

工业技术

反应精馏隔壁塔生产碳酸二甲酯 工艺模拟及优化

金鑫鹏, 叶启亮*, 孙浩, 袁佩青
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 针对碳酸二甲酯生产过程中存在的能耗高、分离效率低等问题, 提出反应精馏隔壁塔替代常规反应精馏工艺。通过 Aspen Plus 软件构建工艺模型, 系统研究了进料位置、反应段理论板数、精馏段理论板数、提馏段理论板数、回流比、气相分配比及液相分配比对产物分离效率和能耗的影响。优化结果表明, 当反应段为 18 块理论板、精馏段为 4 块理论板、提馏段为 4 块理论板、碳酸丙烯酯第 5 块理论板进料、甲醇第 20 块理论板进料时, 系统在质量回流比为 0.38, 气相分配比为 0.8, 液相分配比为 0.9 的操作条件下达到最佳分离效果, 较常规反应精馏工艺能耗降低 22.8%, 年度总费用降低 15.95%。

关键词: 反应精馏; 隔壁塔; 碳酸二甲酯; Aspen Plus; 模拟

中图分类号: TQ213

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0210-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.036

Simulation and optimization of reactive distillation dividing wall column process for dimethyl carbonate production

JIN Xin-peng, YE Qi-liang*, SUN Hao, YUAN Pei-qing

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: To address the high energy consumption and low separation efficiency issues in the dimethyl carbonate production process, this study proposes a reactive dividing-wall column process to replace conventional reactive distillation process. A process model is constructed by means of Aspen Plus software to study systematically the influences of feed location, the number of theoretical plates in the reaction section/rectifying section/stripping section, reflux ratio, vapor split ratio, and liquid split ratio on product separation efficiency and energy consumption. The optimization results demonstrate that the system achieves the optimal separation performance when there are 18 theoretical plates in the reaction section, 4 plates in the rectifying section, and 4 plates in the stripping section, propylene carbonate is fed at the 5th plate, methanol is fed at the 20th plate, the mass reflux ratio is 0.38, the vapor split ratio is 0.8, and the liquid split ratio is 0.9. Compared with conventional reactive distillation process, the optimized configuration reduces energy consumption by 22.8% and decreases total annual cost by 15.95%.

Key words: reactive distillation; dividing wall column; dimethyl carbonate; Aspen Plus; simulation

碳酸二甲酯(DMC)作为一种环境友好型绿色化学品,因低毒、可生物降解及多功能特性,在涂料工业、医药中间体合成、锂离子电池电解液等领域应用广泛,是推动可持续化工和清洁能源技术发展的重要化合物^[1-2]。

近年来,尿素间接醇解法在碳酸二甲酯生产工艺中脱颖而出。该工艺首先通过氨气与CO₂合成尿素,再由尿素与丙二醇(PG)反应生成碳酸丙烯酯(PC),最终碳酸丙烯酯与甲醇(MEOH)合成碳酸二甲酯和丙二醇。这一工艺不仅能够实现对CO₂的

高效捕集,同时丙二醇在生产过程中能够循环利用,达到绿色生产的目的。然而该工艺存在设备繁多、投资高昂、能耗显著等问题制约其工业化效率^[3]。

反应精馏技术将化学反应与精馏集成至同一装置内,通过分离产物推动反应正向进行,提高原料转化率。隔壁塔技术则通过把2个精馏塔合并为单塔结构,达到了多组分混合物的高效分离,既缩减了设备投资,也减少了能耗。将这2项技术融合,形成反应精馏隔壁塔,能够进一步发挥节能效益^[4]。王永威等^[5]将反应精馏隔壁塔技术应用于氯乙酸甲酯

收稿日期:2025-03-11;修回日期:2025-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22178113)

作者简介:金鑫鹏(1999-),男,硕士,研究方向为化工流程模拟与优化, Y82220105@mail.ecust.edu.cn;叶启亮(1969-),男,博士,副教授,研究方向为化工流程模拟与优化,通讯联系人, yql@ecust.edu.cn。

生产过程中,与常规反应精馏工艺相比节约能耗 19.6%。韩文韬等^[6]结合中试和模拟数据,提出生产乙酰丙酸乙酯的新工艺,并验证了反应精馏隔壁塔的节能效果。Ben 等^[7]将反应精馏隔壁塔用于碳酸乙烯酯和甲醇生产碳酸二甲酯工艺中,较原工艺节省能耗超 10%,并节省设备投资。

