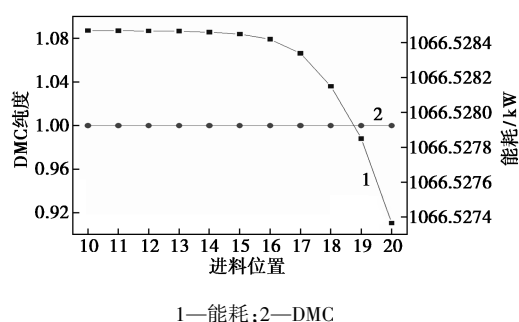


图 5 高压塔循环共沸物进料位置优化

#### 4.1.3 回流比的优化

以高压塔回流比为变量、精馏塔再沸器负荷及塔底 DMC 纯度为目标进行优化分析,结果如图 6 所示。

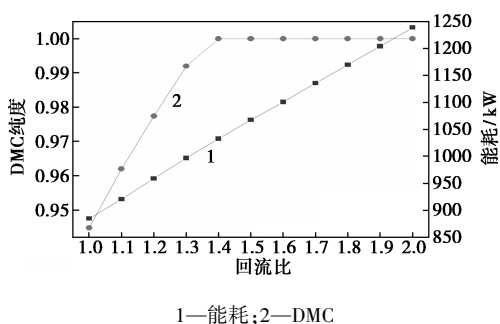


图 6 高压塔回流比优化

从图 6 可以看出,随着回流比的增加,塔底 DMC 的纯度不断上升并趋于稳定,塔底再沸器能耗不断上升,因此取最佳回流比为 1.8。

### 4.2 低压塔的优化

#### 4.2.1 塔板数的优化

以低压塔塔板数为变量、精馏塔再沸器负荷及塔底甲醇纯度为目标进行优化分析,结果如图 7 所示。

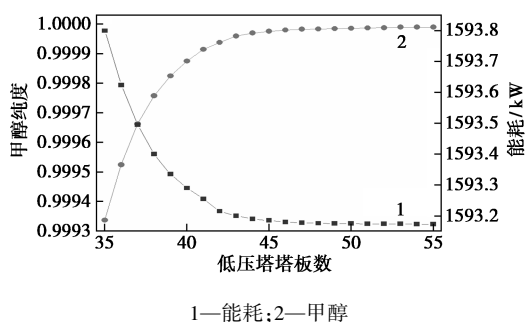


图 7 低压塔塔板数优化

从图 7 可以看出,随着塔板数的增加,塔底甲醇的纯度不断上升并趋于稳定,塔底再沸器能耗不断下降并趋于稳定,因此取最佳塔板数为 48。

#### 4.2.2 进料位置的优化

以低压塔进料位置为变量、精馏塔再沸器负荷及塔底甲醇纯度为目标进行优化分析,结果如图 8 所示。

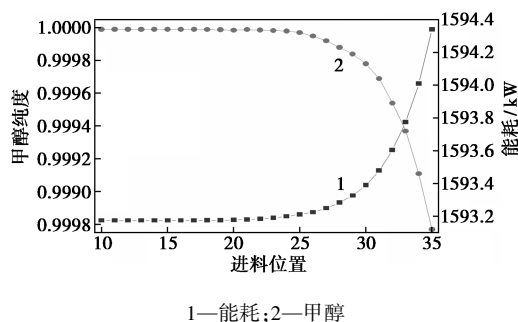


图 8 低压塔进料位置优化

从图 8 可以看出,随着进料位置的下移,塔底甲醇的纯度不断下降,塔底再沸器能耗不断上升,因此取最佳进料位置为 11。

#### 4.2.3 回流比的优化

以低压塔回流比为变量、精馏塔再沸器负荷及塔底甲醇纯度为目标进行优化分析,结果如图 9 所示。

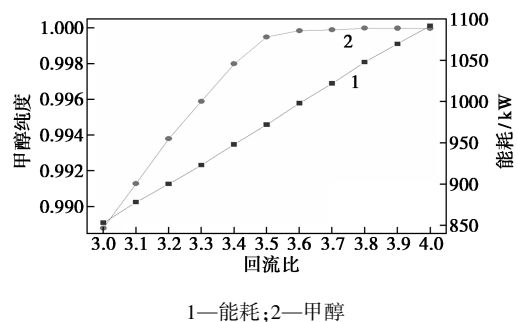


图 9 低压塔回流比优化

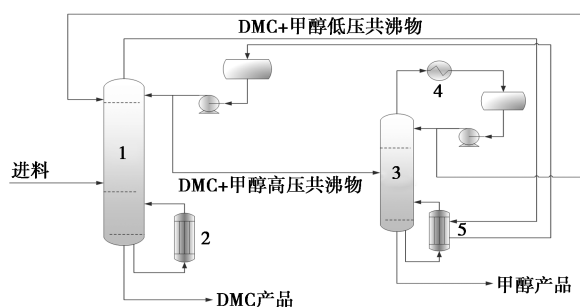
从图 9 可以看出,随着回流比的增加,塔底甲醇的纯度不断上升并趋于稳定,塔底再沸器能耗不断上升,因此取最佳回流比为 3.6。