反应精馏塔技术在碳酸二甲酯生产工艺中有较多应用,但反应精馏隔壁塔用于生产碳酸二甲酯的研究较少,本文将反应精馏隔壁塔技术应用于尿素间接醇解法合成碳酸二甲酯,利用 Aspen Plus 软件对分离过程进行模拟和优化,使用灵敏度分析得到最优结构参数和操作参数,并与常规两塔工艺进行分析对比,为碳酸二甲酯生产工艺的节能改造提供了技术参考。

1 热力学模型与动力学模型的建立

1.1 热力学模型

张建海等^[8]结合实验数据研究,气液相平衡计算采用 UNIQUAC-RK 方程,并对共沸体系 MEOH-DMC 二元交互参数进行回归, Johannes 等^[9]对 MEOH-PG 体系的二元交互参数进行修正,参数计算结果如表 1 所示^[8-9]。

表 1 各组分间二元交互参数

体系	MEOH-DMC	MEOH-PG
a_{ij}	-2.12795	0
a_{ji}	2.87498	0
b_{ij}	683.422	-42.88
b_{ji}	-1205.6	90.698

利用 Aspen Plus 软件对该模型共沸物进行搜索,与文献[10]的共沸物数据基本一致,对比结果如表 2 所示,可见 UNIAQUAC-RK 模型是可行的。

表 2 MEOH-DMC 共沸物组成对比(101.325 kPa)

质量基准	MEOH	DMC	T/K
实验数据 ^[10]	0.7000	0.3000	337.15
模拟数据	0.6998	0.3002	336.86

1.2 动力学模型

碳酸丙烯酯与甲醇生成碳酸二甲酯,与丙二醇为酯交换可逆反应,方程式如式(1)所示,催化剂为甲醇钠。



反应动力学方程如式(2)~式(4)所示^[11]:

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

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

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

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; T 为温度, K; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

2 反应精馏隔壁塔的建模与模拟

2.1 常规反应精馏工艺建模

采用 Aspen Plus 软件对常规反应精馏工艺及反应精馏隔壁塔工艺分别进行模拟。常规反应精馏合成碳酸二甲酯工艺流程^[12]及物料平衡如图 1 所示,由尿素与丙二醇合成的碳酸丙烯酯自反应精馏塔的反应段上部进料,过量反应物甲醇自反应段底部进料,反应精馏塔顶部采出部分甲醇与碳酸二甲酯形成的共沸物,未反应的过量甲醇与生成物丙二醇从反应精馏塔底部流出,随后进入甲醇回收塔,回收的甲醇经换热后作为反应精馏塔反应物继续反应。甲醇回收塔底部得到产物丙二醇。优化后的常规反应精馏工艺参数如图 1 所示,两塔均为常压操作。

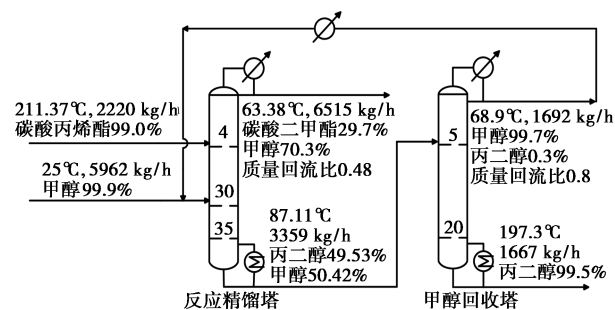
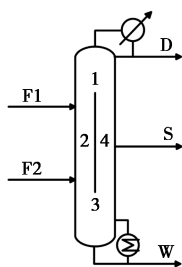


图 1 常规反应精馏工艺流程

2.2 反应精馏隔壁塔模型

图 2 为反应精馏隔壁塔模型,在反应精馏塔内部设置一块隔板,将整个塔分为 4 部分:精馏段、反应段、提馏段、侧采段,高沸点原料碳酸丙烯酯(F1)从反应段上部进料,低沸点原料甲醇(F2)则由反应段下部引入,两者在反应段发生酯交换反应后,塔顶采出甲醇与碳酸二甲酯形成的共沸物(D),侧线(S)采出高纯度甲醇用于循环,而塔釜(W)得到副产物丙二醇,全塔仅设 1 个再沸器和 1 个冷凝器,省去甲醇回收塔,节省设备费用。相较于常规反应精馏工艺,反应精馏隔壁塔技术能够充分利用反应热,减少再沸器能量输入,且凭借不同区域物料的温度与组成差异,实现高效的能量和物质交换,提升分离效率。



1—精馏段;2—反应段;3—提馏段;4—侧采段

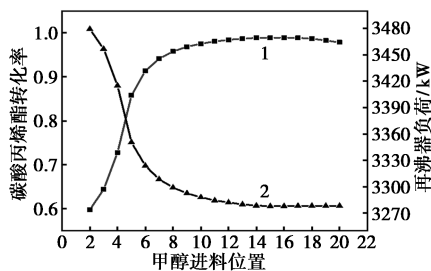
图 2 反应精馏隔壁塔模型

2.3 反应精馏隔壁塔优化

反应精馏隔壁塔内部存在多个变量,并且相互影响,根据模拟分析并结合文献[13],首先对反应精馏隔壁塔的结构参数进行优化,在此基础上进一步调整操作参数,从而实现工艺的整体优化。考察变量为原料进料位置、反应段理论板数、精馏段及提馏段理论板数、质量回流比和气液相分配比,考察对象主要为产品纯度、碳酸丙烯酯转化率以及再沸器负荷情况。

2.3.1 原料进料位置的影响

反应段理论板数设置为 18 块时,甲醇进料位置对于再沸器负荷以及碳酸丙烯酯转化率的影响如图 3 所示。甲醇进料位置过高会导致甲醇未及时参与反应就被采出,影响了碳酸丙烯酯转化率。若甲醇进料位置下移,碳酸丙烯酯转化率先升高后降低,在反应段第 16 块理论板进料时,碳酸丙烯酯转化率 达到最大值,因此选择甲醇进料位置为反应段第 16 块理论板。

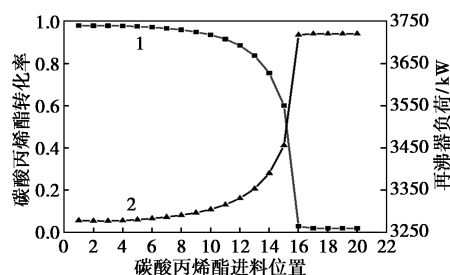


1—碳酸丙烯酯转化率;2—再沸器负荷

图 3 甲醇进料位置的影响

反应段理论板数设置为 18 块时,碳酸丙烯酯进料位置对于再沸器负荷以及碳酸丙烯酯转化率的影响如图 4 所示。由于碳酸丙烯酯沸点较高,当碳酸丙烯酯进料位置过低时会显著降低碳酸丙烯酯转化率。随着碳酸丙烯酯进料位置上移,则反应段碳酸丙烯酯浓度升高,推动反应正向进行,使得再沸器负荷降低。故碳酸丙烯酯进料位置为反应段第 1 块理

论板较为合适。

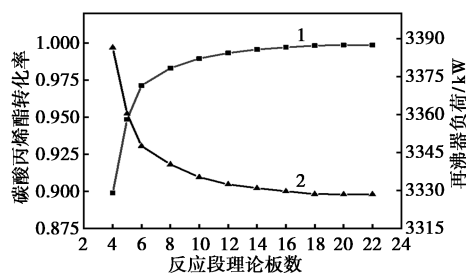


1—碳酸丙烯酯转化率;2—再沸器负荷

图 4 碳酸丙烯酯进料位置的影响

2.3.2 反应段理论板数的影响

反应段理论板数对于再沸器负荷以及碳酸丙烯酯转化率的变化趋势如图 5 所示。当反应段理论板数较少时,反应不完全,碳酸丙烯酯转化率较低,产品纯度很难达到要求。反应段理论板数逐渐增加时,碳酸丙烯酯转化率随之增高,当反应段理论板数为 18 块时,增长较为平稳,故最终选择反应段理论板数为 18 块。

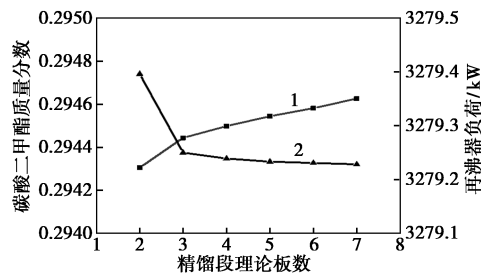


1—碳酸丙烯酯转化率;2—再沸器负荷

图 5 反应段理论板数的影响

2.3.3 精馏段和提馏段理论板数的影响

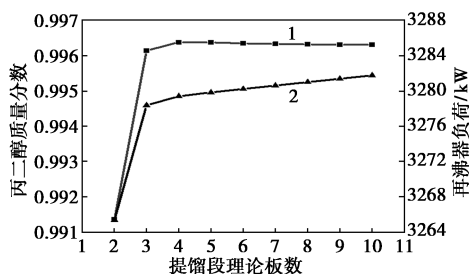
精馏段理论板数对于再沸器负荷以及碳酸二甲酯质量分数的变化趋势如图 6 所示。随着精馏段高度增加,传质效率增加,再沸器负荷缓慢降低,精馏段理论板由 2 块变为 3 块时,降低幅度较大,而后趋于平缓,碳酸二甲酯质量分数缓慢提升,故最终选定精馏段理论板为 4 块。