#### 4.2.4 换热系统研究

采用变压精馏工艺后,可将甲醇-DMC 共沸体系进行分离,经计算可以发现,高压塔顶的冷凝温度为 144.04℃、能耗为 0.895 MW,低压塔塔底的再沸器温度为 71.80℃、能耗为 0.894 MW。因此,可以将高压塔的塔顶蒸汽作为低压塔塔底再沸器热负荷进行热耦合。热耦合的工艺流程如图 10 所示。

### 4.3 优化结果分析

经过对高压、低压精馏塔进行优化设计后,设备参数如表 10 所示。



1—高压塔(T-101);2—再沸器(E-102);3—低压塔(T-102);  
4—冷凝器(E-103);5—再沸器(E-104)

图10 DMC-甲醇变压精馏热耦合工艺流程图

表10 设备参数计算结果

| 设备       | 高压塔    | 低压塔    |
|----------|--------|--------|
| 操作压力/MPa | 1.2    | 0.101  |
| 塔板数      | 28     | 48     |
| 回流比      | 1.8    | 3.8    |
| 冷凝器能耗/MW | -0.895 | -1.014 |
| 再沸器能耗/MW | 1.063  | 0.894  |
| 冷凝器温度/°C | 144.04 | 63.74  |
| 再沸器温度/°C | 193.76 | 71.80  |

经计算后,DMC及甲醇产品纯度均可达到99.99%以上。

采用热耦合技术后,实现了整个变压精馏工艺中冷凝负荷降低46.88%,再沸器负荷降低45.68%,最终可减少冷却水消耗量77.2 t/h,减少低压蒸汽消耗量1.5 t/h。

## 5 结论

本文针对DMC-甲醇精馏工艺进行了研究,对不同文献中DMC-甲醇体系的热力学参数进行了整理、对比及分析,结合文献中的实验数据,筛选出了

较为合理、准确的二元交互参数。基于Aspen Plus软件,对不同压力下DMC-甲醇体系的共沸情况进行了热力学分析,验证了变压精馏分离该共沸体系的热力学可行性,同时搭建了DMC-甲醇变压精馏工艺,并进行了高压塔及低压塔的参数优化分析。为进一步提高精馏工艺过程中的能量利用效率,提出了高低压精馏热耦合工艺。采用热耦合技术后,冷凝负荷降低46.88%,再沸器负荷降低45.68%,最终可减少冷却水消耗量77.2 t/h,减少低压蒸汽消耗量1.5 t/h,有效提高了DMC与甲醇分离过程中的能耗,对DMC-甲醇分离的工业化应用具有指导意义。

## 参考文献

- [1] 李春山,张香平,张锁江,等.加压-常压精馏分离甲醇-碳酸二甲酯的相平衡和流程模拟[J].过程工程学报,2003,3(5):453-458.
- [2] 杨靖,杨梅,屈雅茹,等.变压分离甲醇与碳酸二甲酯的工艺模拟[J].蚌埠学院报,2016,5(5):38-41.
- [3] Shi Y H, Liu H L. Measurements of isothermal vapor-liquid equilibrium of binary methanol/dimethyl carbonate system under pressure[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 234: 1-10.
- [4] 刘立新,李鲁闽,刘桂丽,等.碳酸二甲酯-甲醇共沸体系分离的模拟与控制[J].化工进展,2017,36(3):852-861.
- [5] 张建海,秦俏,任琪,等.反应精馏合成碳酸二甲酯过程优化及热集成研究[J].现代化工,2020,40(7):226-229.
- [6] Yu B Y, Chen M K. Assessment on CO<sub>2</sub> utilization through rigorous simulation: Converting CO<sub>2</sub> to dimethyl carbonate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 639-652.
- [7] Hu X T, Cheng H Y. Analysis of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO<sub>2</sub> intensified by in-situ hydration-assisted reactive distillation with side reactor[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2018, 129: 109-117.
- [8] Gu X C, Zhang X C. Technical-environmental assessment of CO<sub>2</sub> conversion process to dimethyl carbonate/ethylene glycol[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 288: 125598. ■

(上接第364页)

- [16] 宋星星,朱泽华,黄敬,等.热敏性废碱液蒸发过程的强化传热[J].化学工业与工程,2003,(2):123-125.
- [17] Pan L S, Wang H X, Chen Q Y, et al. Theoretical and experimental study on several refrigerants of moderately high temperature heat pump[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(11-12): 1886-1893.
- [18] Ma X, Chen J, Sha Q, et al. Absorption heat transformer characteristics for waste heat recovery in synthetic rubber plant[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2003, 24(3): 421-426.
- [19] Karagoz S, Yilmaz M, Comakli O, et al. R134a and various mixtures

of R22/R134a as an alternative to R22 in vapour compression heat pumps[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(2): 181-196.

- [20] Li X, Wu W, Zhang X, et al. Energy saving potential of low temperature hot water system based on air source absorption heat pump[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 48: 317-324.
- [21] 王洋浩,王志华,郑煜鑫.低温环境下空气源热泵的研究现状及展望[J].制冷学报,2013,34(5):47-54.
- [22] Huang H, Qin Z, Li Q, et al. Heating performance analysis of air-source heat pump chiller with refrigerant R410A at varied environment temperature[J]. Cryogenics, 2008, (1): 45-49. ■