1—碳酸二甲酯质量分数;2—再沸器负荷

图 6 精馏段理论板数的影响

如图 7 所示,随着提馏段理论板数的增多,再沸器负荷逐渐增大,丙二醇质量分数先升高后降低,在提馏段理论板数为 4 块时达到最大值,故选择提馏段理论板数为 4 块较为合适。

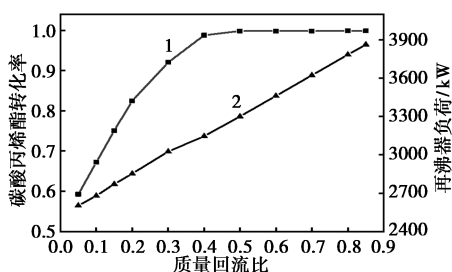


1—丙二醇质量分数;2—再沸器负荷

图 7 提馏段理论板数的影响

2.3.4 质量回流比的影响

质量回流比不仅影响再沸器负荷,同时还会影响碳酸丙烯酯转化率以及丙二醇纯度。如图 8 所示,随着质量回流比的升高,再沸器负荷与碳酸丙烯酯转化率均呈上升趋势。值得注意的是,当质量回流比超过 0.38 时,碳酸丙烯酯转化率的提升幅度显著减小,这主要归因于反应体系逐渐接近热力学平衡状态,考虑继续增加回流比会增加能耗,最终考虑质量回流比为 0.38。



1—碳酸丙烯酯转化率;2—再沸器负荷

图 8 质量回流比的影响

2.3.5 气相分配比和液相分配比的影响

由于隔壁塔有隔板的存在,精馏段液相产物和提馏段气相产物需重新分配到隔板两侧,隔板两侧气液相分配比则会成为影响隔壁塔分配效率和节能效果的关键因素^[14]。定义进入反应段的气相流量与进入侧采段的气相流量之比为气相分配比,进入反应段的液相流量与进入侧采段的液相流量之比为液相分配比,气相分配比和液相分配比共同影响反应精馏隔壁塔内的传质与能耗。在保持其他参数不变的情况下,改变气相分配比和液相分配比,得到碳酸丙烯酯转化率及再沸器负荷的变化如图 9 和图 10 所示。由图可知,当气相分配比为 0.8,液相分配

比为 0.9 时,碳酸丙烯酯转化率达到峰值,同时再沸器负荷降至最低。因此,最佳的气相分配比为 0.8,液相分配比为 0.9。

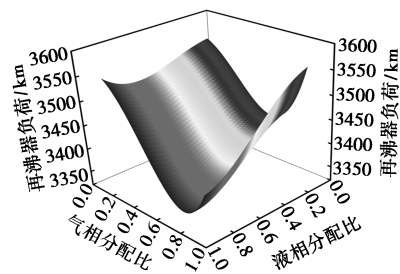


图 9 气相分配比和液相分配比对再沸器负荷的影响

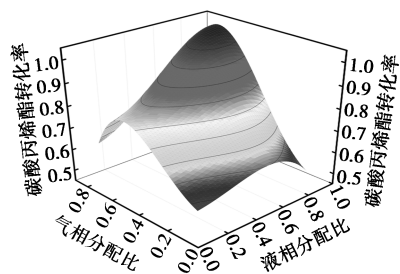


图 10 气相分配比和液相分配比对碳酸丙烯酯转化率的影响

2.4 反应精馏隔壁塔优化结果及分析

分析得到反应精馏隔壁塔最优结构参数和操作参数,工艺参数如图 11 所示。

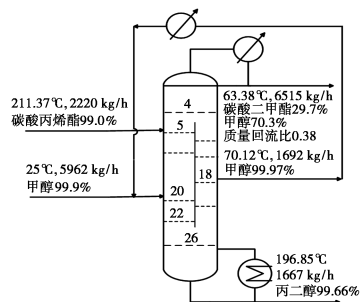


图 11 反应精馏隔壁塔优化结果

从设备费用和操作费用 2 个方面对 2 种工艺的经济性进行评价,根据文献^[15]的公式进行计算。常规反应精馏工艺与反应精馏隔壁塔的工艺参数和经济对比如表 3 所示。

表 3 2 种工艺对比

工艺参数	常规反应精馏工艺	反应精馏隔壁塔工艺
操作压力/MPa	0.1	0.1
反应精馏塔质量回流比	0.48	0.38
反应精馏塔理论板数	35	26

续表

工艺参数	常规反应精馏工艺	反应精馏隔壁塔工艺
反应段理论板数	30	18
PC 进料位置	3	5
甲醇进料位置	30	20
甲醇回收塔质量回流比	0.8	—
侧线甲醇质量分数	0.997	0.9997
PG 质量分数	0.995	0.9966
总能耗/kW	6949	5360
塔费用/10 ⁵ 美元	1.58	1.51
换热器费用/10 ⁵ 美元	2.02	1.35
设备投资成本/10 ⁵ 美元	3.60	2.86
年度操作费用/10 ⁵ 美元	8.13	6.85
年度总费用/10 ⁵ 美元	9.42	7.92

在相同的分离条件和技术指标下,反应精馏隔壁塔分离效率更高,塔板数更少,获得更高纯度甲醇、丙二醇的同时,还能降低质量回流比,较反应精馏工艺能耗降低 22.8%,在降低能耗方面具有较大优势,同时年度总费用可降低 15.95%。

3 结论

(1)以碳酸丙烯酯和甲醇生产碳酸二甲酯的绿色生产工艺为研究体系,提出了反应精馏隔壁塔生产碳酸二甲酯的新工艺,并对常规反应精馏工艺和反应精馏隔壁塔分别进行了模拟及优化。

(2)反应精馏隔壁塔优化后的工艺操作参数为:反应段共 18 块理论板,精馏段共 4 块理论板,提馏段共 4 块理论板,甲醇进料位置选择第 20 块理论板,碳酸丙烯酯进料位置选择第 5 块理论板,质量回流比为 0.38,气相分配比为 0.8,液相分配比为 0.9。

(3)反应精馏隔壁塔侧线采出甲醇质量分数达到 99.97%,丙二醇质量分数达到 99.66%,与常规反应精馏工艺相比节约能耗 22.8%。通过经济分析对比 2 种工艺年度总费用,反应精馏隔壁塔年度总费用节省了 15.95%,体现了反应精馏隔壁塔良好的节能效果和经济性。

参考文献

- [1] Lee H, Jang W, Lee J W. Multiple transesterifications in a reactive dividing wall column integrated with a heat pump[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(6): 954-964.
- [2] Huang Z, Lin Y, Wang X, et al. Optimization and control of a reactive distillation process for the synthesis of dimethyl carbonate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(8): 1079-1090.
- [3] Deng W, Shi L, Yao J, et al. A review on transesterification of propylene carbonate and methanol for dimethyl carbonate synthesis[J]. Carbon Resources Conversion, 2019, 2(3): 198-212.
- [4] 孙诗瑞, 杨傲, 石涛, 等. 特殊精馏热耦合强化技术研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(10): 4575-4589.
- [5] 王永威, 张雷, 张焯. 反应精馏隔壁塔合成氯乙酸甲酯的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 222-225.
- [6] 韩文韬, 韩振为, 李洪, 等. 乙酰丙酸乙酯的反应精馏模型及隔壁塔节能优化设计[J]. 化工进展, 2022, 41(4): 1759-1769.
- [7] Ben G, Guo D, Tang Z, et al. Study on a new reactive dividing-wall column for the reaction of vinyl carbonate and methanol ester exchange to produce dimethyl carbonate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(31): 13637-13649.
- [8] 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.
- [9] Johannes H, Philip L, Andrzej G. Synthesis of dimethyl carbonate and propylene glycol in a membrane-assisted reactive distillation process: Pilot-scale experiments, modeling and process analysis[J]. Chemical Engineering and Processing, 2014, 84: 54-70.
- [10] 高海见, 严诚磊, 阎笠. 碳酸二甲酯-甲醇变压精馏工艺及热耦合研究[J]. 现代化工, 2022, 42(S2): 365-369.
- [11] 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.
- [12] Wang F, Pu Y, Yang J, et al. Process design and economic optimization for the indirect synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(8): 1879-1887.
- [13] 孙兰义, 王汝军, 张月明, 等. 反应精馏隔壁塔应用于酯转换过程的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2010, 26(5): 418-423.
- [14] 陈爽. 新型隔壁塔气体分配装置的实验研究和数值模拟[D]. 天津: 河北工业大学, 2019.
- [15] Li Y, Ye Q, Wang N, et al. Energy-efficient extractive distillation combined with heat-integrated and intermediate reboilers for separating acetonitrile/isopropanol/water mixture[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 262: 118343. ■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>